

都市ごみ焼却施設から排出される有機塩素化合物の 捕集方法に関する研究

A SAMPLING METHOD OF ORGANIC CHLORIDES FROM MUNICIPAL SOLID WASTE INCINERATORS

古角雅行*

By Masayuki KOKADO

New sampling methods were tested at the outlet of electrostatic precipitator in municipal solid waste incinerators. These methods were based on the modified Method 5 sampling procedure reported by USEPA. The results showed that all congeners of PCDD/PCDF and precursors (CB/CP) except monochlorobenzene (M_1CB) were caught at the diethyleneglycol-filled impinger, which was cooled by the ice-bath under 5°C. M_1CB was caught at the activated carbon columns.

Keywords : PCDD, PCDF, CB, CP, sampling method

1. 緒 論

1977年, Olie ら¹⁾がオランダの都市ごみ焼却施設の飛灰や排ガス中にポリ塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン(PCDD), ポリ塩化ジベンゾフラン(PCDF)が含まれていることを報告して以来, 欧米各国でダイオキシンに関する調査が進められてきた。現在では, その生成機構からみて野焼きや山火事はもちろんのこと, 自動車, 精鍊所等, 燃焼を伴うプロセスからの排出が推定され, それらの多くが確認されている。したがって, 都市ごみ焼却施設のすべての排出物から検出されると考えられるが, 国内でのこれまでの検出事例はそのほとんどが飛灰や燃滓に関するものである。

Eiceman ら²⁾, 田中ら³⁾および西日本地域の9か所のごみ焼却施設を調査した立川ら⁴⁾の報告が初期のものとしてあり, 宮田ら⁵⁾は飛灰や燃滓中ダイオキシンの施設間変動や週間変動を報告している。排ガスを含む総合調査としては, 厚生省⁶⁾が昭和59年度に国内33施設に関して炉型式別に行ったものが初めてである。これらの調査は, 最も毒性の高い2,3,7,8-T₄CDDを中心に出実態の把握を目的としたものである。しかし最近ではヒト

の健康影響への観点から分析項目が特定される傾向があり, 2,3,7,8-位置が塩素置換され, かつ少なくとも1つの水素原子が残っている毒性の高い異性体の分析が主流になりつつある。

本研究では, 今後, 排出実態の把握に加え焼却炉における消長・抑制方法に関する検討を進める目的から, PCDD, PCDFのみならず前駆物質であるクロロベンゼン(CB), クロロフェノール(CP)についても対象とし, しかもそれらの全同族体を分析することとした。そこで本論では, 都市ごみ焼却施設排出物の中で最も重要な排ガス中のPCDDのみならず, PCDFならびに前駆物質(CP, CB)をも同時に, しかもすべての同族体について捕集可能な装置の確立を目的として実験を行った。

2. 実 験

ダイオキシンの各同族体は, 常温付近では固体であるが融点(2,3,7,8-T₄CDD; 305°C, 2,3,7,8-T₄CDF; 220°C)等の物性からみて200°C以上の高温ではかなりの部分が気相に存在する可能性があり, 特に塩素化数の少ない同族体ほどその傾向が強いと考えられる。

現段階では, 排ガス中のダイオキシンの存在形態と排ガス性状との関係が明らかでないため種々の捕集系が用

* 正会員 東京都下水道局落合処理場
(〒161 新宿区上落合1-2-40)

いられている。従来採用してきた排ガス試料の捕集方法は、①排ガス中のダイオキシンが粒子状で存在することを前提としたフィルター捕集系⁷⁾、②粒子相のダイオキシンをフィルターで捕捉し、蒸気相のダイオキシンを冷却凝縮させ有機溶媒や水に吸収させるフィルター+ドレントラップ捕集系⁸⁾、③④に加えて、XAD-2、フロリジル、Tenax-GC、ポリウレタンフォーム、活性炭等の気相有機物捕集用吸着カラムを組み合わせ、気相のダイオキシンの捕集を完全にしようとするフィルター+ドレントラップ+吸着カラム捕集系^{9),10)}に大別される。

ここでは、代表的なフィルター+ドレントラップ+吸着カラム捕集系として現在最も広く使用されているアメリカ EPA の Method-5 の改良法に準じ、実験を行うこととした。

(1) 捕集装置の概要

アメリカ EPA の Method-5 の改良法をベースとして、4 タイプの捕集装置を試作した。その概要および主な仕様を図-1 に示す。装置は粒子状成分とガス状成分との両方の捕集を目的とし、粒子状物質を捕集するフィルター、液相ならびに蒸気相を冷却・凝縮分離するドレ

ントラップ、ガス状成分を吸着する XAD-2 カラムとから構成される。吸引条件は Midwest 研究所等の方法¹¹⁾を参考とし、吸引速度：20~30 l/min、吸引時間：3~7 時間、吸引量：5~10 Nm³とした。

なお、モノクロロベンゼン (M₁CB) については、沸点が低く分析工程での回収率が悪くなることが予想されるとともに XAD-2 樹脂に吸着されないことも考えられるため、別系統での捕集を行った。この M₁CB の分析に際しては、作業環境測定用にすでに市販されている有機ガス成分分析用の活性炭吸着カラム、およびその前処理方法を準用した。

図-1 の I はアメリカ EPA Method 5 の改良法、図-1 の II は EPA Method 5 改良法の XAD-2 カラムを三段構成とし、ガス状成分に対する捕集能力を強化したもの、図-1 の III は II 型のドレントラップを一部省略した簡易型である。図-1 の IV は M₁CB のみの捕集を目的としたものである。

II・III 型については、装置のハンドリングを容易にするため、ガラス器具間の接続にテフロンチューブのジョイントを用いた。

(2) 実験方法

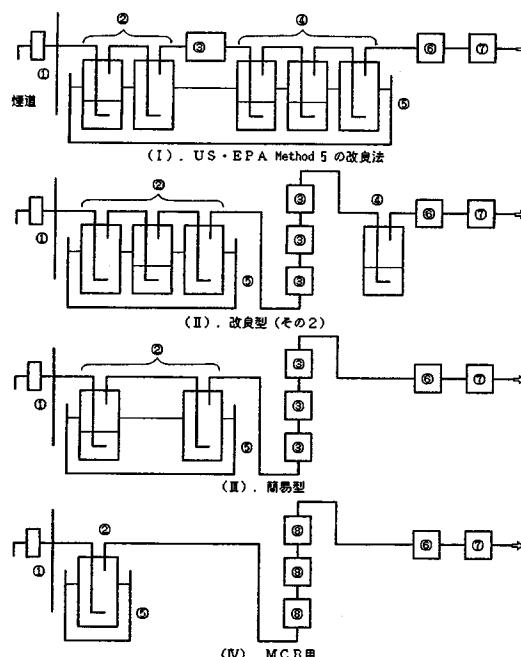
I 型を用いた実験は、排出レベルの概要を把握するため焼却炉の性能等を考慮し、江戸川および杉並清掃工場の通常運転時に電気集じん器後の煙道で行った。装置は 2 台用意し、同時採取試料間での差、同一炉における日変化、同一工場での焼却炉設備間の差、および工場設置間での差についてそれぞれ知見が得られるようにした。

II 型・III 型・IV 型を用いた実験は、江戸川清掃工場の電気集じん器出口で行った。捕集効率は、それぞれの捕集装置について、各捕集区分ごとの PCDD 等の各分析値、およびその累積結果により判定した。IV 型については活性炭に吸着された M₁CB のみの分析を行った。

(3) 測定項目と方法

ダイオキシンの分析方法は、一般に試料の前処理・抽出⇒各種クロマトグラフィーによるクリーンアップ分離⇒GC/MS による同定・定量、の流れに沿って行われる。しかし、これらのプロセスとしてはさまざまな手法をとることが可能であり、分析対象試料の種類によりまた分析者により手法が異なっているのが実情である。これらの方針については、海外では NRCC¹²⁾、Tiernan¹³⁾など、国内では厚生省の専門家会議¹⁴⁾、樋本ら¹⁵⁾、竹下¹⁶⁾、立川ら¹⁷⁾などにより総説としてまとめられている。本研究で用いた方法のフローを図-2 に示し、従来行われてきた方法との比較要点を以下に述べる。

a) 抽出 抽出方法として種々のものが提案されているが、Kooke ら¹⁸⁾が比較した結果によると、塩酸処理・トルエン-ソックスレー抽出（24 時間以上）方式



- ①. 円筒ろ紙 : 東洋ろ紙 BB-R H (シリカール製)
- ②. ドレントラップ :

 - 捕集系 I : 蒸留水 (50 mL) + 空
 - 捕集系 II : 空 + ジエチレンギリコール (DEG 100 mL) + 空
 - 捕集系 III : DEG (100 mL) + 空

- ③. XAD-2 カラム : アンバーライト XAD-2 (7.0 g)
- ④. インピングチャ :

 - 捕集系 I : DEG (100 mL) + DEG (100 mL) + 空
 - 捕集系 II : DEG (100 mL)

- ⑤. 水浴 : 5°C
- ⑥. ガス吸引ポンプ : 捕集系 I・II・III 30 L/min、捕集系 IV 0.5 L/min
- ⑦. ガスマスク : 乾式
- ⑧. 活性炭カラム : 藤田科学 作業環境測定用 150 mg

図-1 捕集装置の概要



図-2 (a) MCB の分析フロー

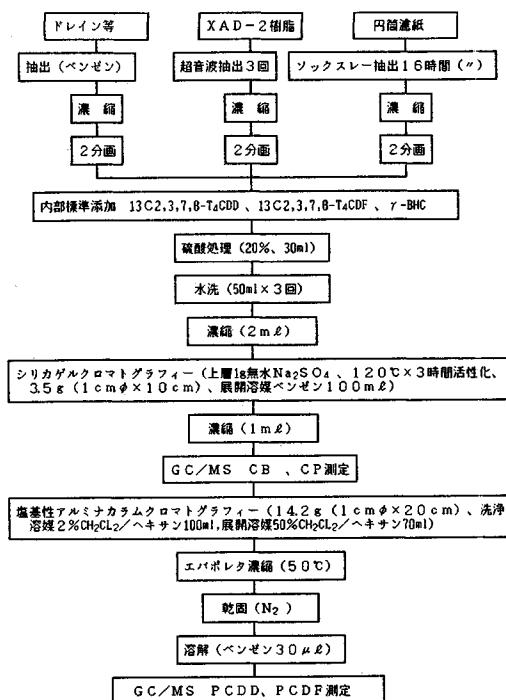


図-2 (b) 排ガス試料の分析フロー

が最もよいとされる。本研究では PCDD, PCDF, 前駆物質 (CB, CP) を同時に処理し、しかもそれらの全塩素化物を分析対象としているため、Midwest 研究所の方法 (水添加・ベンゼン-ソックスレー抽出) に準じることにした。また、XAD-2 樹脂からの抽出方法としては、超音波抽出法を採用した。

b) クリーンアップ 本研究では硫酸処理後、シリカゲルクロマトグラフィー、塩基性アルミナカラムクロマトグラフィーによるクリーンアップを行った。なお、排ガス中の M₁CB についてはクリーンアップを省略し、排ガスを吸着した活性炭から二硫化炭素で抽出した液をそのまま測定に用いている。

c) 同定・定量 充填カラムを用いた GC とキャピラリーカラムを用いた GC が GC 分離プロセスに使用されるが、現在では特定異性体の分離分析志向から後者が多用される傾向にある。本研究では、主に分析精度上の観点からキャピラリーカラムを用いた GC 分離を行っている。また、MS 部には LRMS と HRMS とがあるが、実用面から HRGC/LRMS の組合せで十分有

表-1 GC/MS の主な仕様

装 置	機 種・方 式			
	日本電子 JMS DX-300	日本電子 JMS 3100	質量分析計 データ処理	
質量分離方式	磁場二重束型			
イオン化部	イオン化方式	E I		
	イオン化エネルギー	70 eV		
	イオン化電流	3000 μA		
	イオン源温度	250°C		
	イオン加速電圧	3.0 kV		
分離カラム	Crosslinked Methyl Silicone または Stabilized SP-2330(WOT) Fused Silica			

表-2 定量下限 (ng/Nm³)

塩素化物	CB	CP	PCDD	PCDF
モ	0.8	5.0	0.08	0.09
ジ	1.4	6.4	0.08	0.22
トリ	1.5	4.6	0.07	0.15
ブテ	4.2	15	0.12	0.39
ペク	9.2	41	0.27	0.13
ヘキ	19	-	0.44	0.21
ヘpta	-	-	0.82	0.44
オク	-	-	1.1	0.66

効であるとされ¹⁹⁾、本研究でも LRMS によることとした。

以上の点をふまえ、ダイオキシンおよび前駆物質の分析は捕集系 I の場合を除き、図-2 のフローに従って行った。GC/MS の主な仕様を表-1 に、各同族体の定量下限を表-2 に示す。なお、M₁CB については、GC/ECD でも分析を行った。

3. 実験結果と考察

(1) 捕集状況

排ガス試料捕集状況を表-3 に示す。

両施設の焼却量・炉稼働状況は、通常運転時と同じであった。

江戸川工場は廃熱ボイラがなく排ガスを水噴射により冷却するため、ガス中の水分濃度が高く温度も比較的高い。一方、杉並工場は廃熱ボイラと排ガス洗浄設備を併設しているため、ガス中水分は高いが温度は低くなっている。江戸川工場は全連続式機械炉として最も初期の施設であり、燃焼用空気を抑制した低酸素運転が事実上不

表-3 排ガス試料捕集状況 (捕集系 I)

施設名	江戸川工場			杉並工場	
	GA-1	GA-2	GA-3	GB-1	GB-2
試料番号					
採取年月日	85/1/11	85/1/11	85/1/12	85/1/9	85/1/9
炉番号	3号	3号	3号	2号	3号
ガス温度 (°C)	300	300	320	172	163
吸引量 (N m ³)	9,351	9,179	9,311	9,014	9,073
速度 (m ³ /分)	27.3	27.5	28.5	27.3	25.8
ダスト (g/m ³)	0.024	0.024	-	0.008	0.008
CO (ppm)	13	13	-	2	3
O ₂ (%)	14.6	14.6	-	7.6	8.5
CO ₂ (%)	5.7	5.7	-	11.9	10.9
H ₂ O (%)	28	28	-	32	32
T-HC (ppm)	5.6	5.6	-	6.1	7.0
焼却量 (t/h)	6.0	6.0	6.0	11.8	12.0

表-4 排ガス試料捕集状況

	捕集系II	捕集系III	捕集系IV
ガス温度 (°C)	288	288	288
吸引量 (Nm ³)	5.440	3.971	0.156
速度 (l/分)	15.0	11.0	1.4
ダスト (g/Nm ³)	0.073	0.041	-
CO (ppm)	13	13	13
O ₂ (%)	12.2	12.2	12.2
CO ₂ (%)	7.4	7.4	7.4
H ₂ O (%)	33.4	33.4	33.4
炉平均温度(°C)	880	880	880
焼却量 (t/h)	7.3	7.3	7.3

(江戸川工場3号炉、85年7月26日)

可能であるだけでなく、漏れ空気の影響により酸素濃度が他の工場と比較して高い。

なお、捕集系Iでは約10Nm³の排ガスを捕集したが、この1/2~1/3程度の捕集量で、十分分析可能なことが明らかとなつたため、捕集系II、IIIでは吸引量を減らした。捕集系II、IIIの吸引量の差は装置の構成に起因する圧力損失による。

(2) 排出レベルの変化

表-5に示すように同一煙道で同時に採取したGA-1とGA-2の分析値は比較的よく一致している。しかし同一工場の同一炉であっても、採取日の異なるGA-3と比較するとT₄CDDの排出レベルは排ガス温度の高い2日目の方が低く、2,3,7,8-T₄CDDも同様であった。これは燃焼状態が排ガス組成に影響していると考えられ、同一炉であっても排ガス中ダイオキシン等の日変化は大きく、容易に1桁程度の変化を生じると考えられる。またGB-1とGB-2を比較すると、T₄CDDではやや差異があるものの、2,3,7,8-T₄CDDはどちらも不検出であった。すなわち燃焼条件に大きな変化がなければ、同一工場の炉設備間で排ガス成分に顕著な差はないと考えてよい。

表-6に示すように分析結果で最も顕著な差異がみられたのは、工場施設間の差である。PCDD、PCDFとも

表-5 排ガス中のT₄CDD分析結果 (ng/Nm³)

試料番号	江戸川工場		杉並工場		
	GA-1	GA-2	GA-3	GB-1	GB-2
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.81	0.35	ND	ND	ND
T ₄ CDD	28.8	20.8	6.39	ND	2.61

表-6 排ガス中のPCDD・PCDF分析結果 (ng/Nm³)

塩素化数	江戸川工場 (GA-1)		杉並工場 (GB-1)	
	PCDD	PCDF	PCDD	PCDF
テトラ	45.4	231	ND	0.81
ベンタ	72.1	214	ND	1.70
ヘキサ	150	214	ND	1.90
ヘpta	181	158	1.80	3.20
オクタ	105	26.3	1.50	3.40
合計	553	843	3.30	11.0

に江戸川工場は杉並工場の数十倍高く、排出レベルは全く異なる。当該期間のごみ質に工場間で極端な差異がないとする、この差は焼却炉の性能や構造ならびにそれに起因する燃焼状態の違いによると考えられる。

(3) 排ガス捕集系の検討

a) フィルターの効果 捕集系Iでの分析結果を表-7に示す。

表-8に示すようにフィルター部でのT₄CDDの実測値は、フライアッシュのT₄CDD濃度にダスト濃度を乗じて得られる粒子状成分の推計値とは異なる結果となった。一般に環境中では微細粒子ほど有機成分の濃度は高いといわれ、厚生省の専門家会議ではダスト中のダイオキシン濃度はフライアッシュのその10倍であると仮定している。しかし本実験では、ダスト中のダイオキシン濃度は粒径に依存しないと考えられる。

捕集系II、IIIでの結果を図-3に、塩素化数ごとの捕集状況を表-9、10に示す。蒸気圧の高い前駆物質はフィルターでほとんど捕捉されず、捕捉量と塩素化数との間にも相関はなかった。

PCDDは25~30%が、PCDFは5~10%がフィル

表-7 捕集区分別T₄CDD分析結果 (ng/Nm³)

試 料	測 定 項 目	フ イ ル テ ィ	ド レ ッ ド ラ ッ プ (A)	XAD-2 カ ム	イ ピ ナ ジ ャ (B)	A + B	合 計
江戸川工場 GA-3	2,3,7,8-T ₄ CDD	ND	ND	0.37	3.85	ND	6.39
杉並工場 GB-2	2,3,7,8-T ₄ CDD	ND	0.88	—	1.22	—	ND

注: GB-2では、ドレットラップとインピナジヤ試料を混合して分析した。

表-8 粒子状成分のT₄CDDの比較

	江戸川工場	杉並工場
ダスト濃度 T ₄ CDD g/Nm ³	0.024 15.8~17.9	0.008 0.41~1.1
粒子状成分の T ₄ CDD濃度 ng/Nm ³	0.38~0.43 実測値	ND

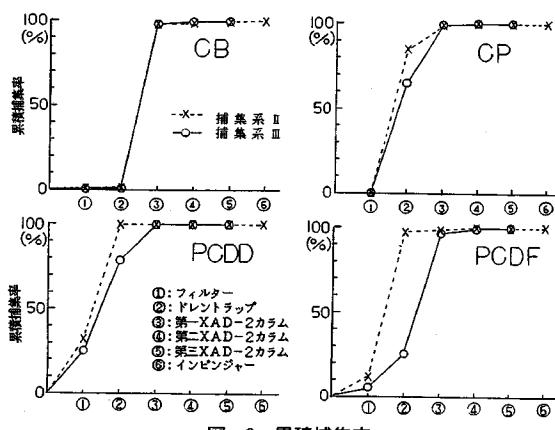


図-3 累積捕集率

表-9 CB, CP の捕集状況 (ng/Nm³)

	塩素化数	フィルター	ドレントラップ	第一段X AD-2カラム	第二段X AD-2カラム	第三段X AD-2カラム	インピンジャー	合計
捕集系Ⅱ	CB	モジ	1.49	2.40	-	-	-	3.80
		ジ	4.50	3.4	-	-	-	4.50
		トリ	ND	9.80	9.40	10.8	2.60	35.5
		テラ	ND	18.00	18.00	ND	1.10	19.10
	CP	ベクタ	20.0	8.50	26.80	9.10	2.10	27.20
		合計	40.2	55.2	7.80	5.4	24.9	65.0
	捕集系Ⅲ	モジ	66.5	53.4	6060	40.4	50.1	6290
		ジ	ND	270	-	-	ND	270
		トリ	ND	875	788	8.50	4.40	875
		テラ	ND	3780	161	ND	3.90	4580
		ベクタ	ND	1910	41.6	30.4	7.80	2080
		合計	7050	991	47.0	12.2	3.90	8080
	CB	モジ	2.40	2.30	20.2	8.20	10.6	43.7
		ジ	9.50	5.60	10.4	40.7	ND	1160
		トリ	ND	ND	1734	ND	ND	458
		テラ	ND	ND	1170	ND	ND	1110
	CP	ベクタ	ND	ND	1090	7.90	9.00	387
		合計	11.6	29.3	4130	16.4	65.2	4300
	捕集系Ⅳ	モジ	7.00	354	542	102	83.8	1090
		ジ	94.1	663	319	ND	ND	1080
		トリ	ND	1770	1010	ND	ND	2780
		テラ	ND	775	290	ND	ND	1070
		ベクタ	ND	ND	44.3	ND	ND	44.3
		合計	101	3560	2210	102	83.8	6050

注: 捕集系Ⅱの一部はサンプルを分析方法の予備的検討に用い、他の塩素化物と同一の分析方法による結果が得られなかった。

表-10 PCDD, PCDF の捕集状況 (ng/Nm³)

	塩素化数	フィルター	ドレントラップ	第一段X AD-2カラム	第二段X AD-2カラム	第三段X AD-2カラム	インピンジャー	合計
捕集系Ⅱ	PCDD	モジ	0.03	ND	ND	ND	ND	0.03
		ジ	0.04	0.96	ND	ND	ND	1.00
		トリ	0.14	1.71	ND	ND	ND	1.85
		テラ	0.62	6.40	ND	ND	ND	7.02
	PCDF	ベクタ	7.13	31.3	ND	ND	ND	38.4
		合計	13.6	45.8	ND	ND	ND	55.4
	捕集系Ⅲ	モジ	27.8	24.5	ND	ND	ND	52.3
		ジ	22.9	21.1	ND	ND	ND	44.0
		トリ	76.1	161	ND	ND	ND	237
		テラ	0.03	1.92	1.56	1.95	ND	0.15
		ベクタ	0.14	15.4	ND	ND	ND	15.4
		合計	32.3	242	1.56	1.95	ND	281
	捕集系Ⅳ	モジ	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		ジ	ND	ND	5.64	ND	ND	5.64
		トリ	ND	ND	1.5	ND	ND	1.45
		テラ	ND	0.13	0.93	ND	ND	1.06
		ベクタ	ND	5.03	0.99	ND	ND	6.02
		合計	2.48	8.63	0.88	ND	ND	11.8
	PCDD	モジ	2.49	3.75	ND	ND	ND	14.6
		ジ	3.75	3.69	ND	ND	ND	7.44
		トリ	12.2	25.9	9.89	ND	ND	48.0
		テラ	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		ベクタ	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		合計	10.1	36.2	132	3.27	2.74	184
	PCDF	モジ	ND	ND	8.21	0.17	ND	8.38
		ジ	1.76	0.5	25.7	0.47	0.99	32.4
		トリ	0.17	ND	39.4	2.63	1.75	43.9
		テラ	0.17	1.11	43.9	ND	ND	45.0
		ベクタ	2.46	14.8	10.4	ND	ND	23.2
		合計	3.71	6.82	ND	ND	ND	30.5

ターで捕捉された、塩素化数ごとの捕集状況をみると双方とも塩素化数の増加とともにフィルターでの捕捉割合が高くなり、8 塩素化物が最高となる。これは、塩素化数が多いほど同族体の蒸気圧は低くなり、その結果粒子化する割合が増加するためと考えられる。 O_2 CDD の場合は捕集系Ⅱ, Ⅲとも 50% を越えるが、 O_2 CDF はやや低く、捕集系Ⅱでは 30%，捕集系Ⅲでは 45% であった。

フィルターに捕捉されたダイオキシン等をダスト中の濃度に換算すると表-11 のようになる。各成分の濃度レベルはフライアッシュでの濃度に近く、捕集系Ⅰとは異なる結果となった。この原因は明らかではないが、排ガス捕集位置でのスタック温度は捕集系Ⅰの実験時

表-11 粒子状成分のダスト濃度換算結果 (ng/g)

	CB	CP	PCDD	PCDF
捕集系Ⅱ	910	-	1040	440
捕集系Ⅲ	280	2460	300	250

注: 捕集系Ⅱではフィルターに CP は捕捉されなかった。

300~320°C であるのに対し、この捕集系Ⅱ, Ⅲでの実験時は 288°C であり、2, 3, 7, 8-T₄CDD の融点を境に前後している。すなわち、フィルター部での捕捉割合は排ガス温度やガス吸引速度の影響を受け、粒子状成分の割合とは異なる値を示すと考えられる。

b) ドレントラップの効果 表-7 に示した捕集区別分析結果によると試料 GA-3 では XAD-2 カラムに捕捉される割合が最も多いが、捕捉総量の 30% 以上が後段のインピンジャーでも検出されている。これは、ドレントラップの冷却が不十分であったことにより、水分が XAD-2 カラムに流れ込み、吸着能力が低下したためと考えられる。したがって、ドレントラップの冷却は完全に行い、XAD-2 カラムへの水分の流出を避ける必要がある。捕集系Ⅱ, Ⅲ, Ⅳではドレントラップの冷却を完全に行った。その結果、サンプリング前後で XAD-2 カラムの重量変化ではなく、前段のドレントラップの温度は 5°C 程度の水浴で十分であることがわかった。

図-3 に示したように、CB はドレントラップではなくて捕捉されず、捕捉率は捕集系Ⅱ, Ⅲとも 1% 未満であった。塩素化数ごとの捕集状況は、両捕集系とも D₂CB の捕捉量が最も多く、塩素化数の増加に伴い低下する。両捕集系ともドレントラップでの捕捉量が少ないためか、DEG の効果は認められなかった。

CP はドレントラップで大半が捕捉される。特に DEG 入りドレントラップを用いた捕集系Ⅱの捕捉率が高く、ドレントラップ単独で 85% が捕捉された。

塩素化数ごとの捕集状況は、冷却したドレントラップのみを用いた捕集系Ⅲでは塩素化数の増加に伴い捕捉率は上昇した。しかし、DEG 入りドレントラップを用いた捕集系Ⅱでは、塩素化数に関係なく高い捕捉率が得られ、DEG の CP に対する効果が認められる。

PCDD は、CP と同様ドレントラップでの捕捉効率が高い。特に捕集系Ⅱでは、DEG 入りドレントラップまで全量捕捉され、DEG が水分だけでなく PCDD の捕集にも有効であることがわかった。これに対し DEG を用いない捕集系Ⅲでは、1~3 塩素化物は XAD-2 カラムで初めて検出され、冷却状況が良好であってもドレントラップのみでは PCDD を捕捉しきれない。塩素化数ごとの捕集状況をみると、捕集系Ⅲでは塩素化数の多い方が捕捉効率は高くなる。これに対し捕集系Ⅱでは塩素化数が少ないほど捕捉効率は高くなり、

DEG は塩素化数の少ない同族体ほど有効に作用することがわかった。

PCDF の場合、捕集系Ⅱでは D₂CDF を除くすべての同族体が PCDD と同様にドレントラップまで全量捕捉された。捕集系Ⅲでは、1~6 塩素化物が後段の XAD-2 カラムでも検出され、DEG 入りドレントラップの捕捉効率は PCDD の場合より優れている。ドレントラップ単独でみると、捕集系Ⅲでは PCDD の場合と同様で、塩素化数の多い方が捕捉効率は高くなる。捕集系Ⅱでは、D₂CDF を除き、塩素化数に関係なく 70% 以上の捕捉効率が得られた。

以上のことから、XAD-2 カラム前段のドレントラップは、CP、PCDD および PCDF の捕捉に有効であり、DEG は捕捉効率を高める作用のあることがわかる。なお、XAD-2 カラム後段のインピッジヤーは、すべての同族体に対し設置意義は認められない。

c) XAD-2 カラムの効果 CB は大半が XAD-2 カラムで捕捉された。第二および第三段カラムでも検出されてはいるが、その量はわずかであり 96% 以上が第一段目のカラムで捕捉された。M₁CB を除くすべての同族体に対し高い捕捉率が認められるが、塩素化数による差はみられない。なお、M₁CB は捕集系Ⅲの 3 段の各 XAD-2 カラムで捕捉されたレベルがほぼ等しく、XAD-2 カラムは M₁CB の捕集に不適当であることが確認された。

CP は、ドレントラップでの捕捉効率が高いため、XAD-2 カラムでの捕捉割合は相対的に低く、捕集系Ⅱでは 15%，捕集系Ⅲでは 40% であった。しかし、CB の場合と同じく、そのほとんどは第一段目のカラムで捕捉されている。塩素化数ごとの捕捉状況は、捕集系Ⅱの P₅CP と捕集系Ⅲの M₁CP のみが例外で、第二、第三段カラムでの捕集量がやや多い。このほかの捕捉状況は、塩素化数による差はみられない。

捕集系Ⅱでは、D₂CDF を除き PCDD、PCDF の全同族体が不検出であった。すなわち、DEG 入りドレントラップで、ドレン処理を完全にした場合は、XAD-2 カラムは不要であることがわかる。なお、捕集系Ⅱで D₂CDF のみ捕捉効率が悪い。これは、DEG を用いない捕集系Ⅲでも第一段目の XAD-2 カラムで約 89% が捕捉され、3 段のカラム全体では 93% の捕捉率が得られていることから、分析時の問題と考えられる。捕集系Ⅲでは、捕集系Ⅱに比較してドレントラップまでの捕捉効率が悪いため、XAD-2 カラムでも PCDD、PCDF が検出された。しかし、PCDD は残りの全量が、PCDF も大半が第一段目の XAD-2 カラムで捕捉されることから、XAD-2 カラムは一段でもよいことがわかる。また、XAD-2 カラムでは主に塩素化数の少ない同

表-12 M₁CB の捕集状況 (ng/Nm³)

	M ₁ CB
第一段活性炭 ガム	7060
第二段活性炭 ガム	480
第三段活性炭 ガム	300
合 計	7840

族体が捕捉されフィルターおよびドレントラップの補完的役割を果たしていることがわかる。

d) 活性炭カラムの効果 捕集系Ⅳでの結果を表-12 に示す。分析は、GC/ECD で行った。捕集系ⅢとⅣでは M₁CB の分析方法が異なるが、両者の捕捉量を比較すると、捕集系Ⅲでの結果は捕集系Ⅳの 1% にも満たないことがわかった。また、全体の 90% が第一段のカラムで捕捉され、M₁CB の捕捉には活性炭カラムが有効であることがわかった。

(4) 4 塩素化物の捕捉状況

4 塩素化物については、同族体ごとの分析とは別に異性体の分離分析を行い、捕捉状況を確認した。結果を表-13~14 に示す。2,3,7,8-T₄CDD および 2,3,7,8-T₄CDF とも 4 塩素化物と同様の捕捉状況を示し、両捕集系とも異性体の捕捉に際して問題のないことが確認された。

4. 結論

都市ごみ焼却施設から排出されるダイオキシンについて考察するうえで、排ガス試料の捕集ならびに各同族体の挙動を正確に把握することが重要である。従来の研究は、分析対象が一部の同族体やその異性体に限られ、しかも排ガス試料の捕捉方法や捕捉時の状況に関し、必ずしも十分な検討が行われているとはいがたい。

本研究では、都市ごみ燃焼排ガス中の PCDD、PCDF、CB および CP の全同族体の捕集方法として、簡便なシステムの確立を目的として実験を行い、以下の知見を得た。確立した捕集装置の概要と主な仕様を図-4 に示す。

(1) PCDD、PCDF の全同族体は、DEG 入りドレ

表-13 捕集区分別 T₄CDD 分析結果 (ng/Nm³)

	フィルター	ドレン トラップ	第一段 XAD-2	第二段 XAD-2	第三段 XAD-2	インピッジ ヤー	合計
捕集系Ⅱ	2,3,7,8-T ₄ CDD T ₄ CDD	ND 0.63	0.08 7.55	ND ND	ND ND	ND ND	0.08 8.18
捕集系Ⅲ	2,3,7,8-T ₄ CDD T ₄ CDD	ND ND	ND 0.78	ND ND	ND ND		ND 0.78

表-14 捕集区分別 T₄CDF 分析結果 (ng/Nm³)

	フィルター	ドレン トラップ	第一段 XAD-2	第二段 XAD-2	第三段 XAD-2	インピッジ ヤー	合計
捕集系Ⅱ	2,3,7,8-T ₄ CDF T ₄ CDF	ND 0.07	0.83 35.1	ND ND	ND ND	ND ND	0.83 35.2
捕集系Ⅲ	2,3,7,8-T ₄ CDF T ₄ CDF	ND ND	1.69 7.58	ND ND	ND ND		ND 9.27

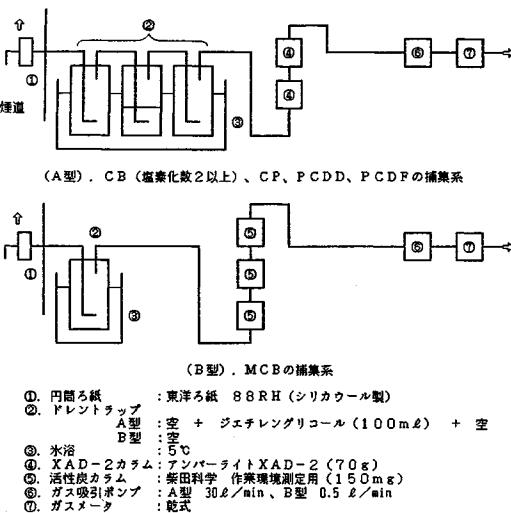


図-4 確立した捕集系

ントラップおよびXAD-2カラムでほぼ完全に捕捉される。

(2) 前駆物質であるCPおよび塩素化数2以上のCBについても、DEG入りドレントラップおよびXAD-2カラムでほぼ完全に捕捉される。

(3) 前駆物質のうちM₁CBについては活性炭カラムで捕捉される。

(4) ダイオキシンおよび前駆物質の全同族体の排出状況を把握する場合には、図-4に示すA型とB型の2つの捕集系を同時に用いる。分析対象が塩素化数3以上の場合は、A型のみで捕集できる。

(5) 捕集系は、円筒ろ紙フィルター→ドレントラップ→XAD-2カラムの3段構成とする。XAD-2カラムは1段でも問題はないが安全をみて2段構成とする。

(6) ドレントラップは捕集系のポイントであり、DEG入りと空のドレントラップとで構成する。空ドレントラップの本数は、対象ガスの捕集量と水分濃度とで決定する。DEG入りドレントラップではガラスピーズを用いて気液接触効率を高め、ドレントラップ全体を水浴で5°C程度に冷却する。

(7) 冷却が完全であれば、PCDD、PCDFの捕集を目的とする場合に限りXAD-2カラムを省略できる。

(8) 捕集区分ごとの捕捉率は排ガス温度の影響を受けるため、その分析結果から排ガス中のダイオキシン等の存在形態を結論づけるには注意が必要である。

本文は、清掃工場から排出されるダイオキシンに関する調査結果（東京都清掃局）の一部であり、昭和61年10月新聞発表を行った内容に加筆しまとめたものである。ここに記して謝意を表す。

参考文献

- 1) Olie, K., et al. : Chemosphere Vol. 6, pp. 455~459, 1977.
- 2) Eiceman, G. A., et al. : Anal. Chem. Vol. 51, pp. 2343 ~2350, 1979.
- 3) 田中 勝ら：廃棄物の処理・処分に伴う微量有害物質の挙動に関する研究、環境保全成果集、1983, 1984.
- 4) 立川 涼ら：朝日新聞、1983.11.19.
- 5) 宮田秀明ら：ポリ塩化ダイオキシンおよびポリ塩化ダイベンゾフランによる環境汚染実態の究明、昭和60年度科学研究費研究成果報告書 59570252, 1986.
- 6) 厚生省：微量有害物質環境汚染緊急実態調査、1986.
- 7) Olie, K., et al. : Chlorinated dioxins & related compounds-impact on the environment, Pergamon Press, Oxford, 1982.
- 8) Scheidl, K., et al. : Chemosphere Vol. 14, No. 6/7, pp. 913~917, 1985.
- 9) Rappe, C., et al. : Chlorinated dioxins & dibenzofurans in the total environment II, Butterworth Publ., 1985.
- 10) Midwest Research Institute : Assessment of emissions of specific compounds from a resource recovery municipal refuse incinerator, 1985.
- 11) Midwest Research Institute : Comprehensive assessment of the specific compounds present in combustion processes, Vol. 1, Pilot study of combustion emission viability, 1983.
- 12) National Research Council Canada : Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, Limitations to the current analytical techniques, 1981.
- 13) Tiernan, T.O., et al. : Chlorinated dioxins and dibenzofurans in the total environment, Butterworth Publishers, 1983.
- 14) 廃棄物処理に係るダイオキシン等専門家会議：廃棄物処理に係るダイオキシン等の問題について、1984.
- 15) 横本 隆・宮田秀明：環境技術, Vol. 12, pp. 779~788, 1983.
- 16) 竹下隆三：衛生化学, Vol. 30, pp. 97~110, 1984.
- 17) 脇本忠明・高管卓三・大平修平・立川 涼：公害と対策, Vol. 20, No. 2, pp. 155~163, 1984.
- 18) Kooke, R. M. M., et al. : Anal. Chem., Vol. 53, pp. 461~463, 1981.
- 19) Stanley, J. S. : Methods of analysis for polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in biological matricesliterature review and preliminary recommendations, EPA-560/5-84-001, 1984.

(1987.6.2・受付)