

ダイオキシン類分析委託における留意点（ばいじん等）

- 行政支援事業からの事例 -

半野勝正 堤 克裕 大石 修

1 目的

廃棄物・化学物質研究室の主要事業の一つにダイオキシン類に関する行政支援があり、ここでは、ダイオキシン類に関する研修、県が実施する立入検査結果、県内市町村が行う委託分析結果に関する精度管理及び分析委託業者への技術指導を行っている。近年、民間の分析機関では、分析前処理時間の短縮、複雑な精製工程のヒューマンエラーの排除、分析コスト（人件費）の削減のため、急速に前処理の自動化が進められている。また、公定法で義務づけられている塩酸処理の工程も省略する機関も多々見受けられる。こうしたことが起因になっているとは限らないが、最近、事業場のばいじん中のダイオキシン類濃度（ばいじん濃度とする。）の自主分析値の中で異常に低い値が見受けられる。今回は、平成 25 年度の県内市町村焼却施設ばいじんの自主分析結果にもこのような事例があり、センターで再分析を行い、原因について検討したので報告する。

2 分析試料及び方法

2・1 分析試料

2・1・1 A市委託分析試料

委託対象媒体（A市ごみ焼却施設内ばいじん等）

焼却飛灰（ばいじん、バグフィルター下部）

薬剤処理灰（焼却灰、ダスト固化装置内）

2・1・2 A市委託分析試料採取年月日

H24.6.6.及び H24.7.17.

2・1・3 センター再分析年月日及び試料採取箇所

H25.8.29.及び H26.1.10.に 2・1・1と同じ個所で採取した。

2・2 センター再分析方法

試料の前処理：風乾 塩酸処理 トリンソックス抽出 (20hr) 多層シリカカラムグラフィー 活性炭シリカカラム

GC/MS 分析条件

GC 部：装置 - HP-5890

使用カラム - SP2331 (SUPELCO,60m×0.25 mm ×0.20um) : 4~6 塩素 DXNs

DB17(J&W,30m×0.25mm×0.25 um):

7~8 塩素 DXNs

HT8(SGE,50m×0.22mm×0.25 um):

Co-PCBs

MS 部：装置 JEOL 700, 分解能 - 10,000 以上,

測定モード - EI, イオン化電流 -

700µA, イオン化電圧 - 40eV,

加速電圧 - 10kV, イオン化電圧 - 1.2kV

GC インターフェイス・インレット温度:260-280 ,

PFK インレット温度: 80

3 結果

3・1 A市委託分析結果

H24.6.6 - 0.00081 ng-TEQ/g, 6.0 ng-TEQ/g

H24.7.17 - 0.0 ng-TEQ/g, 2.0 ng-TEQ/g

薬剤処理灰に比べて、ばいじん濃度が異常に低い。

3・2 センター再分析結果

H25.8.29 - 0.45 ng-TEQ/g, 0.59 ng-TEQ/g

H26.1.10 - 0.21 ng-TEQ/g, 0.63 ng-TEQ/g

いずれもばいじん濃度値は薬剤処理灰と同値かやや低い値であったが、A市委託分析値のような異常に低い値ではなかった。本ばいじんは、薬剤処理による低減効果は認められなかったが、いずれも埋立処理基準値（3ng-TEQ/g）をクリアしていた。

4 考察

4・1 考えられる要因

分析に供する試料の使用量不足

A市委託分析とセンター再分析における試料使用量
A市委託分析時の試料使用量；

H24.6.6 - ばいじん 8.32 g, 薬剤処理灰 4.26 g

H24.7.17 - ばいじん 5.64 g, 薬剤処理灰 4.33 g

センター再分析時の試料使用量；

H25.8.29- ばいじん 25.55 g , 薬剤処理灰 25.91 g

H26.1.10- ばいじん 29.88 g , 薬剤処理灰 26.25 g

公定法では、試料 25 ~ 100g を使用することとなっている。センターは、公定法基準の最低量の 25g で分析したが、A 市委託業者はその 1/5 ~ 1/3 の使用量であった。この原因として、ASE (Accelerated Solvent Extractor) 等の高速溶媒抽出器を使用している場合、セル容量は一般的にソックスレー抽出器の抽出部容量よりも小さく、しかも飛灰は比重が小さいので更に少量しか入らない可能性がある。

試料量不足による定量下限値 (検出下限値) の上昇 (例;ばいじん 2378T4CDD の定量下限値(検出下限値))

A 市委託分析 ; 17 pg/g (5 pg/g)

センター再分析 ; 0.58 pg/g (0.17 pg/g)

前処理に使用するばいじん試料量の不足のため、A 市委託分析の定量下限値はセンター再分析の定量下限値の 30 倍高い値であった。そのため、実際には定量されるべき異性体濃度も N.D.とされ、測定値が 0 と判定され、異常に低い分析値となる。(A 市委託のばいじん試料の有毒性等価係数の異性体の N.D.化率は H24.

6.6.及び H24.7.17 いずれも 93% (全 29 異性体中 27 異性体が N.D.) という異常な結果であった。また、基準値を超過しないため、委託元はこの異常値を異常値として認識しないという問題が残る。

ばいじん前処理工程の塩酸処理の省略

前処理時間の短縮のため、ばいじんの塩酸処理工程を省略することも考えられる。塩酸処理の有無による分析値への影響(塩酸処理有 / 塩酸処理無の濃度比)について図 1 , 表 1 に示す (今回の試料は No.18-20)

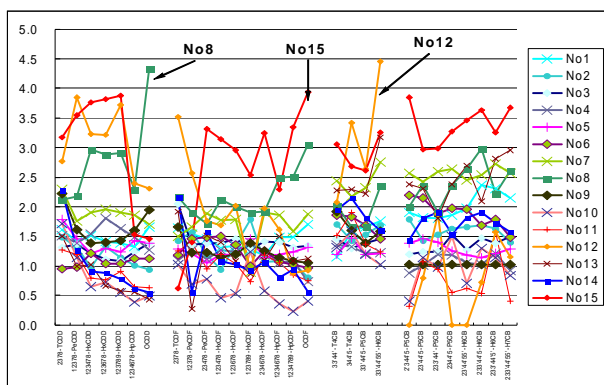


図 1 各異性体濃度 (実測濃度) の塩酸処理の効果 (縦軸数値は、塩酸処理有 / 塩酸処理無の濃度比)

表 1 ダイオキシン類分析値(TEQ 値)の塩酸処理効果

No	分析試料	GC/MS分析結果(ng-TEQ/g)		
		HCL処理	HCL処理なし	処理効果
1	スト-カ-EP灰	2.7	1.9	1.4
2	スト-カ-BF灰	1.8	1.4	1.3
3	流動床BF灰	3.7	2.9	1.3
4	その他炉EP灰	11	8.3	1.3
5	汚染堆積物 - 予熱器内部	2.6	2	1.3
6	汚染堆積物 - 予熱器出口	3.8	3.2	1.2
7	汚染堆積物 - EP入口	4.7	2.5	1.9
8	汚染堆積物 - 送風機内部	36	17	2.1
9	汚染堆積物 - 炉内・上部	0.59	0.44	1.3
10	汚染堆積物 - 炉内・壁面	0.031	0.039	0.79
11	汚染堆積物 - 煙道・上部	0.022	0.021	1.0
12	汚染堆積物 - 煙道・壁面	0.026	0.011	2.4
13	汚染堆積物 - 冷却室・内部	0.12	0.096	1.3
14	汚染堆積物 - EP内・下部	7.8	6.3	1.2
15	汚染堆積物 - 煙突内・下部	19	5.8	3.3
16	流動床 - 主灰	0.88	0.61	1.4
17	流動床 - 飛灰	6.8	3.5	1.9
18	焼却飛灰	0.45	0.22	2.0
19	焼却飛灰	0.21	0.19	1.1
20	薬剤処理飛灰	0.63	0.51	1.2

このように、塩酸処理のない場合に比べて塩酸処理をすることによりばいじん等の TEQ 値で 0.79 (効果なし) ~ 3.2 倍高い値になる。1)

5 まとめ

最近、事業者による自主測定のばいじん濃度が通常考えられない低さで報告されていることが散見される。

これらの原因を追及すると、前処理の自動化・迅速化による省試料化、塩酸処理等必要工程の省略、更に自動前処理装置の普及により前処理工程に分析作業者が直接関与しなくなることによる異常値原因のトレーサビリティ困難化などが考えられる。今後も委託分析値については十分に監視する必要がある。

特に、ばいじんのダイオキシン類濃度を委託分析する場合は、以下の点に注意する必要がある。

使用試料量、定量下限値(検出下限値)は適正か。ダイオキシン類測定の公定法では、25 ~ 100g を使用することとなっている。もし、非常に少ない試料量で分析している場合は、その量で十分に検出下限値をクリアするか否かを確認すること。(基本的にばいじん試料において、N.D.となることはない。試料量を増やせば解決する。)

塩酸処理を行ったか。

ダイオキシン類測定の公定法では、塩酸処理をすることになっている。

1) 半野ら, 第 14 回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 2003 ; 872-874