

## (4)焼却施設を対象としたスクリーニング的活用を目的とする ダイオキシン類の迅速分析方法

○長浜 剛<sup>1)</sup>, 山崎 剛<sup>1)</sup>, 佐藤 大祐<sup>1)</sup>, 丸田 俊久<sup>1)</sup>, 森田 昌敏<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>株式会社太平洋コンサルタント

<sup>2)</sup>国立環境研究所 特別客員研究員

### 1. はじめに

一般的にダイオキシン類の測定分析には、高度な分析技術と結果の信頼性を保証する上での様々な品質システムが必要とされている。測定分析結果の精確さの観点では、公定法の意義は言うまでもない。しかし、削減対策を意図とした自主管理、実験、研究などにおいては、迅速さと低廉性、所要の精確さを兼ね備えた簡易測定法が有効であり、ダイオキシン類対策特別措置法に基づく削減計画の推進の観点からも効果的であると考えられている。

これまでもA S E、マイクロウェーブ、高速加熱流下装置による抽出方法やG C / E C Dによる迅速分析、G C / M S / M Sによる迅速分析、低分解能G C / M Sによる迅速分析などをはじめ、高分解能G C / M Sを用いて高精度な簡易測定を行う方法も提案、研究されてきた。最近では、環境省が一般公募し、公定法を補完する方法としての技術評価を行った末、平成 17 年 9 月に 4 種類の生物検定法を簡易測定法として指定している。

筆者らは、これまでに提案されてきた多くの簡易測定法を参考にして、より精度面での優位性を目指した迅速分析方法について検討を行った。開発した迅速分析方法は、主な発生源とされる、廃棄物処理に関連する焼却施設から排出されるばいじん、燃え殻(焼却灰)などの固体試料および排出ガスを対象として、試料からの抽出及び精製操作の合理化、定量対象異性体を選択してHRGC/HRMS測定を行うものである。公定法との相関性が高いことも検証され、焼却施設へのスクリーニング的活用が期待できる。また、迅速さと低廉性、所要の精確さを兼ね備えており、ダイオキシン類削減対策の効果的推進に貢献できる可能性がある。

### 2. 実験方法

#### 2.1 抽出方法

廃棄物焼却施設から排出されるばいじん、燃え殻(焼却灰)などの検定方法として、平成 4 年厚生省告示第 192 号(改正;平成 15 年環境省告示第 14 号)が公定法として定められている。公定法によると、ばいじんや燃え殻試料においては、ダイオキシン類の抽出効率を高める目的で溶媒抽出の前に塩酸分解を行うことになっている。塩酸分解後の試料はろ過操作によりろ液と残さに分別する。ろ液については液液分配抽出を、残さについては風乾後にソックスレー抽出を実施し、各々得られた抽出液を混合して検液とする。

まず、抽出方法の簡易化の観点から、ろ液の液液分配抽出操作に着目した。

発生施設を異にしたばいじんや燃え殻試料について、ろ液中のダイオキシン類溶存率を調査し、全毒性当量への寄与率を算出することで液液分配抽出の省略化の可能性について検討した。

次に、ろ過残さの風乾工程に着目した。一般的にろ過残さの風乾には数日から1週間程度を要することが分析時間短縮化の支障になっている。この風乾操作を迅速化するために、真空凍結乾燥機（タイテック社製VD-400F）によるろ過残さの強制乾燥を試み、その適用可能性について検討した。

さらに、同様に抽出時間の迅速化の観点から、ソックスレー抽出の代替として高速溶媒抽出装置（DIONE X社製ASE-200）に着目し、その適用について確認を行った。

排出ガスについては、「排ガス中のダイオキシン類測定方法」JIS K 0311-2005が公定法として定められている。2005年のJIS改正に伴い、正式採用が認められたダイオアナフィルター（三浦工業社製）による採取方法で試料の採取を行い、その後の工程は、ばいじん・燃え殻（焼却灰）などの固体試料と同様に行った。

## 2.2 精製方法

試料中のダイオキシン類の精製操作としては硫酸-シリカゲルカラムクロマトグラフ操作、多層シリカゲルカラムクロマト操作、アルミナカラムクロマトグラフ操作、高速液体クロマトグラフ操作、活性炭カラムクロマトグラフ操作、ジメチルスルホオキシド（DMSO）分配処理操作など多岐に亘り、夾雑物の除去についてそれぞれ異なる効果を有している。その中でも多種多様な夾雑物の除去に効果的なものが多層シリカゲルカラムクロマトグラフ（Supelco社製21267-U）であり、特に燃焼由来の廃棄物固体試料については有効である。精製方法の簡易化・迅速化においては、多層シリカゲルカラムクロマト処理に着目し、1工程のみの実施方法を検討した。

## 2.3 GC/MS測定・定量方法

ダイオキシン類の濃度は、実測濃度に異性体ごとに異なる毒性等価係数（TEF）を乗じ、得られた個々の毒性当量（TEQ）を合計した全毒性当量によって評価される。全ての媒体の環境基準値及び排出基準値も、この全毒性当量で定められている。したがって、精度面においては、公定法で求められる全毒性当量との整合性が最も重要なことである。このことから、同定及び定量に使用する装置は、基本性能（分解能10,000以上）が公定法に要求されるものと同等のHRGC/HRMS（Agilent社5890/日本電子社JMS700）を採用した。

ダイオキシン類の異性体分布には形態ごとにある程度の普遍性があることが知られている。そこで、公定法により分析を実施したこれまでの蓄積データをもとにして、異性体ごとの全毒性当量に対する寄与率の解析を行った。その結果をもとにして、迅速法における定量対象異性体の選定を行った。

次に、迅速法における定量対象として選択した異性体のGC/MS測定条件の確立を行った。公定法におけるGC/MS測定では、少なくとも2種類

のキャピラリーカラムを用いて、2～4回の測定が必要とされる。迅速化の観点から、1種類のキャピラリーカラムによる1回の測定で定量分析を行う測定条件の確立を検討した。そのために、ダイオキシン類の溶出順位が報告されている数種類のキャピラリーカラムの中から、選択した異性体を精度良く定量可能なキャピラリーカラムの選定を行った。

### **3. 実験結果と考察**

#### **3.1 抽出方法の簡易化・迅速化**

都市ごみ焼却灰を用いて、塩酸処理時のろ過残さおよびろ液中のダイオキシン類濃度を測定し、含有率の比較・検証を行った。その結果、ろ液中に溶解するダイオキシン類濃度は試料全体の0.001～0.003%程度であることが確認され、全毒性当量の評価に殆ど影響しないことが明らかとなった。この場合、ろ過残さの脱水洗浄にはダイオキシン類を溶解するメタノールやアセトンなどの親水性有機溶媒を使用しないことが条件である。

また、塩酸処理後のろ過残さの乾燥方法の違いによる測定値の影響について比較検証を行った結果、真空乾燥による揮散損失の傾向はあるものの、統計学的には有意差は認められない判定が得られた。したがって、試料の風乾の代わりに真空度4 Pa、乾燥時間6時間での真空乾燥を導入することで、分析の迅速化を図ることが可能となった。

乾燥後のろ過残さの抽出方法においては、高速溶媒抽出装置を用いて分析を行った結果、ソックスレー抽出による方法と同等であることを確認した。

#### **3.2 精製方法の簡易化・迅速化**

精製操作を多種多様な夾雑物の除去に最も効果的な多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作のみの1工程とした場合、これらの要求事項を満足するかどうかの評価を行った結果、分析結果の有意差は認められなかった。

都市ごみ焼却灰については、多層シリカゲルカラムクロマトグラフのみの精製操作で、定量精度を大きく損なうことなく分析が可能と判断した。

#### **3.3 GC/MS測定における定量対象異性体の選択**

全毒性当量の算出だけを意図とする場合には、ダイオキシン類の全ての異性体を分離定量する必要性はなく、毒性等価を有する異性体のみを対象とすればよい。さらに、公定法による全毒性当量±30%の範囲を満足する程度に定量対象物質を限定することで分析の簡易化と迅速化が期待できる。いろいろな廃棄物焼却施設から排出されたばいじん・燃え殻等68試料について、全毒性当量に対する寄与率を解析した結果、4,5塩素化PCDD/DFと6塩素化PCDF及び5塩素化DL-PCB(#126)の10種類の異性体が、全毒性当量の大部分に寄与しており、相対平均で概ね90%に達していることが明らかとなった。またこの傾向は、ダイオキシン類の濃度レベルに関係なく一貫した傾向であることも分かった。

### 3.4 GC/MS測定におけるキャピラリーカラムの選択

測定の合理性からみて、選択した10種類の異性体を1条件(1 injection)で測定することで、より簡易化・迅速化につながると考えられる。そこで、最も妥当なキャピラリーカラムの選定を行った。現在までに溶出順位の報告されているキャピラリーカラムの中でも、選択した10種類の異性体を単独分離できるものは存在しない。

従って、対象ピークは全て検出可能で、定量精度に最も大きく影響する2,3,4,7,8-PeCDFと3,3',4,4',5-PeCB(#126)の2つの異性体の分離が良好なことを理由としてRH-12ms (Inventx社)を採用することとした。ピークの分離が良好でない異性体については、必然的に正のバイアスが生じることになるが、±30%の許容範囲を満足することを評価基準とした。

### 3.5 実試料による実証

これまでの結果を踏まえて、廃棄物焼却施設から排出されるばいじん、燃え殻(焼却灰)などの固体試料および排出ガスについて、試料からの抽出・精製及びGC/MS測定・定量までを合理的手法に置き換えた迅速法によりダイオキシン類の分析を行った。

固体試料における公定法との比較結果を図1に示す。

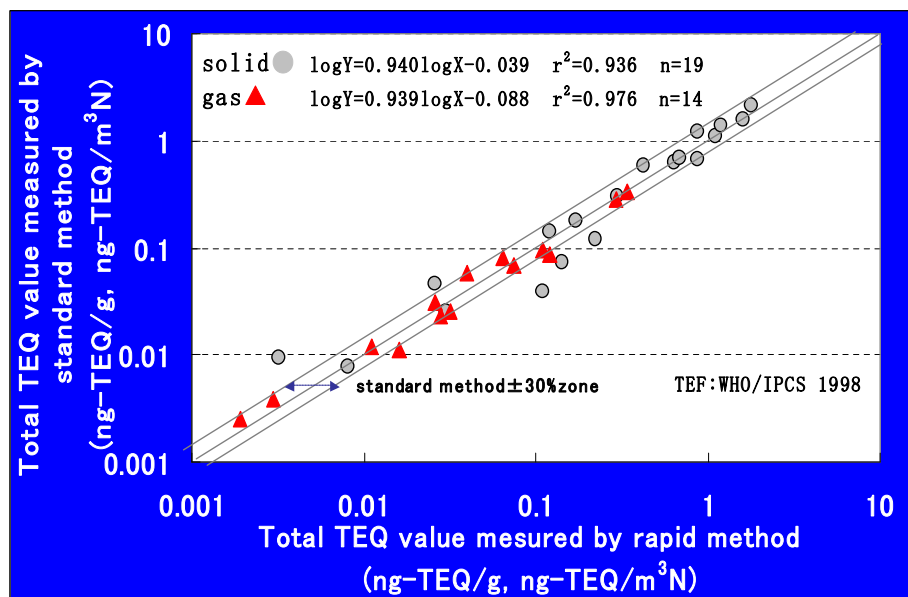


図1 公定法と迅速法による全毒性当量の関係

公定法により求めた全毒性当量と合致する直線を中心に、±30%の範囲を左右の直線で示した。

その結果、濃度レベル0.001~10ng-TEQ/gの範囲において、公定法による全毒性等量±30%以内に概ね収束しており、相関性の良い傾向があることが明らかとなった。

繰返し分析から求めた変動係数も2%以内に収まることから再現性も充分であった。

排出ガス試料についても、固体試料と同様に相関性の良好な結果が得られた。所要の精確さを維持できる要因としては、公定法の原理に即した抽出操作、精製操作などの工程の簡易化・合理化が燃焼由来の廃棄物試料に対しては支障がないこと、全毒性当量に対する寄与率の高い異性体のみを選択した定量方法が的確であることが考えられる。厳密には、毒性等価をもつ他の2,3,7,8置換異性体は定量対象としないことにより、-10%以内の負のバイアスが予想されるが、逆に1,2,3,6,7,8-HeCDF, 2,3,4,6,7,8-HeCDFのピークに重なる1,2,3,4,6,7-HeCDF, 1,2,3,4,6,9-HeCDFが正のバイアスとして効果的に補完していることにより、全体としてよい一致に向かっている。

また、WHOがダイオキシン類各異性体の毒性等価係数(TEF)の見直しを行い、既に2005年版を発表しているが、本結果では、新TEFにおいても公定法と迅速法の整合性に変化がないことが明らかとなった。

#### 4.まとめ

廃棄物処理に関連する焼却施設から排出されるばいじん、燃え殻(焼却灰)などの固体試料及び排出ガスを対象に迅速法の適用性を検討した結果、以下の結論を得た。

- 1) 固体試料及び排ガス試料ともに公定法による分析方法との相関性は高いことが明らかとなった。
- 2) 施設から排出される0.001ng-TEQ/gの濃度レベルのばいじん、焼却灰(燃え殻)、あるいは0.001ng-TEQ/m<sup>3</sup>Nの比較的低濃度レベル排出ガスについても、補正係数を用いることなく、十分に信頼性における手法としてスクリーニング的に活用できる。
- 3) 公定法に比べ、大幅な分析時間の短縮になり4日以内の結果報告が可能となった。
- 4) 迅速さと低廉性、所要の精確さを兼ね備えた方法のひとつであるということができ、公定法と組合せて活用することで、焼却施設の運転管理、監視、発生抑制対策などに対して、より一層の効果をもたらすものと考えられる。

#### 文 献

- 1) 小野寺明: 土壌、飛灰の迅速抽出法を用いたダイオキシン類の簡易測定, pp43-49, 第6回効率的な土壌汚染測定技術講演要旨集(2005)
- 2) 半野勝正; ダイオキシン類の分析, 千葉県廃棄物情報技術センター年報, 4, 104-107(1997)
- 3) 柴山基, 林篤宏, 井上毅, 高菅卓三: 指標異性体を用いたダイオキシン類分析の迅速測定法, 環境化学, 13, 17-29(2003)
- 4) 環境省告示第92号: ダイオキシン類対策特別措置法施行規則第2条第1項第4号の規定に基づき環境大臣が定める方法(2005)
- 5) 環境省環境管理局総務課: ダイオキシン類に係る生物検定法マニュアル(排出ガス、ばいじん及び燃え殻)(2005)
- 6) 日本規格協会: 排ガス中のダイオキシン類の測定方法 JIS K 0311(2005)
- 7) 松村徹: 新しい微極性液相を持つ2種類のキャピラリーカラムを用いたダイオキシン類の高感度測定分析方法講習会, 産業技術研究会(2002)