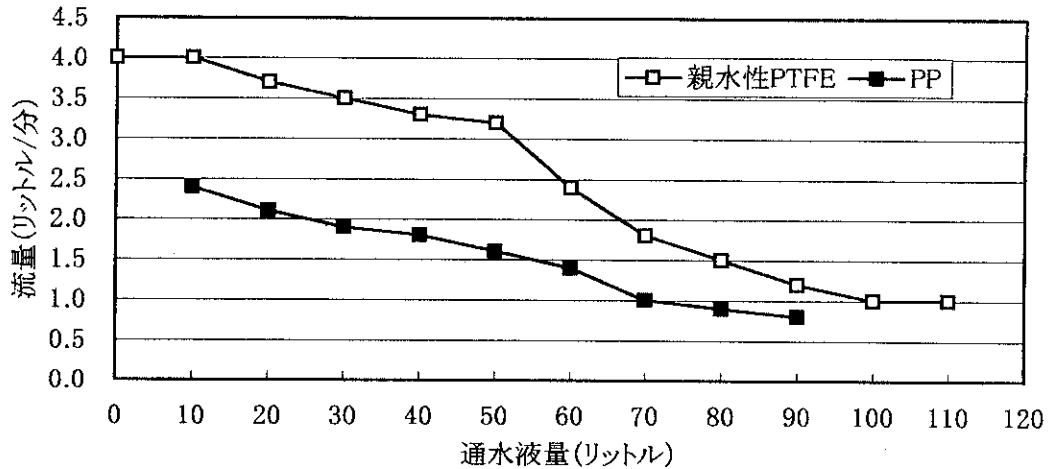


図4-4-18 カートリッジメンブランフィルターろ過流量の変化



実験の結果、中空糸膜2種 (PE、PSU) は表4-4-13 に示す様に何れもガラス繊維ろ紙同等以上の良好なダイオキシンの回収率が得られたが、PE 中空糸膜はガラス繊維ろ紙と同様に河川水では急速な目詰まりが見られ、PSU 中空糸膜は比較的ろ過性は良好であったが、加熱トルエンに耐性がなく、いずれも使用は難しく、適するろ過材形態とは言えなかった。

一方、カートリッジメンブランフィルター2種 (親水性 PTFE、PP) については図4-4-18 に示す様に PP 膜では河川水で初期より差圧が急激に上昇し、急速なろ過流量の低下が見られたが、親水性 PTFE 膜は流速の低下は見られるものの 100 リットル時点でも 1 リットル/分の比較的良好的な流量と <sup>13</sup>C-標品添加の試料水でのダイオキシン回収率も約 90%と良好な結果から適用が期待されたが、ソックスレー抽出にてろ過材フレームからポリプロピレンが溶出し沈殿物の分離が必要となる材質構造上の問題が判明した。しかしながら、カートリッジフィルターのタイプにより通水能力と SS 捕集性を両立出来る期待を持たせる結果であり、材質構造を更に調査した結果、単一材質のコットン製のデブスタイプカートリッジフィルターが目的とする通水能力及び SS 捕集性と材質課題の両面の解決に適するろ過材の可能性を期待できる事が判った。

② コットン製デブスタイプカートリッジフィルターろ過性テスト結果

市販のコットン製 0.5 $\mu$ mデブスタイプカートリッジフィルター (以下デブスタイプフィルターと略) について単独の場合及びガラス繊維ろ紙と連結した場合についての SS 捕集率とろ過性を検討した結果を表4-4-15、図4-4-19、図4-4-20、表4-4-16 に示す。

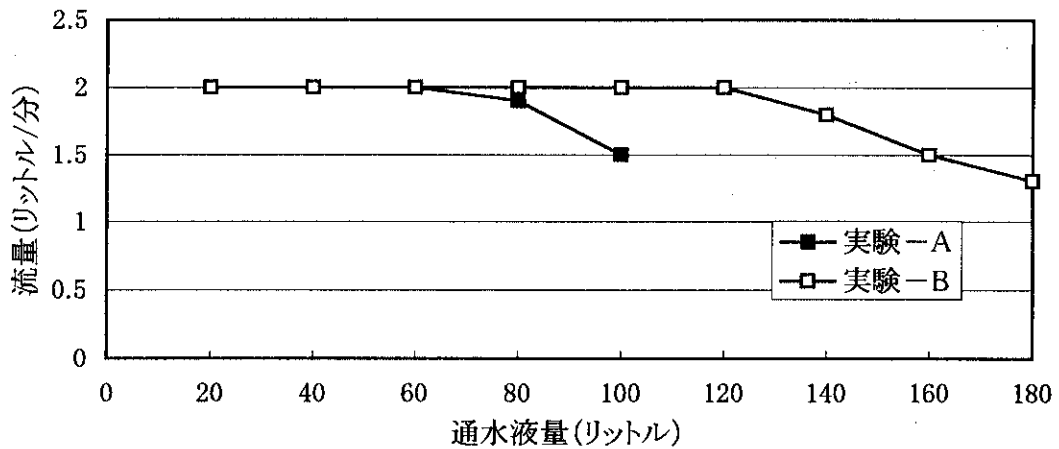
実験は e. 河川水による現地ろ過性テスト実験方法により実施した。

表4-4-15 デプスタイプフィルターのSS捕集率

	SS量	
	mg/リットル	比率 (%)
河川水、原水SS※1	3.7	100
デプフィルター捕集画分※4	2.9	78
0.6 $\mu$ mガラス繊維ろ紙捕集画分※2	0.4	11
0.3 $\mu$ mガラス繊維ろ紙捕集画分※3	0.4	11

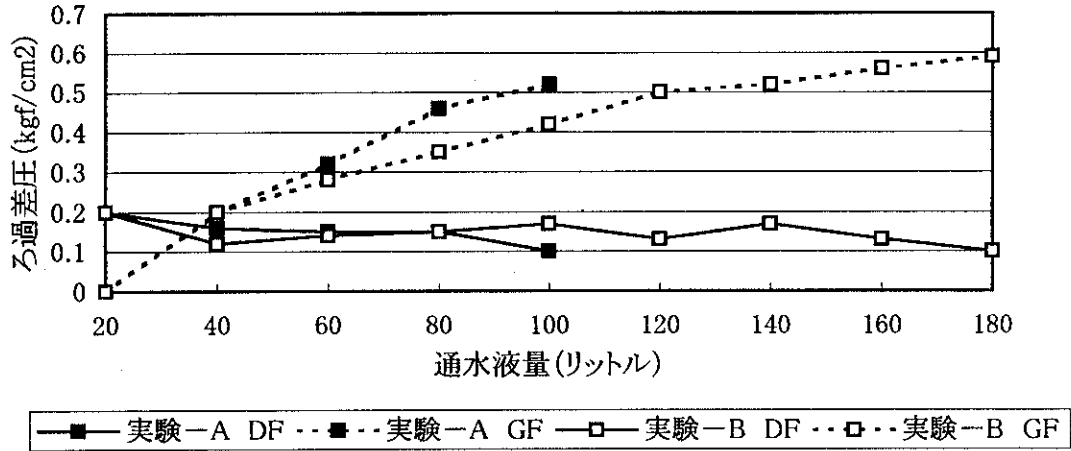
- ※1 原水を0.3 $\mu$ mガラス繊維ろ紙でろ過捕集したSS量を総SS量(100%)とした。
- ※2 デプフィルターろ液を0.6 $\mu$ mガラス繊維ろ紙でろ過捕集したSS量
- ※3 0.6 $\mu$ mガラス繊維ろ紙ろ液を0.3 $\mu$ mガラス繊維ろ紙でろ過捕集したSS量。
- ※4 ※1- (※2 + ※3)
- ※ デプフィルターと0.6 $\mu$ mガラス繊維ろ紙組み合わせでのSS捕集率は89%。

図4-4-19 デプフィルター+ガラス繊維ろ紙ろ過流量の変化



- ※ 実験-A : デプフィルター+0.6 $\mu$ mガラス繊維ろ紙
- 実験-B : デプフィルター+1.0 $\mu$ m+0.6 $\mu$ mガラス繊維ろ紙の2種の連結方式で実験結果。

図4-4-20 デプスフィルター+ガラス繊維ろ紙ろ過差圧の変化



※：DF：デプスフィルター、GF：ガラス繊維ろ紙

表4-4-16 デプスタイプフィルター+ガラス繊維ろ紙連結時のSS捕集率

	SS量	
	mg/リットル	比率 (%)
河川水、原水SS	6.9	100
デプスタイプフィルター (DF) 捕集画分	6.0	87
DF+0.6 $\mu$ mガラス繊維ろ紙による捕集	6.4	94
DF+1.0 $\mu$ m+0.6 $\mu$ mガラス繊維ろ紙捕集	6.4	94

※デプスフィルター+ガラス繊維ろ紙での総合SS捕集率は94%。

実験の結果、表4-4-15に示す様にデプスタイプフィルター (0.5 $\mu$ m) 1段でのSS捕集率は78%と良好で0.6 $\mu$ mガラス繊維ろ紙と組み合わせる事で、約90%の捕集率がろ過ライフを稼いだ上で達成可能な見通しが立ち、ろ過材フレームにSUS製を選定する事でソックスレー抽出も問題ないと判った。コンタミについてはアセトンソックスレー抽出洗浄8時間、トルエン抽出洗浄16時間、アセトンソックスレー抽出洗浄4時間にて問題ないレベルに出来ると判った。又、図4-4-19、図4-4-20、表4-4-16に示す様に、デプスフィルターと1.0 $\mu$ m+0.6 $\mu$ mガラス繊維ろ紙の連結により180リットルに渡りガラス繊維ろ紙の交換をせず良好なる過性とSS捕集率約90%を河川水でのテストで得る事が出来た。

以上の結果、実用性の視点からコットン製デプスタイプフィルターがガラス繊維ろ紙の交換頻度を低くして200リットルを越える水試料の効率的な実施を行うに対して高い適用性を備えた効果的なろ過材である事が判った。

## (2) 吸着剤カラムの検討

ろ過後のろ液中に溶解しているダイオキシン類の抽出については操作性よりポリウレタンフォームプラグ (PUFP) 吸着による方法を選択し、実用的な通水流量として約 2 リットル/分程度を想定してその使用条件を検討した。

### a. 実験の概要

所定量のダイオキシン類 ( $^{13}\text{C}$ -標品 11 種、各 10pg/リットル) を含む所定量 (20 リットル、純水を用いて調整) の水試料を送液ポンプを通して PUFP を充填した円筒型カラムに所定流量 (基本条件 2 リットル/分) で通液して吸着させる。通液終了後、PUFP カラムをアセトンで置換洗浄後、PUFP を回収し、アセトンで 16 時間ソックスレー抽出する。PUFP のアセトン洗浄液は濃縮後、抽出液と合わせた。又カラム通過液はジクロロメタンで液液抽出を行った。以降は定法に沿ってダイオキシン類を定量し、添加したダイオキシン ( $^{13}\text{C}$ -標品 11 種) 量との対比で工程の回収率を算出した。

### b. 実験装置

#### ① ポリウレタンフォームプラグ (PUFP)

80mm  $\phi$   $\times$  40mmH、90mm  $\phi$   $\times$  50mmH の 2 種

使用前にアセトンソックスレー抽出洗浄を 16 時間実施して使用。

#### ② カラム

SUS 製円筒型カラム

70mm  $\phi$   $\times$  150mmH、80mm  $\phi$   $\times$  230~420mmH

#### ③ 送液ポンプ

マグネット式渦巻きポンプ

### c. 実験結果と考察

一定の通水量に対して PUFP の使用量を変化させダイオキシンの回収率より必要な PUFP 量を検討した結果を表 4-4-17 に示す。

表 4-4-17 PUFP の使用段数とダイオキシン吸着回収率

Test No.	PUFP 充填条件※1			通水条件		ダイオキシン類 ( $^{13}\text{C}$ -標品 11 種) の吸着回収率平均値 (%) ※3
	段数	カラム容量 cm <sup>3</sup>	圧縮比	流量 リットル/分	SV※2	
1	4	580	1.38	1.0	1.7	58.3
2	6	1160	1.65	2.0	1.7	45.9
3	8	1560	1.63	2.0	1.3	77.6
4	10	2110	1.51	2.0	1.0	80.9

- ※1 Test-1 80mmφ×40mmHのPUFP使用(カラム70mmφ)  
Test-2~4 90mmφ×50mmHのPUFP使用(カラム70mmφ)
- ※2  $SV = \text{通水流量} \div \text{PUFP 充填容量}$
- ※3 PUFPと通過水より回収した合計のダイオキシン量を100%として示した。  
(標品添加量に対する測定回収量の合計は97~135%の範囲にあった)

実験の結果、Test-1とTest-2の差は偏流の影響が考えられるが、実用的な通水流量として目標とした2リットル/分にてPUFPを8段~10段使用する条件、即ちSV値で1~1.3の条件でダイオキシン吸着回収率を70%以上確保する事が可能と判った。

#### 4) 実用的ろ過システムの選定

ろ過材及び吸着材の検討結果よりコットン製デブスタイプフィルター1段及びガラス繊維ろ紙2段(1.0 $\mu$ m+0.6 $\mu$ m)をろ過材とし、PUFPカラムと組み合わせる方法が、目標とした2リットル/分の実用的な流速による大量の水試料の効率的な固相抽出に対して有効な手段になり得ると考えられた。

図4-4-21に選定したろ過システムによる固相抽出実験装置を示す。

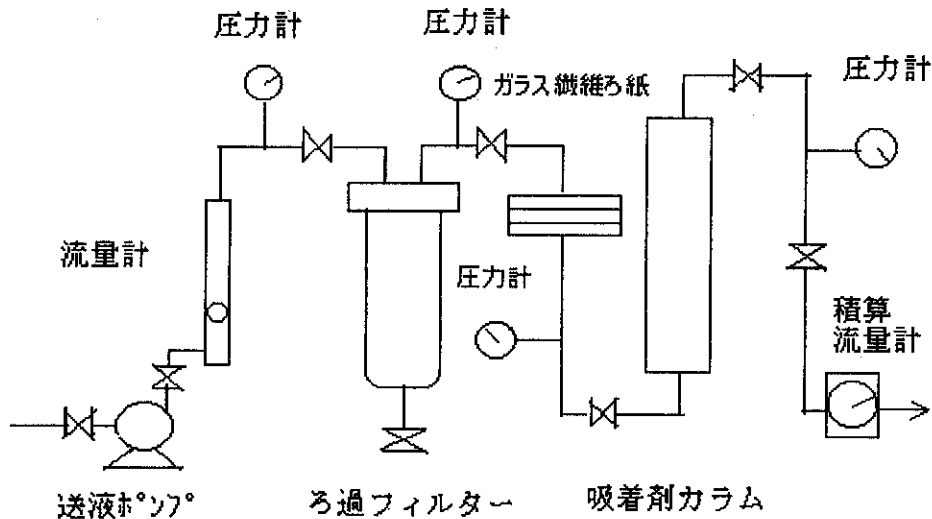


図4-4-21 固相抽出実験装置

#### 5) 実液の測定による確認実験

選定したろ過システムによる固相抽出実験装置を用いて現地で河川水約200リットルを使用してろ過吸着抽出処理を行ない、ダイオキシン濃度を測定した。同時に河川水200リットルを採取して、平成10年度にて実施した多数の実液テストにおいて平均して88%の良好な添加<sup>13</sup>C-標品回収率が得られ又、液液抽出法と同等の結果より実用性の確認を

する事ができたグラファイトカーボン添加吸着による方法を用いてダイオキシン濃度を測定し、相互の定量結果を比較してその実用性についての確認を行った。

## (1) 実験の概要

### a. ろ過システムによる固相抽出

所定量（約 200 リットル）の河川水を河川より送液ポンプを通して所定流量（基本条件 2 リットル/分）で図 4-4-21 に示す固相抽出実験装置に通液し、流量変化を測定する。通液終了後持ち帰り、アセトンで置換洗浄後ろ過材（コットン製デブスタイプフィルター及びガラス繊維ろ紙）を回収し、トルエンで 16 時間ソックスレー抽出する。ろ過材のアセトン洗浄液の固形分はガラス繊維ろ紙で回収して同時にソックスレー抽出する。アセトン溶液は濃縮後、抽出液と合わせた。以降は定法に沿ってダイオキシン類を定量した。PUFP カラムはアセトンで置換洗浄後、PUFP を回収し、アセトンで 16 時間ソックスレー抽出する。アセトン洗浄液は濃縮後、抽出液と合わせた。以降は同様に定法に沿ってダイオキシン量を定量した。

### b. グラファイトカーボン添加吸着

10 リットルの SUS 製容器に河川水を入れ、所定量のグラファイトカーボン（Carbopak C、SUPERCO 社製、0.05g/リットル）を添加して 30 分振とう吸着後、事前洗浄処理したセライトをプレコートしたガラス繊維ろ紙でろ過する。同法で 200 リットルの河川水を処理した。回収したろ紙部をトルエンで 16 時間ソックスレー抽出した。容器のアセトン・ジクロロメタン洗浄液は濃縮後、抽出液と合わせた。以降は定法に沿ってダイオキシン量を定量した。

## (2) 実験結果と考察

河川水による現地ろ過テストの結果を図 4-4-22、図 4-4-23、表 4-4-18 に、本ろ過システム固相抽出法とグラファイトカーボン添加吸着法によるダイオキシンの定量結果を表 4-4-19 に、定量結果の同族体分布の比較を図 4-4-24、図 4-4-25 に示す。

図4-4-22 ろ過システムのろ過流量の変化

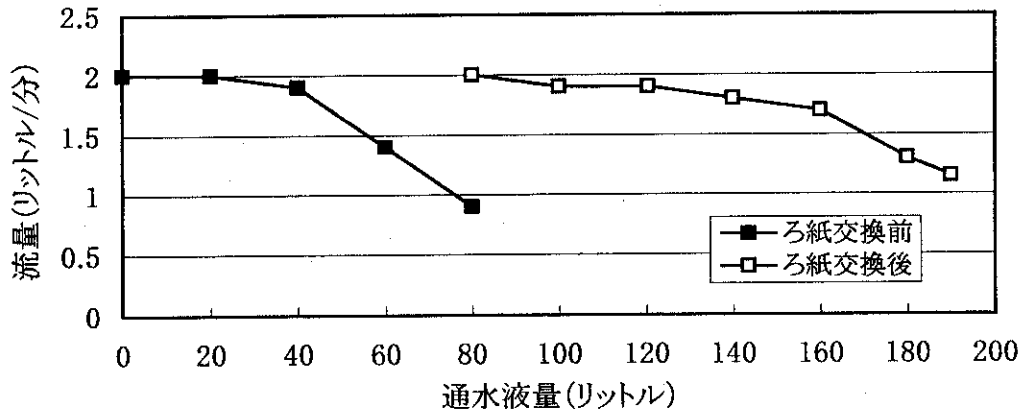


図4-4-23 ろ過システムろ過差圧の変化

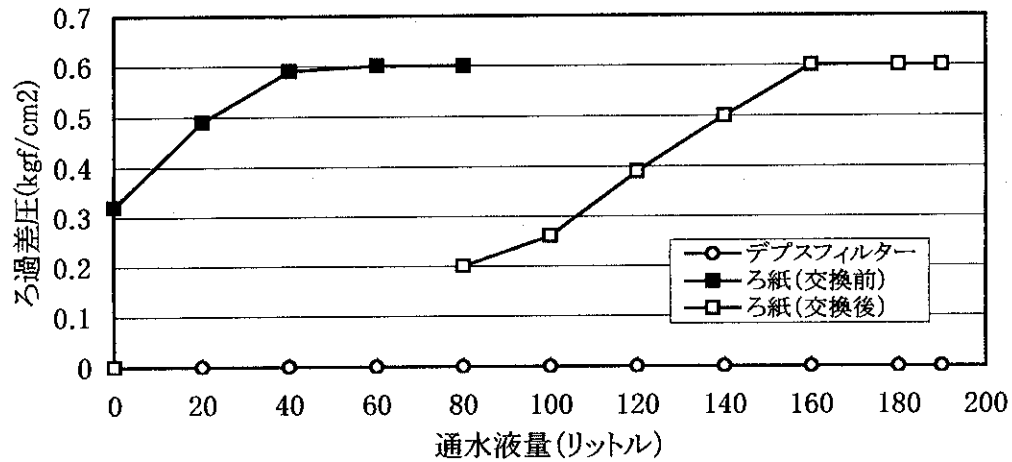


表4-4-18 ろ過システムろ過時のSS捕集率

	SS量	
	mg/リットル	比率 (%)
河川水、原水SS	13.8	100
ろ過システム通過水SS	1.55	89

※ 実験実施日の河川水SSは通常範囲(6mg/リットル前後)の2倍と高かった為ガラス繊維ろ紙の目詰まりが進んだと考えられるが、交換は1回におさまった。デブスフィルターには目詰まりは見られなかった。

表4-4-19 河川水のダイオキシン定量実験結果の比較

	分析結果(pg/リットル)			
	ろ過システム固相抽出法			グラファイトカーボン 添加吸着法 DXN濃度
	フィルター部 回収からの DXN濃度	PUFP部 回収からの DXN濃度	合計値 DXN濃度	
2,3,7,8-T <sub>4</sub> CDD	ND(<0.01)	0.013	0.013	0.040
T <sub>4</sub> CDDs	59	7.4	66	68
1,2,3,7,8-P <sub>5</sub> CDD	0.12	0.011	0.13	0.14
P <sub>5</sub> CDDs	13	1.3	14	14
1,2,3,4,7,8-H <sub>6</sub> CDD	0.23	ND(<0.02)	0.23	0.21
1,2,3,6,7,8-H <sub>6</sub> CDD	0.33	0.068	0.40	0.41
1,2,3,7,8,9-H <sub>6</sub> CDD	0.34	0.038	0.38	0.42
H <sub>6</sub> CDD	4.7	2.2	6.9	5.3
1,2,3,4,6,7,8-H <sub>7</sub> CDD	9.3	1.1	10	11
H <sub>7</sub> CDDs	19	2.9	22	24
O <sub>8</sub> CDD	120	5.1	130	140
PCDDs	220	19	240	250
2,3,7,8-T <sub>4</sub> CDF	0.033	ND(<0.01)	0.033	0.048
T <sub>4</sub> CDFs	2.9	0.98	3.9	4.0
1,2,3,7,8-P <sub>5</sub> CDF	0.061	0.011	0.072	0.083
2,3,4,7,8-P <sub>5</sub> CDF	0.059	0.014	0.070	0.076
P <sub>5</sub> CDFs	2.0	0.99	3.0	2.6
1,2,3,4,7,8-H <sub>6</sub> CDF	0.19	0.091	0.28	0.22
1,2,3,6,7,8-H <sub>6</sub> CDF	0.13	ND(<0.02)	0.13	0.14
1,2,3,7,8,9-H <sub>6</sub> CDF	ND(<0.02)	ND(<0.02)	ND(<0.02)	ND(<0.02)
2,3,4,6,7,8-H <sub>6</sub> CDF	0.20	0.036	0.24	0.22
H <sub>6</sub> CDFs	3.4	0.45	3.9	6.8
1,2,3,4,6,7,8-H <sub>7</sub> CDF	2.5	0.13	2.6	1.7
1,2,3,4,7,8,9-H <sub>7</sub> CDF	0.27	ND(<0.02)	0.27	0.27
H <sub>7</sub> CDFs	5.6	0.62	6.2	5.2
O <sub>8</sub> CDF	5.0	0.21	5.2	5.1
PCDFs	19	3.3	22	24
PCDDs+ PCDFs	240	22	260	270



図4-4-24 ろ過システム固相抽出法での同族体分布

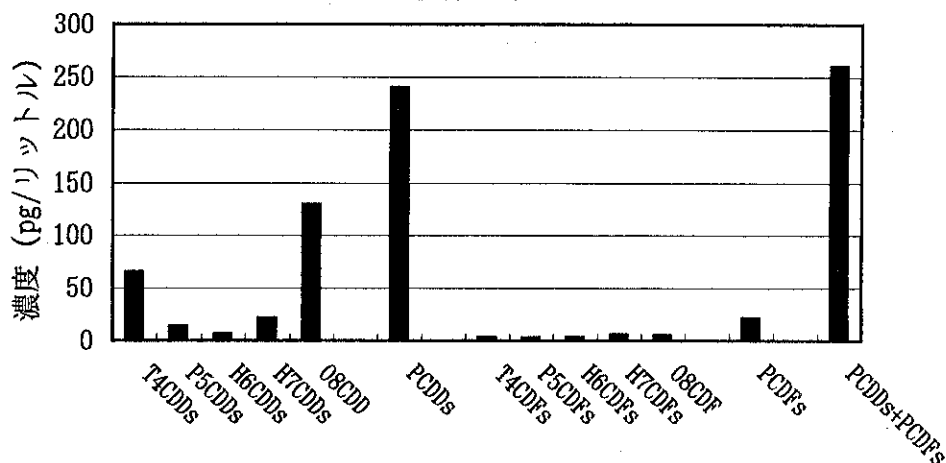
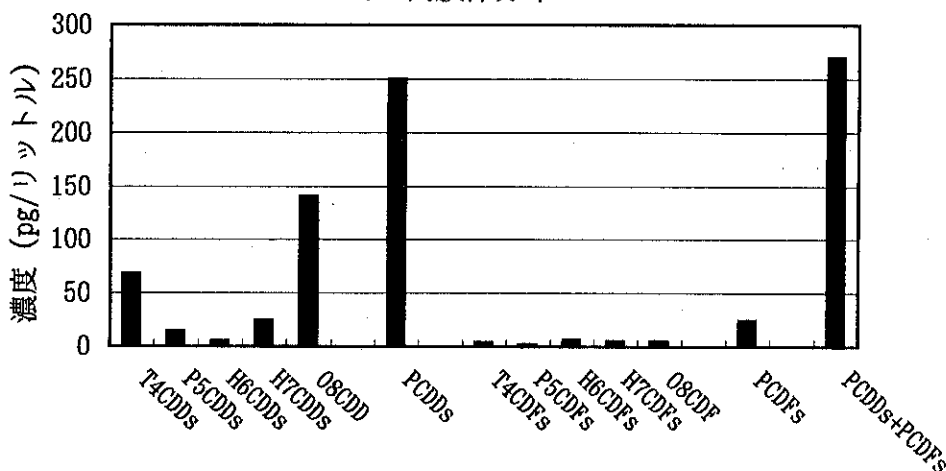


図4-4-25 グラファイトカーボン添加吸着法での同族体分布



実験の結果、河川水のSS量が通常範囲の2倍と高くなってもろ紙交換1回で約2.5時間で190リットルの固相抽出処理が出来、SS捕集率も89%と再現性良い結果が得られた事から、多様なSS量の環境水に対しても最少限のろ紙の交換により対応は可能と考えられた。

又、ダイオキシンの定量結果はグラファイトカーボン添加吸着法と同等の結果であり、定量結果の異性体分布、同族体分布にも差は見られなかった。

今回はPCDDs/PCDFsの測定を行い比較評価を実施した。Co-PCBsについては今後確認を行い、合わせてデータを蓄積して行きたい。

## 6) まとめ

- ① 大容量の水試料の固相抽出のポイントになる効率的な SS 捕集に有効なろ過材について、ろ過性、SS 捕集性、懸濁態ダイオキシン捕集性、抽出溶剤耐性の各視点より探索した結果、コットン製デブスタイプフィルター (0.5 $\mu$ m) 1 段とガラス繊維ろ紙(1.0 $\mu$ m+0.6 $\mu$ m)の組み合わせによるろ過システムが有効である事が判った。
- ② ろ過システムと PUF ン カラムによる現場型固相抽出装置を構築して河川水を用いてろ過処理性の確認とダイオキシンの定量実験を行い、その性能を検討した結果、河川水の SS 量の触れが大きくても最少限のろ紙交換(1 回)にて 190 リットル処理時間約 2.5 時間と良好なろ過性と平成 10 年度に実用性を確認したグラファイトカーボン添加吸着抽出法と同等のダイオキシン定量結果が得られた。今後、PUF ン カラムを含めた条件の最適化が必要であるが大容量の水試料の短時間での固相抽出処理が期待できる実用性高い方法である事が判った。
- ③ 今後の課題として河川水はもとより、各種処理水など多様な SS を含む環境水及び上水、水道水のさらに大容量を必要とする水試料への適用性と操作ブランク低減策を検討して行く必要がある。又、試料水の多様化に伴い、各試料水における Co-PCBs を含めた性能の総合評価も今後の課題と考えている。

以上。

## 4. XAD-2樹脂を用いた分析法の検討

### 1) はじめに

水試料中のダイオキシン類を測定するために、さまざまな方法が検討されている。それらの中でも、排ガスの測定で実績のあるXAD-2樹脂を用いて検討を行った。

水試料中のダイオキシン類の測定で、以下の2点について調査検討する。

第一に、ダイオキシン類が、XAD-2樹脂に吸着し、その後回収できることを調査する。XAD-2樹脂の基本吸着脱離能力が充分であることは、H10年度の実験で、明らかになった。今年度は、XAD-2樹脂に水試料を通水した時の破過及び、試料溶液中にXAD-2樹脂を、添加したときの回収、さらに、試料を循環しXAD-2樹脂に吸着させる方法についても調査する。

第二に、非常に濃度が低いダイオキシン類を測定するために、大量な試料を処理する必要がある。このため、大量の水の処理方法を検討する。

浄水及び環境水について、上記2点の達成を目標とし、XAD-2樹脂を用いたダイオキシン類の測定法確立に向け検討を行なった。

### 2) 実験の考え方及び概要

#### (1) 浄水の測定

定量下限値を環境水より二桁以上低くすることを目標にした。したがって、処理する試料量は、環境水の100倍の $2\text{ m}^3$ となる。そこで、 $2\text{ m}^3$ の浄水をXAD-2樹脂に通水した時の、吸着調査を行なった。

#### (2) 環境水・排水の測定

環境水・排水の場合、直接ポンプを使い吸着材に通水する方法は、ポンプからの汚染等の制約が多く、また、SS分に吸着したダイオキシン類がそのまま通過してしまう可能性も考えられる。このため、以下の二つの方法で検討を行なう。

一つ目として、試料採取したガラス瓶にXAD-2樹脂を添加し、ダイオキシン類を吸着させ、XAD-2樹脂とSSを同時にろ過し、溶出する方法について検討する。

二つ目として、XAD-2樹脂に、採取した試料を、ポンプを使用せず、循環し通水することにより、SSもXAD-2樹脂に留める方法について検討する。

### 3) 実験に用いる試薬及び機器

#### (1) 試薬類

##### ① XAD-2 樹脂 (SUPELCO 社製)

樹脂は、メタノールによる超音波洗浄後、トルエンでソックスレー抽出による洗浄を行ない、使用前には、メタノール及び超純水でコンディショニングを行なった。

##### ② 添加回収試験用標準液

2, 3, 7, 8-位塩素置換異性体のダイオキシン類の標準液をアセトンで希釈し、 $1 \mu\text{g}/\text{L}$ に調整した。

#### (2) 機器

##### ① ガスクロマトグラフ

HP-5890 (Hewlett Packard 社製)

##### ② 高分解能質量分析計

AutoSpec-Ultima (Micro mass 社製)

##### ③ 高速溶媒抽出装置

ASE-200 (DIONEX 社製)

### 4) 実験の方法と結果

#### (1) 浄水の測定

##### a) 通水準備

含水状態の XAD-2 樹脂を 30 ml 充填したステンレス管を準備し、直列に接続する。浄水の場合、ダイオキシン類が検出されない可能性があるため、これに、各異性体  $1 \mu\text{g}/\text{L}$  の添加回収試験用標準液  $10 \mu\text{L}$  を水 1 L に溶解した液を、徐々に上から通水する。浄水の蛇口にステンレス管を接続したテフロン管を継ぎ、漏れや詰まりがないことを確認する。

なお、ここで使用するステンレス管は、高速溶媒抽出装置のセルと同様の形状とし、直接装置に装着可能なものとする。

b) 通水条件

通水の初速度は、1.4 L / 分とした。(水道圧ネック)

c) XAD-2 への吸着調査

図 4-4-26 に示す方法により、浄水を通水した後、XAD-2 樹脂を充填したステンレス管を高速溶媒抽出装置に装着し、抽出を行なった。結果を表 4-4-20 に示す。

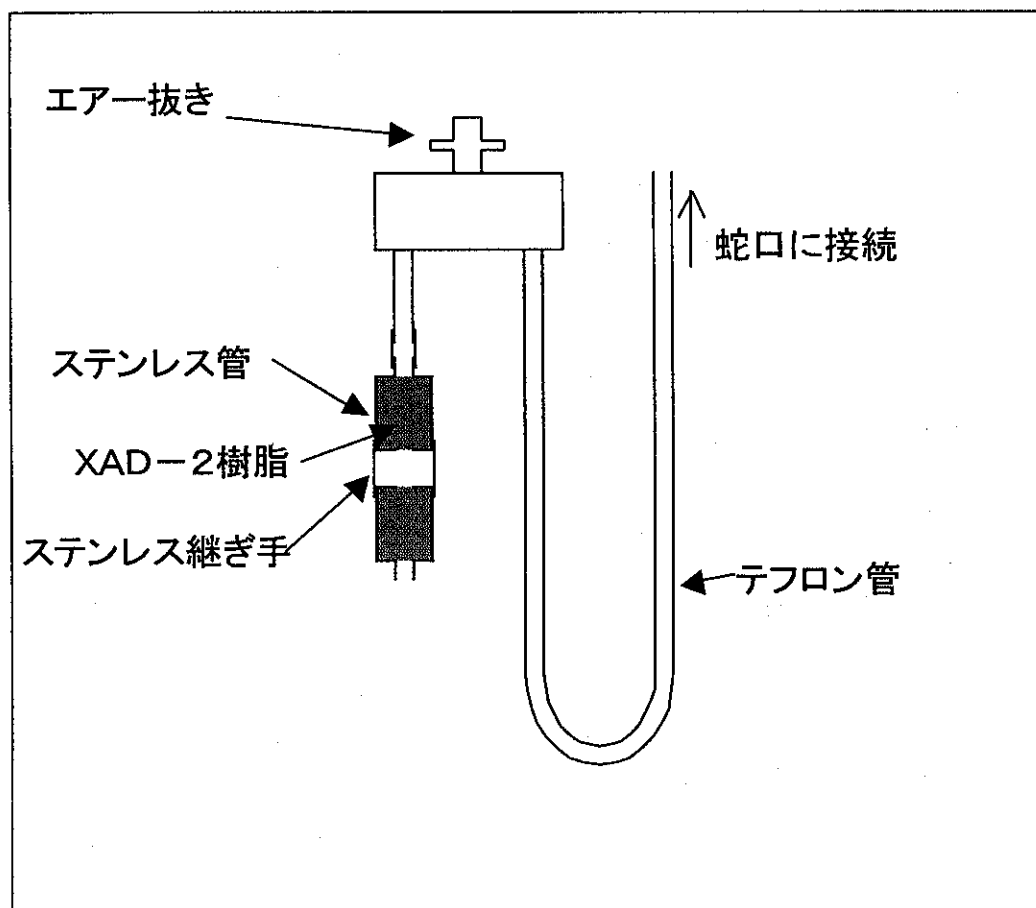


図 4-4-26 浄水通水テスト装置

表 4-4-20 浄水の XAD-2 樹脂への吸着結果 (p g)

	ステンレス管	ステンレス管
	1 段目	2 段目
2378-T4CDD	8.9	2.1
12378-P5CDD	11.9	1.8
123478-H6CDD	7.7	1.0
123678-H6CDD	11.2	1.2
123789-H6CDD	9.4	1.7
1234678-H7CDD	15.4	2.2
12346789-O8CDD	15.7	3.1
2378-T4CDF	12.7	2.3
12378-P5CDF	12.7	3.4
23478-P5CDF	10.3	1.8
123478-H6CDF	12.2	2.5
123678-H6CDF	8.0	3.7
123789-H6CDF	8.3	1.1
234678-H6CDF	10.0	2.2
1234678-H7CDF	15.6	2.7
1234789-H7CDF	13.8	3.3
12346789-O8CDF	14.5	2.9

上記より、ステンレス管 1 段目及び 2 段目でダイオキシン類の吸着が可能であると考えられる。

## (2) 環境水・排水の測定

### ① XAD-2 樹脂添加攪拌吸着法

#### a) 操作方法

ガラス瓶に試料水を 5 L 採取する。これに回収試験用標準液を 10  $\mu$ L 添加する。その中に洗浄済みの XAD-2 樹脂を入れ攪拌する。XAD-2 樹脂は、ガラス繊維ろ紙でろ過した後の残渣とともに、ソックスレー抽出を行なう。また、回収の確認のため、ろ液を液-液抽出した液及び、ガラス器具をアセトン洗浄した液を測定する。

#### b) 実験条件

標準液（各異性体 1  $\mu$ g/L）添加後の、XAD-2 樹脂を用いた回収率の調査を行う。使用樹脂量は、湿潤状態で、80 mL とする。

#### c) 実験結果

回収率を図 4-4-27 に示す。

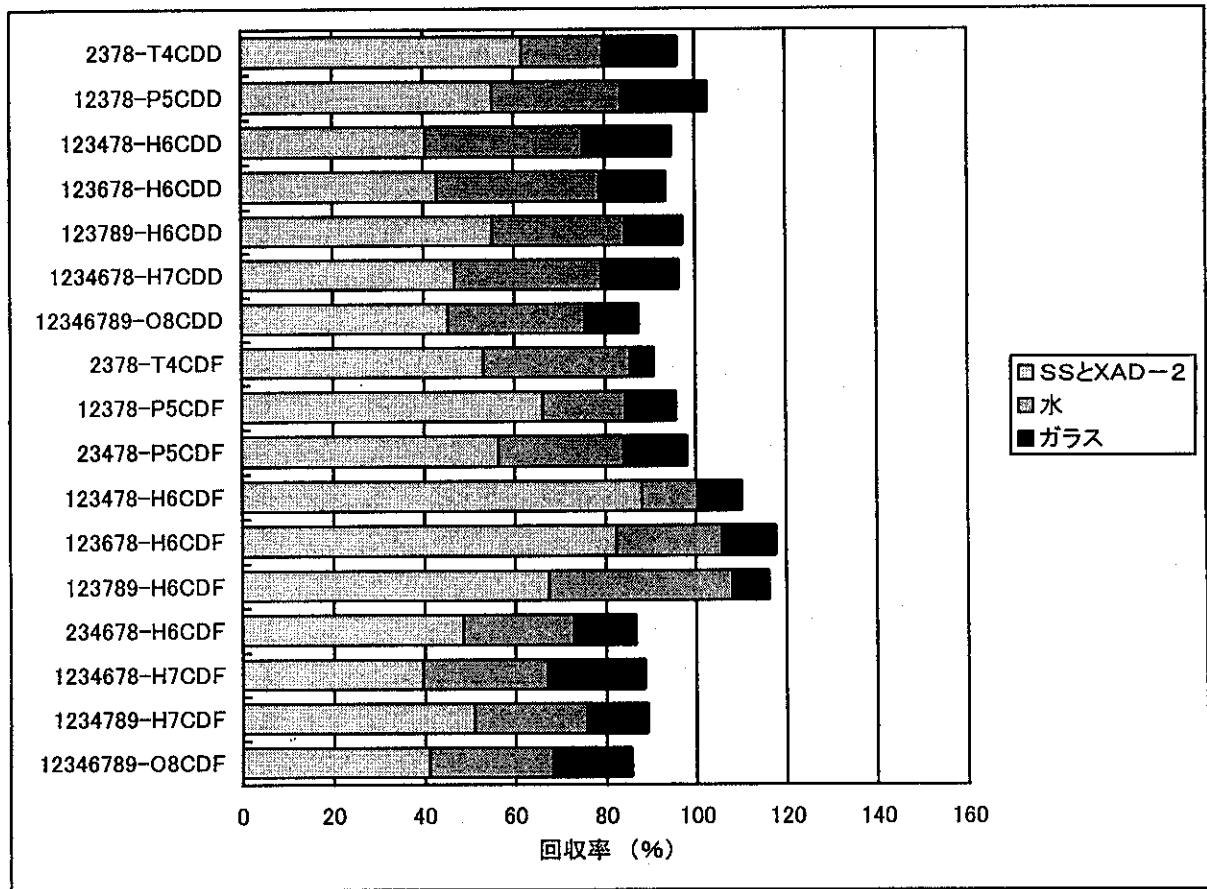


図 4-4-27 環境水の XAD-2 添加攪拌吸着法による回収率

この結果から、水部分に残ったダイオキシン類が多く、検討法では、XAD-2 樹脂への吸着効率が低いことが判明した。

#### ② XAD-2 樹脂への試料水循環吸着法

ステンレス製バケツで採取した試料を用い、XAD-2 樹脂に環境水を清浄エアにより、循環通水することで、SS分の除去を行ないつつ、ダイオキシン類を吸着させる。通水装置構成を図 4-4-28 に示す。

水が樹脂カラムを通過する速度は約 200 ml / 分であり、注入するエア量により、循環水量を調節し、24 時間循環した。

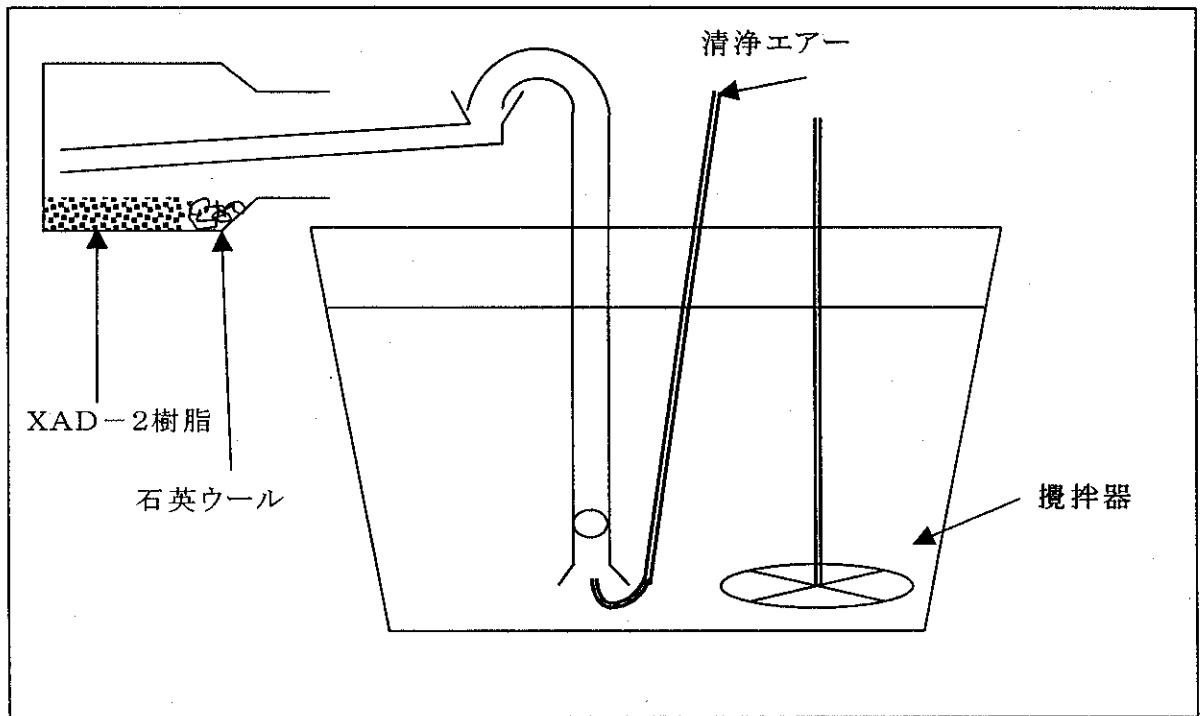


図 4-4-28 エア-による循環通水装置

実験終了後、XAD-2樹脂、ステンレス製バケツ中の水のろ過液、ろ過残渣（SS）、バケツ（SUS製）及びガラス器具のろ過残渣について分析を行なった。その結果を、図 4-4-29 に示す。水を循環することにより、SS分が減少した（循環前 5.1 mg/L、循環後 2.1 mg/L）が、ろ過液に多くのダイオキシン類が残っており、樹脂への吸着が充分ではなかった。



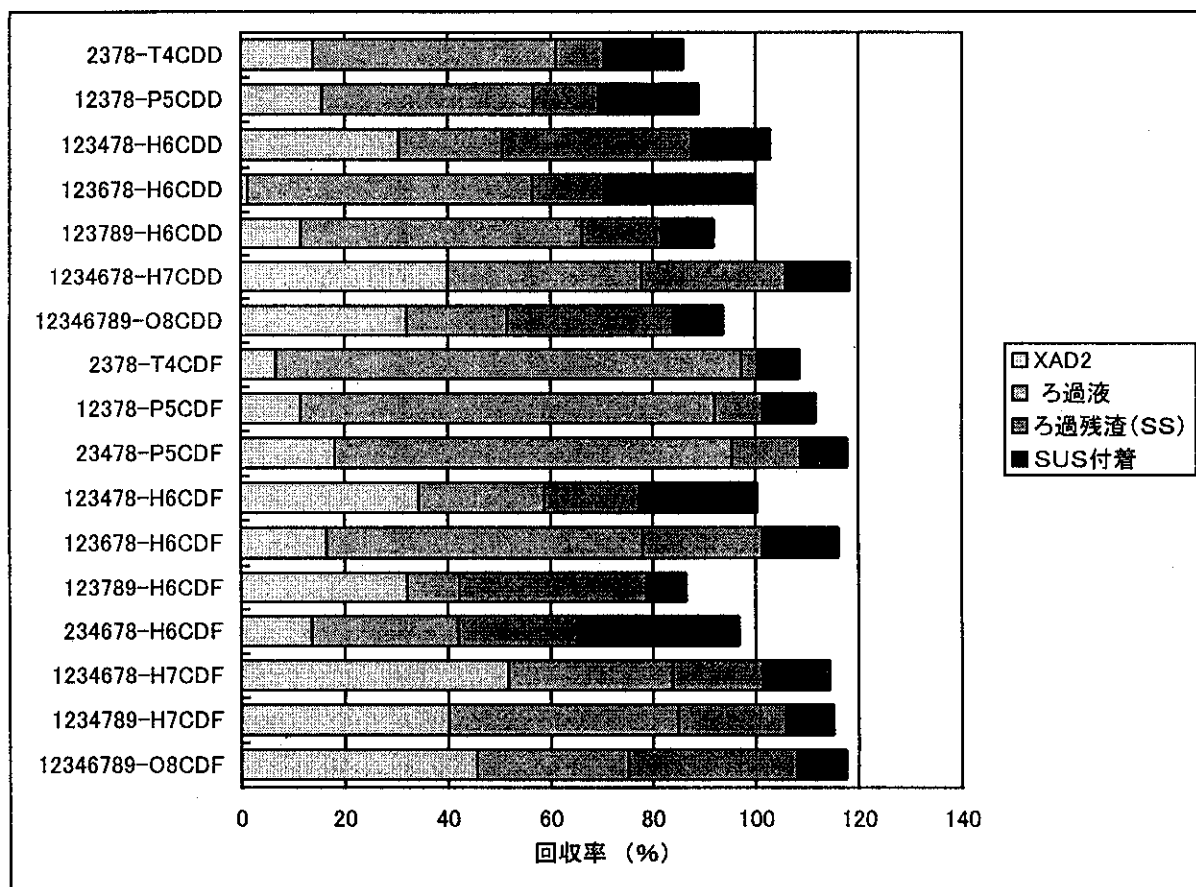


図 4-4-29 環境水の循環吸着法による回収率

5) まとめ

XAD-2 樹脂を用いたダイオキシン類分析方法の検討結果から、XAD-2 添加攪拌及び循環吸着については、十分な回収率が得られなかったが、浄水でのステンレス管に充填した樹脂中を通水する方法では、良好な結果が得られた。今後は、この方法での環境水への適用を検討していく。

## 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

### 1. 研究目的

ゴミ焼却施設などにおいて不完全燃焼やその後のガス反応で生成し排出される粒子中にはダイオキシン類をはじめ、生体に影響を及ぼす多種類の有害物質が極微量ずつ存在している。これらの有害物質の排出量を低減化するためには燃焼状態等を適切にコントロールし得る設備やそれに付属する装置等が必要である。現在、燃焼炉内温やCO濃度などを測定して燃焼状態を管理する方法が用いられているが、排出粒子や排出ガス中に極微量存在する汚染化学物質の濃度を直接モニターし、その濃度に基づいて燃焼状況を管理するシステムはほとんど検討されていない状況にある。

そこで、本研究ではこれまで燃焼排ガス中の粒子状物質に含まれる多環芳香族炭化水素(PAH)を直接モニターする手法と排ガス中のガス状総有機ハロゲン化合物(TVOX)を直接モニターする手法について基礎的検討を加えてきた。本研究の3年目に当たる平成11年度は、上記TVOXを直接モニターする手法について平成10年度に作成した手法を実際のゴミ焼却施設の燃焼排ガスに適用し、その評価検討を行った。

### 2. 実験方法

#### 1) TVOX 連続モニター装置

昨年度(平成10年度)に試作した電気伝導度検出器(ELCD)によるTVOX連続モニター装置を用いた。即ち、この電気伝導度検出器(ELCD)は、ニッケルを触媒として基質(ハロゲン化合物)を水素で還元して生成した塩化水素の電気伝導度を測定する検出器 Hall detector(Tracor製 Model 1,000)及びガス試料濃縮器(電気化学計器製; GAS-30)等を備えており、若干低い検出感度(通常ガスクロマトグラフィーの検出器として用いられる程度)を空気試料濃縮により補うと共に、空気中の窒素が還元されることにより発生してくる検出妨害成分(アンモニア)の生成を押さえるための水素置換能(昨年度はヘリウムを用いた)を備えた検出系となっている。また、このELCDではハロゲンの還元用の水素も必要であることから、昨年度に用いていた水素ボンベに代えて本年度は小型水素発生器を用いた。

#### 2) ゴミ焼却施設の燃焼排ガスの測定

2ヶ所の焼却施設の燃焼排ガスを平成11年11月及び12月に、それぞれ排出口付近から採取し、TVOX連続モニターに導入した。即ち、11月に使用した焼却施設(A:ストーカー炉、全連、200t/day、消石灰吹き込み、アルカリ洗浄付き)の排ガスは、EP(静電捕集装置)の出口にプローブを取り付けて採取した。また、12月に使用した焼却施設

(B：ストーカー炉、全連、120t/day、消石灰吹き込み)の排ガスは、バグフィルターの出口にプローブを取り付けて採取した。

各排ガスは、TVOX 測定妨害物質を除去するための前処理系(結果及び考察の項参照)を経由させてから TVOX 連続モニター装置の試料濃縮部に導入した。この濃縮装置(電気化学計器製、GAS-30 型)には、前年度と同じ TenaxTA 及び Carboxen1000 を充填した試料濃縮管及び6方バルブなどで構成されている。また今回は、排ガス試料の導入量は120ml(30ml/minの流量で4分間)とし、吸着濃縮した試料の回収用水素の流量は10ml/minで2分間とした。また、ドライバージ用の水素の流量は25ml/minで2分間とした。測定は15分間隔で実施した。

### 3) 標準混合溶液

前処理系の予備的検討には、クロロホルム(2mg/ml)、プロモジクロロエタン(1mg/ml)、ジプロモクロロメタン(4mg/ml)、プロモホルム(20mg/ml)、トリクロロエチレン(0.5mg/ml)、テトラクロロエチレン(0.2mg/ml)及び1,1,1-トリクロロエタン(0.1mg/ml)を混合したメタノール溶液を調製して用いた。

## 3. 結果及び考察

### 1) 燃焼排ガスの TVOX 連続モニター装置使用条件の検討

実際のゴミ焼却施設の燃焼排ガス中には、塩化水素など様々な化学物質が含まれている。今回使用した TVOX 連続モニター装置では、TVOX を還元して塩化水素や臭化水素などに変換しこれらを電気伝導度セル(ELCD)に導入して測定している。このため、燃焼排ガス中に塩化水素などが初めから含まれている場合には、正確な TVOX 量の測定が困難となる。そこで、塩化水素などの水溶性妨害物質をインピンジャー(吸収剤：水)で除去する前処理系を作成して組み込むこととした。今回作成した前処理系の概略を図4-5-1に示してある。また、この前処理系に水を入れたインピンジャーが使用可能かどうかについての予備的な検討として、試験水(水道水)、標準混合溶液を添加した試験水等を用いた実験を行った。なお、今回の実験での TVOX 連続モニター装置の概略は図4-5-2に示してある。

得られた結果を図4-5-3に示す。図4-5-3から、室内空気、試験水及び試験水+標準混合溶液のいずれの場合についても TVOX の応答が得られることが認められた。これらの結果から、水中の TVOX の測定も可能であることが認められ、TVOX 連続モニター装置が実際の焼却施設の燃焼排ガスへ適用し得る可能性が高いことが判った。また、水道水の測定においても TVOX のピークが認められたため、本装置が排水などに含まれるハロゲン化合物の測定にも適用し得るものと考えられた。

## 2) ゴミ焼却施設の燃焼排ガスへの適用

前処理系を組み込んだ TVOX 連続モニター装置の実試料への適用について検討した。即ち、ストーカー炉のゴミ焼却施設 A での検討は、平成 11 年 11 月 17 日及び 18 日に行った。なお、この焼却施設の排出ガスの最終出口には現在静電捕集装置 (EP) が設置してあるが、今後バグフィルター捕集設備に交換する予定とされている。

図 4-5-4 には、17 日の検討における TVOX 連続モニター装置の与えたピーク面積値の経時変化を示してある。この結果から、6 時から 8 時、10 時から 13 時に大きな測定ミスがあり測定面積値が 0 となっている。それ以外は連続して面積値が得られ、それらのピーク面積値は約 5,000,000 から約 3,000,000 の範囲で推移していることなどが認められる。

図 4-5-5 には、18 日の検討結果を示してある。1 時から 6 時の間に 3 回ほど測定ミスがあったが、TVOX 連続モニターの面積値は約 2,500,000 付近で推移していることなどが認められた。また、10 時からの約 1 時間及び 15 時からの約 1 時間は他の試料採取のための排ガスサンプリングプローブの取り外しにより測定面積値が 0 となっている。なお、この 10 時から 15 時のピーク面積値は約 3,000,000 で推移しており前後の値より若干高くなっていることも認められた。この原因は現在のところ明らかではないが、TVOX 連続モニターの測定誤差による可能性もある。

ストーカー炉のゴミ焼却施設 B での検討は、平成 11 年 12 月 8 日及び 9 日に実施した。なお、この焼却施設の排出ガスの最終出口にはバグフィルター捕集装置が設置してある。図 4-5-6 には、12 月 8 日の検討における TVOX 連続モニターのピーク面積値の経時変化を示してある。10 時 30 分から 12 時 50 分にはサンプリングプローブ取り外しの影響としてピーク面積が 0 となることが認められている。また、同時間の間にピーク面積の大きな上昇が認められ、ピーク面積値約 1,800,000 が得られている。この時間以外のピーク面積値は約 800,000 から約 1,100,000 のレベルで推移していることも認められた。一方、12 月 9 日の検討では、ピーク面積値は約 600,000 から約 1,000,000 のレベルで推移していたが、測定値の変動が前日の測定や焼却施設 A の場合と比べて大きいことも認められた。また、測定ミスは 3 回起こった。

以上の検討結果から、ゴミ焼却施設の燃焼排ガスの TVOX 濃度は B 施設よりも A 施設の方が高い値となることが認められた。本 TVOX 連続モニター装置は測定能の不安定さは若干認められたものの実際に使用されている焼却施設の燃焼排ガスの TVOX 連続測定、即ち現場での測定に適用し得ることが認められた。今回の TVOX 連続モニター装置は試作品であり、若干サイズが大きく重量もあるため移動や設置に労力を要したが、原理的には GC 等の分離機能部を必要としないため、改良を加えれば通常分離分析装置等よりも小型化や軽量化が図れるものと期待できる。

また、今回検討している簡易モニター装置類は、ゴミ焼却施設などにおいて汚染化学物質 (粒子状物質中の PAH 及びガス状物質中の TVOX) の濃度をリアルタイムで直接連続的にモニターし得るため、その汚染化学物質の濃度に基づいた燃焼管理システムや試料サ