

都市ごみ焼却炉排ガス中のクロロフェノール類の全自動分析装置の開発とその応用

○渡辺征夫*, 工藤雅子*, 山崎一彦**,
寺島千晶**, 後藤純雄***, 池口 孝****

* 国立保健医療科学院

** ジーエルサイエンス

*** 国立環境研究所

**** EN2 プラス

要旨: ダイオキシン類排出の指標化合物としてのクロロフェノール類の連続測定のために、[HPLC/電気化学的検出器]法による2種の装置を開発した。ここでは、それらの詳細と、実際の焼却炉でそれらでクロロフェノール類を測定した事例とダイオキシン類などとの関連を報告する。

キーワード: クロロフェノール類, 連続自動測定, 廃棄物焼却炉, ダイオキシン類

1. はじめに

廃棄物の焼却処理に伴って排出されるダイオキシン類(DXNs)は、排出源周辺では人体影響や食物汚染が、環境全般としては、それらが環境中で安定であることから地球環境汚染を招き、海洋の魚類汚染や生態系への影響が懸念されており、より一層の系統的な低減化が求められている。燃焼過程からの排出は、ゴミ質や運転管理などで突発的に増大することがあり、排出状態を継続的に監視することが必要とされている。しかし、DXNsを連続モニタリングするには共存物質の影響も大きく、近々に実現できる可能性は低い。そこで我々は、DXNsと高い相関をもつことが知られているクロロフェノール類(CPs)を指標化合物として注目し、その連続測定法を考えた。CPsのほとんどは水溶性で排ガス凝縮水に捕集されやすく、従来の吸着剤捕集法では正確な定量は困難であった。そのため凝縮水に溶け込んだ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(HPLC/ECD)で分析する方法を考え、その分析手法に沿った連続測定装置の開発を行った。

2. 装置開発と調査

2.1 HPLCによるCPs連続分析のための基礎検討

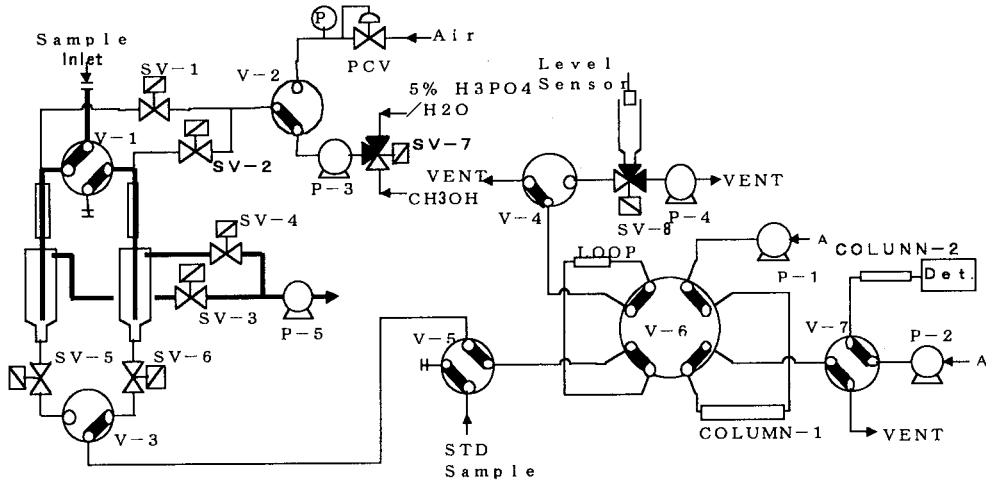
当面の分析対象は置換塩素数が2または3のCPsであり、それらを可能な限り好分離状態で短時間に分離定量することが必要である。そこで、排ガス中CPsの連続分析装置を開発するのに必要な分析部・捕集部の基礎検討を次のように行った。

<捕集条件> 排ガス試料の捕集条件(捕集管の形状、捕集管温度と捕集率の関係)を検討して、以下の条件で捕集することにした。すなわち、 $-2\sim 3^{\circ}\text{C}$ に冷却した2系列の直管型の捕集管を用い、捕集管にあらかじめ吸収液(5%リン酸水)5mLを入れて、そこへ排ガスを約2L/minで一定時間吸引する…ことにした。

<分析条件> 以下の項目、1) 分離条件(カラム、溶離液)、2) 電気化学検出器の印可電圧条件、3) 迅速分析のための試み(カラム長さ、温度、送液速度)、4) カラムスイッチングシステム、5) 夾雑物除去…などについて、次項で示すように装置ごとに検討した。

2.2 CPs連続測定装置の開発

本研究に取りかかって3年になるが、これまでに次に示す2種の測定装置を開発している。



SV-1~8 : Solenoid valve, V-1~7 : Switching valve
 P-1, 2 : Pump for HPLC(PU611), P-3, 4 : Tube pump, P-5 : Vacuum pump
 COLUMN-1 : ODS(Inertsill ODS-3), dp=3 μm, 2.1*100mm
 COLUMN-2 : ODS(Inertsill ODS-3), dp=3 μm, 2.1*100mm
 A : Methanol/Water=60/40, 0.5%phosphoric acid
 DETECTOR : E C D 1200mV vs.Ag/AgCl
 LOOP : 500 μL

図1-1 クロロフェノール類連続測定装置 (FGSA-1型) フローチャート

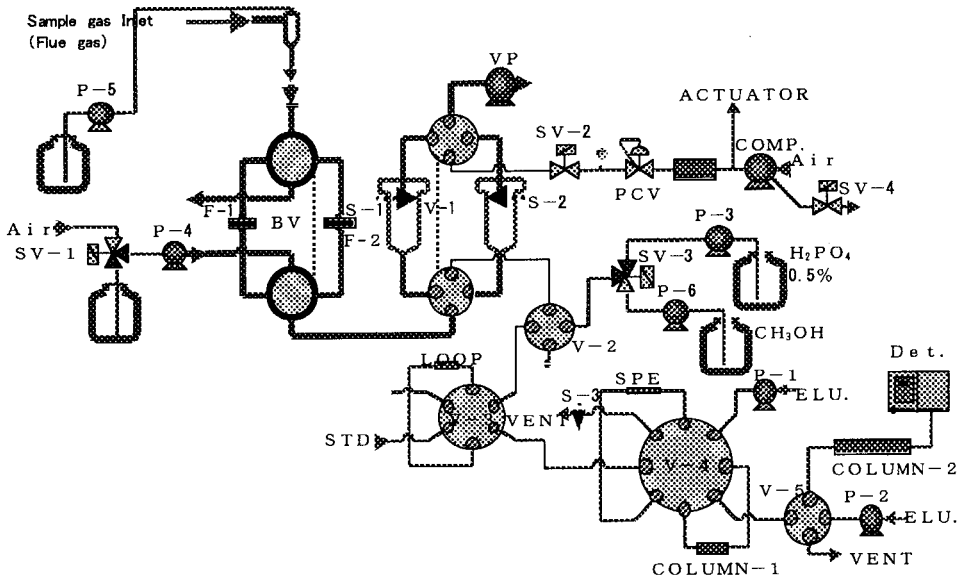


図1-2 クロロフェノール類連続測定装置 (FGSA-2型) フローチャート

<FGSA-1型> 本装置は、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)、データ処理部(ノートパソコン)などから構成されている。図1-1にその主要部分のフローダイアグラムを示す。

装置の前面にはタッチパネルを取り付け、採取時間、標準液の導入頻度など分析の手順や時間を容易に変更できるようにしてある。また、本装置には内部を空気で置換・洗浄する部分や、標準液を定期的に導入する部分などがある。また、ガス流量連続測定器、捕集液総量計測器、冷却液送付ポンプ付き電子クーラー、警報/液面計付き廃液タンクなどを装備している。分析条件を以下に示す。

プレカラムおよび分離カラム: 同じでIneretsil ODS-3 [100(Len.)×2.1(i.d.)mm, dp=3 μ m]

溶離液: Methanol/Water=60/40, 0.5%リン酸, 流量; 0.3mL/min, 温度: 35~50 $^{\circ}$ C

試料導入量: 500 μ L, 検出器: UV at 280nm, およびECD 1200mV vs. Ag/AgCl

<FGSA-2型> 上記のFGSA-1を基本として、以下の部分を変更した新型装置を開発した。すなわち、①試料取込流路に2系列のフィルターを入れて、少量のダストならば採取口に濾紙を設置しなくとも長期に運転できるようにした、②濃縮管を入れて、10-15mLの凝縮水試料を濃縮できるようにしたので、従来の0.5mL導入の1/20以下の低濃度まで測定可能とした、③分析サイクルを50分から15分に短縮したモードも可能とした...などの点である。装置のフローチャートを図1-2に示す。

この自動測定機で採用した分析条件を下記する。

プレカラム: Ineretsil ODS-3 [50(Len.)×2.1(i.d.)mm, dp=3 μ m]

分離カラム: 同上 [150(Len.)×2.1(i.d.)mm, dp=3 μ m]

溶離液: Methanol/Water=60/40, 0.5%リン酸, 流量: 0.2mL/min, 温度: 35~50 $^{\circ}$ C

プレカラム切替時間: 4min, 試料導入時間: 9.5min, バックフラッシュ時間: 20min

検出器: ECD 1200mV vs. Ag/AgCl

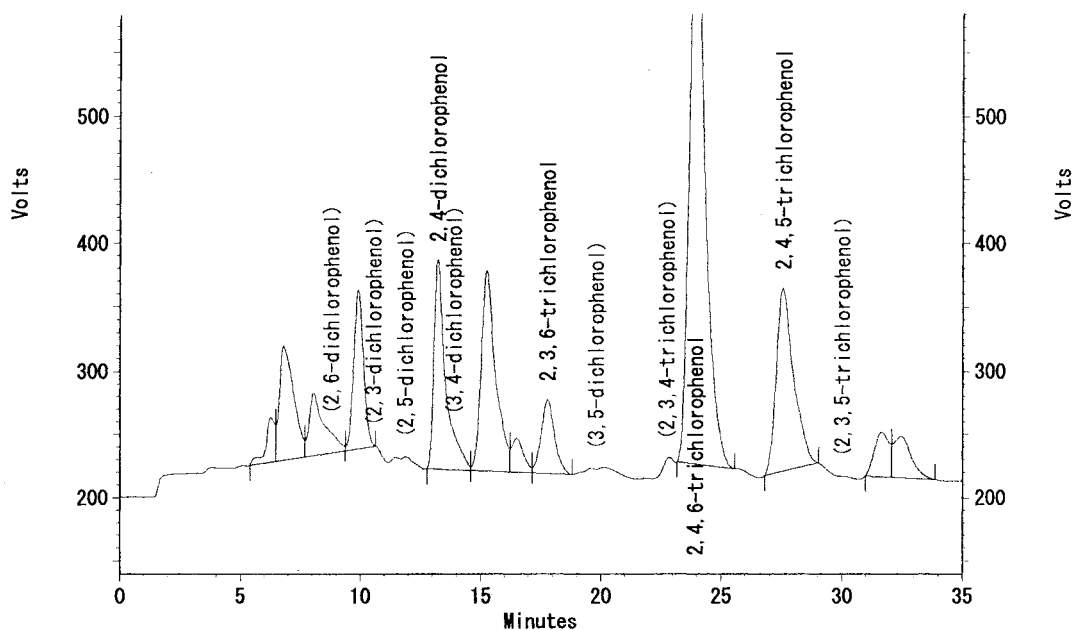


図2 都市ゴミ焼却炉排ガスのLC/ECDクロマトグラム(2001.11.15, 11:48-12:38)

3. 結果と考察

3.1 現地調査

これまでに調査した施設は、FGSA-1型で、産業廃棄物焼却炉(連続式燃焼炉)および医療廃棄物焼却炉(バッチ方式)、FGSA-2型で都市ゴミ焼却炉(准連続式)であった。ここでは、その最後の調査結果を示すが、調査施設概要は；〔流動床式(准連続炉)、処理能力；50ton/16時間、濾過式集塵器、建設後；3年〕で、調査期間は；〔2001年10月末～2002年1月末〕の4ヶ月であった。

3.2 調査結果

機器の基礎検討、調整や修理、モード変更などで時々連続測定を停止したが、それでも約4ヶ月の調査で得られた分析データは約1100に達した。分析は、多くの場合、50分周期としたが、15分周期も試みて可能であることを確認した。

得られたクロマトグラムの1例を図2に示すが、保持時間からは11成分が推定され、特に2,4-DiCP, 3,5-DiCP, 2,3,6-TriCP, 2,4,6-TriCP, 2,4,5-TriCPなどの5成分が安定して測定された。図3に焼却炉の点火時(7時)から停止(24時)までのそれらの変動を示すが、これら主な5成分のCPs相互の相関は、全体として良好であるが、相関から外れる成分もあった。

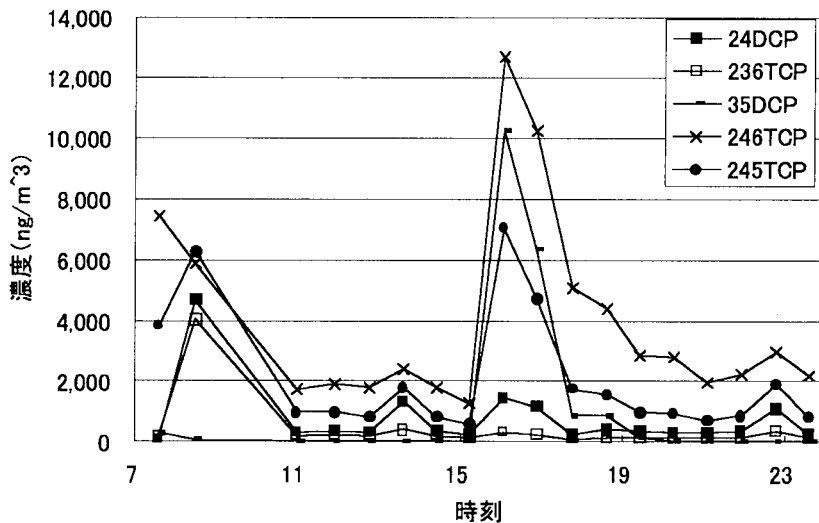


図3 クロロフェノール類の濃度変動

またCPsとDXNsやコプラナーPCBの関係では、3,5-DiCPがもっとも良い相関を示した。しかし3,5-DiCPは濃度が低くLC/MSやGC/MSで厳密な同定はできていない。LC/MSなどで測定信頼性が確認できている2,4-DiCPと2,4,6-TriCPでは、全体に後者の方がDXNsなどとの相関はよかった。

謝辞

尚、本研究の一部は平成12年度および13年度廃棄物処理等科学研究費補助金によった。