



災害・事故時における化学物質の個人曝露量把握方法

横浜国立大学 大学院環境情報研究院
自然環境と情報部門
理工学部 化学・生命系学科 化学応用EP
三宅 祐一





学術的・社会的研究背景

- 化学物質のヒト健康リスクや生態系に対する環境リスクは、一般的に定常的な環境状態を想定して評価されてきた。
- 地震のような大規模な災害に伴う化学物質の漏洩・拡散に加え、工業技術の高度化・複雑化、施設の老朽化などにより、構造的な火災・爆発・漏洩事故も増加傾向にあり、非定常状況下における化学物質に関する多様なリスクが懸念されている。

非定常状況下において化学物質リスクを把握するためには...

- 災害・事故等の発生時から収束に至る時間経過における曝露量を迅速に把握
- 十分な電力、機材がない状態でも使用可能



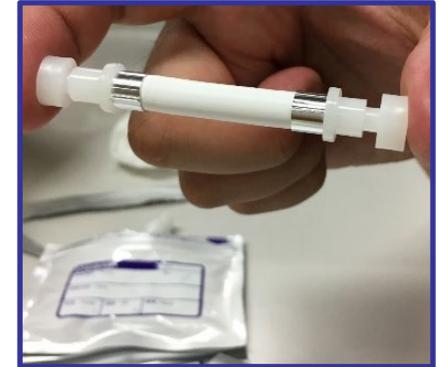
問題点

- 災害・事故等の非定常状況下における化学物質の曝露量把握方法の欠如
- 多くの物質に適用可能かつ多地点同時測定可能な捕集方法が欠如



研究目的

- ❖ 災害・事故等の非定常状況下における化学物質への曝露状況を迅速に把握するために、拡散型パッシブサンプラーを用いた揮発性有機化合物(VOCs)の個人曝露量把握方法の検討
 - ❖ 拡散型のパッシブサンプラーの適用が難しい半揮発性有機化合物(SVOCs)の個人曝露量把握方法の検討
- ➡ 生体に対する影響の観点から曝露量を迅速に把握する手法を構成し、他のサブテーマにおけるリスク評価のための曝露量情報を直接的に取得する手法の開発を最終目標とする。





VOCsの個人曝露量把握方法

アクティブ法

▶ ミニポンプを使用

【メリット】

- ・ 環境要因の影響を受けにくい

【デメリット】

- ・ 動力を必要とする
- ・ 装置が大きくポンプが長いいため、持ち運びに不適



パッシブ法

▶ 拡散原理を利用

【メリット】

- ・ 動力を必要としない
- ・ 装置が小さく持ち運びに適する

【デメリット】

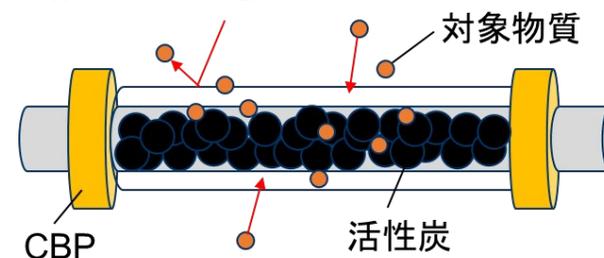
- ・ 環境要因の影響を受けやすい



パッシブ法の課題①: 環境要因の影響を受けやすい

パッシブ法の課題②: 濃度算出時にサンプリングレート(SR)実測値が必要

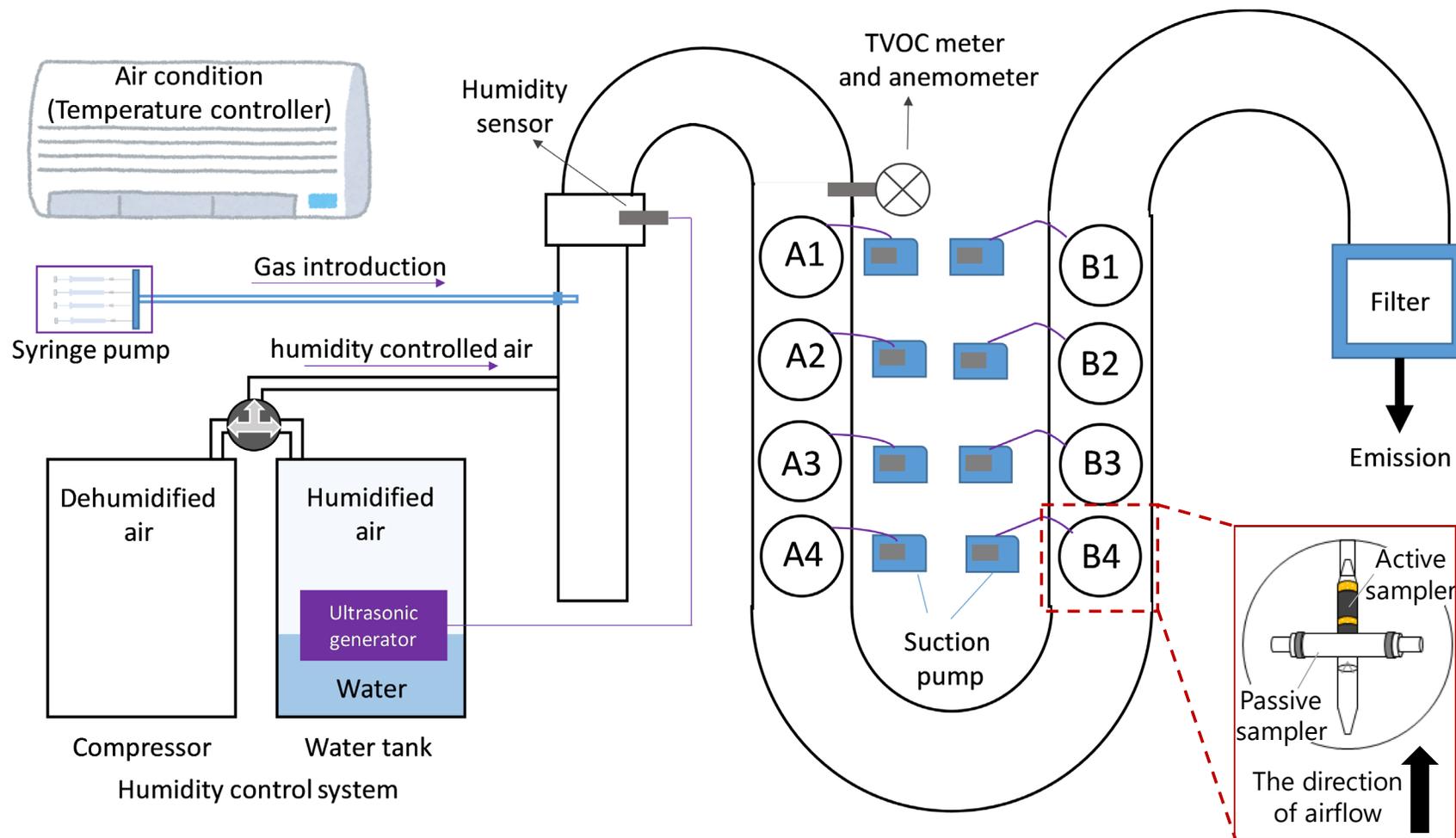
➡ SRの実測値がなくてもパッシブサンプラーを用いて測定が行えるよう、計算のみでSRを推算する方法を検討





パッシブサンプラー性能試験用チャンバー (VOC用)

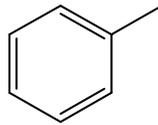
「ISO 16107:2007 Workplace atmospheres -- Protocol for evaluating the performance of diffusive samplers」の試験条件を満たすチャンバー



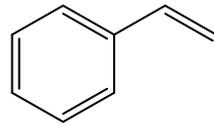


対象物質 (計33物質)

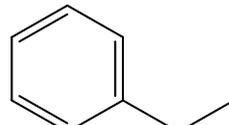
芳香族炭化水素類



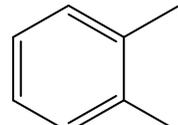
toluene



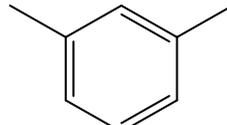
styrene



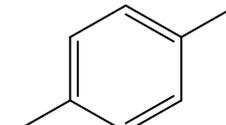
ethylbenzene



o-xylene

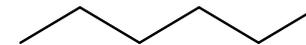


m-xylene



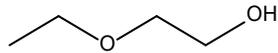
p-xylene

脂肪族炭化水素類

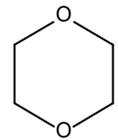


n-hexane

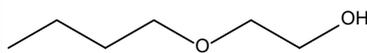
エーテル類



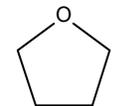
ethylene glycol monoethyl ether



1,4-dioxane

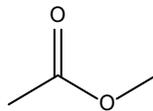


ethylene glycol mono-n-butyl ether

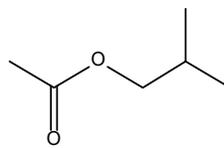


tetrahydrofuran

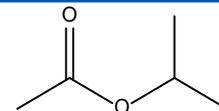
エステル類



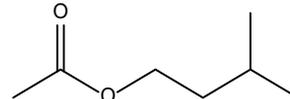
methyl acetate



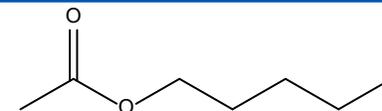
isobutyl acetate



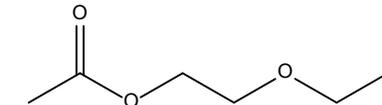
isopropyl acetate



isopentyl acetate

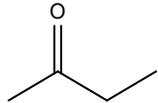


n-pentyl acetate

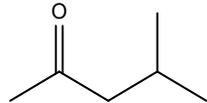


ethylene glycol monoethyl ether acetate

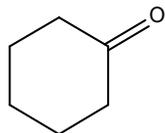
ケトン類



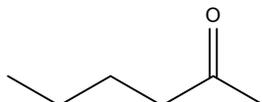
methylethylketone



methylisobutyl ketone

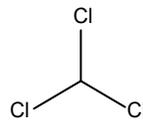


cyclohexanone

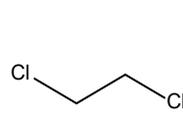


methyl-n-butylketone

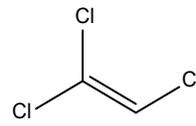
ハロゲン化合物類



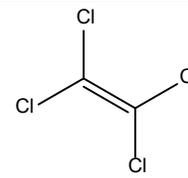
chloroform



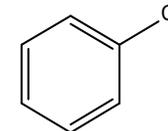
1,2-dichloroethane



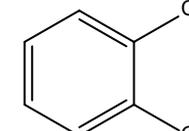
trichloroethylene



tetrachloroethylene

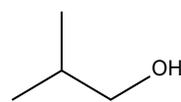


chlorobenzene

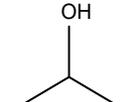


o-dichlorobenzene

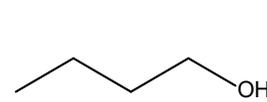
アルコール類



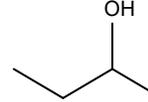
isobutyl alcohol



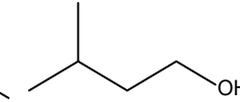
isopropyl alcohol



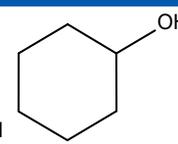
1-butanol



2-butanol



isopentyl alcohol



cyclohexanol



サンプリングレート (SR) の実測 ($L \text{ min}^{-1}$)

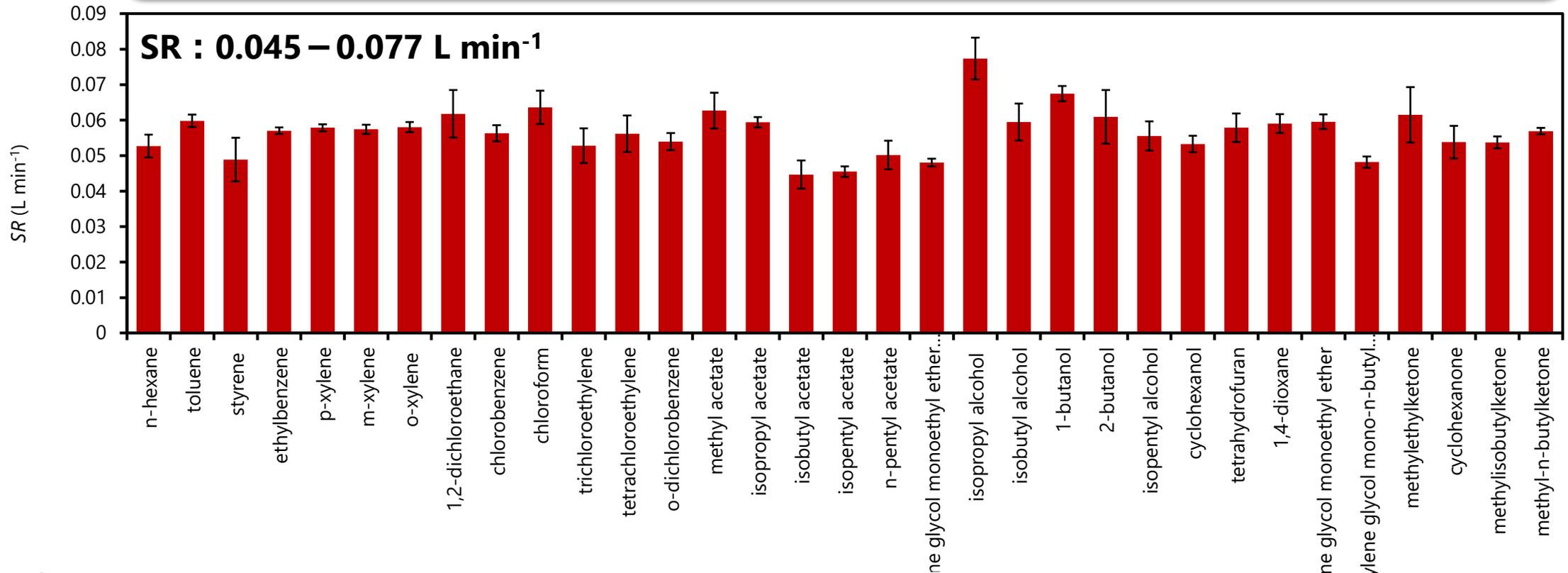
$$SR = \frac{W_p}{C_a \times t}$$

SR: サンプリングレート ($L \text{ min}^{-1}$)

W_p : パッシブサンプラーの捕集量 (μg)

C_a : アクティブサンプラーから算出した濃度 ($\mu\text{g L}^{-1}$)

t : 捕集時間 (min)



33種類のVOCsのサンプリングレートのRSDは13%以下であり、環境要因の影響は小さく、実環境で十分使用可能であることが示された。



サンプリングレート (SR) の推算方法

Fickの第一法則より、

$$SR = \frac{60 \times 10^{-3} \times A \times D_{AB}}{Z}$$

A: サンプラーの有効拡散面積 (cm²)、Z: 拡散距離 (cm)

D_{AB} : 空気A中における物質Bの分子拡散係数 (cm² sec⁻¹)

拡散係数の実測値が入手できれば、様々な物質のSRが推算可能



SRの推算には拡散係数の推算が必要

①藤田の式

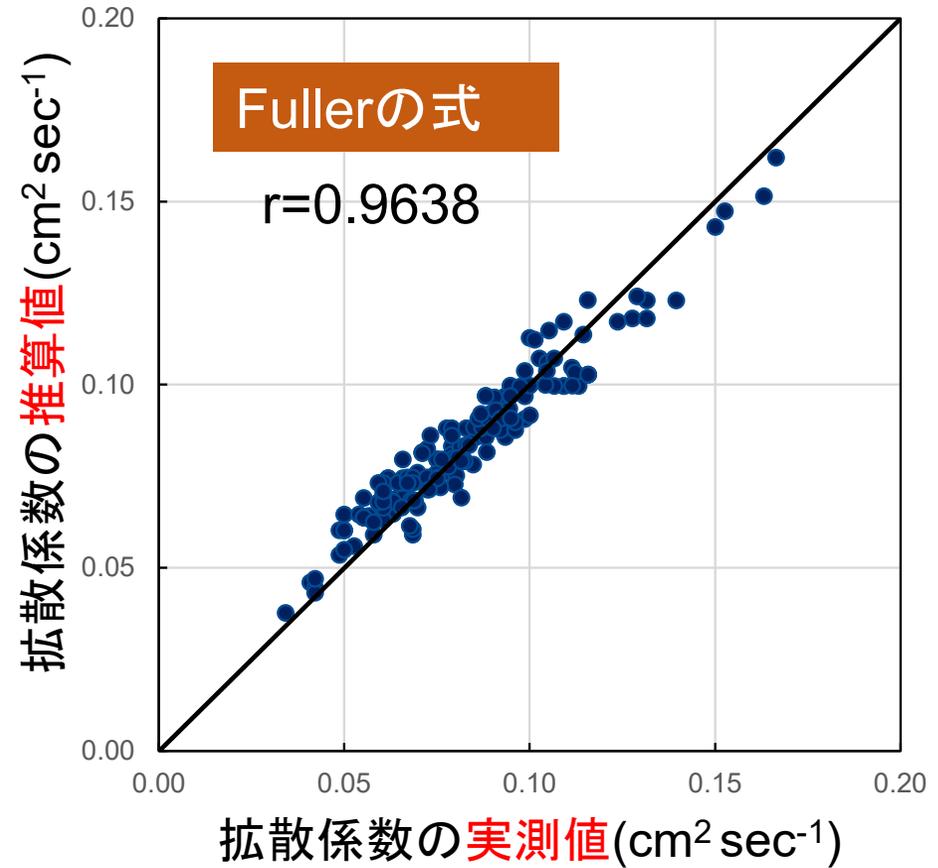
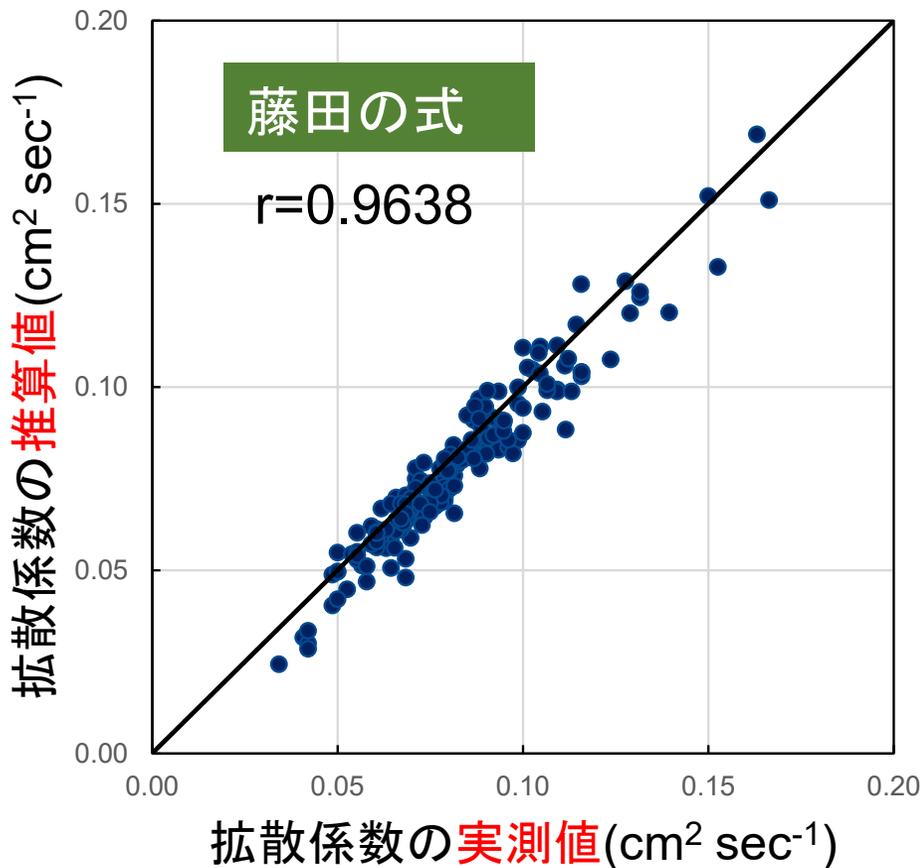
臨界温度・臨界圧力を
パラメータとした**実験式**

②Fullerの式

気体分子運動論をベースとし、
パラメータに拡散体積を用いた
半実験式



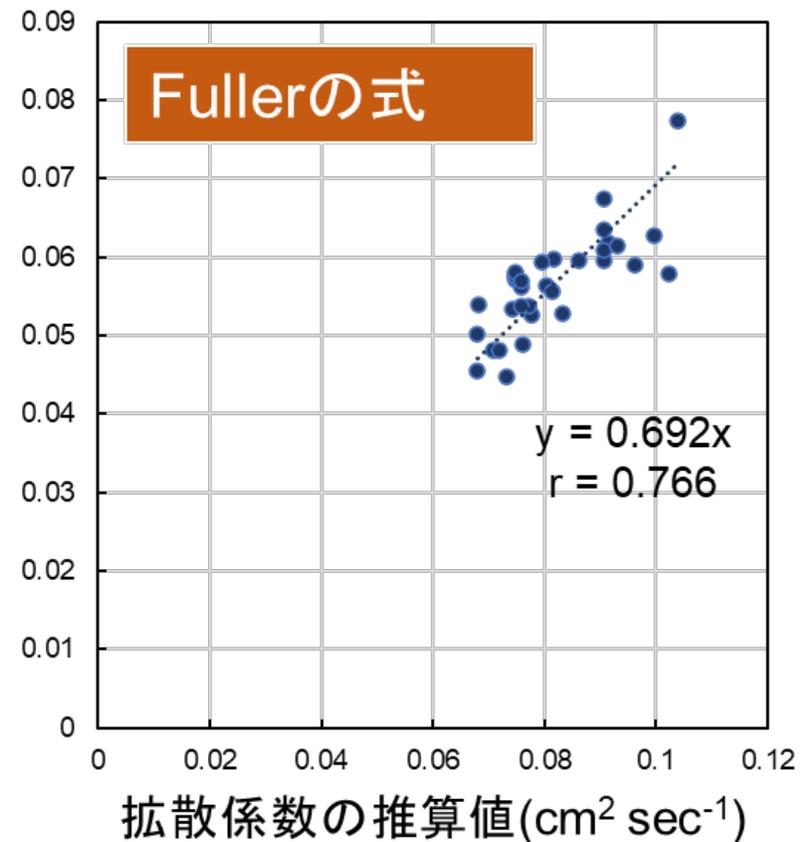
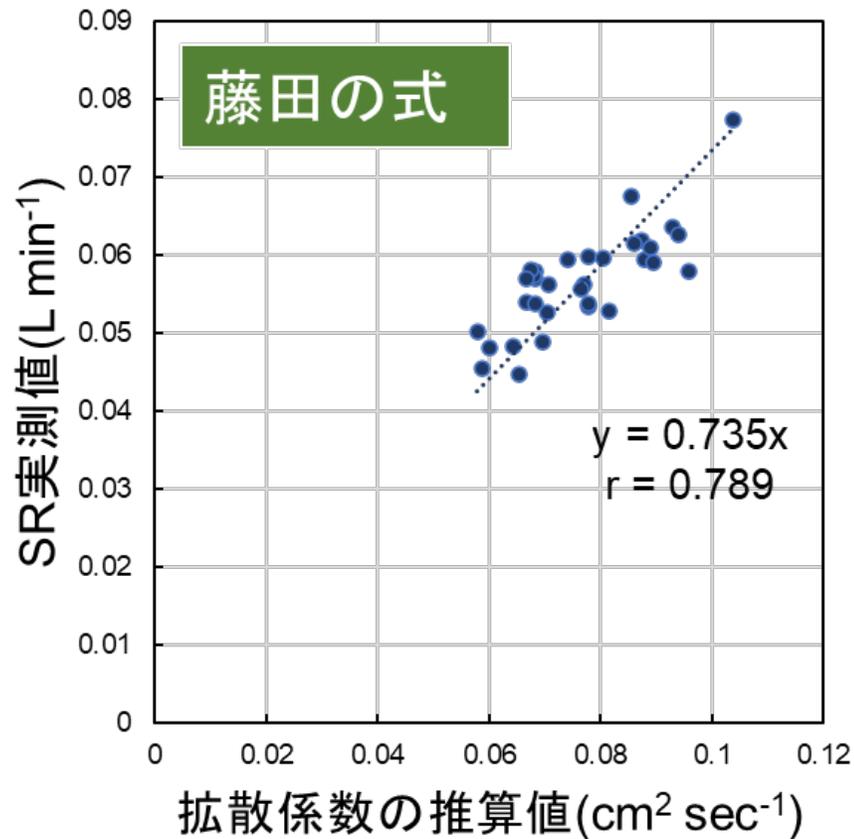
拡散係数実測値と各推算値の比較



- 文献調査を網羅的に行い、**187物質**の拡散係数の実測値を収集
- 拡散係数の実測値／推算値(平均値)は、
①藤田: **0.951** ($\pm 8.4\%$)、②Fuller: **1.04** ($\pm 8.5\%$)



分子拡散係数推算値とSR実測値との関係



- ◆ 33種類のVOCsにおいて分子拡散係数推算値とSR実測値に正の相関関係が認められた。
- ◆ 拡散係数の実測値がないVOCsにおいて、各VOCsの化学構造式や化学式からSRの推算が可能であることが示された。



SR (推算値) のデータベース化

対象物質: 作業環境測定対象物質、PRTR対象物質

データベースから除外した物質:

- ・金属類、無機物、混合物
- ・沸点240°Cを超える物質、沸点情報が入手困難であった物質
- ・拡散係数推算の際にパラメータが算出できない物質

No.	CAS	物質名	分子式	分子量	沸点 (°C)	臨界温度(K)	臨界圧力(atm)	ΔT(K)	ΔP(atm)	推算値 (藤田)	M _{AB}	Σv	推算値 (Fuller)
1	110-54-3	n-hexane	C6H14	86.18	68.7	508.2515611	29.75002796	0.12	1.362	0.070323105	43.36317	127.74	0.077604339
2	108-88-3	toluene	C7H8	92.14	110.6	594.4046196	41.44698281	0.086	1.151	0.07775496	44.08052	111.48	0.081616622
3	100-42-5	styrene	C8H8	104.15	145.3	635.3667499	37.79576136	0.102	1.32	0.069479663	45.33091	127.38	0.075994313
4	100-41-4	ethylbenzene	C8H10	106.17	136.1	618.4228819	35.9712474	0.106	1.378	0.068366029	45.51939	132	0.074671351
5	106-42-3	p-xylene	C8H10	106.17	138.23	621.641552	35.9712474	0.106	1.378	0.068143344	45.51939	132	0.074671351
6	108-38-3	m-xylene	C8H10	106.17	139.1	622.95622	35.9712474	0.106	1.378	0.068052887	45.51939	132	0.074671351
7	95-47-6	o-xylene	C8H10	106.17	138.5	622.0495524	35.9712474	0.106	1.378	0.068115241	45.51939	132	0.074671351
8	107-06-2	1,2-dichloroethane	C2H4Cl2	98.96	83.5	561.1904507	48.12396297	0.074	1.094	0.087407412	44.81937	83.04	0.091583708
9	108-90-7	chlorobenzene	C6H5Cl	112.56	131.7	629.518077	44.86149373	0.083	1.244	0.077071196	46.08017	109.65	0.080391759
10	67-66-3	chloroform	CHCl3	119.38	61.1	533.9192468	52.35735275	0.063	1.17	0.092782584	46.62539	81.21	0.090618981
11	79-01-6	trichloroethylene	C2HCl3	131.39	87.2	570.8614328	45.67837197	0.069	1.356	0.081471366	47.47279	97.11	0.083379714
12	127-18-4	tetrachloroethylene	C2Cl4	165.83	121.3	625.737655	40.80205578	0.068	1.676	0.07052873	49.32336	115.8	0.075911684
13	95-50-1	o-dichlorobenzene	C6H4Cl2	147	180	689.7260274	40.54930796	0.1	1.564	0.066745393	48.40132	128.34	0.073305159
14	79-20-9	methyl acetate	C3H6O2	74.08	92	564.870806	46.36676815	0.087	0.924	0.088324615	41.65158	73.78	0.099705502
15	108-21-4	isopropyl acetate	C5H10O2	102.13	88.6	538.4474554	35.29756159	0.119	1.361	0.07397058	45.13663	114.82	0.079643976
16	110-19-0	isobutyl acetate	C6H12O2	116.16	116.5	567.4412644	31.24946196	0.139	1.588	0.065437771	46.37436	135.34	0.073177763
17	123-92-2	isopentyl acetate	C7H14O2	130.19	142.5	593.1764373	28.03387148	0.159	1.815	0.058708438	47.39387	155.86	0.068023263
18	628-63-7	n-pentyl acetate	C7H14O2	130.19	149.2	598.1354206	27.59675291	0.167	1.832	0.057804816	47.39387	155.86	0.068023263
19	111-15-9	ethylene glycol monoethyl ether acetate	C6H12O3	132.16	156.4	607.7597428	29.82605605	0.168	1.765	0.060066275	47.52281	141.45	0.070903584
20	67-63-0	isopropyl alcohol	C3H8O	60.1	82.3	520.3910729	53.08737068	0.134	0.724	0.103695189	39.09503	72.29	0.103767771

➡ 作業環境測定対象およびPRTR対象のVOCsについて、SR推算値のデータベースを構築した。→【S-17】情報基盤システムへ実装



SVOCsのサンプリング方法



従来のサンプリング法

- ◎ 大気中濃度の測定が可能
- △ 電源・操作性・騒音・大きさなどの問題から**個人曝露量の測定が困難**



シリコンリストバンド

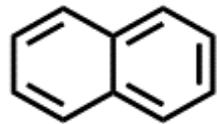
- ◎ 電源が不要
- ◎ 配布や装着が容易

個人曝露量の調査が可能³⁾

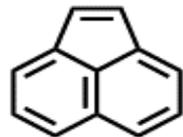
1) UNEP (2018): Procedure for Air Monitoring Using Active Air Samplers (HVS); 2) UNEP (2017): Sampling of Ambient Air Methodology and Procedure; 3) O'Connell SG et al., *Environmental Science and Technology*, 48 (2014) 3327–3335



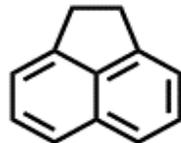
分析対象としたPAHs (29種類)



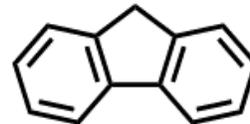
Naphthalene



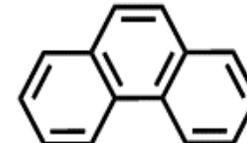
Acenaphthylene



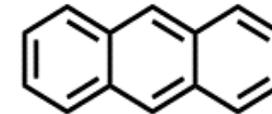
Acenaphthene



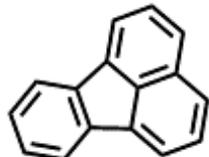
Fluorene



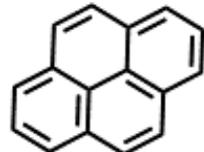
Phenanthrene



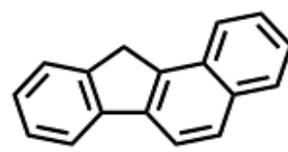
Anthracene



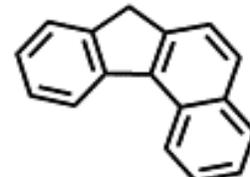
Fluoranthene



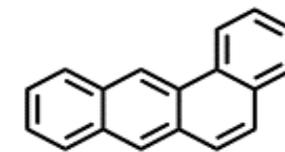
Pyrene



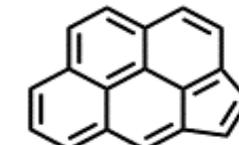
Benzo[a]fluorene



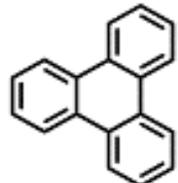
Benzo[c]fluorene



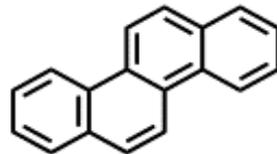
Benz[a]anthracene



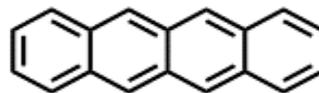
Cyclopenta[cd]pyrene



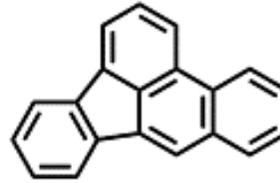
Triphenylene



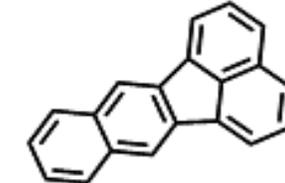
Chrysene



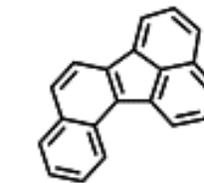
Tetracene



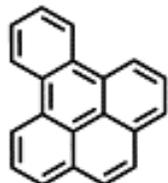
Benzo[b]fluoranthene



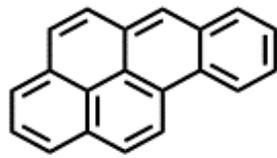
Benzo[k]fluoranthene



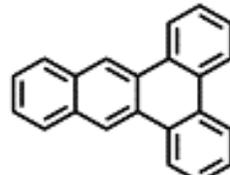
Benzo[j]fluoranthene



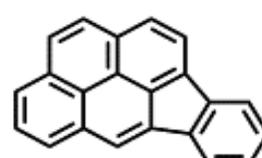
Benzo[e]pyrene



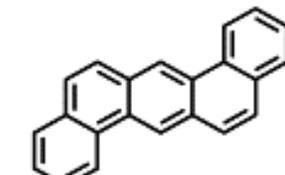
Benzo[a]pyrene



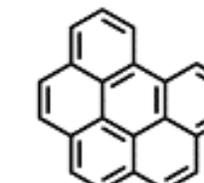
Dibenz[a,c]anthracene



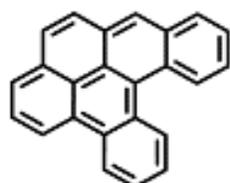
Indeno[1,2,3-cd]pyrene



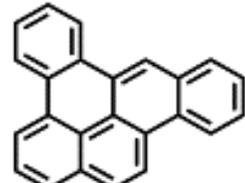
Dibenz[a,h]anthracene



Benzo[ghi]perylene



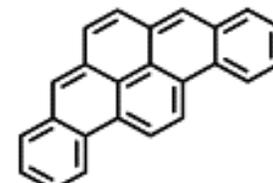
Dibenzo[a,l]pyrene



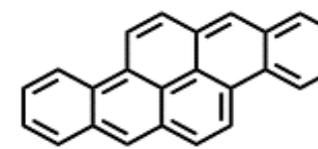
Dibenzo[a,e]pyrene



Coronene



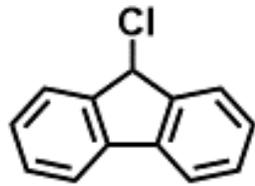
Dibenzo[a,i]pyrene



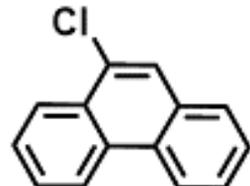
Dibenzo[a,h]pyrene



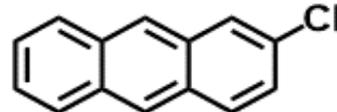
分析対象とした塩素化PAHs (22種類)



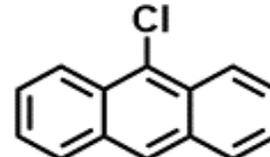
9-Chlorofluorene



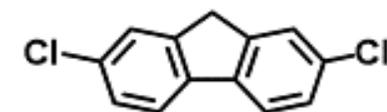
9-Chlorophenanthrene



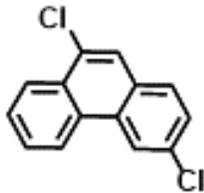
2-Chloroanthracene



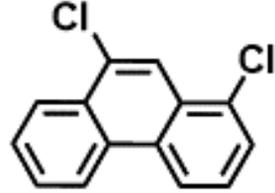
9-Chloroanthracene



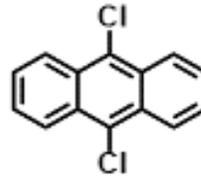
2,7-Dichlorofluorene



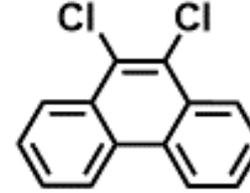
3,9-Dichlorophenanthrene



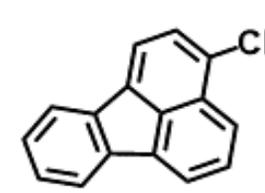
1,9-Dichlorophenanthrene



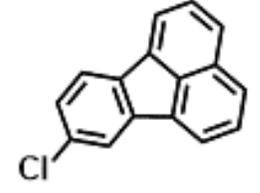
9,10-Dichloroanthracene



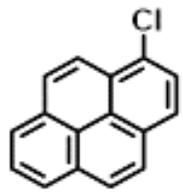
9,10-Dichlorophenanthrene



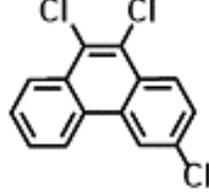
3-Chlorofluoranthene



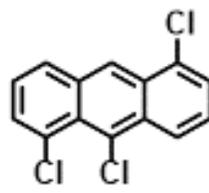
8-Chlorofluoranthene



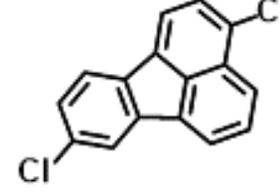
1-Chloropyrene



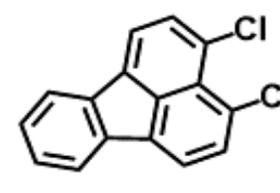
3,9,10-Trichlorophenanthrene



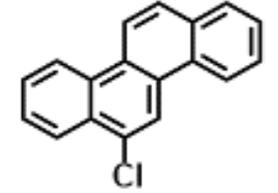
1,5,9-Trichloroanthracene



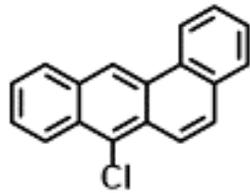
3,8-Dichlorofluoranthene



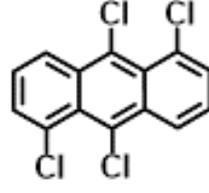
3,4-Dichlorofluoranthene



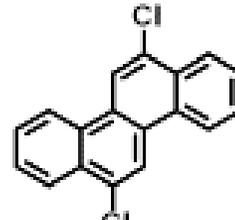
6-Chlorochrysene



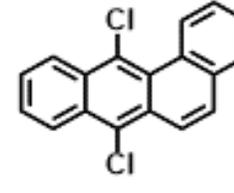
7-Chlorobenz[a]anthracene



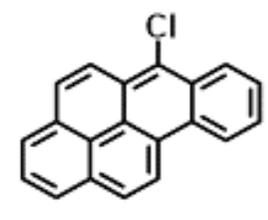
1,5,9,10-Tetrachloroanthracene



6,12-Dichlorocrysene



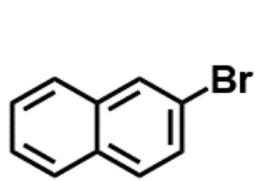
7,12-Dichlorobenz[a]anthracene



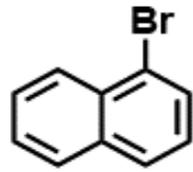
6-Chlorobenzo[a]pyrene



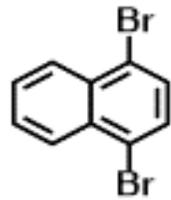
分析対象とした臭素化PAHs (21種類)



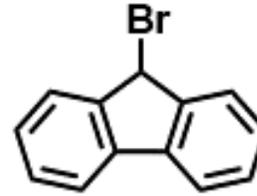
2-Bromonaphthalene



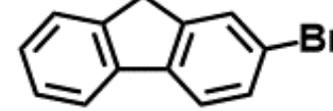
1-Bromonaphthalene



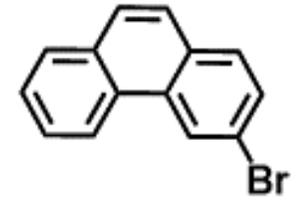
1,4-Dibromonaphthalene



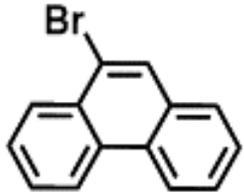
9-Bromofluorene



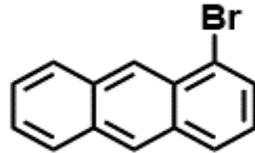
2-Bromofluorene



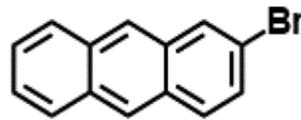
3-Bromophenanthrene



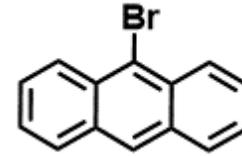
9-Bromophenanthrene



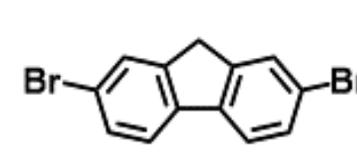
1-Bromoanthracene



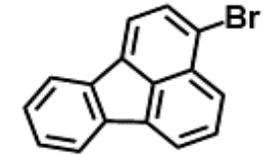
2-Bromoanthracene



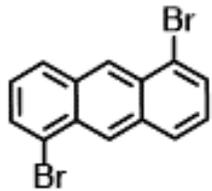
9-Bromoanthracene



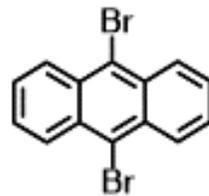
2,7-Dibromofluorene



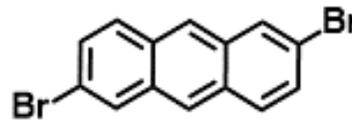
3-Bromofluoranthene



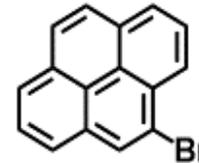
1,5-Dibromoanthracene



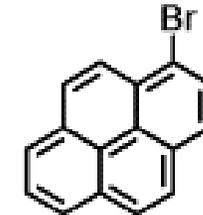
9,10-Dibromoanthracene



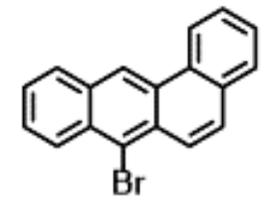
2,6-Dibromoanthracene



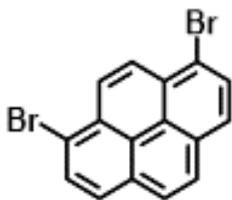
4-Bromopyrene



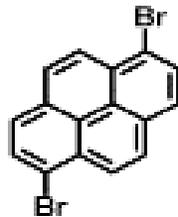
1-Bromopyrene



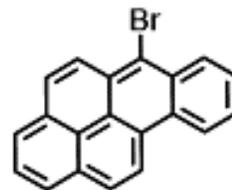
7-Bromobenz[a]anthracene



1,8-Dibromopyrene



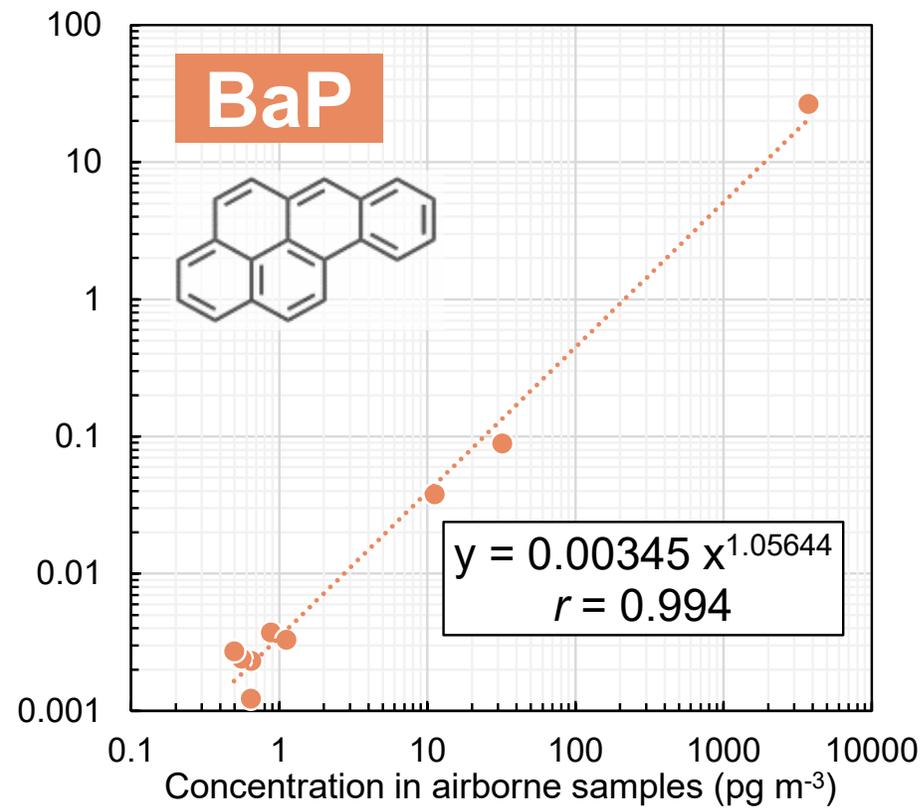
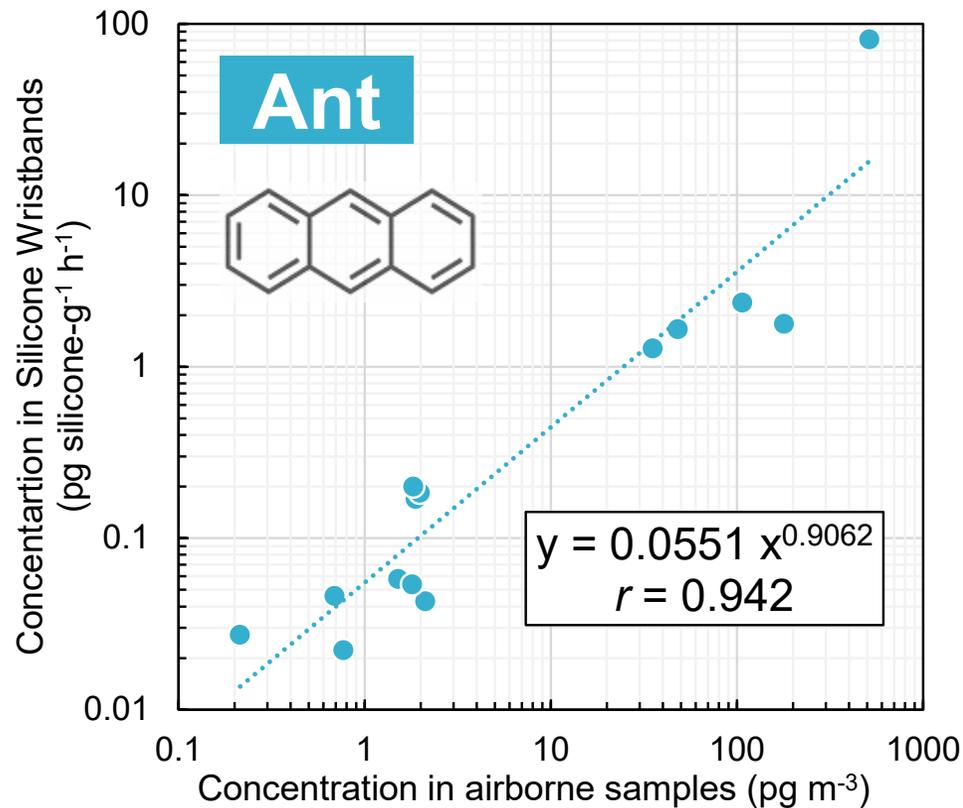
1,6-Dibromopyrene



6-Bromobenzo[a]pyrene



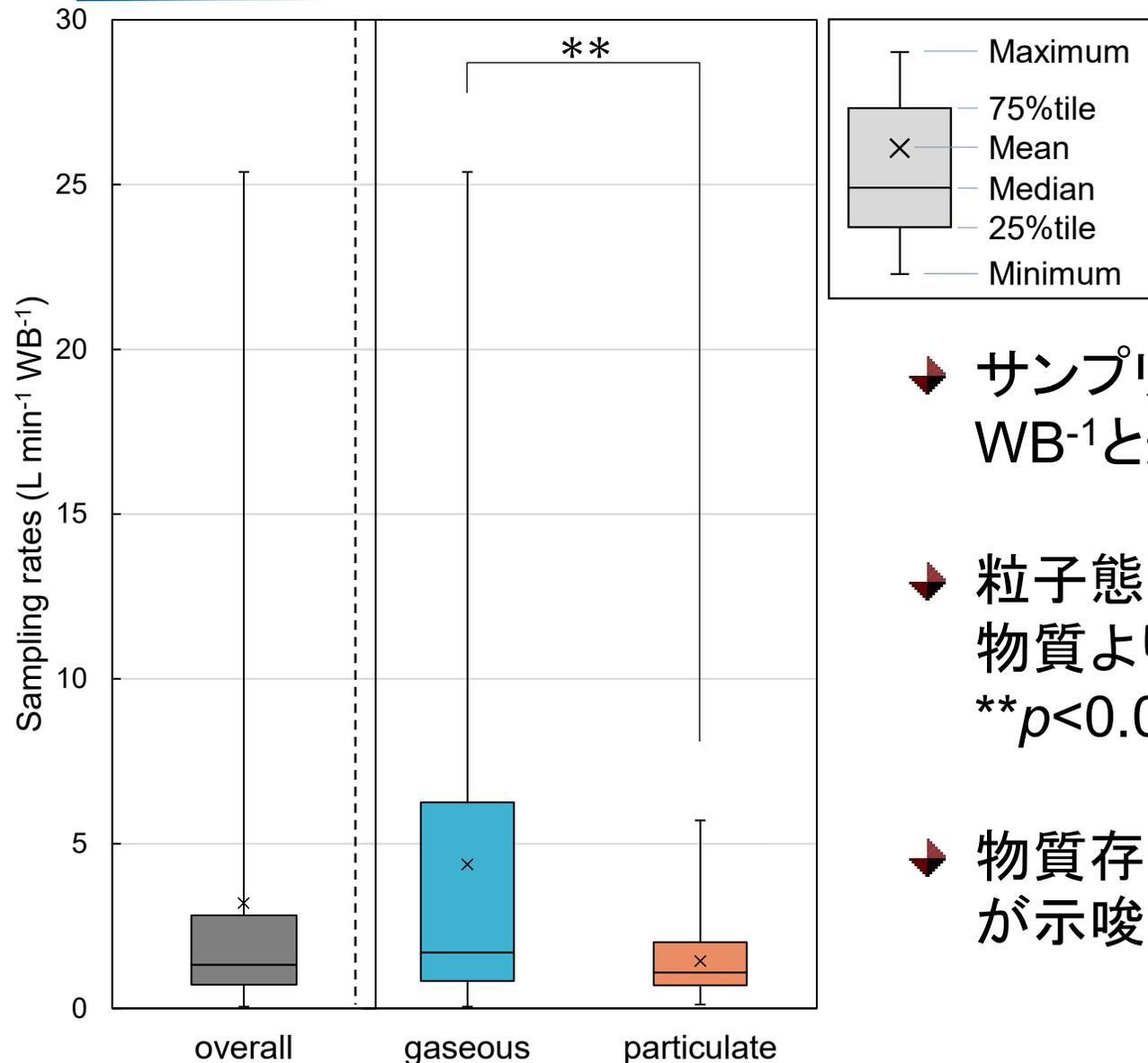
大気中濃度とシリコーンリストバンドでの捕集量の関係



- ➡ ガス態物質と粒子態物質に関わらず、42種のPAHsで大気中濃度とシリコーンリストバンドでの捕集量に有意な正の相関関係が認められた。



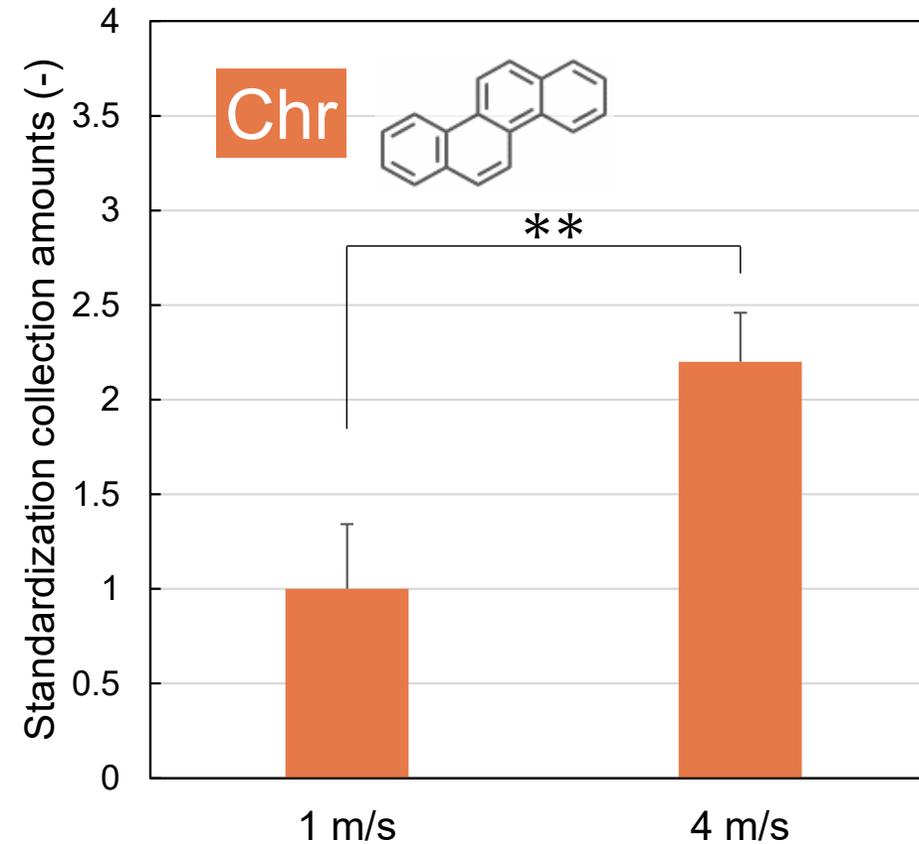
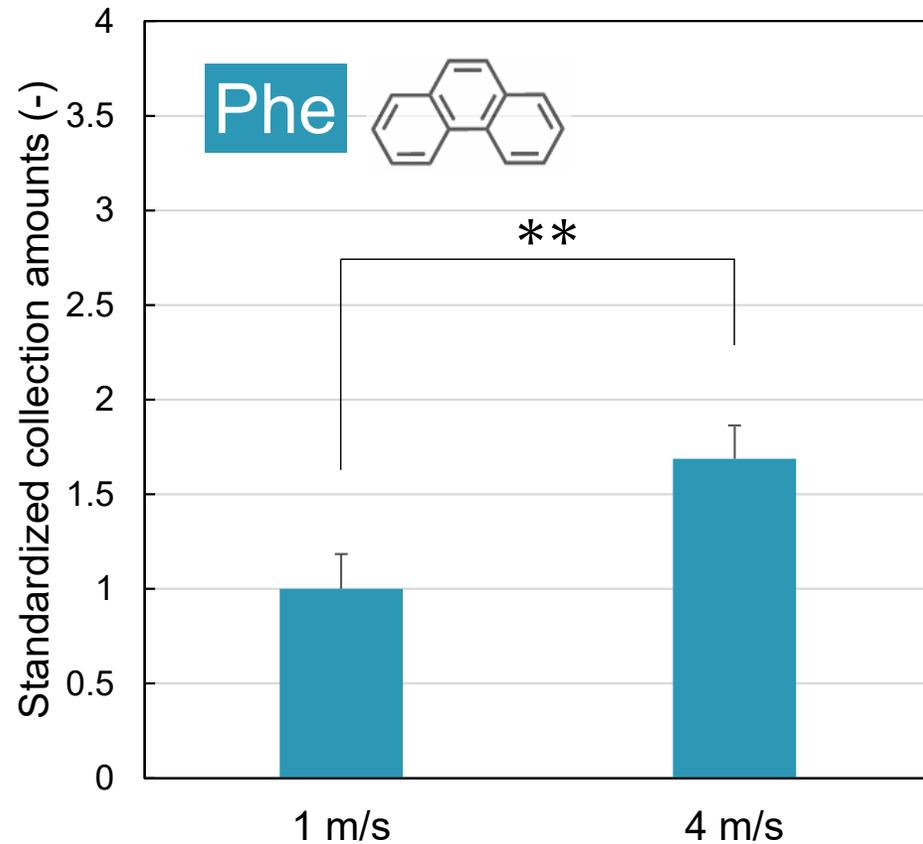
物質存在状態による捕集速度への影響



- サンプルングレートの平均値は $3.1 \text{ L min}^{-1} \text{ WB}^{-1}$ と速かった。
- 粒子態物質のサンプルングレートはガス態物質より有意に遅かった。(Welch's t -test: $**p < 0.01$)
- 物質存在状態により捕集機構が異なることが示唆された。



シリコンパッシブサンプラーの風速影響



- ➡ ガス態、粒子態物質ともに風速が大きくなると捕集量が有意に増加しており、全対象物質における増加率の平均値は2.4倍であった。



まとめ

- 33種類のVOCsのサンプリングレートのRSDは13%以下であり、環境要因の影響は小さく、実環境で十分使用可能であることが示された。
- 拡散係数の実測値がないVOCsにおいて、各VOCsの化学構造式や化学式からサンプリングレートの推算が可能であることが示された。
- シリコンバンドを用いたSVOCsの個人曝露量評価法を検討し、ガス態及び粒子態物質の双方を捕集可能であることが示唆された。

