

固定発生源から排出される多環芳香族炭化水素の測定

吉岡 秀俊 秋山 薫 鎌 滝 裕 輝 辰市 祐久 北村 清明*
上野 広行** 岩崎 好陽

(* 現大気保全部 ** 現総務局)

要 旨

ごみ焼却炉やボイラーなどの固定発生源を対象とする多環芳香族炭化水素 (PAHs) と 1-ニトロピレンの捕集について検討した。捕集は、「水-間接冷却法」による捕集装置の後部にポリウレタンフォームを接続して行った。その結果、以下のことが明らかになった。①高温である煙道内ではPAHsはほとんど捕集されず、ガス状で存在していた。②ベンゾ(a)ピレンなどの5環以上のPAHsやベンゾ(a)アントラセンなどの分子量が大きい4環のPAHsは、大部分が強制冷却した結果生じるドレン中に捕集された。③ピレンなどの比較的分子量が小さい4環のPAHsはドレンとポリウレタンフォームの両方に捕集された。④一方、1-ニトロピレンは煙道外のろ紙上から検出された。

本捕集法を用いて、固定発生源 8 施設のPAHs排出調査を行った。

キーワード：多環芳香族炭化水素、1-ニトロピレン、固定発生源、水-間接冷却法、ポリウレタンフォーム

Measurement of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons from Stationary Sources

Hidetoshi Yoshioka, Kaoru Akiyama, Hiroki Kamataki, Sukehisa Tatsuichi, Kiyooki Kitamura*, Hiroyuki Ueno** and Yoshiharu Iwasaki

* Air Quality Protection Division ** Bureau of General Affairs

Summary

Sampling methods of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) and 1-nitropyrene for stationary sources such as incinerators and boilers have been investigated in this study. The sampling method was based on the water-indirect cooling method where the polyurethane foam was attached at the end of the system. The results obtained were as follows: (1) PAHs and 1-nitropyrene could not be collected inside exhaust duct. Those are gases at high temperature. (2) Five- to six- ring PAHs as benzo(a) pyrene and four-ring PAHs as benzo(a) anthracene which are larger molecular weight compounds were almost collected in drain condensed by compulsory cooling. (3) Four-ring PAHs as pyrene which are smaller molecular weight compounds were collected in drain and polyurethane foam. (4) 1-nitropyrene was almost found in filter set outside the exhaust duct. By this sampling method, PAHs and 1-nitropyrene from stationary sources were measured.

Keywords: polynuclear aromatic hydrocarbons, 1-nitropyrene, stationary source, water-indirect cooling method, polyurethane foam

1 はじめに

発ガン性物質を多く含む多環芳香族炭化水素

(PAHs) や変異原性が高い1-ニトロピレンの主要な発生源は、主として環境中での挙動からみると、自動車と

りわけディーゼル自動車と考えられる¹²⁾が、発生源側から証明されているとはいえない。また、PAHsの環境大気中濃度が晩秋から初冬にかけて高濃度となる現象はよく知られている⁹⁾が、この現象に対しては、気象的要因に加えて、移動発生源からのPAHsの発生に、暖房などの固定発生源から排出されるPAHsが加わり、かつPAHsの光分解やオキシダントとの反応、捕集中での分解・変質が少なくなるためであると説明されている。当研究所においては、自動車からのPAHs等の排出実態調査を行っているところである⁹⁾。しかし、固定発生源から排出されるPAHsに関するわが国における近年の報告⁵⁾は少ない現状にあり、固定発生源データの蓄積が必要である。

当研究所においては、辰市ら⁹⁾が、ごみ焼却炉について環数の少ないPAHsを中心に報告している。今回は発ガン性が高いベンゾ(a)ピレンなどを中心に4～6環構造のPAHsを定量することとした。

高温である発生源から排出されるPAHsの捕集法は、凝縮水を生じさせるか否かによって2種類に大別できる。このうち、凝縮水を生じさせない方法⁷⁾は、ごみ焼却施設の排ガスのように水分が多く、かつ変動する場合には、捕集部を比較的高温に保つ必要があるなど実用上問題があると考えられる。これに対して、先に述べた辰市ら⁹⁾は凝縮水を生じさせる方法で捕集している。今回は、辰市らの方法に類似した捕集法を用いた。すなわち、凝縮性ダストの捕集法の一つである「水-間接冷却法」⁸⁾⁹⁾による捕集装置の後にポリウレタンフォームを吸着媒として連結して、4環以上のPAHsを捕集し(図1)、高速液体クロマトグラフィーによりPAHs 8成分と1-ニトロピレンを定量した。

本報では、各捕集部の捕集率とPAHsの環数や分子量との関係などに加えて、ごみ焼却施設や重油ボイラー等から排出されるPAHsの測定結果についても報告する。

なお、本研究は、基盤研究部と応用研究部が共同で行った「凝縮性粒子に関する研究」に付随して行ったものである。

また、本報の対象物質の一つであるベンゾ(a)ピレンは、内分泌攪乱作用を有すると疑われる化学物質として、1998年5月環境庁によりリストアップされた¹⁰⁾。

2 実験および調査

(1) 調査対象施設

調査対象施設は、東京都内では主要な固定発生源と考えられる都市ごみ焼却施設5、重油ボイラー2に、小規模施設ではあるが鉛溶解炉1を加えた計8施設である。調査は1995年12月から1998年1月までの間に、各施設ほぼ1回行った。各施設の概要を表1に示した。

表1 調査対象施設

施設	施設の概要	
A ごみ焼却炉	焼却能力 炉形式 排ガス処理 排ガス量	70t/d 全連続燃焼式焼却炉(ストーカー式) 消石灰の吹き込み後電気集塵機 1800Nm ³ /h (乾)
B ごみ焼却炉	焼却能力 炉形式 排ガス処理 排ガス量	300t/d 全連続燃焼式焼却炉(ストーカー式) 尿素的炉内吹き込み 消石灰の吹き込み後電気集塵機 78000Nm ³ /h (湿)
C ごみ焼却炉	焼却能力 炉形式 排ガス処理 排ガス量	75t/d 全連続燃焼式焼却炉(ストーカー式) 消石灰の吹き込み後電気集塵機 25000Nm ³ /h (湿)
D ごみ焼却炉	焼却能力 炉形式 排ガス処理 排ガス量	120t/d 全連続燃焼式焼却炉(ストーカー式) 消石灰の吹き込み後電気集塵機 19000Nm ³ /h (乾)
E ごみ焼却炉	焼却能力 炉形式 排ガス処理 排ガス量	150t/d 全連続燃焼式焼却炉(ストーカー式) 消石灰の吹き込み後電気集塵機 44000Nm ³ /h (乾)
F 重油ボイラー	燃料消費量 形式 排ガス処理 排ガス量	2500L/h 重油ボイラー(燃料C重油) マルチサイクロン 40000Nm ³ /h (乾)
G 重油ボイラー	燃料消費量 形式 排ガス処理 排ガス量	4000L/h 重油ボイラー(燃料LSO重油) 無し 68700Nm ³ /h (湿)
H 鉛溶解炉	溶解能力 炉の容積 加熱方式 排ガス処理 排ガス量	7t/d 1.0m ³ LSA重油バーナー 12L/h 無し 130Nm ³ /h

(2) 分析対象物質

環境大気中のPAHsと1-ニトロピレンについての既報¹²⁾に則り、ろ紙とポリウレタンフォームで捕集可能であり、高速液体クロマトグラフィーで定量できる、フルオランテン、ピレン、ベンゾ(a)アントラセン(BaA)、クリセン、ベンゾ(b)フルオランテン(BbF)、ベンゾ(k)フルオランテン(BkF)、ベンゾ(a)ピレン(BaP)およびベンゾ(ghi)ペリレン

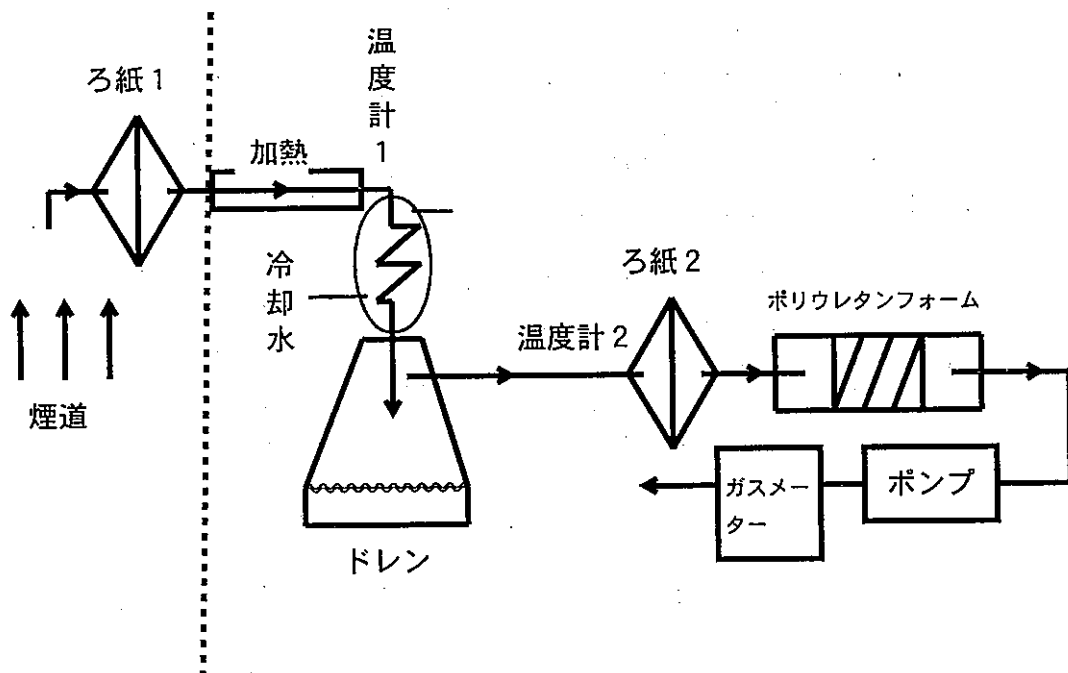


図1 捕集装置

(BghiP) のPAHs8成分と1-ニトロピレンの計9物質を分析対象とした。

(3) 捕集

捕集装置は、いわゆる凝縮性ガスの捕集法の一つである「水-間接冷却法」の捕集装置の後方に、さらに吸着媒としてポリウレタンフォームを連結したものである。ろ紙ホルダー、ドレン受け部、ポリウレタンフォーム保持部および配管等はパイレックスガラス製であり、捕集中これらをアルミホイルで遮光した。その略図を図1に示した。

等速吸引された排出物のうち、ばいじんは石英繊維ろ紙1 (捕集部直径30mm) で捕集される。ろ紙を抜けた排出ガスは煙道外での凝縮を避けるために100℃以上に加熱した配管を通った後、0℃近くの水で間接的に冷却されることによりドレンが除かれ、環境温度程度に冷却された排出ガスは石英繊維ろ紙2 (捕集部直径30mm) を通過し、さらに排ガス中の成分の一部はポリウレタンフォーム (ポリエーテルタイプ、密度0.02 g/cm³、直径30mm、長さ50mm) に吸着される。吸引速度はほとんどの場合10 ml/min程度であり、捕集時間は2時間程度であった。

なお、Aごみ焼却炉とF重油ボイラーのろ紙は、円筒ろ紙を使用した。

また、捕集に先立ち、石英繊維ろ紙1およびろ紙2は550℃で加熱処理し、ポリウレタンフォームについてはアセトン洗浄後ポリエチレン袋に入れてシーラーで密封した。

(4) 抽出

石英繊維ろ紙はエタノール2.5mlでろ紙を湿潤し、これにベンゼン7.5mlを加えた後、20分間超音波抽出した。ドレンはベンゼン30mlを加えて振とう後ベンゼン層を取り、水層にベンゼン15mlをさらに加え、同様にベンゼン抽出した。ポリウレタンフォームはアセトン100mlを十分に浸透させながら、20分間超音波抽出した。

(5) 精製分画

分取液体クロマトグラフィー¹⁾またはセップパックシリカによる以下に述べる方法により精製分画した。

セップパックプラスシリカ (ウオーターズ社製、シリカ充填量690mg) をn-ヘキサン5mlで洗浄し、n-ヘキサン0.25mlに転溶した抽出液をのせ、n-ヘキサンを圧力をかけずに通過させた。はじめの3mlは捨て、次の10ml (fr2) を分画した後、溶出液をn-ヘキサン:ジクロロメタン (8:2) に変え、2mlを捨て、次の5ml (fr4) を分画した。fr2とfr4を窒素ページしてfr2はアセトニトリル、fr4はメタノールにそれぞれ転溶し、前

表2 水溶液からのベンゼンによる回収試験結果

	フルオランテン ng	ピレン ng	BaA ng	クリセン ng	BbF ng	BkF ng	BaP ng	BghiP ng	1-NP ng
添加量	10	20	10	10	4.0	4.0	10	16	40
回収量1	9.7	19	9.6	9.9	4.0	3.8	8.4	16	39
回収量2	10	20	9.9	11	4.0	4.0	8.6	16	40
回収量3	10	20	9.8	10	4.0	3.9	8.6	15	40
回収率	99%	100%	97%	102%	99%	98%	85%	98%	98%

表3 ポリウレタンフォームからのアセトンによる回収試験結果

	フルオランテン ng	ピレン ng	BaA ng	クリセン ng	BbF ng	BkF ng	BaP ng	BghiP ng	1-NP ng
添加量	5.0	10	5.0	5.0	2.0	2.0	5.0	8.0	20
回収量1	4.8	8.0	5.1	5.2	2.0	2.1	5.1	7.7	18
回収量2	5.2	7.8	5.3	5.7	2.0	2.1	5.2	7.8	18
回収量3	5.3	8.3	4.8	5.1	1.9	2.1	4.5	7.1	17
回収率	102%	81%	101%	107%	98%	102%	99%	94%	88%

者をPAHsの分析に、後者を1-ニトロピレンの分析に供した。

(6) 定量

PAHsは、逆相分配カラム（スペルコ LC-PAH：内径4.6mm，長さ25cmにZorbax ODS：内径4.6mm，長さ15cmを連結）を取り付けた高速液体クロマトグラフで定量した。検出波長は、ピレン、BaA、BkF、BaPおよびBghiPには励起295nm，蛍光410nm、フルオランテンとBbFには励起290nm，蛍光447nm、クリセンには励起260nm，蛍光390nmを使用した。1-ニトロピレンの分析は文献2のとおりである。

3 結果と考察

(1) 抽出率およびドレンの保存性

PAHs等を標準添加した水溶液（pH=1.2）をベンゼン抽出した場合の抽出率（n=3）を表2に示した。また、PAHs等を標準添加した後、窒素ガスを通気して乾

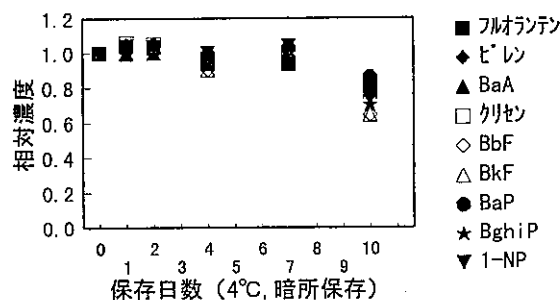


図2 ドレン中のPAHsと1-ニトロピレンの保存性

燥させたポリウレタンフォームからのアセトンによる抽出率（n=3）を表3に示した。ポリウレタンフォームからのピレンの抽出率がやや低い、概ね良好な結果であった。

発生源排出温度は高温であるから、これを強制冷却すればドレンが生じ、排出ガス中の反応性の高いガスの一部もドレンに溶解する。したがって、PAHsの捕集中や保管中の変質あるいは保管中の揮散が問題となり、捕集

時間は短い方が安全であり、捕集後も速やかに分析に供した方が良く考えられる。ここでは、捕集後のドレンの保存性について検討した。

Eごみ焼却炉のドレン (pH=1.2) を20mlずつ分取して、それらにおのおのおよそ10ngのPAHsと40ngの1-ニトロピレンを添加して密栓し、4℃の暗所に保存した。添加直後の濃度を基準にして保存日数との関係をみた結果を図2に示した。7日間程度まではいずれも添加直後の90%以上保存されていた。

(2) 捕集装置各部の捕集率

清掃工場3施設とボイラー1施設については、各捕集部に捕らえられたPAHsをそれぞれ分析した。その結果を、一連の捕集装置に捕集されたPAHsに対する各部に捕集されたPAHsの割合(捕集率)として図3に示した。

高温である煙道内に挿入したろ紙1からはPAHsはほとんど検出されなかった。4環構造のPAHsでも分子量の小さいフルオランテンとピレンはドレンと最後部に連結されたポリウレタンフォームの両方に存在した。4環構造でも、これらより分子量が26大きいBaAやクリセンは、ほぼ80%以上がドレン中に入った。5環以上のPAHsはほぼ90%以上がドレン中に入った。またいずれのPAHsとも、ろ紙2からの検出率は僅かであった。なお、ドレン部に不溶性の凝縮性粒子が含まれている場合には、液液抽出では抽出が不完全である恐れがある。そこで、ドレンをベンゼン抽出した後、水溶液をろ過し、ろ紙上の残滓についても分析対象物質の分析を行ったと

ころ、ろ紙残滓中の各物質は多いものでも液液抽出量の1割であり、ほとんどが液液分配で抽出できることを確認した。

以上の結果から、PAHsは高温の煙道内では粒子には吸着せず、ガス状で存在すること、粒子はろ紙1で除かれているためか、強制冷却するとドレン中に取り込まれること、さらに、環境大気中での挙動と同様に、分子量が小さいものほどガス状で捕集される割合が高いことがわかった。

一方、1-ニトロピレンは、感度が低いために各部の捕集率を評価できるものは2例しかないが、この結果によれば、1-ニトロピレンは煙道内のろ紙1からは同様に検出されないが、PAHsと異なりドレン中には少なく、大部分がろ紙2で捕集された。ただし、1-ニトロピレンなどのニトロ化したPAHsは、ろ紙上でPAHsとppmオーダーのNO₂や痕跡程度の硝酸ガス等が反応しても生成するといわれている¹¹⁾ので、実際に排出されたものか、ろ紙上で生成されたものかについては今後検討していかなければならない問題である。

(3) 測定結果

表4に測定結果を示した。まだ測定例が少なく、これらの結果から排出傾向を云々できる段階ではないが、以下のことが考えられた。

例えば、ごみ焼却炉の場合であるが、Bごみ焼却炉は2回の測定結果が大きく異なっている。これらの一酸化炭素等の排ガス濃度は平均では余り変わらないが、2回

表4 測定結果

施設	フルオランテン ng/Nm ³	ピレン ng/Nm ³	BaA ng/Nm ³	クリセン ng/Nm ³	BbF ng/Nm ³	BkF ng/Nm ³	BaP ng/Nm ³	BghiP ng/Nm ³	1-NP ng/Nm ³	ばいじん mg/Nm ³	温度計 1 (°C)	温度計 2 (°C)	排ガス 温度°C	NOx ppm	CO ppm	O ₂ %
Aごみ焼却炉	11500	7150	59	413	604	112	13	131	315		141	19	240	80	65	11
Bごみ焼却炉	156	160	7.0	70	84	25	4.8	55	0.75	8.1	117	23	250	72	52	12
B 同上	19800	18400	361	498	434	189	438	773	71	7.7	131	13	270	75	64*	12
Cごみ焼却炉	54	39	1.8	12	7.6	2.1	0.8	73	2.5	7.7	106	22	260	40	20	13
Dごみ焼却炉	5810	3180	188	415	286	77	15	84	5.3	5.8	114	28	260	85	234*	9
Eごみ焼却炉	22000	15400	1020	1740	1430	521	627	1010	15	7.1	113	22	230		94*	11
F ボイラー	57	38	12	27	159	13	<0.4	8.5	2.7		105	11	150			
G ボイラー	2180	2140	915	331	367	125	39	463	3.3	2.4	108	10	110	73	23	4
H 鉛溶解炉	691	586	99	163	154	61	14	86	7.1	4.9	120	11	380			10

NOx等の排ガス濃度は平均値で示したが、ごみ焼却炉のCO濃度は総じて変動が大きく、*印を付けたものは、瞬間的に1000ppmを越える場合があったものである。

目の場合は、一酸化炭素濃度が瞬間的に2000ppmを越える場合があった。これと同じように、一酸化炭素の瞬時の濃度が高いものはPAHs等の濃度が高くなっており、PAHs濃度は短時間に變化する燃焼状態に多分に左右されるように思われる。

ごみ焼却に比べて、ボイラー等の燃焼は安定していると思われるが、必ずしもボイラー等の方が低濃度という結果でもない。

また、PAHs組成については、BaPが他の成分に比べて、極端に少ない場合がみられた。先に述べたようにBaPは大部分がドレン中にあり、ドレンの保存性についての実験結果から、この現象が少なくともドレン保存中に起こったものとは考えにくい。なお、佐伯ら⁹⁾の調査結果にも、BaPが他成分に比べて極端に低い場合がみられ、BaPの特殊性が窺われる。その他の成分では、フルオランテンーピレン間、BbF-BkF間などのように同分子量や分子量の近い成分間の相関が高いようである。

いずれにしても、PAHsは有機物の不完全燃焼により生成されるため、その排出量は大きく変動すると予想され、排出実態把握は極めて困難であると思われるが、今後は測定施設数をさらに増やすと共に、同一施設での排出量の変動を把握することなどが必要である。

引用文献

- 1) 吉岡秀俊ら：環境大気における多環芳香族炭化水素の濃度推移と挙動（第4報）—ガス・粒子分配及び元素状炭素との関係について—，東京都環境科学研究所年報1996,p.9～16.
- 2) 吉岡秀俊ら：環境大気中の1-ニトロピレンについて，東京都環境科学研究所年報1997,p.3～9.
- 3) 吉岡秀俊ら：環境大気における多環芳香族炭化水素の濃度推移と挙動，東京都環境科学研究所年報1991-2,p.89～96.
- 4) 例えば，泉川碩雄ら：ディーゼル車からの多環芳香族炭化水素類の排出調査，東京都環境科学研究所年報1995,p.27～34.
- 5) 佐伯満夫，太田正雄：固定発生源から排出されるばいじん中の多元組成分，横浜市公害研究所報第12号，p.29～36 (1987)
- 6) 辰市祐久ら：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，東京都環境科学研究所年報1991-

2,p.9～11.

- 7) P. W. Jones *et al.* : Efficient Collection of Polycyclic Organic Compounds from Combustion Effluents. *Envir. Sci. Technol*, **10**, p. 806～810(1976)
- 8) 辰市祐久ら：工場排ガス中の凝縮性粒子について，東京都環境科学研究所年報1996,p.121～127.
- 9) 秋山薫ら：工場排ガス中のばいじんに含まれる凝縮性ダストについて，東京都環境科学研究所年報1997,p.15～21.
- 10) 環境庁：外因性内分泌攪乱化学物質問題への環境庁の対応方針について—環境ホルモン戦略計画SPEED'98—，1998年5月.
- 11) J. N. Pitts *et al.* : Atmospheric Reactions Polycyclic Aromatic Hydrocarbons : Facile Formation of Mutagenic Nitro Derivatives, *Science*, **202**, p.515～519(1978).