

ダイオキシンのオンライン・リアルタイム計測装置の開発

研究期間（平成13年度～14年度）

松枝隆彦*, 花田喜文*², 谷崎定二*², 姚元*³, 飛石和大*, 黒岩 猛*³,
森口 誠*⁴, 石黒靖尚*, 今坂藤太郎*⁵

要 旨

排ガス中のダイオキシン類をオンライン・リアルタイム計測するため、超音速分子ジェット多光子イオン化質量分析装置(REMPI)に連結可能な排ガス採取法、前処理法・濃縮及び分析装置への導入技術等を検討した。また、排ガス中のダイオキシン類同属体濃度と毒性等価量(TEQ)との相関解析を行いPeCDF異性体濃度よりTEQを高精度に推定できることを確認した。排ガスはTenax-TAカラムに捕集濃縮し、加熱脱着及びクライオフォーカスを応用し検出器へ導入可能であった。この方法を焼却施設の排ガス分析に応用し、公定法による測定結果と比較検討した結果、本法による測定結果は公定法とよく一致した。本法は1時間に2～3回の濃度測定が可能であり、従来法と比較して分析時間を大幅に短縮できた。

〔キーワード：焼却場排ガス, ダイオキシン類, オンライン・リアルタイム計測〕

1 はじめに

現在、排ガス中のダイオキシン類濃度の測定は公定法(JIS K0311)により実施され、4時間排ガス採取後、抽出、精製、分離、GC/MS 測定を経て、最終的に排ガス中のダイオキシン類濃度を確定するまでに1ヶ月以上を要し、分析コストも30～50万円と高額である。そのため、各焼却施設で年間数件の測定が実施されている基準環境又は焼却炉のダイオキシン類低減に資する燃焼管理等に十分対応できないのが現状である。

最近、ドイツ¹⁾ 及びアメリカ²⁾のグループが排ガス中ダイオキシン類のオンライン・リアルタイム計測技術に関する研究を進めているが、実用化には至っていない。本研究は九州大学工学部今坂藤太郎教授の所有する高感度超音速分子ジェット多光子イオン化質量分析装置(JET-REMPI-TOF-MS)³⁾に関する特許を応用し、焼却施設等に設置可能なダイオキシン類のオンライン・リアルタイム計測装置の実用化を目指すものである。著者らは JET-REMPI-TOF-MS にオンライン接続可能な排ガ

スサンプリング装置及び迅速・簡易な前処理、濃縮法を開発することを目的として、1)毒性等価量(TEQ)の指標となる物質の検索・確定、2)新しい排ガス採取方法、3)JET-REMPI-TOF-MS へのオンライン導入装置開発及び4)焼却施設における実証試験の4項目を検討した。

2 研究方法

2-1 ダイオキシン類分析

一般廃棄物及び産業廃棄物焼却場、100施設より採取した排ガスを JIS K0311(1999)により分析した。さらに、排ガス試料濃縮保管液を使用して1～3塩素化ダイオキシン類の分析を実施した。SP-2331及び BPX-5カラムで分離可能な全異性体について統計処理を行い、TEQ との相関関係について解析した。

2-2 加熱脱着法の検討

ゲステル社製加熱脱着装置を使用してダイオキシン類の Tenax-TA に対する吸着及び加熱脱着特性を検討した。測定条件の一例を表1に示す。

* 福岡県保健環境研究所	(〒818-0135 福岡県太宰府市大字向佐野39)
* ² 北九州市環境科学研究所	(〒804-0082 福岡県北九州市戸畑区新池1-2-1)
* ³ (株)九州テクノリサーチ	(〒804-0001 福岡県北九州市戸畑区飛幡町2-1)
* ⁴ (株)SBCテクノ九州	(〒870-0902 大分県大分市西ノ州1)
* ⁵ 九州大学大学院 工学研究院	(〒812-8581 福岡県福岡市東区箱崎6-10-1)

表1 加熱脱着-GC/MS 測定条件

Keeping	metallic desiccator (activated carbon)
Thermal desorption (Gerster TDS-2)	
dry purge condition	He, 180°C, 10 min
desorption temperature	40°C(1.5min) → 60°C/min → 300°C(5min)
desorption gas	He, 40 mL/min
cryo-focussing 1	trap temperature -150°C, desorb temperature 300°C(10min)
cryo-focussing 2	trap temperature 0°C, desorb temperature 300°C(10min)
Gas chromatography (Agilent 6890N)	
Column	HP-5ms, 0.25 μm film thickness, 0.25 mm i.d., 30m long
oven temperature	100°C(14min) → 40°C/min → 220°C → 2°C/min → 245°C(1min) → 40°C/min →
Carrier gas	He, 1.2 mL/min
Mass spectrometry (Agilent 5973N)	
Ion source temperature	250°C
Monitoring mode	selected ion monitoring (SIM), dwell time 120 ms/ch
Monitoring ion	m/z 340, 342 (for PeCDF), 352, 354(for ¹³ C-1,2,3,7,8-PeCDF)

2-3 排ガス採取装置及び実試料の分析

図1に煙道排ガスの採取系⁴⁾を示す。煙道排ガスを吸着捕集管（テナックス TA）に吸引・導入し、ダイオキシン類を吸着捕集管に吸着させ、吸着捕集管を加熱脱着装置付の分析システム（GC/MS 等）に装着する。不活性キャリアーガス（ヘリウム）気流中で吸着捕集管を加熱して被検成分を脱着させ、分析システム（GC/MS 等）へ導入し表1に示した条件でダイオキシン類分析する。

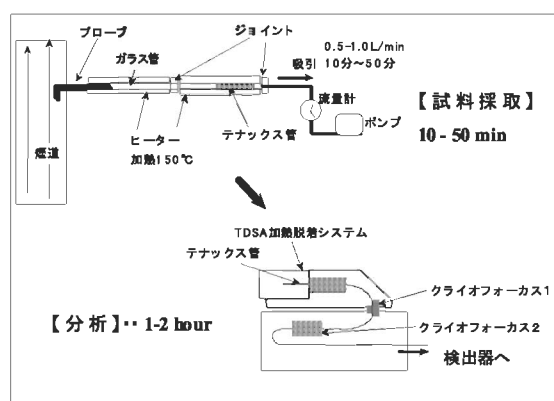


図1 排ガス採取-分析

2-4 排ガス濃縮保管液を用いた加熱脱着法の検討

公定法によって採取した濃縮保管液を使用して、その一部（0.1ml/50ml）を採取し加熱脱着-高分解能 GC/MS（Finnigan MAT-90）により PeCDFs 異性体濃度を測定

し、TEQ 濃度推定係数^{5),9)}を乗じて TEQ 濃度を推定した。

3 結果及び考察

3-1 排ガス中のTEQ指標異性体の検索

1~3塩素化ダイオキシン類濃度と TEQ の相関性を検討した結果、1,3-及び1,4-ジクロロジベンゾフランについて TEQ との相関性($r^2=0.61\sim0.68$) が認められたが TEQ 濃度の推定精度がやや劣ると考えられた⁵⁾。そこで、排ガス100試料について TEQ と各同族体の相関関係を解析した。すべての同族体で正の相関性が確認された。しかし、OCDD, OCDF の相関係数は0.5216, 0.4206と低かった。一方、PeCDF 同属体は表2に示すように2異性体を除きいずれも0.9以上と高い相関性を示し TEQ 濃度を高精度に推定可能であることが確認された^{5),8)}。図2に PeCDF 異性体の回帰グラフの一例を示す。実測濃度に回帰係数(a)を乗じて TEQ を精度よく推定できる。図2に排ガス中の平均濃度を示す。指標異性体としては比較的濃度が高いものを選べばいずれも適用可能である。

表2 PeCDF 異性体濃度と TEQ の相関

ピーク番号	異性体	相関係数	係数(a)*
P5CDF1	1,3,4,6,8	0.9347	1.97
P5CDF2	1,2,4,6,8	0.9354	1.94
P5CDF3	1,3,6,7,8	0.9229	2.24
P5CDF4	1,3,4,7,9	0.8766	7.86
P5CDF5	1,3,4,7,8 / 1,2,3,6,8	0.9402	0.98
P5CDF6	1,2,4,7,8	0.9522	1.76
P5CDF7	1,2,4,7,9 / 1,3,4,6,7	0.9668	1.67
P5CDF8	1,2,4,6,7	0.9680	1.95
P5CDF9	1,2,3,4,7 / 1,4,6,7,8	0.9681	1.54
P5CDF10	1,3,4,6,9	0.9746	8.65
P5CDF11	1,2,3,4,8 / 1,2,3,7,8	0.9736	1.30
P5CDF12	1,2,3,4,6	0.9091	2.54
P5CDF13	1,2,3,7,9	0.9109	10.5
P5CDF14	1,2,3,6,7	0.9807	2.37
P5CDF15	1,2,4,6,9 / 1,2,6,7,8	0.9775	1.61
P5CDF16	1,2,6,7,9	0.9730	9.03
P5CDF17	1,2,3,6,9	0.9531	17.1
P5CDF18	2,3,4,6,8	0.9596	1.65
P5CDF19	1,2,3,4,9	0.8560	8.72
P5CDF20	1,2,4,8,9	0.9110	9.09
P5CDF21	2,3,4,7,8	0.9805	1.66
P5CDF22	1,2,3,8,9	0.9500	15.5
P5CDF23	2,3,4,6,7	0.9536	1.17

*:WHO-TEQ=a×換算濃度

3-2 加熱脱着法の検討

テナックス-TA チューブに1,2,4,6,8-PeCDF をロードし、①破過容量試験、②低濃度における再現性、③検量線及び④加熱脱着温度等の影響を検討した。①~③についてはいずれも良好な結果が得られた⁵⁾。④結果を図3に示す。40~180°Cまで1,2,4,6,8-PeCDF の回収は良好であり、この温度範囲で排ガス採取が可能であることが確認された。しかし、排ガス採取時のデノボ合成の可能性及び水分の凝結を考慮すると試料採取温度を100~

120℃の間に設定することが最適と考えられる^{4),5),9)}。

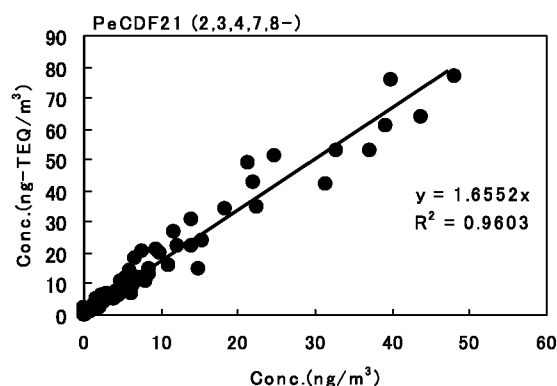


図2 2,3,4,7,8-PeCDF 濃度と TEQ の関係

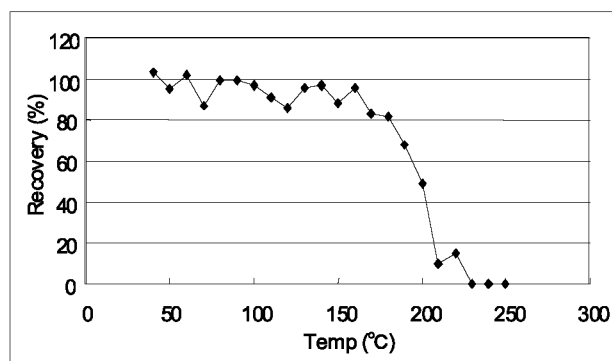


図3 加熱脱着温度の影響

3-3 排ガス濃縮保管液を用いた加熱脱着法の検討

公定法によって採取した濃縮保管液を使用して、その一部 (0.1ml/50ml) を採取し加熱脱着-高分解能 GC/MS により PeCDFs 異性体濃度を測定し、TEQ 濃度推定係数を乗じて TEQ 濃度を推定した。その結果を表3に示す。

公定法による測定結果 (4.40ng-TEQ/m³) に対して加熱脱着法の結果は3.6ng-TEQ/m³ (-20%) と公定法と比較的よく一致した。各異性体濃度から推定した TEQ 濃度も±50%以内であった。このように公定法によって処理された排ガス試料についても前処理なしに加熱脱着法が適用可能であることが示唆された⁵⁾。

3-4 焼却施設における実証試験

実際の産業廃棄物焼却炉の排ガスを対象に、本法と公定法 (JIS 法) の比較を行った^{5),9)}。本法による試料採取は、公定法の試料採取時間と比較し短いため、公定法で試料採取を行っている間に12回の試料採取を繰り返し

表3 公定法と加熱脱着法の比較

ピーク番号	異性体	TEQ 濃度 推定係数	公定法(JIS 0311)			加熱脱着法		
			実測濃度 (ng/m³)	推定濃度 (ng-TEQ/m³)	誤差(%)	実測濃度 (ng/m³)	推定濃度 (ng-TEQ/m³)	誤差(%) [*]
P5CDF1	1,3,4,6,8	1.97	1.74	3.4	-22.1	1.70	3.3	-24.1
P5CDF2	1,2,4,6,8	1.94	1.96	3.8	-13.5	2.42	4.7	6.8
P5CDF3	1,3,6,7,8	2.24	1.52	3.4	-22.7	1.63	3.7	-16.9
P5CDF4	1,3,4,7,9	7.86	0.39	3.0	-30.9	0.33	2.6	-41.4
P5CDF5	1,3,4,7,8 / 1,2,3,6,8	0.98	3.40	3.3	-24.2	4.07	4.0	-9.4
P5CDF6	1,2,4,7,8	1.78	1.95	3.4	-22.1	2.22	3.9	-11.3
P5CDF7	1,2,4,7,9 / 1,3,4,6,7	1.67	2.05	3.4	-22.0	2.45	4.1	-6.9
P5CDF8	1,2,4,6,7	1.95	1.84	3.6	-18.4	1.90	3.7	-15.8
P5CDF9	1,2,3,4,7 / 1,4,6,7,8	1.54	2.62	4.0	-8.1	2.57	4.0	-9.9
P5CDF10	1,3,4,6,9	8.85	0.54	4.6	5.4	0.50	4.4	-0.7
P5CDF11	1,2,3,4,8 / 1,2,3,7,8	1.30	2.89	3.8	-14.7	2.88	3.9	-12.0
P5CDF12	1,2,3,4,6	2.54	1.60	4.1	-7.8	1.32	3.4	-23.7
P5CDF13	1,2,3,7,9	10.50	0.26	2.8	-37.4	0.00	—	—
P5CDF14	1,2,3,6,7	2.37	1.79	4.2	-3.6	1.28	3.0	-31.1
P5CDF15	1,2,4,6,9 / 1,2,6,7,8	1.81	2.90	4.7	6.0	2.41	3.9	-11.9
P5CDF16	1,2,6,7,9	9.03	0.48	4.3	-2.2	0.41	3.7	-15.5
P5CDF17	1,2,3,6,9	17.10	0.29	5.0	13.9	0.16	2.8	-36.2
P5CDF18	2,3,4,6,8	1.85	2.62	4.3	-1.6	2.24	3.7	-15.9
P5CDF19	1,2,3,4,9	8.72	0.43	3.7	-15.3	0.22	1.9	-56.8
P5CDF20	1,2,4,8,9	9.09	0.40	3.6	-17.5	0.26	2.8	-47.0
P5CDF21	2,3,4,7,8	1.66	2.82	4.7	6.3	3.15	5.2	19.0
P5CDF22	1,2,3,8,9	15.45	0.28	4.3	-2.3	0.19	2.9	-34.3
P5CDF23	2,3,4,6,7	1.17	3.77	4.4	0.3	3.37	3.9	-10.4
Total PeCDF		0.110	38.54	4.2	-3.7	37.79	4.2	-5.5
Total TEQ				4.40	3.9	-10.8	3.6	-17.9
[*] 公定法による測定結果に対する誤差率			Min. -37.4			Min. -56.8		
			Max. 13.9			Max. 19.0		

行った。本法による繰り返し測定の平均値は5.4 ng-TEQ/m³であり、その濃度範囲は2.33~10.1 ng-TEQ/m³であった。この排ガスの公定法によるダイオキシン類濃度の分析結果は4.7ng-TEQ/m³であり、本法の平均値とほぼ同じ値であった⁵⁾。本法での PeCDF の SIM クロマトグラムの例を図4に示す。

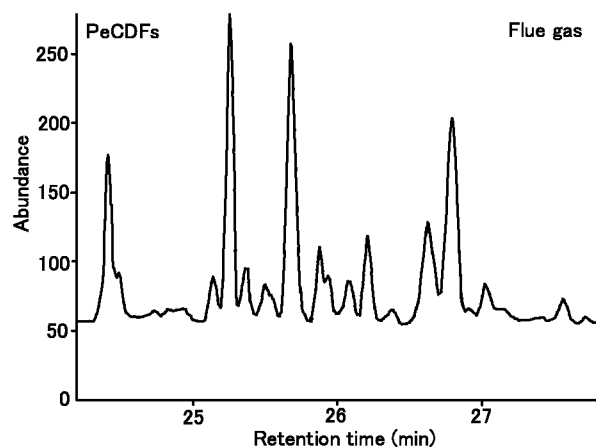


図4 排ガス中 PeCDF の SIM クロマトグラム

先に述べた焼却施設の排ガス中濃度は4.7ng-TEQ/m³と比較的高濃度であったので、さらに低濃度の都市ゴミ焼却施設で経時変化を追跡するための実験を実施した。その結果を図5に示す。焼却施設の燃焼管理はダイオキシン類の発生抑制に重要であり、燃焼状態によって時々刻々と変化するダイオキシン類の発生状況を的確に把握し、ダイオキシン類の発生抑制に適した燃焼状態を維持する必要がある。そのため、排ガス中ダイオキシン類の

経時変化を把握できる迅速分析法は必要不可欠とされ、多様な施設に適用可能な迅速分析法の開発が強く望まれている。対象とした工場排ガスのダイオキシン類の平均濃度は0.07ng-TEQ/m³であり、非常に低い濃度であったにも拘わらず、十分に経時変化を追従することが可能であった^{5), 9)}。

以上の結果と前述した並行試験の結果から本法は、排ガス中ダイオキシン類の迅速分析の前処理技術として十分適用可能と考えられる。

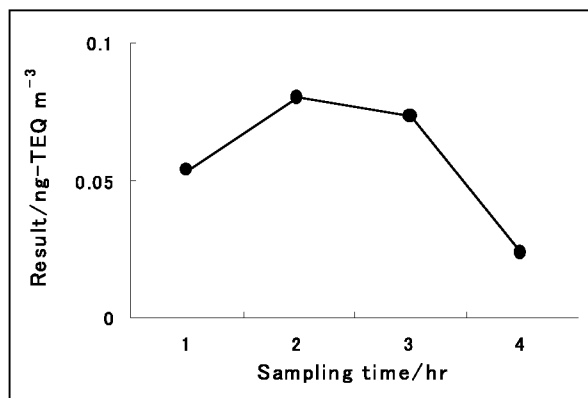


図5 都市ゴミ焼却施設で経時変化

4 結論と今後の課題

100施設の焼却場排ガス中ダイオキシン類濃度データを解析した結果、TEQ 指標異性体として **PeCDF** 異性体の有用性を確認した。ついで、この指標異性体を高感度・迅速に分析するため、従来ダイオキシン類等の半揮発性物質への適用性が確認されていなかった加熱脱着法の基礎的検討を行った。加熱脱着条件、破過容量、検出感度、再現性等の検討結果、排ガス中ダイオキシン類の計測に応用可能なことを示した。本法は試料採取管で採取した試料について半連続的データの収集または公定法により採取した試料濃縮液のいずれにも適用可能である。焼却施設における実証試験では本法と公定法による平行試験で両者はよく一致した。一方、排ガスの種類によっては、採取が困難な試料も認められた。また、煤塵を多量に含む排ガスへの応用も今後の課題である。現在、北九州市環境科学研究所を中心に種々のタイプの焼却施設を対象に公定法と本報による排ガスの同時採取実験を含めて詳細な実証試験が行われている。なお、これまでの検討は主に加熱脱着-GC/MSで行ってきたが、**JET-REMPI-TOF-MS** はオンライン・リアルタイム計測という観点から現時点で最良の計測技術と考えられることから、今後、加熱脱着装置と **JET-REMPI-TOF-MS** を結合させた検討を継続する必要がある。

5 行政的意義、貢献

焼却施設の排ガス中ダイオキシン類濃度は厳しい規制が課せられているが、計測技術の面からみるとその監視体制は必ずしも十分とはいえない。本計測技術は、従来の公定法と比較して大幅な分析時間の短縮と分析費用の削減を達成できる。したがって、排ガス規制値の監視をはじめ各施設の自主測定、燃焼管理あるいは新設焼却炉の立ち上げ時の燃焼条件設定等、幅広い応用が期待される。行政的にもダイオキシン類の排出抑制に係る監視指導体制の強化に資するものと考えられる。

謝辞

本研究は平成12～14年度地域コンソーシアム事業研究助成金(新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO), 九州経済産業局)により行われた。

参考文献

- 1) T. Streibel, M. Blumenstock, F. Muelberger, T. Hauler and R. Zimmermann: *Organohalogen Compounds*, 59, 57 (2002).
- 2) H. Oser, L. Oudejans, M. Coggiola, G. Faris, D. Crosley and B. Gullett: *Organohalogen Compounds*, 59, 69 (2002).
- 3) N. Yoshida, Y. Hirakawa and T. Imasaka: *Anal. Chem.*, 73, 4417 (2001).
- 4) 花田喜文, 松枝隆彦, 黒岩猛, 森口誠: 特願2003-92555.
- 5) 新エネルギー・産業技術総合開発機構、平成12～14年度地域コンソーシアム研究開発事業「ダイオキシンのオンライン・リアルタイム計測装置の開発」報告書.
- 6) 松枝隆彦, 飛石和大, 黒岩猛, 森口誠, 花田喜文, 石黒靖尚, 今坂藤太郎: 第11回環境化学討論会講演要旨集, p 197(2001).
- 7) 谷崎定二, 花田喜文, 松枝隆彦, 姚元, 黒岩猛, 森口誠, 今坂藤太郎: 11回環境化学討論会講演要旨集, p654 (2001).
- 8) T. Matsueda, K. Tobiishi, T. Kuroiwa, M. Moriguchi, Y. Hanada, Y. Ishiguro and T. Imasaka: *Organohalogen Compounds*, 59, 93(2002).
- 9) T. Matsueda, Y. Hanada, Y. Yao, T. Tanizaki, T. Kuroiwa, M. Moriguchi and K. Tobiishi: *Organohalogen Compounds*, 60, 521(2003).