

厚生科学研究費補助金 総括研究報告書概要版

研究課題名 = 廃棄物焼却炉の排ガス中のダイオキシン類制御のためのクロロフェノール類  
およびガス状総有機ハロゲン化合物の連続監視手法および排出抑制システム  
の開発 (総括研究報告書)

研究期間 (西暦) = 2000-2002

主任研究者名 = 渡辺征夫 (国立保健医療科学院)

分担研究者名 = 池口 孝 (国立環境研究所, 2000/2001年度), 後藤純雄 (国立環境研究所),  
小野寺祐夫 (東京理科大学薬学部), 泉 克幸 (東洋大学工学部),  
倉田泰人 (埼玉県環境科学国際センター, 2001/2002年度)

**研究目的** = ダイオキシン類(DXNs)の排出を効果的に抑制するには,焼却炉や除去・分解設備の改良だけでなく炉の適切な運転管理が必要で,現在,その運転管理の目安に一酸化炭素濃度が一般的に用いられているが,排出濃度がサブng・TEQ/m<sup>3</sup>になると対応できず,それに代わる指標化合物が求められている。

これまでのDXNsの生成機構の研究や実際の排ガス調査から,クロロフェノール類(CPs)がDXNsに密接かつ重要な関連を有していることがわかっているが,CPsは水溶性であるため,焼却炉の排ガス中に大量に存在する水分の妨害で,抽出操作が不可欠であるなど,これまでのガスクロマトグラフ(GC)方式の自動分析計では連続測定が困難であった。そこで,凝縮水にとけ込んだ排ガス中のCPsを対象として高速液体クロマトグラフ/電気化学検出器(LC/ECD)で分析する方法を考え,バッチ方式で凝縮水中のCPsを測定することとし,LC/ECDによるCPsのための連続測定装置の開発を目的とした。また非水溶性のガス状有機ハロゲン化合物(TVOX)を総体として測定

する装置の開発も目した。

それらの装置を用いてDXNsの排出を連続監視し、排出低減化のための運転管理システムを構築することを、最終的な目的としている。このシステムが確立することにより、その時々DXNsの排出状態を常時、知ることができるようになり、DXNs排出量の効率的な低減対策を実施できると期待される。また年に1,2回の短期調査のDXNの分析値の評価、あるいはその調査時期の決定などにも、継続的なCPs測定値が活用できると期待される。

**研究方法** = それぞれの項目ごとに検討した主題目を示す。

1. 基礎検討； CPsの物性と分析法について数値探索と文献調査、 排ガス中のCPsの定量的な吸収捕集法、 CPs吸収用のトラップの形状。
2. LC/ECDで分析するための検討； 分離カラムおよびプレカットカラム、 移動相の種類と流量、 妨害成分除去用分離システム、 最適分離・検出条件、 濃縮管の効率試験、 検出限界・測定限界。
3. CPs連続測定装置の開発； 検出器安定性、 粉塵によるカラム目詰まりの防御法、 濃縮管や分離カラムの自動洗浄方法、 制作費の節約、 試運転・性能試験。
4. TVOX自動測定装置の開発； 種々の化合物への応答特性試験、 捕集特性、 感度安定性、 試運転・性能試験。
5. 異なる方法によるCPs分析値の比較； 採用した方法・装置 LC/ECD法(自動分析)、 LC/ECD法(手分析)、 LC/質量分析(MS)法、 誘導体化-GC/MS法； それぞれの分析法による各CPs同族体の相対感度と検出限界、 LC/ECD法での定量の信頼性確認。
6. 実際の焼却炉での連続測定機による観測； 調査概要 小型焼却炉（医療廃棄物用、処理能力；1.2ton/8時間）で10日間、 大型焼却炉(都市ごみ、50ton/16時間)で100日間。
7. 多様な実炉でのCPsの分析； 下水処理場の污泥焼却炉、 特定の工場の小型焼却炉、 一般の産業廃棄物焼却炉の3箇所。
8. DXNsなどの関連化合物との関係； 比較した成分、 CPs5種、 TVOX、 DXNs；

総PCDDs、総PCDFs、総TEQ、毒性値のあるDXNs17種、PCBs12種、クロロベンゼン類10種、HClなど自動測定計による4種、ドレン水中のハロゲンイオン4種。

**結果と考察** = 得られた結果を整理して以下に述べる。

1. CPs連続測定装置の開発；基礎検討やLC/ECD最適分析条件探索などの結果を活用して、2種のCPs用の全自動連続測定装置(FGSA-1および-2)を試作した。[最適な分析条件]は；夾雑物除去用のプレカラムおよび分離カラム；Inertsil ODS-3 100mmx2.1mmI.D. 3um), 移動相；メタノール/リン酸水=60/40(流量0.2mL/min), 温度；35-50。また氷冷したインピンジャに5mL以上の蒸留水を入れ2L/min以下の通気であるならば、排ガス中のCPsを定量的に捕集できることが分かった。この装置は、全体の制御部、試料採取部分(含、冷却装置)、試料送液流路、標準送液流路、試料導入部、プレカット部、成分分離部(LC)、検出部[ECD, 作用電極；グラッシーカーボン型, 印加電圧；1200mV, 参照電極；銀/塩化銀]、データ処理部(ノートパソコン)などから構成されている。改良型(FGSA2型)の特徴は、ドレン水中の粉塵の除去, CPsの濃縮管の設置(排ガス換算 ng/m<sup>3</sup>オーダーが可能), 高圧空気圧入法の採用(濃縮操作の短縮), 濃縮管の洗浄過程---などである。ただし、製作費用は1.5倍となり、小型の高濃度排出炉ではこの装置の必要性は低い。

2. 異なる方法によるCPs分析値の比較；用いた方法 自動分析装置LC/ECD法、手分析LC/ECD法, LC/MS法、誘導体化-GC/MS法。いずれを用いてもpg/mLオーダー(凝縮水レベル)の分析が可能であるが, LC/ECDに濃縮管を組み合わせる方法が, もっとも簡易に安定した分析が出来ることが分かった。また異性体による相対感度は, LC/MSで500倍以上の差があったが, LC/ECDでは3倍以内, GC/MSでは2倍以内であった。排ガス凝縮水試料から安定して検出された5成分の中で, 2,4-DiCPIは3種(LC/ECD(自動)以外)で, 2,4,6-TriCPではLC/ECD(手動)とGC/MSで良好な一致を示した。なおLC/ECDの手分析と自動分析の値が異なるのは、室温保管中のCPsの分解によることが分かった。

3. 揮発性全有機ハロゲン化合物 (TVOX) 測定機の基礎検討 ; 試作した本装置の安定性は、同一試料の1週間連続運転から1日の感度変動は3%以内(c.v.)、1週間の変動は5%以内であり、充分連続運転に耐えることが分かった。また標準混合ガス(TO-14)の28成分[最揮発性群、ビニルクロライド]の破過容量は温度25℃で480ml以上であった。検出にはHall型検出器に2年目から光イオン化検出器(PID)も加えた。

4. 実際の焼却炉での長期運転 ; 医療系廃棄物での10日間の調査から、湿式スクラバーの前と後でCPs濃度は顕著に異なり、1/100に低下する成分があり、処理前の濃度は数十ug/m<sup>3</sup>にもなる高濃度を示した。また都市ごみ焼却炉での100日余りの長期試験から、排ガス中CPs濃度(時間平均)は1000倍を超える変動を示し、DXNsもこれほどではないが、大きな変動を有していることが推察された。また2種の自動測定装置のいずれも高い耐久性を有し、数ヶ月に及ぶ連続測定が可能であることが分かった。

5. 測定化合物相互の関係 ; 頻繁に測定機に検出されるCPs成分(主に2,4-, 3,5-, 2,3,6-, 2,4,6-, 2,4,5-)相互の関係は、炉の型式にかかわらず良好で2,3種の代表的な成分を計測することでおよそ全体の排出濃度の推定が可能であった。またDXNsとの関係では、2,4-DiCPとは全般に低いが、3,5-DiCPや2,4,6-TriCPでは高い相関( $r=0.7$ 以上)が認められた。またCBsとコプラナー-PCBとの間( $r=0.9$ 以上)あるいはドレン水中のClイオンとCPsの間( $r=0.7$ 以上)などに相関関連が認められた。

**結論** = 排ガスの凝縮水中のCPsをLC/ECD法を用いて、全自動で連続的に測定する2種の装置を試作した。これらの装置が実際に長期の現地調査に利用できることを確認した。本装置は完成度も高い測定装置であり、すぐに他の焼却炉でも利用できる段階に達している。この装置で安定して検出できるClが2か3のCPsは11成分(主なものは5成分)であるが、2,4-DiCPと2,4,6-TriCPの値はGC/MSなどの他の分析法の値と極めて良い一致を示し、少なくともこの2成分については本自動測定機で高感度( $\text{ng/m}^3$ レベル)、高信頼性で連続的に測定できることが分かった。現在、CPsの連続測定でAPCI/MSが実用化されているが、装置が高価で管理に熟練を要する。その点

で、本研究で開発した方法は対象が限定されているとはいえ、排ガス中のCPsが極低濃度な焼却炉でも利用できる唯一実用的な監視装置といえる。

本研究で開発した全自動分析装置は、年数回のDXN測定の時期の確定やその測定値の評価、あるいは排ガス中のCPsの全体像を長期にモニタリングするのに適していて、発生メカニズム解析や排ガス特性の確定などに有用な知見をもたらすと期待される。

しかし、その連続測定値をDXNs低減化のための炉の運転管理に活かすという点(本研究の目的の一つである)では、不完全である。それは分析時間を15分以下にできず、数分以内に変動する炉の状態を見ながら運転管理を行うのが無理となったためである。その主な制約は旧来のクロマト技術を基にしたからである。今後、より高速のLCが開発されるか、あるいはCPsだけに特異的に反応するLC検出器が開発されるならば、高速計測が可能となり運転管理にフィードバックできると期待される。

なお試作したTVOX機改良型は、装置としては2種の検出器を備えてた多機能、簡易メンテナンスなものとして完成しており、市販も可能な状態となっている。ただ現時点では得られるTVOX値がDXNsと相関が乏しく、また何が計測されているか明確ではなく、詳細な解析に利用できないといった問題がある。