

報 告

ごみ焼却炉排ガスにおける多環芳香族炭化水素について

辰 市 祐 久 岩 崎 好 陽 秋 山 薫
泉 川 碩 雄

1 はじめに

固定発生源からの多環芳香族炭化水素（以下、PAHという。）排出施設の一つに、都市ごみの焼却炉があり、都市ごみに含まれる廃プラスチック類の燃焼が大きな原因となっていることが知られている。

筆者らは既に各種プラスチックの燃焼によるPAHの生成の実験を行い、各種のプラスチックの中でもポリエチレン、ポリプロピレンではPAHの生成が少なく、逆に、塩化ビニル、ポリスチレン系プラスチックからは各種のPAHが生成することを報告した。

これまでの焼却炉排ガス中のPAHの測定では、BkF、BaP、BghiP等のPAH測定のみが多く行われてきたが、今回の排ガス調査では、前述のプラスチック燃焼実験を参考に、比較的 low molecular weight の PAH も含めて測定を行った。

また、ニトロアレーンは、自動車排ガスにおける測定例が多いが、固定発生源の焼却炉排ガスではほとんど測定されていなかったため、同時に測定を行った。

排ガス中のPAH等の捕集、分析については、前回と同様に吸着剤としてTENAXを用い、n-ペンタンで抽出し、シリカゲルカラムで分離して行った。

2 実験方法

調査は昭和57年に竣工したM清掃工場（焼却能力150 t/d×3基 流動床式焼却炉）において、1990年6月に実施した。また試料採取は、電気集じん機後の煙道より行い、図1に示すように、フィルター付きガラス管を挿入し、1.7~2.6 l/minの流速で吸引した。排ガスを凝縮水トラップに通した後、常温の条件でTENAX (0.5g)に通して、PAHを吸着させた。排ガスを採取後、加熱された導管以後からトラップまでをベンゼンで洗浄し凝縮水と共にガラス容器に保管し、分析を行った。PAHを吸着したTENAXはその場で密封し、暗所に保管して分析に供した。ここで用いたTENAX充填管は、窒素を0.2

l/minで流しながら、エージング装置内で240°C、4時間以上処理した後、ガラス管の両端を密封し、使用時に開封した。

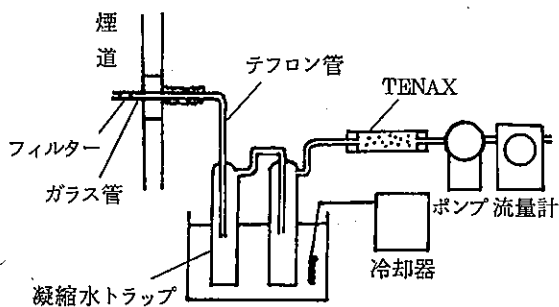


図1 PHA捕集装置

分析は前回とはほぼ同様の方法で行った。すなわちTENAXを充填管より取り出し、n-ペンタン約200ccを用いて三角フラスコ中で超音波抽出を約40分間行った。n-ペンタン溶液をろ過後、1N水酸化ナトリウム、10%硫酸、水で洗浄した。更に、窒素ガスでn-ペンタンを蒸散し、n-ヘキサン1mlに抽出成分を溶解した。クロマト管（管径1cm、長さ約30cm）にn-ヘキサンを用いて、シリカゲル10gを充てんし、試料溶液をシリカゲル上端に添加した。

PAH等の分離は、4種類の溶剤 {フラクション1 (以下、Fr. 1) はn-ヘキサン、Fr. 2はn-ヘキサン:ベンゼン1:1、Fr. 3はベンゼン、Fr. 4はベンゼン:メタノール1:1}を用いて、4種類のフラクションに各成分を分離した。

PAHの分析はFr. 2の成分を1mlに濃縮後、ガスクロマトグラフ (以下、GCという。) によって定量を行った。ニトロアレーンの分析はFr. 3の成分を0.1mlに濃縮後、

ガスクロマトグラフ質量分析計 (以下、GC-MSという。) によって定性定量を行った。

また、凝縮トラップ部の試料については、分液ロートを用いてベンゼンで2回抽出を行った後、n-ペンタンの試料と同様に分析操作を行った。

PAHの分析に用いたGCは、HEWLETT PACKARD製5890Aを使い、以下の条件で測定した。

検出器 水素炎イオン化検出器
 分離カラム DB-5, 膜厚0.25 μ m, 内径0.25mm,
 長さ30m
 カラム温度70 $^{\circ}$ C (1 min) — 200 $^{\circ}$ C — 300 $^{\circ}$ C
 (5 $^{\circ}$ C min) (6 $^{\circ}$ C min)

注入部温度 250 $^{\circ}$ C

試料注入方法 スプリットレス

注入量 1 μ l (オートサンプリング)

キャリアーガス ヘリウム 2ml/min

ニトロアレーンの分析に用いたGC-MSの測定にはHEWLETT PACKARD製5970を用いた。

GCにおける条件は

分離カラム DB-5, 膜厚0.25 μ m, 内径0.25mm, 長さ30m
 カラム温度120 $^{\circ}$ C (1 min) — 200 $^{\circ}$ C — 260 $^{\circ}$ C
 (6 $^{\circ}$ C min) (8 $^{\circ}$ C min)

注入部温度 200 $^{\circ}$ C

試料注入方法 スプリットレス

MSの条件は

イオン化電圧 70eV イオンマルチ電圧 1200V

ニトロアレーンの定量には主としてマスフラグメント法を用いた。測定物質とそのモニタリングイオン (m/z) は次のとおりである。

2-ニトロナフタリン 173,
 2-ニトロフルオレン 165,211
 3-ニトロフルオランテン 247
 1-ニトロピレン 201,247
 6-ニトロクリセン 226,273

3 測定結果

測定を行った清掃工場で燃焼される都市ごみは、分別された可燃ごみの全量と不燃ごみの60%近くを含むため、プラスチック含有割合が多いと推定された。従って、PAHの排出量も比較的多いことが考えられた。また、測定した炉はごみの供給ともななって燃焼状態が変動し、一時的に酸素不足の状態が見られ、炭化水素類の排出が比較的多いと考えられた。

清掃工場排ガス中のPAHの測定結果を採取装置のドレン部と吸着部に分けて表1に示した。

表1 清掃工場排ガス中のPAH分析結果

No.	1		2		3		4		5		6	
	DR	AB	DR	AB	DR	AB	DR	AB	DR	AB	DR	AB
Naphthalene	3	270	17	540	5	490	18	510	32	780	31	260
Acenaphthene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-
Fluorene	-	9	3	12	-	8	3	11	4	27	4	6
Phenanthrene	110	150	160	260	92	230	94	190	180	540	150	100
Anthracene	-	12	3	18	-	15	2	15	4	37	5	6
Fluoranthene	140	40	140	100	76	150	92	87	190	290	140	48
Pyrene	190	54	190	120	110	200	120	110	190	330	190	63
Benzo (a) anthracene	-	-	-	-	-	-	-	3	3	8	3	-
Chrysen	-	-	-	3	-	12	-	12	23	37	15	3
Benzo (b) fluoranthene	-	-	-	-	-	-	-	5	-	17	5	-
Benzo (k) fluoranthene	10	44	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo (a) pyrene	-	-	-	-	-	-	-	5	-	12	-	-
Perylene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo (ghi) perylene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

単位 (μ g/N cm^3)

- 1) (-)は未検出
- 2) DRはドレン部抽出, ABは吸着部抽出

表1の中でPAHの中でナフタレン、フェナンスレン、フルオランセン、ピレンが数百 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ のオーダーで検出されていた。

前回のプラスチック類の燃焼排ガスから出たPAHの結果においても、同様な成分が生成しており、特に塩化ビニルがこれらの項目の濃度が高い。

ナフタレン、アンスラセン、フルオレン等PAHの中でも比較的分子量の成分ではそのほとんどがTENAXに吸着されていた。一方、フルオランセン、ピレンなどでは、冷却した配管部及びドレン部分に多く検出されていた。

これは排ガスが煙道から吸引された時、配管部及びドレン部分で冷却されているため、PAHのうちでも高分子の沸点の高い成分では、吸着管に届く前にトラップされたものと考えられる。

他の清掃工場排ガスの測定例ではアセナフテンが多く検出されていたが、今回の結果では微量しか検出されなかった。

Fr. 3の成分をGC-MSで測定して得られたTotal Ion Monitorのクロマトグラムの一例を図2に示した。図2のマススペクトルにはわずかに1-ニトロピレンが検出されていた。更に、マスフラグメント法によるニトロアレーンの定量結果を表2に示した。測定対象とした2-ニトロナフタレン、2-ニトロフルオレン、3-ニトロフルオランテン、1-ニトロピレン、6-ニトロクリセンの内、検出されたのは、ドレン部分における1-ニトロピレンのみであった。

1-ニトロピレンについては、モニタリングイオン(m/z)の値を201と247とに固定して測定したが、標準に対してほぼ同じ濃度となった。1-ニトロピレンが検出された理由として、ピレンが他の成分に比べ比較的多く存在していたため、ニトロ化した量も多かったと考えられる。

なお、ニトロアレーンの生成は燃焼過程ばかりでなく、測定のためPAHをフィルターに捕集した後、排ガス中の NO_x のためにPAHがニトロ化する⁵⁾アーティファクト生成物が含まれる可能性がある。

自動車排ガス中のPAHの捕集の場合、ニトロ化反応を生じ易いのは、石英及びガラス繊維ろ紙や活性アルミナを用いた担体上とされている。この結果では、テフロン配管部及びドレン部からの検出であり、測定された1-ニトロピレンの大部分は燃焼過程で生成したものと思わ

れる。

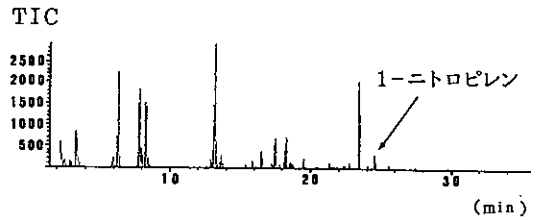


図2 ドレン部のTICの例

表2 清掃工場排ガス中のニトロアレーンの測定結果

No.	1-ニトロピレン ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)					
	1	2	3	4	5	6
ドレン部	11	60	4.8	6.3	52	1.7
吸着剤部	-	-	-	-	-	-

-は不検出

参考文献

- 1) 安田憲二ら：都市ごみ焼却に伴うPAHの排出挙動 (I), 第26回大気汚染学会講演要旨集, p.418 (1985).
- 2) 辰市祐久ら：プラスチック燃焼による多環芳香族炭化水素の生成, 東京都環境科学研究所年報1991, p. 6 ~ 9.
- 3) 泉川碩雄ら：ディーゼル自動車排ガス中の多環芳香族炭化水素について—エンジンダイナモメーターによる調査—, 東京都環境科学研究所年報1990, p. 3 ~ 10.
- 4) 伊 順子ら：都市ごみ焼却施設 (流動床炉) における微量有機化合物の発生実態, 第28回大気汚染学会講演要旨集, p.471 (1987).
- 5) 坂本和彦：大気中ニトロアレーン類の一次排出と二次生成, 自動車研究, 9, 11, p.423 (1987).