

2023年2月28日
於 航空会館

包括的な汚染監視

4-2 災害・事故発生後に環境中に残留する化学物質への対策実施
と継続監視のためのモニタリング手法開発

橋本俊次
国立環境研究所

事故のケースと監視すべき化学物質（例）

漏洩（ろうえい）



火災・爆発



不法投棄流出



...

危険物取締法、化管法※などによって把握

石油・化学原料
など

石油・化学原料
など

指定された方法で測定・監視

+

不純物

+

不純物

+

燃焼生成物

安全安心のためには
継続的で包括的な監視が必要

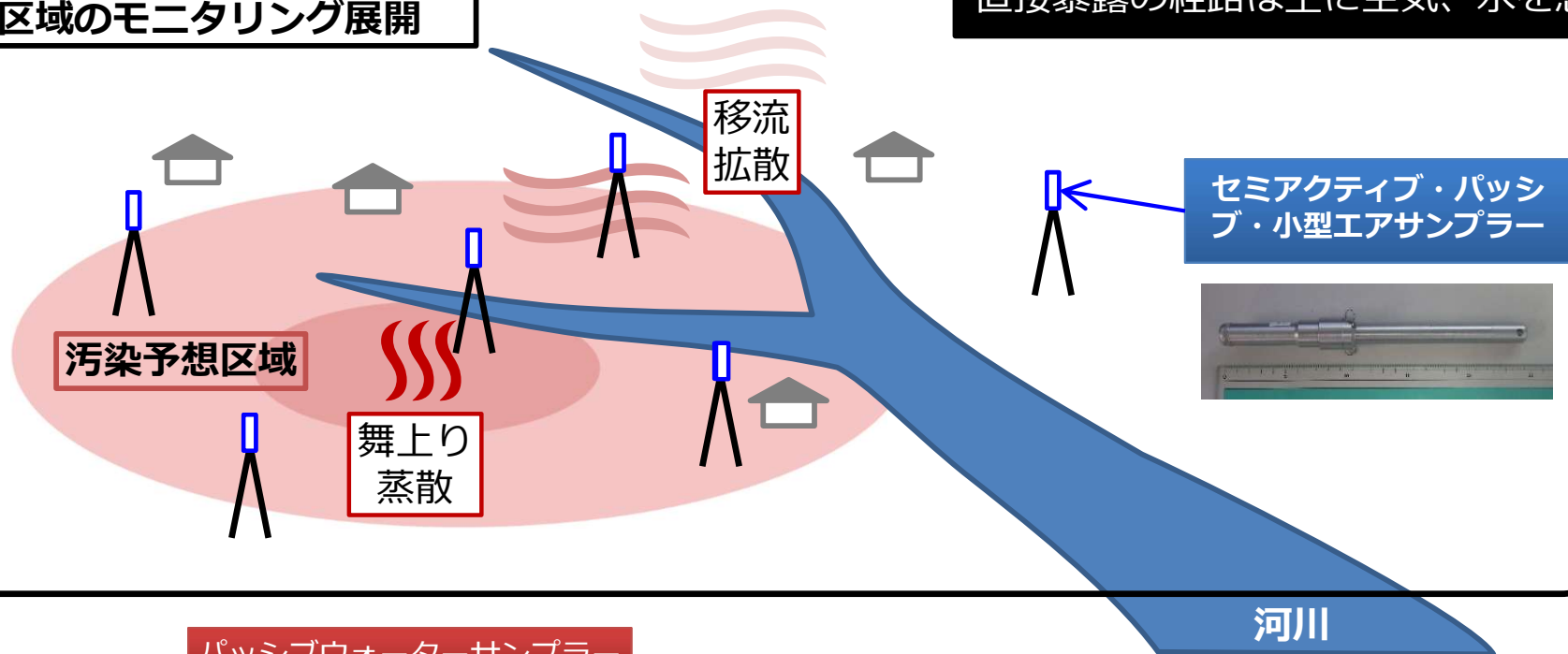
- 災害発生後(事故後数日以降)の残留物質の中長期的な監視や対策範囲の特定を効率的・網羅的・低コストで面的な展開も可能とするサンプリング・調査手法を開発する。

Step1 汚染区域確定のための
環境調査

Step2 曝露調査にも対応した汚染
区域のモニタリング展開

汚染の監視には暴露リスクの視点を取り入れる

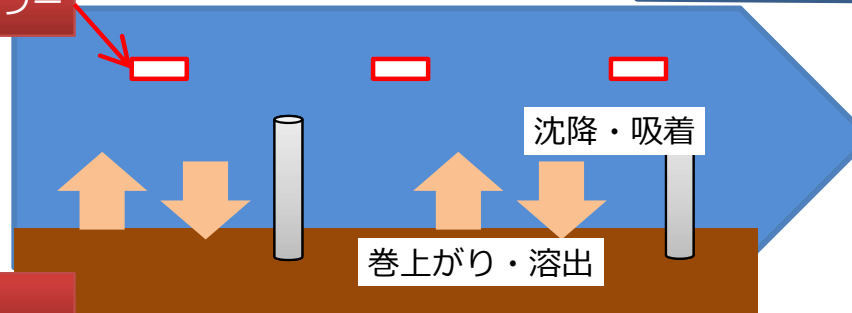
直接暴露の経路は主に空気、水を想定



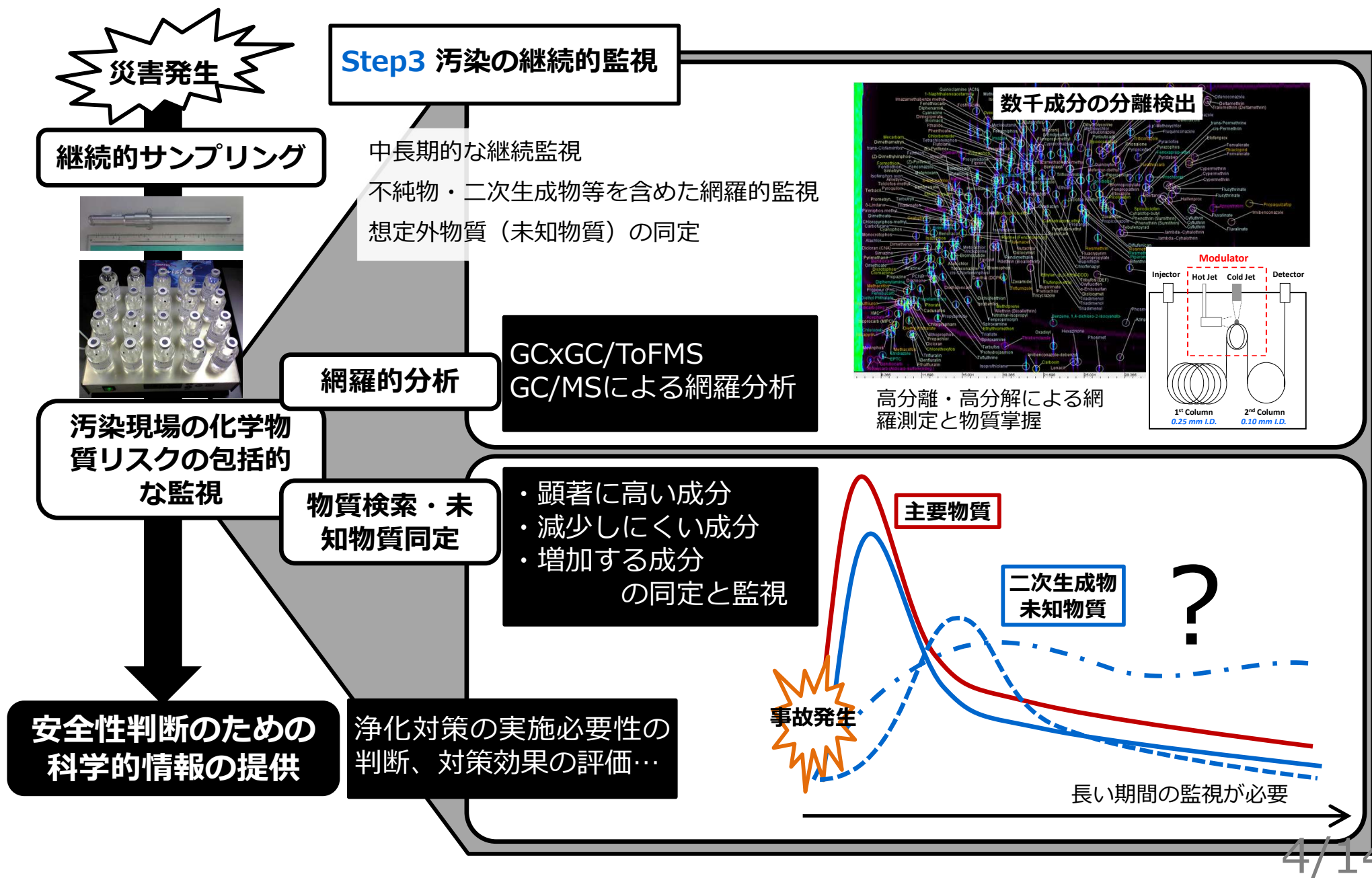
パッシブウォーターサンプラー



少量の採水



- 副生物や反応生成物など、**事故等から直接に想定される以外の物質も測定可能**な分析法とデータ解析手法を開発する。

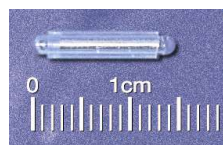


セミアクティブエアサンプリング (SAAS)

大気中の中揮発性有機化合物を主な対象とした捕集法
～「HVASの定量性」と「PASの簡便性」の両立を目指す～



SAASの特徴

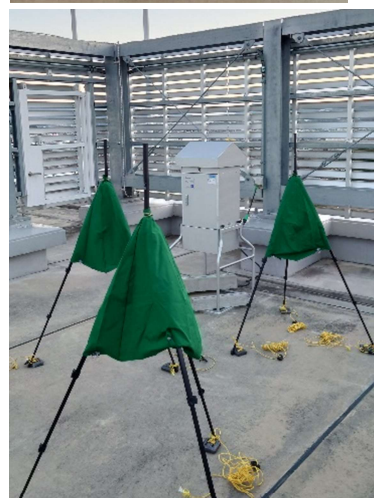


PDMS製吸着材

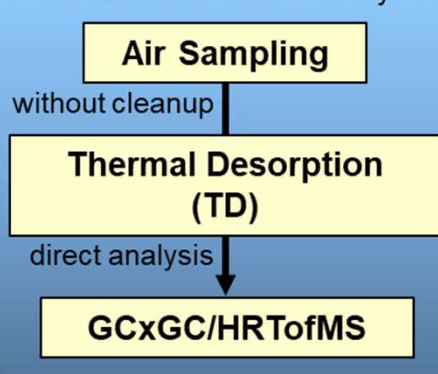
- ◆ 小型で軽く、持ち運びが容易
- ◆ 乾電池駆動で、設置場所を選ばない
- ◆ 加熱脱離により
 - 全量使用：高感度化、
 - 直接測定：時短と損失低減（網羅分析）
- ◆ 安価で多点観測に有利
- ◆ 通気量が分かることで、濃度推算が可能

←セミアクティブサンプラー（柴田科学DAS-300A共同開発）

電源確保や費用等で困難さのあった任意の場所での
広域的、面的な測定および緊急時の早急な監視を実現する。



Flow chart of SAAS analysis



Air Sampler	SAAS	HVAS	PAS
Portability	very easy	hard	easy
Large Volume Collection	hard	very easy	very hard
Sample Cleanup	unnecessary	very hard	hard
Cost of Apparatus	reasonable	expensive	reasonable
Flow rate	passable	exact	estimation

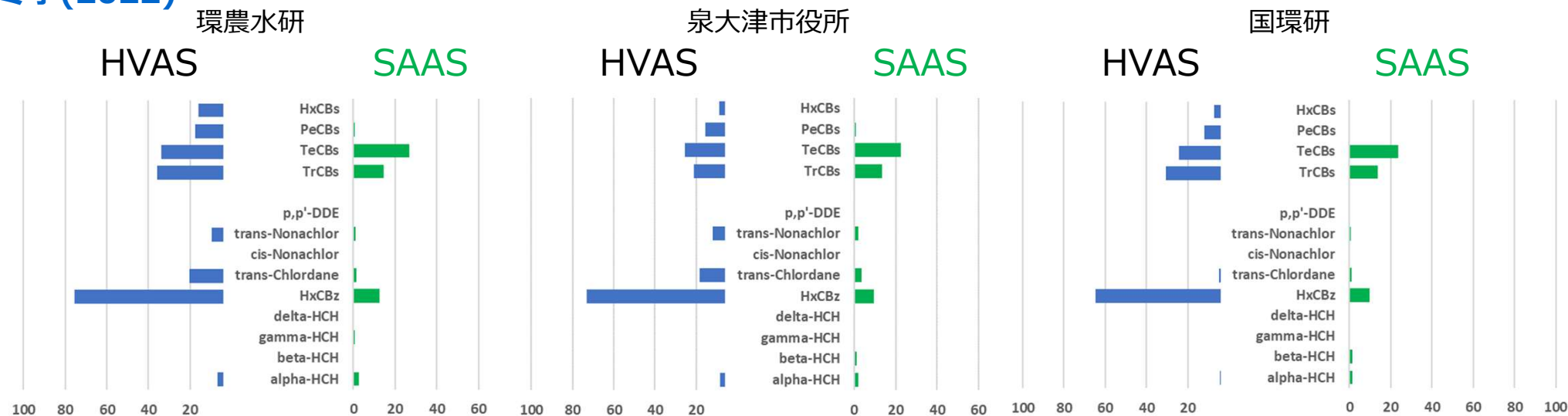


HVAS：ハイボリュームエアサンプラー、PAS：パッシブエアサンプラー

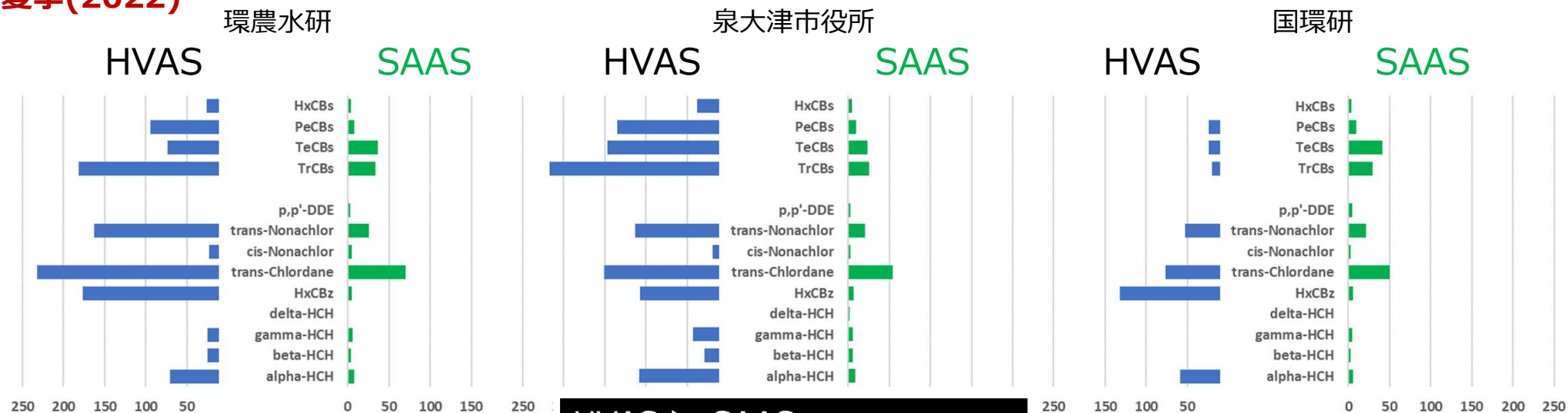
POPs、PCBs濃度 (HVAS vs SAAS)

POPs：残留性有機汚染物質

冬季(2022)



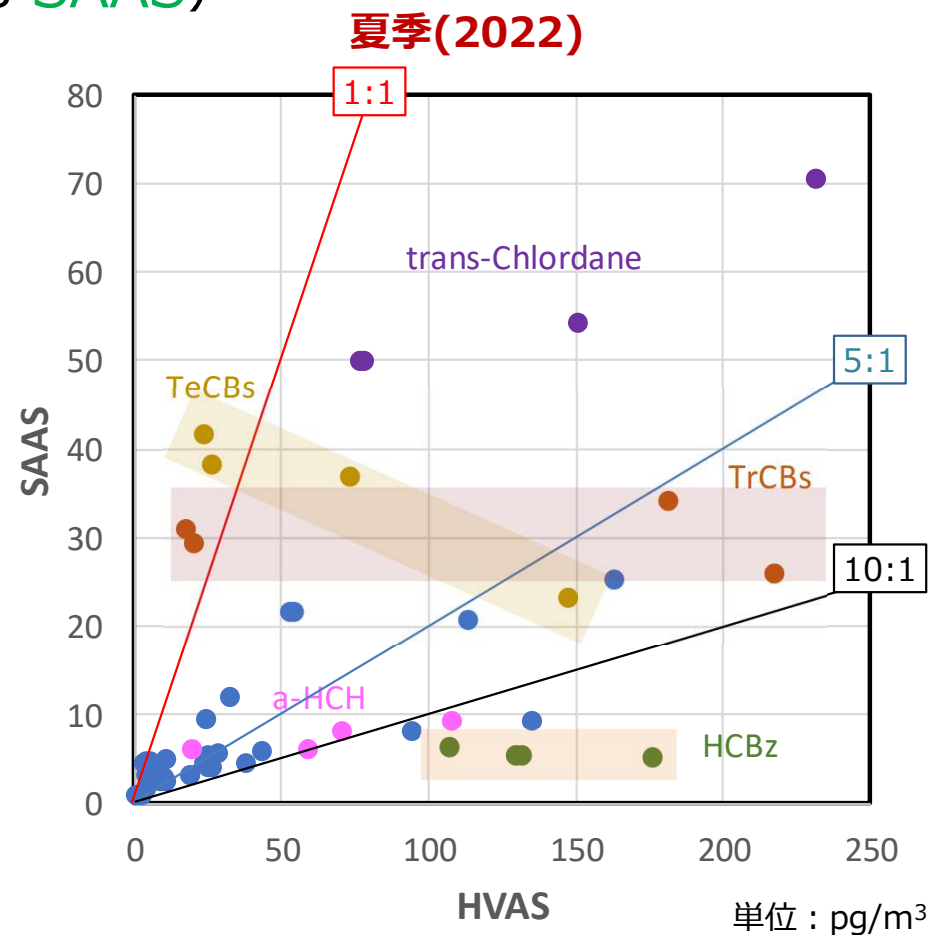
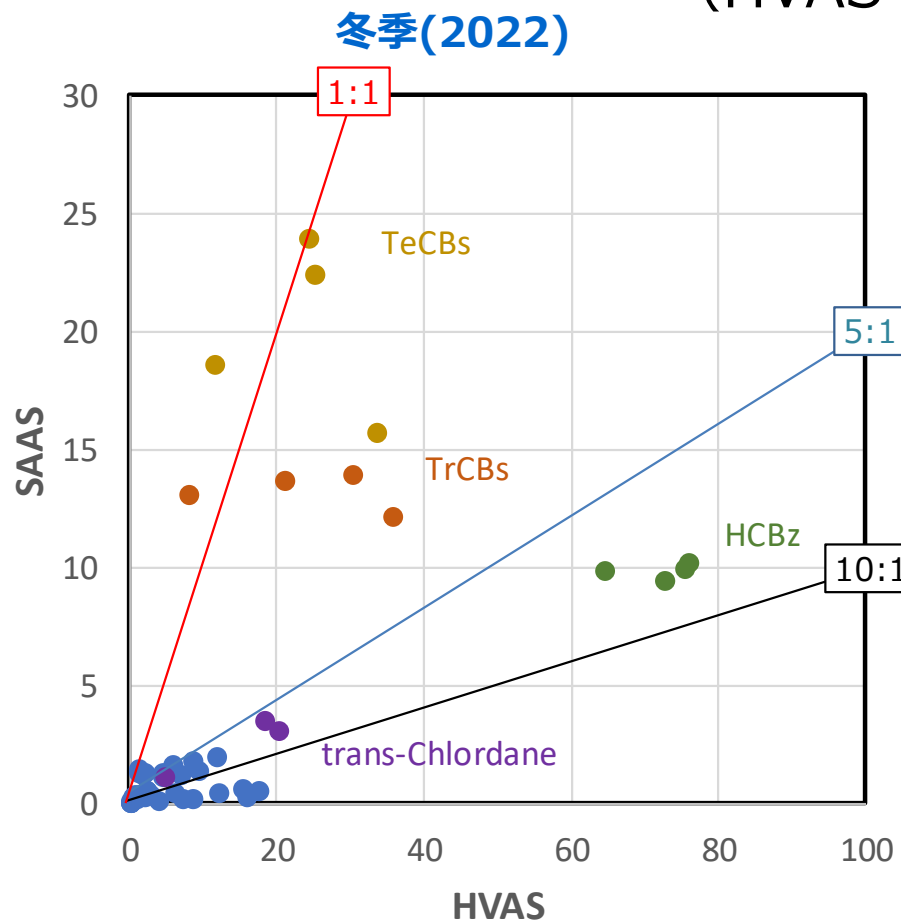
夏季(2022)



HVAS > SAAS
HCBz : HVAS » SAAS
◆ 地域差は反映される

単位 : pg/m³

POPs,PCBs濃度 (HVAS vs SAAS)



<冬季>

- ・ 蒸気圧の低い物質 : SAAS、HVASともに低濃度
- ・ 蒸気圧の高い物質 : SAAS $\div$ HVAS

<夏季>

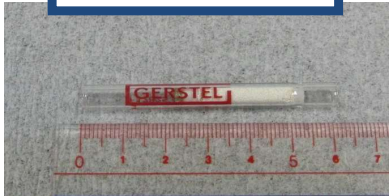
- ・ 蒸気圧の低い物質 : SAAS $\div$ HVAS (?)
- ・ 蒸気圧の高い物質 : SAASで頭打ち (?)

SAASについて

- ◆ 気温の影響が大きいいため、通年のモニタリングには注意が必要
- ◆ 時期を合わせたモニタリングには有効

ノンターゲット・網羅分析法の開発

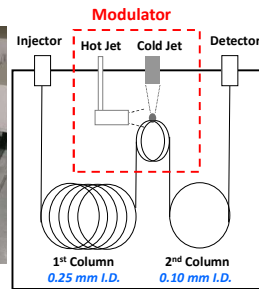
Tenax管捕集



スターバー抽出 (SBSE)



加熱脱離
(TD)

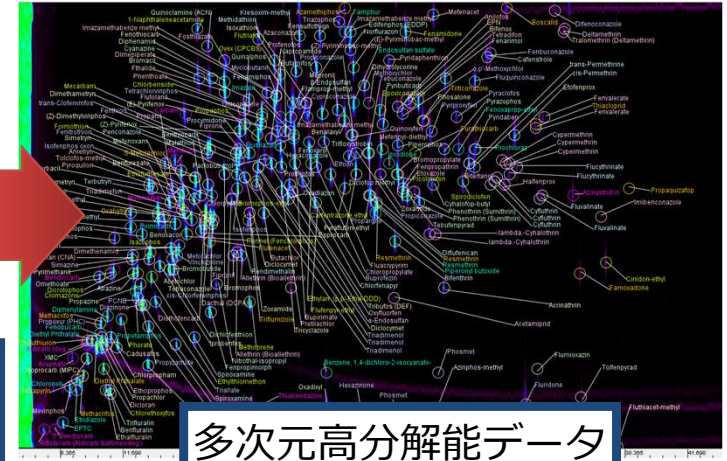


多次元
ガスクロマト
グラフィ
(GC×GC)

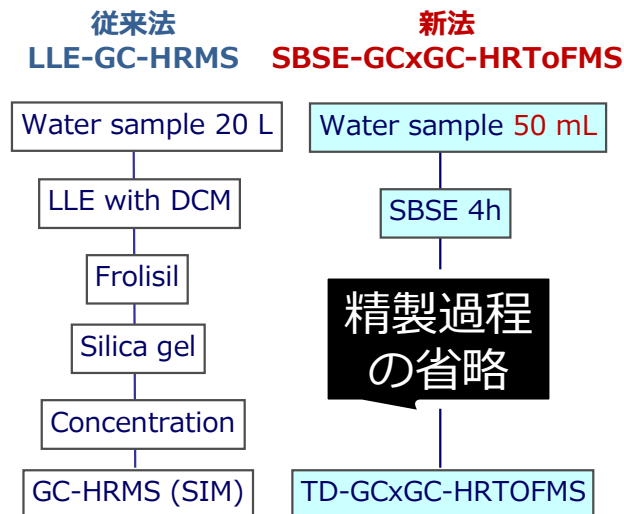


高分解能
飛行時間型
質量分析計
(HRTofMS)

数千成分が分離検出可能に



多次元高分解能データ



- ◆ 精製過程の省略により、時間、コスト、資源を削減 (1/10-100)
- ◆ 物質ロスを防ぐことで網羅的分析が可能
- ◆ 揮発性-半揮発性物質の一斉定量の実現
- ◆ 数千種類の化合物のマススペクトル検索
- ◆ まるごと測定した後、いつでも物質検索が可能 (データアーカイビング)

ケーススタディ：スクラップ集積場火災における ノンターゲット分析の実際

ミニポンプによるサンプリング



大気捕集用Tenax-TA管（ゲステル）

使用機材と方法：

Tenax-TAチューブ（ゲステル）：0.1L/min、0.4 L/minで1時間のサンプリング

柴田科学MP-W5P、ガステックGSP-400FTを使用

TD/GCxGC/ToFMSにより、直接測定（前処理なし）



ミニポンプ
（柴田科学MP-W5P）



加熱脱離装置（TDU2、ゲステル）

- ◆ 電池で駆動可能（最長48時間）
- ◆ 小型軽量で運搬（手荷物）が用意
- ◆ 操作が簡単
- ◆ スクリーニング用
- ◆ 捕集材のエイジングが必要

現場写真



火災遠景



火災現場



集積スクラップ



大気捕集準備



現場風下での大気捕集

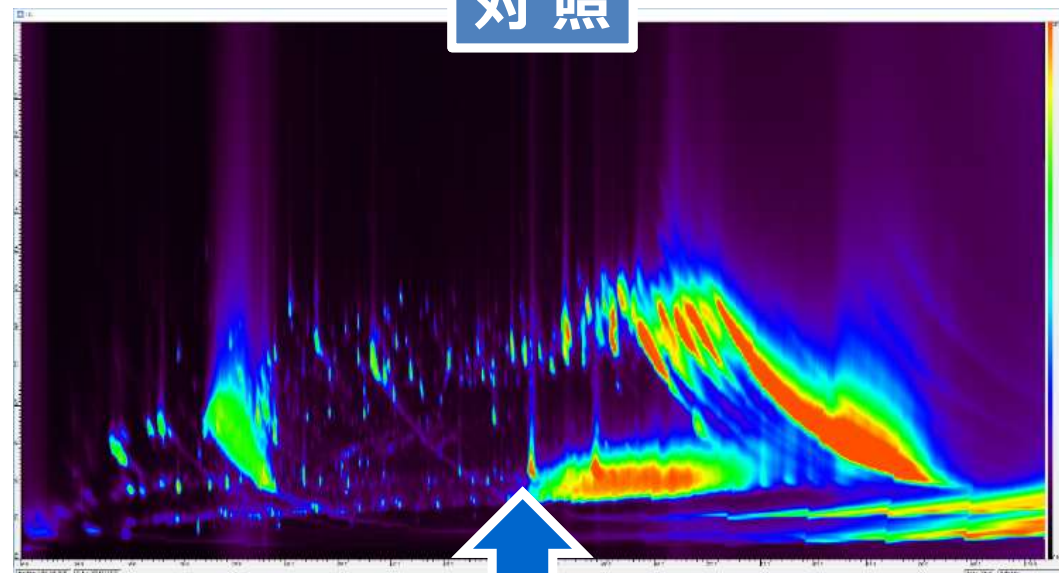


対照地の大気捕集
(コントロール)

結果 (0.4L/min、23.99L)

火災時大気からは、多種類の化学物質が
大量に検出されている
GC×GCでも分離不能＝物質同定不能

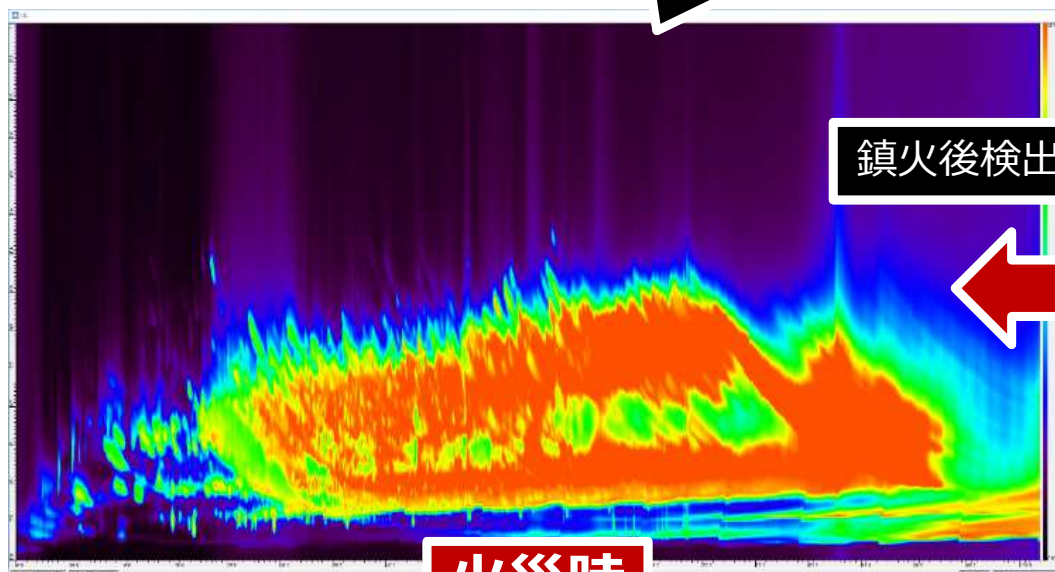
対 照



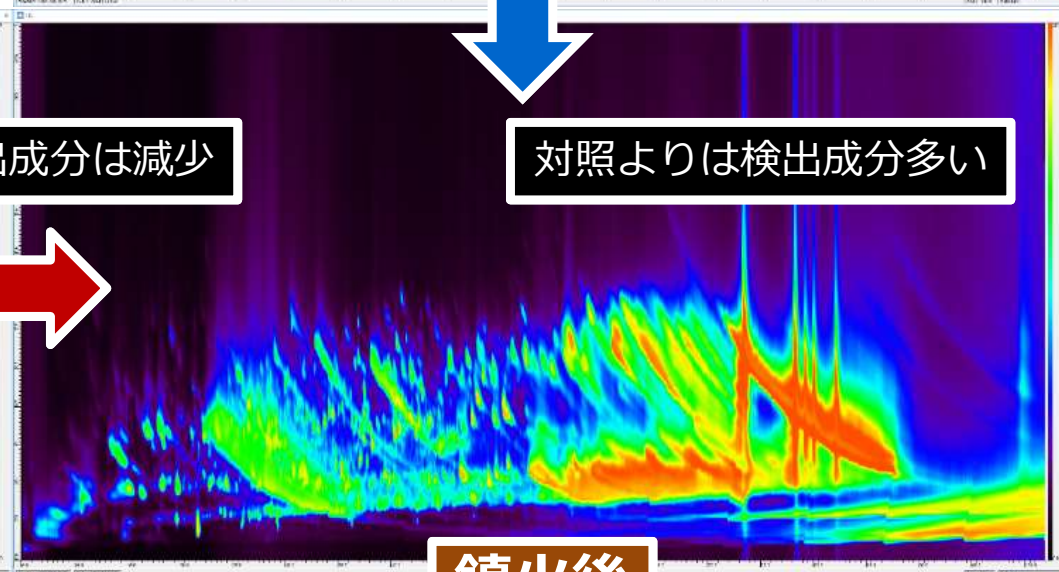
鎮火後検出成分は減少

対照よりは検出成分多い

火災時



鎮火後



結果 ソフトウェア処理後

(主に有機ハロゲン類データを抽出)

対 照

(0.4L/min、23.99L)
マスデフェクトフィルタリング

火災時大気から多数の成分が
分離された

鎮火後検出成分は減少

対照と同程度

火災時

鎮火後

集積場火災時に検出された成分 の大気中濃度の推定値

GCxGC/ToFMSによるノンターゲット測定データをMDF処理後
NISTライブラリサーチし、化合物を分類

分類	成分比率 (ピーク面積比)
ハロゲン化化合物	83%
フェノール	13%
ベンゼン	9.6%
ダイオキシン	9.6%
ジベンゾフラン	8.4%
ビフェニル	7.4%
トルエン	6.4%
ジフェニルエーテル	3.9%
ベンゼン派生物	3.9%
POPs	3.0%
芳香族アミン	2.8%
水銀	2.0%
ジオキサン派生物	1.0%
含硫黄芳香族	0.7%
含窒素芳香族	0.6%
キシレン	0.6%
フラン	0.2%
PAHs	0.04%
フェノール派生物	0.02%
その他	10%
未分類	17%

ハロゲン化：フッ素・塩素・臭素などの元素を含む

まとめ

中長期サンプリング法の開発

- ◆ 乾電池駆動により2週間程度のサンプリングが可能に（柴田科学 DAS-300A共同開発）
- ◆ 吸着材として市販品（ゲステル社Twister、PDMS）を採用した場合
 - PCB、POPsに代表される半揮発性成分の捕集に効果があった
 - 気温は物質毎の捕集量を左右するので、サンプリング時期を合わせる必要
- ◆ 周辺大気に含まれる化学物質の調査には有効と考えられる

(未想定物質)ノンターゲット分析法の開発

- ◆ 加熱脱離-GCxGC-ToFMSにより、揮発～半揮発性(残留)化合物の丸ごと測定
- ◆ 不純物・反応生成物を含む数千～数万の物質が検出可能
- ◆ 物質の検索には、何らかのソフトウェア処理（デコンボリューション、質量欠損、ケンドリックスマス）が有効
- ◆ 火災事故のケーススタディでは、多数の有機ハロゲン類を検出、量的評価の可能性を確認

謝辞

この研究は、環境研究総合推進費 戦略的研究開発課題S-17「災害・事故に起因する化学物質リスクの評価・管理手法の体系的構築に関する研究」により推進されました。

関係の皆様に心より感謝申し上げます。