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

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炭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出ガス中の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だが、今回の排出ガス調査では、前述のプラスチック燃焼実験を参考に、比較的低分子のPAHも含めて測定を行った。

また、ニトロアレーンは、自動車排出ガスにおける測定例が多いが、固定発生源の焼却炉排出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。

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

2 実験方法

調査結果昭和57年に竣工したM焼却工場（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、電気集じん機後の燃焼より行い、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の流速で吸収した。排出ガスを凝縮冷却トラップに通過した後、常温の条件でTENAX（0.5g）に通して、PAHを吸着させた。排出ガスの抽出後、加熱された凝縮冷却トラップをもって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、空素を0.2 ℓ/minで流しながら、エージング装置内で240℃、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-ベンタン約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-ベンタン溶液をろ過後、1N水酸化ナトリウム、10%硝酸まで洗浄した。更に、洗浄ガスでn-ベンタンを蒸発し、n-ヘキサン1mlに抽出成分を溶媒した。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（フルラクション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溶媒した。

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ー質量分析計（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ペンゼンで2回抽出を行った後，n-ヘプタンの試料と同じ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 μm，内径0.25mm，
長さ30m
カラム温度70℃（1 min）→ 200℃ → 300℃
（5℃ min）（6℃ min）
注入部温度 250℃
試料注入方法 スプリットレス
注入量 1 μl（オートサンプラ注入）
キャリヤーガス ヘリウム2 ml/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5890を用いた。
GCにおける条件は
分離カラム DB-5，膜厚0.25 μm，内径0.25mm，長さ30m
カラム温度120℃（1 min） → 200℃ → 280℃
（6℃ min）（8℃ min）

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重量と不燃ごみの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，測定したごみの供給にとも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。

表1 清掃工場排ガス中のPAH分析結果

<table>
<thead>
<tr>
<th>No.</th>
<th>1</th>
<th>2</th>
<th>3</th>
<th>4</th>
<th>5</th>
<th>6</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>PAH</td>
<td>DR</td>
<td>AB</td>
<td>DR</td>
<td>AB</td>
<td>DR</td>
<td>AB</td>
</tr>
<tr>
<td>Naphthalene</td>
<td>3</td>
<td>270</td>
<td>17</td>
<td>540</td>
<td>5</td>
<td>490</td>
</tr>
<tr>
<td>Acenaphthene</td>
<td>-</td>
<td>-</td>
<td>-</td>
<td>-</td>
<td>-</td>
<td>-</td>
</tr>
<tr>
<td>Fluorene</td>
<td>-</td>
<td>9</td>
<td>3</td>
<td>12</td>
<td>-</td>
<td>8</td>
</tr>
<tr>
<td>Phenanthrene</td>
<td>110</td>
<td>150</td>
<td>160</td>
<td>260</td>
<td>92</td>
<td>230</td>
</tr>
<tr>
<td>Anthracene</td>
<td>-</td>
<td>12</td>
<td>3</td>
<td>18</td>
<td>-</td>
<td>15</td>
</tr>
<tr>
<td>Fluoranthen</td>
<td>140</td>
<td>40</td>
<td>140</td>
<td>100</td>
<td>76</td>
<td>150</td>
</tr>
<tr>
<td>Pyrene</td>
<td>190</td>
<td>54</td>
<td>190</td>
<td>120</td>
<td>110</td>
<td>200</td>
</tr>
<tr>
<td>Benzo(a)anthracene</td>
<td>-</td>
<td>-</td>
<td>-</td>
<td>-</td>
<td>-</td>
<td>-</td>
</tr>
<tr>
<td>Chrysen</td>
<td>-</td>
<td>-</td>
<td>-</td>
<td>-</td>
<td>-</td>
<td>-</td>
</tr>
<tr>
<td>Benzo(b)fluoranthene</td>
<td>-</td>
<td>-</td>
<td>3</td>
<td>12</td>
<td>-</td>
<td>12</td>
</tr>
<tr>
<td>Benzo(k)fluoranthene</td>
<td>10</td>
<td>44</td>
<td>-</td>
<td>-</td>
<td>-</td>
<td>-</td>
</tr>
<tr>
<td>Benzo(a)pyrene</td>
<td>-</td>
<td>-</td>
<td>-</td>
<td>-</td>
<td>-</td>
<td>-</td>
</tr>
<tr>
<td>Perylene</td>
<td>-</td>
<td>-</td>
<td>-</td>
<td>-</td>
<td>-</td>
<td>-</td>
</tr>
<tr>
<td>Benzo(ghi)perylen</td>
<td>-</td>
<td>-</td>
<td>-</td>
<td>-</td>
<td>-</td>
<td>-</td>
</tr>
</tbody>
</table>

単位（μg/NaL）

1) (-)は未検出
2) DRはドレン部抽出，ABは吸着部抽出

東京都環境科学研究所年報 1991－2
表1の中でPAHの中でアタラレン、フェナンスレン、フルオランセン、ビレンが数百μg／Nml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。

アタラレン、アツラレン、フルオレン等PAHの中でも比較的低分子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、ビレンなどでは、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、吸着管に屈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トフレンが多く検出されており、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部を図2に示した。図2のマススペクトルにはわずかに1-ニトロペンゼ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ンの定量結果を表2に示した。測定対象とした2-ニトロアタラレン、2-ニトロフルオレン、2-ニトロフルオランセン、3-ニトロフルオランセン、1-ニトロペンゼン、6-ニトロクロリセノンの内、検出されたのは、ドレン部分における1-ニトロペンゼンのみであった。

1-ニトロペンゼンについては、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-ニトロペンゼンが検出された理由として、ビ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NOxのためにPAHがニトロ化するアーセ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、石炭及びガス類生じる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-ニトロペンゼンの大部分は燃焼過程で生成したものと思われる。

表2 清掃工場排ガス中のニトロアレーンの測定結果

<table>
<thead>
<tr>
<th>No.</th>
<th>ドレン部</th>
<th>吸着剤部</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>1</td>
<td>11</td>
<td>-</td>
</tr>
<tr>
<td>2</td>
<td>60</td>
<td>-</td>
</tr>
<tr>
<td>3</td>
<td>4.8</td>
<td>-</td>
</tr>
<tr>
<td>4</td>
<td>6.3</td>
<td>-</td>
</tr>
<tr>
<td>5</td>
<td>52</td>
<td>-</td>
</tr>
<tr>
<td>6</td>
<td>1.7</td>
<td>-</td>
</tr>
</tbody>
</table>

- は不検出

参考文献
1）安田信二郎：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）株式会社：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 一乃子：都市ごみ焼却施設（流動床焼）における微小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）坂本正彦：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）。

東京都環境科学研究所年報1991-2