

緊急時等における大気中ダイオキシン類の簡易測定法の検討

Study of Simplified Measurement Method for Atmospheric Dioxins in Emergency Situations

佐々木 一貴
Kazuki SASAKI

要 旨

災害や工場等における事故等の緊急時においては、被災地域の汚染実態を把握して、住民避難等の判断を行うために、有害物質の調査を迅速に行うことが求められる。しかし、ダイオキシン類を測定する公定法では、大型で重量が大きい採取装置を用いてサンプリングした後に煩雑な抽出操作を行うこととなっており、緊急時等に調査を行うことは困難である。そこで、採取装置の小型化と軽量化そして抽出操作の簡便化等について検討した。

その結果、約4分の1に小型化、約3分の1に軽量化した採取装置を考案するとともに、硫酸処理を省略できる捕集剤を用い、そして簡易な定量方法を考案したことにより、吸引流速 60 L/min 程度、採取期間 1 日間で緊急時における大気中ダイオキシン類の安全性を評価することが可能になった。

Abstract

In emergency situations, such as natural disasters or industrial accidents, the quick investigation of toxic substances is required to grasp the state of contamination in the disaster area and judge the evacuation of residents. However, because in the official method a large device is used to sample atmospheric dioxins and the extraction process is complicated, it is difficult to conduct a survey in emergency situations. Therefore, we examined how to reduce the size and weight of the sampling device and the simplification of the extraction process.

As a result of the study, we proposed a sampling device reduced in size by about 1/4, and reduced in weight by about 1/3. We also used a sampling agent that omits sulfate acid treatment, and devised a simple quantitative determination method. Therefore, it was possible to determine the danger of atmospheric dioxins in an emergency, with a suction flow rate of about 60 L/min, and sampling time of 1 day.

キーワード：ダイオキシン類 簡易測定法 災害時 緊急時

I はじめに

ダイオキシン類は、工業的に製造する物質ではなく、ものの焼却の過程などに伴って、非意図的に生成してしまう物質である。¹⁾そのため、量は非常にわずかであるが、環境中に広く存在している。

ダイオキシン類には、多数の異性体が存在し、その中の一つである 2, 3, 7, 8-TeCDD では、半数致死量 (LD₅₀) が 0.013 ~ 0.043 mg/kg (ラット、経口) と極めて毒性が高い^{1) 2)}

津波等の災害が発生し、底質が巻き上げられた場合に、その底質がダイオキシン類を含有していれば、大気中に拡散する可能性がある。また、工場等で火災等燃焼を伴う事故が発生した場合には、ダイオキシン類の生成が懸

念される。これらの事態が発生した際には、住民避難等の判断を行うために有害物質の濃度を迅速に把握することが求められる。

現在、環境大気中のダイオキシン類の測定は、環境省の「ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアル」(公定法) に従って実施することとされており、試料採取はポリウレタンフォーム 2 個を装着した採取筒をろ紙後段に取り付けたハイボリウムエアサンプラ (HV) で行うことと規定されている。24 時間平均値を求める場合は、700 L/min 程度の高流量で 24 時間採取し、1,000 m³ 程度を採取する。週平均値を求める場合は、700 L/min 程度の高流量で 24 時間採取する操作を 7 回繰り返して行うか、100 L/min 程度の中流量で 7 日間の連続採取を行い、総

吸引量が1,000 m³程度となるようにする。³⁾

公定法の採取装置であるHVは大型であり、重量も大きいことから、災害発生現場近くに迅速に設置して大気を採取することは困難である。一方、JIS K 0311で規定されている排ガス中のダイオキシン類の測定方法の一つに、排ガスをフィルタによるろ過捕集した後、アルミナ系の吸着剤を特殊加工して成形した円筒フィルタ状の吸着剤と吸引ポンプそしてガスメーターによって吸着捕集する方法がある。⁴⁾ この方法では、採取装置が分割しているので持ち運びしやすい。また、環境大気の公定法で実施している硫酸処理を省略できる。

そこで、公定法よりも迅速で可搬性に優れ、また緊急時に対応可能な測定方法として、アルミナ系吸着剤を利用した簡易測定法の検討を行った。

II 方法

1 簡易測定法の条件検討

アルミナ系吸着剤は、JIS K0311において、捕集部通過流速が35 L/min (湿りガス, 120°C, 101.32 kPa) 以下、試料ガスの採取量 3.8 m³ (乾きガス, 0°C, 101.32 kPa) 以下で使用することとされている。⁴⁾ 一方、環境大気中のダイオキシン類の採取条件は、吸引流速100または700 L/minで総吸引量は1,000 m³程度と規定されている。アルミナ系吸着剤を環境大気中の捕集剤として応用するためには、捕集量と吸引流速が排ガス採取時の推奨条件からかなり外れた条件で行う必要があることから、公定法の総吸引量である1,000 m³程度とほぼ同量の大气をアルミナ系吸着剤に通過させても添加したダイオキシン類を保持し、また、物理的な損傷も受けないことを確認するための破過試験を行った。

確認手法としては、サンプリングスパイクである1,2,3,4-TeCDD、3,3',4,5'-TeCBを添加したアルミナ系吸着剤を挿入したホルダの後段に、もう一つアルミナ系吸着剤を挿入したホルダを設置して、後段のアルミナ系吸着剤のサンプリングスパイク含量や吸引流速の測定を行った。

また、ブランク試験を行い、簡易測定法における試料検出下限値・試料定量下限値を求め、毒性当量 (TEQ) の算出方法を検討した。

2 公定法と簡易測定法の比較

公定法と簡易測定法のそれぞれの採取装置にサンプリ

ングスパイクを添加し、回収率の比較を行った。

III 結果及び考察

1 簡易測定法の条件検討

(1) 吸引流速の検討

小型で軽量であるブロワーポンプを用いて、公定法の総吸引量である1,000 m³程度を捕集したところ、14日間を要し、採取期間中の平均吸引流速は、63.8 L/minであった。採取期間中の吸引流速の推移を図1に示す。吸引流速の急激な変化は確認されず、安定して60 L/min程度の吸引流速を維持していた。

また、破過試験の結果は、前段のアルミナ系吸着剤からサンプリングスパイクが検出されたが、後段のアルミナ系吸着剤からは検出されなかった (図2、図3)。このことから、アルミナ系吸着剤は吸引流速60 L/minを許容することが明らかになった。

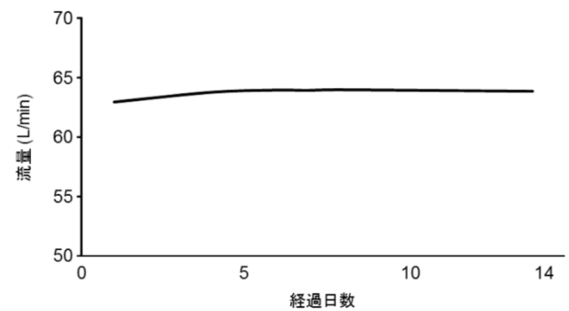


図1 吸引流速の推移

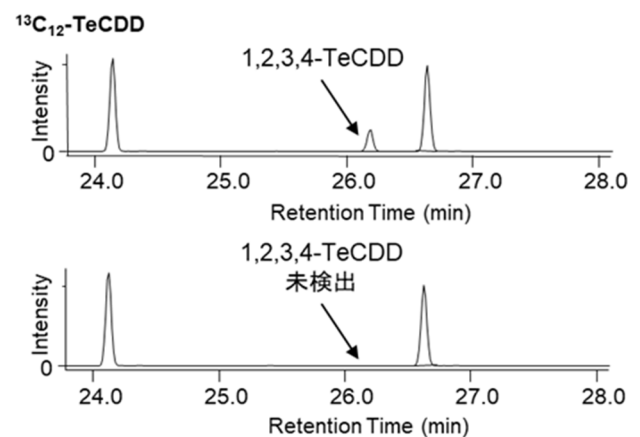


図2 破過確認試験の結果 (1,2,3,4-TeCDD)

(上：前段のアルミナ系吸着剤、
下：後段の破過確認用アルミナ系吸着剤)

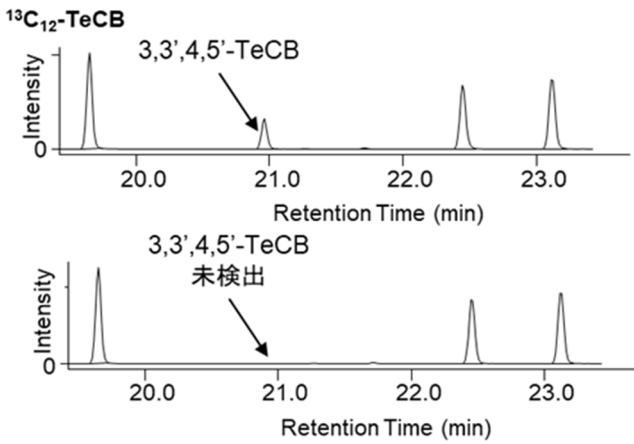


図3 破過確認試験の結果 (3,3',4,5'-TeCB)
 (上: 前段のアルミナ系吸着剤、
 下: 後段の破過確認用アルミナ系吸着剤)

(2) 各採取期間における下限値の検討

ブランク試験を行い、試料検出下限値(DL)及び試料定量下限値(QL)を算出した(表1)。

また、求めた下限値に毒性等価係数(TEF)を乗じて、各採取期間の下限値における毒性当量(TEQ)を算出した(表2)。

表2 各採取期間の下限値(毒性当量 pg-TEQ/m³)

	1日	1.5日	2日	2.5日	3日
検出下限値 TEQ	0.32	0.21	0.15	0.13	0.10
定量下限値 TEQ	1.0	0.68	0.48	0.38	0.34

検出下限値未満の場合における毒性当量の算出について、公定法では検出下限値の1/2に毒性等価係数を乗じているが、簡易測定法は、低濃度域の分析精度が公定法より低い場合、検出下限値の1/2ではなく検出下限値を用いて毒性当量を計算することとした。

これにより、低濃度域の分析精度が低くても、ダイオキシン類濃度を低く見積もることのない安全性に配慮した毒性評価を行うことができる。

また、環境大気中のダイオキシン類は非常に低い濃度レベルであり、信頼性の高いデータを得るためには100~1,000 m³程度の採取量を必要とする。⁵⁾ 最も採取期間の短い1日間の場合、平均吸引流速を50 mL/minとして概算すると、総吸引量は72 m³となり、必要な採取量である100~1000 m³を下回ることになる。

しかし、表2のどの採取期間においても、公定法において毒性当量の計算に用いる検出下限における毒性当量が大气環境基準である0.6 pg-TEQ/m³を下回っている。⁶⁾

以上より、本簡易測定法は災害時等に想定される高濃度ダイオキシン類によるばく露の評価手法として有効であると考えられる。

2 公定法と簡易測定法の比較

公定法と簡易測定法のいずれについてもサンプリングスパイクの回収率が基準である70~130%の範囲に収まっていた。³⁾ (表3) 加えて、両者の回収率が同程度であったことから、簡易測定法は公定法と同等の採取能力を有していると判断できる。

表3 添加回収率の結果

	公定法	簡易分析法
1, 2, 3, 4-TeCDD	85.1 %	84.4 %
3, 3', 4, 5'-TeCB	98.4 %	94.7 %

IV まとめ

緊急時に環境大気中のダイオキシン類濃度を採取する簡易測定法として、アルミナ系吸着剤を用いることで、公定法の約4分の1に小型化、約3分の1に軽量化した採取装置を検討したところ、吸引流速60 L/min程度、採取期間1日間で環境大気中ダイオキシン類を捕集することができ、短期間での採取が可能になった。

また、アルミナ系吸着剤を環境大気中のダイオキシン類の捕集材として用いることにより、公定法で実施していた硫酸処理を省略することができ、分析の迅速簡便化を図ることができた。

災害時や事業所、廃棄物焼却施設等で事故が発生した際に、本研究で確立した測定法を用いてダイオキシン類の簡易迅速な測定を行い、大気中のおおよその濃度を把握することが可能となったことから、周辺住民等への避難誘導等への一助となると考えられる。

文献

- 1) 環境省:ダイオキシン類2012(関係省庁共通パンフレット)(2012)
- 2) IARC: IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Vol. 69, 263-265(1997)
- 3) 環境省:ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアル(平成20年3月)
- 4) JIS K 0311:2020. 排ガス中のダイオキシン類の測定方法(2020)

- 5) 村山等, 森田昌敏:環境大気中のダイオキシン類濃度の測定, 大気環境学会誌, 37(3), A13-A26(2002)
- 6) 環境省:ダイオキシン類による大気汚染、水質汚濁(水底の底質の汚染を含む。)及び土壌汚染に係る環境基準(平成11年12月27日環境庁告示第68号)

表1 各採取期間の試料検出下限値及び試料定量下限値(pg/m³)

採取期間 (参考採取量 50 mL/min)	1日間 (約 72 m ³)		1.5日間 (約 108 m ³)		2日間 (約 144 m ³)		2.5日間 (約 180 m ³)		3日間 (約 216 m ³)	
	DL	QL	DL	QL	DL	QL	DL	QL	QL	QL
	PCDDs									
2, 3, 7, 8-TeCDD	0.02	0.07	0.01	0.04	0.01	0.03	0.008	0.03	0.007	0.02
1, 2, 3, 7, 8-PeCDD	0.09	0.3	0.06	0.2	0.04	0.1	0.04	0.1	0.03	0.1
1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDD	0.2	0.6	0.1	0.4	0.08	0.3	0.07	0.2	0.06	0.2
1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDD	0.2	0.7	0.1	0.5	0.1	0.4	0.09	0.3	0.07	0.2
1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD	0.1	0.3	0.07	0.2	0.05	0.2	0.04	0.1	0.03	0.1
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDD	1	3	0.7	2	0.5	2	0.4	1	0.3	1
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9-OCDD	1	5	0.9	3	0.7	2	0.6	2	0.5	2
PCDFs										
2, 3, 7, 8-TeCDF	0.05	0.2	0.03	0.1	0.03	0.09	0.02	0.07	0.02	0.06
1, 2, 3, 7, 8-PeCDF	0.06	0.2	0.04	0.1	0.03	0.1	0.03	0.09	0.02	0.07
2, 3, 4, 7, 8-PeCDF	0.06	0.2	0.04	0.1	0.03	0.1	0.02	0.08	0.02	0.07
1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF	0.1	0.4	0.07	0.2	0.05	0.2	0.04	0.1	0.04	0.1
1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF	0.2	0.6	0.1	0.4	0.08	0.3	0.07	0.2	0.06	0.2
1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	0.4	1	0.3	1	0.2	0.7	0.2	0.6	0.1	0.5
2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDF	0.2	0.5	0.1	0.3	0.08	0.3	0.06	0.2	0.05	0.2
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDF	0.2	0.7	0.1	0.5	0.1	0.4	0.09	0.3	0.07	0.2
1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-HpCDF	0.1	0.4	0.07	0.2	0.06	0.2	0.04	0.1	0.04	0.1
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9-OCDF	0.3	1	0.2	0.7	0.2	0.6	0.1	0.4	0.1	0.4
DL-PCBs										
3, 4, 4', 5-TeCB (#81)	0.04	0.1	0.02	0.08	0.02	0.06	0.01	0.05	0.01	0.04
3, 3', 4, 4'-TeCB (#77)	0.1	0.4	0.08	0.3	0.06	0.2	0.05	0.2	0.04	0.1
3, 3', 4, 4', 5-PeCB (#126)	0.05	0.2	0.04	0.1	0.03	0.09	0.02	0.07	0.02	0.06
3, 3', 4, 4', 5, 5'-HxCB (#169)	0.1	0.4	0.07	0.2	0.06	0.2	0.04	0.1	0.04	0.1
2', 3, 4, 4', 5-PeCB (#123)	0.03	0.09	0.02	0.06	0.01	0.04	0.01	0.04	0.009	0.03
2, 3', 4, 4', 5-PeCB (#118)	0.3	1	0.2	0.7	0.2	0.5	0.1	0.4	0.1	0.4
2, 3, 3', 4, 4'-PeCB (#105)	0.1	0.3	0.07	0.2	0.05	0.2	0.04	0.1	0.03	0.1
2, 3, 4, 4', 5-PeCB (#114)	0.02	0.05	0.01	0.03	0.008	0.03	0.01	0.04	0.005	0.02
2, 3', 4, 4', 5, 5'-HxCB (#167)	0.04	0.1	0.02	0.08	0.02	0.06	0.02	0.06	0.01	0.04
2, 3, 3', 4, 4', 5-HxCB (#156)	0.03	0.1	0.02	0.07	0.01	0.05	0.01	0.04	0.01	0.03
2, 3, 3', 4, 4', 5'-HxCB (#157)	0.02	0.08	0.02	0.05	0.01	0.04	0.009	0.03	0.008	0.03
2, 3, 3', 4, 4', 5, 5'-HpCB (#189)	0.1	0.4	0.08	0.3	0.06	0.2	0.05	0.2	0.04	0.1

(n=5)