

廃棄物処理等科学研究費補助金 総合研究報告書概要版

研究課題名 = 廃棄物に係るダイオキシン類等分析方法の体系化に関する研究

研究期間 = 2000 - 2002

研究年度 = 2002

代表研究者名 = 柴崎 康((財)廃棄物研究財団)

共同研究者名 = 今村 史朗(株)カネカテクノリサーチ)、大岩 俊雄(帝人エコ・サイエンス(株))、小川 弘(菱日エンジニアリング(株))、高菅 卓三(株)島津テクノリサーチ)、高山 幸司(川重テクノサービス(株))、道本 登志夫((財)廃棄物研究財団)

研究目的 = 廃棄物中 POPs について、迅速で高精度な分析方法の確立を目指した。

研究方法 = 6 テーマを選定し、テーマ毎に標準溶液及び廃棄物試料での検討等を行った。

結果と考察 = 1 . 廃棄物中 POPs 等の分析方法の検討 平成 12~13 年度は、POPs の未規制物質について現状及び規制動向、分析方法の文献調査を、PBDEs では PBDE 製品(GLC, DE-79)中の同族体含有量の利用法、HRGC/HRMS の基本的な測定条件検討、及びプラ含有廃棄物試料中の PBDEs 測定の検討を行った。 14 年度は、PBDEs については、内部標準物質を使用し底質試料で分析方法を確認し、またオンカラム法 HRGC-ECD 法を検討し、高感度迅速分析法として測定条件を確立した。NBDE についてはクリーンアップ法の改善で、廃棄物試料中高臭素化 PBDE の高感度迅速分析法として有用な方法となり得ると考えられた。

有機塩素系農薬では、フロリジルカラム/(グラファイトカーボン+NH<sub>2</sub> 連結カラム)処理に、又、PCP ではシリカゲルカラム/誘導体化/フロリジルカラム処理に、各々1工程クリーンアップ操作を追加することで HRGC/LRMS 法の高感度化を検討し、廃棄物試料を対象にした分析方法とすることが出来た。 有機スズ化合物ではエチル化して HRGC/LRMS 法により定量する方法を継続して検討し、固体試料の抽出前処理法として THF 溶解、n-ヘキサン添加析出法を採用、プラ製品に適用して各有機スズ化合物を 0.001~0.002 µg/g の定量下限で測定する手順を確立出来た。 2 . 臭素系ダイオキシン(DXN)類等の調査分析方法の検討 平成 12~13 年度は、標準品について基礎検討を行ない、臭素系 DXN 類等の光分解挙動調査、臭素化ベンゼン及びフェノールの測定、及び四ハロゲン(臭素・塩素)化ジベンゾ-p-DXN の感度比較と実試料への応用調査、前処理方法の検討として、活性炭カラムクリーンアップの検討により多量に存在する PBDE を除去して、臭素系 D

XN 類を測定する方法の確立、GC/MS 測定方法の検討として、検量線標準溶液の調査、高臭素化体の直線性の検討及び内標準を用いた高感度最適化の検討、GC カラムの種類による臭素化 DXN 類の分離及び感度調査、臭素・塩素化 DXN(PXDD, PXDF)の分析方法の検討、臭素・塩素化ベンゼン及びフェノールの測定を行った。平成 14 年度は、難燃剤含有廃プラ等の試料調整過程での変化の検討、廃プラ試料中の臭素・塩素化 DXN(PXDD, PXDF)の分析法検討、臭素化ベンゼン及びフェノールの光分解調査と測定方法の検討、PBDEs 標準物質及び各種実試料における PBDEs 異性体詳細分析、PBDE の多層シリカゲルカラムクロマトグラフィー、PBBs のフロリジルカラムクロマトグラフィー、TBBPA の測定方法の調査を行なった。

3. 廃棄物処理に係る DXN 類簡易分析に関する検討 小型焼却炉用採取装置の設計、試作、試験を実施し、公定法準拠の採取装置と測定結果に有意差がないことを確認した。高速溶媒抽出法(ASE 法)について飛灰等の固体試料を用い、試料を塩酸処理後、アセトンによる ASE 抽出を行う方式を検討した結果、ほぼソックスレー抽出法(公定法)と同等の抽出効率が得られた。DXN 類分析の簡易化及び迅速化には、ASE 抽出法が、公定法の塩酸処理後-ソックスレー抽出法と同等の抽出効率が得られた。公定法における塩酸処理、ソックスレー抽出及び液液抽出の各工程を一工程にまとめた簡易還流抽出法を焼却飛灰の実試料を用いて検討し、簡易分析技術としての利用が可能であることを確認した。飛灰粗抽出液を数種類のクリーンアップ処理後、HRGC/LRMS(四重極質量分析装置)分析した結果、DXN 類濃度(TEQ 値)はどのクリーンアップ方式でも公定法と同等の値が得られた。実試料について簡易法による分析結果を公定法と比較し、TEQ 値ではほぼ同等の値を示し、試料中の DXN 類濃度を定量下限以上に出来れば、十分簡易法として利用できる結果が得られた。

4. DXN 類分析方法の高感度・高精度化に関する検討

平成 12~13 年度は C18 逆相ディスクを用いた検討を行い、ガラス繊維ろ紙(GFF)及び四弗化エチレン製ろ紙(PTFEF)を組合せたる紙系を開発し、肉厚 PTFEF ろ材を用いた多量の SS を含む環境水に対応可能な万能ろ紙系を開発した。さらに、大容量水試料採取装置(KTC-WD1)の 2 倍の通水性能を有する改良型大容量水試料採取装置(KTC-WD2)との組み合わせにより、河川水(平均 SS 濃度 4.8mg/L)での平均採取量 321.3L を達成した。ガラス繊維ろ紙と SUS 製繊維ろ紙を組合せた PUFF を用いた積層フィルタを開発し、ろ過性能試験を行った結果、一般的な SS 濃度レベルの環境水では、本積層フィルタの採用によるフィルタ交換頻度の大幅削減が達成でき、分析結果からも公定法と同等もしくはより高感度・高精度の測定を行えることが実証できた。水試料採取装置 KTC-WD2 並びに FS-90-KF について環境水を用いたクロスチェック試験を行い、両装置の信頼性を確認した。

既存 DXN 類採取装置を改良し、2 倍量の吸引までは達成可能であることが確認出来た。また、バックグラウンド低減策として、改良型ダイオアナフィルタを用いた高水分含有排ガスでの適用試験を実施した結果、スルー成分はほとんど認められなかった。

5. イムノアッセイ(IA)等の適用に関する検討 平成 12~13 年度は、測定対象試料として飛灰及び灰試料を用いた検討を続行しながら、妨害物質の推定を行った。また、土壌につ

いても、簡易法の測定値の公定法測定値との比較及び土壌試料の抽出、精製法の検討を行った。平成14年度は、灰試料についてデータを追加するとともに、バイオアッセイ(BA)法についても、灰試料の公定法との相関を検討した。時間分解蛍光免疫測定法、AhIA法、BA法のいずれの方法で得られた測定値も、公定法によるDXN類TEQ濃度との相関が認められ、簡易的なスクリーニング法として、これらの手法が適用可能であることが確認された。AhIAでは、公定法とAhIAを組み合わせることで、臭素系DXN濃度の高い試料をスクリーニングできる可能性が示唆された。AhIA法、BA法のいずれの方法で得られた結果からも、Ahレセプタに依存する毒性の評価が可能であり、機器分析法では、把握が困難なレセプタに結合して毒性を発現する化学物質の測定や、多数の類似化学物質の総合的な毒性評価に有効なことが確認できた。

#### 6. DXN類等代替物質による簡易分析法の検討

ごみ焼却設備の排ガス中のDXN類の代替計測として、TCPをオンラインリアルタイムに計測できるDXN前駆体モニタを用い、DXN低減剤の投入量と焼却排ガス中のTCP濃度との関係を調査した結果、DXN低減剤の投入量とTCP濃度に高い相関が得られた。

揮発性全有機ハロゲン化合物(TVOX)について、低価格軽量オンラインモニタの試作機の製作検討を行い、実用レベルであることを確認した。排ガス凝縮水中の2,4-ジクロロフェノールとペンタクロロベンゼンの吸着/脱着とGCの組み合わせによる分析を試みた結果、ODSカラムを使った吸着/脱着とGC-FIDの組み合わせで、実排ガスの凝縮水中のペンタクロロベンゼンを簡便・迅速に分析することができ、また、DXNのTEQはペンタクロロベンゼンの濃度の増加に伴って増加することが分った。焼却由来の試料において毒性等量と相関があると言われている2,3,4,7,8-PeCDF、1,2,3,6,7,8-HxCDFの2つの異性体及び2,3,7,8位塩素置換PeCDF、HxCDFについて、その実測濃度と毒性等量との間には高い正の相関が認められ、四重極型MSを用いて定量したこれらの特定異性体濃度を用い、高い精度で毒性等量を推定できることが分った。

結論 = 3年間の研究の結果、廃棄物試料中POPsの一部について高感度迅速分析法の実用化を達成した。