化学物質事故等に対応するための測定技術の構築

土屋江理子，四柳宏基，向井博之，村山等

Sampling and Measuring Methods Preparing for the Chemical Accidents in Niigata Prefecture

Eriko Tsuchiya，Hiroki Yotsuyanagi，Hiroyuki Mukai and Hitoshi Murayama

Keywords：化学災害，試料採取方法，測定方法，PRTR，毒性重み付け排出量

1　はじめに

化学テロや異臭事案，化学工場の爆発事故等（以下，「事故等」）により，有害化学物質が環境中に排出された場合，被害を最小限に食い止めるため，速やかな原因物質の究明が要求される．また，事故等発生後には周辺住民等への影響を評価するため，モニタリング調査の実施が必要となる．当研究所は衛生・環境行政における測定機関であるが，緊急時には日常の役割分担を超えた要請もありうる．

緊急時対応のマニュアルとしては，「平成９年度環境庁委託業務　緊急時環境モニタリングマニュアル」[1]があり，広域災害などの緊急事態発生後，どのような観点から環境モニタリングを実施するか，その際に現場で何を行うべきかについてとりまとめられている．さらに，環境省は2009年３月「自治体環境部局における化学物質に係る事故対応マニュアル策定の手引き」[2]を策定し，事故等が発生した際の自治体における体制作りと対応策を支援している．

今般，2011年３月の東日本大震災に直面し，緊急時モニタリングマニュアル整備への要望はさらに高まっており，日本環境化学会でも「有害化学物質の緊急時モニタリング実施指針（第一版）」[3]を公表している．また，県では「新潟県危機管理対応方針」を策定し，事故や災害等が発生した際の対応や組織体制を示している．しかし，これらの指針等には実際に事故等が発生した際に問題となる化学物質とそれに対する具体的測定方法は示されておらず，各分析機関において，対象となる化学物質とそれに対する測定体制を構築しておくことが喫緊の課題である．

現在，工業的に使用されている化学物質は数万種類もある．これらの中から県内の事業所で使用されている化学物質をリストアップし，緊急時にモニタリングするかどうかの優先順位付けが必要となる．そこで，県内で対象となりうる化合物を「特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律」（PRTR届出データから拾い出し，環境への排出量と毒性の観点からモニタリング対象物質を優先順位付けした．ただし，事故等によって流出する物質は，反応中間体や燃焼生成物など，PRTR届出対象物質以外である可能性も十分ありうる．

一方で，緊急的対応が図れるかどうかを判断するためには，現在，当研究所で対応しうる試料採取方法と測定方法を整理しておくことが重要である．そこで，対象物質の物理化学的性状に応じた試料採取方法と測定方法について整理を行った．

なお，事故等においては，多くの場合，化学物質による大気汚染を引き起こすため，本報では大気試料を対象とした試料採取方法及び測定方法を検討したが，水試料であっても同様の測定方法が適用可能であることからここでは敢えて記載しない．また，化学テロで使用される毒ガスは対象としなかった．これはこれらの事故が発生した場合，人命に係る災害としての対応が第一であり，環境汚染は二次的と考えられるからである．しかし，サリンなどの化学兵器用剤の大半はガス状化学物質であり，ベンゼンなどのVOCと同様な方法で測定可能である[4]．

2　方法

2.1　PRTRと毒性を用いた優先順位付け方法

新潟県内の大気への化学物質排出量は2009年のPRTR届出データ[5]を使用した．毒性の評価は，エコケミストリー研究会[6]が提唱している「人の健康保護のための大気管理参考濃度」を用いることとし，この逆数を算出し，これを毒性重み付け係数として用いた．個々の化合物の大気への排出量と毒性重み付け係数の積から毒性重み付け排出量を求め，優先順位付けを行った．

2.2　試料採取方法

大気試料の採取方法は，「JIS ハンドブック 52-1 環境測定Ⅰ-1 大気」（日本規格協会）[7]，「環境測定分析法注解

＜第２巻＞大気汚染物質の測定方法」（日本環境測定分析協会）[8] 及び「有害大気汚染物質測定マニュアル」（環境省）[9] を参照した．

2.3　測定方法

はじめに対象物質を性状に応じて次のように分類した．

① ガス状物質Ａ

ガス状物質の中でも HCl，HF，ホスゲン，硫化水素，アンモニアなどのように反応性の高いもの

② ガス状物質Ｂ

低級炭化水素類や溶剤などのように大気中に比較的安定に存在しうるもの

③ 揮発性物質

常温では固体又は液体であるが，揮発性があり容易にガス化するもの

④ 粒子状物質

金属類や高分子化合物，イオン性化合物などで，大気中では粒子状で存在もしくは粒子に吸着した形で存在するもの

つぎに，県内で使用されている化合物を上記に従って分類し，これらの対象化合物に対応する測定方法を示すことにした．

３　調査結果及び考察

3.1　新潟県内での測定対象物質のランク付け

PRTR 届出対象 435 物質のうち，県内で大気への排出量があったものは 70 物質あった．このうち，毒性重み付け係数がゼロのものが 11 物質あり，残りの 59 物質のうち，大気への排出量に毒性重み付け係数をかけて得られた毒性重み付け排出量の大きい方から 50 物質を選択した．これらの物質を 2.3 項に従って分類するとともに，それぞれに分析可能な測定方法を選択し，表－１に示した．

50 物質のうちガス状物質Ｂは 20 物質と最も多く，ついで粒子状物質が 13 物質，揮発性物質が 11 物質，ガス状物質Ａが６物質であった．

ホルムアルデヒドは 2010 年度から PRTR における特定第一種指定化学物質となっており，上位５物質はすべて特定第一種指定化学物質となった．また，金属類が上位にランクされる中で，ホルムアルデヒド，トルエン，トリクロロエチレン及びジクロロメタンといった排出量の多い揮発性有機化合物が高いランクとなった．

3.2　県内石油コンビナートでの届出物質と排出量

石油コンビナート等特別防災区域に係る災害は，その規模及び態様が広域かつ複雑であり，地域住民の社会生活に重大な影響を与えることとなる．2010 年中の石油コンビナート等特別防災区域内の特定事業所において発生した事故発生件数は 232 件で，その 40 %にあたる 93 件が火災，53 %にあたる 124 件が漏洩となっている [10]．このため，新潟県でも石油コンビナート等災害防止法に基づき「新潟県石油コンビナート等防災計画」を策定し，事故等が発生した際の具体的対応や組織体制を示している．

そこで，県内にある３つの石油コンビナート等特別防災区域について，これらの区域内に所在する事業所からの PRTR 届出排出量をまとめ，県全体と比較した．その結果，図－１に示すように，塩化メチルについては区域内からの排出量が県全体のほぼ全量を占めていたが，それ以外の物質ではわずかだった．このことからすると，新潟県における石油コンビナートでの事故想定としては石油類の火災及び爆発の影響が最も大きいが，その次に石油類の漏洩によってそこに含まれるベンゼン等の化学物質の拡散の影響を考える必要がある．

3.3　試料採取方法

試料採取は基本的に電源を不要とする方式（例えば真空びん）またはバッテリーで駆動可能なポンプ（バッテリー駆動ポンプ）を使用することを想定しておく必要がある．バッテリー駆動ポンプは事前にバッテリーを充電しておく必要があり，かつ，吸引量や吸引抵抗によって可能な吸引時間が変わるので注意を要する．表－２に対象物質分類と対応する主な試料採取方法を示す．

ガス状物質Ａのように反応性の高い化学物質には，検知管法を用い，現地で試料採取と同時に簡易測定を行う方法が有効である．この採取方法には検知管と気体採取器が必要である．また，アルデヒド類や酸化エチレン，酸化プロピレンには反応捕集法が用いられる．

ガス状物質Ｂのように安定な化合物に対しては，真空びんやテドラバッグ，キャニスターといった容器に直接ガスを採取する方法を用いる．真空ビンやキャニスターは，予め内部を真空にしておけば現地でポンプなしに短時間で採取可能である．テドラバッグはダイアフラムポンプで吸気して採取する．バッテリー式のポンプがあれば容易に採取可能であるが，爆発性を考慮しなければならない場合，真空びんやキャニスターが適している．

水銀のように常温でわずかに揮発性がある物質は吸着剤による捕集法で採取する．農薬の中でもガス化しやすいものは活性炭繊維ろ紙で捕集する方法 [11] も有効である．

粒子状物質はフィルター捕集で試料採取する．フィルターの種類はガラス繊維，石英繊維，メンブラン及びテフロンなどがあり，対象物質によって選ぶ必要がある．

3.4　測定方法

2.3 項で分類した対象物質に対し，当研究所で対応可能な測定方法を表－３に示す．

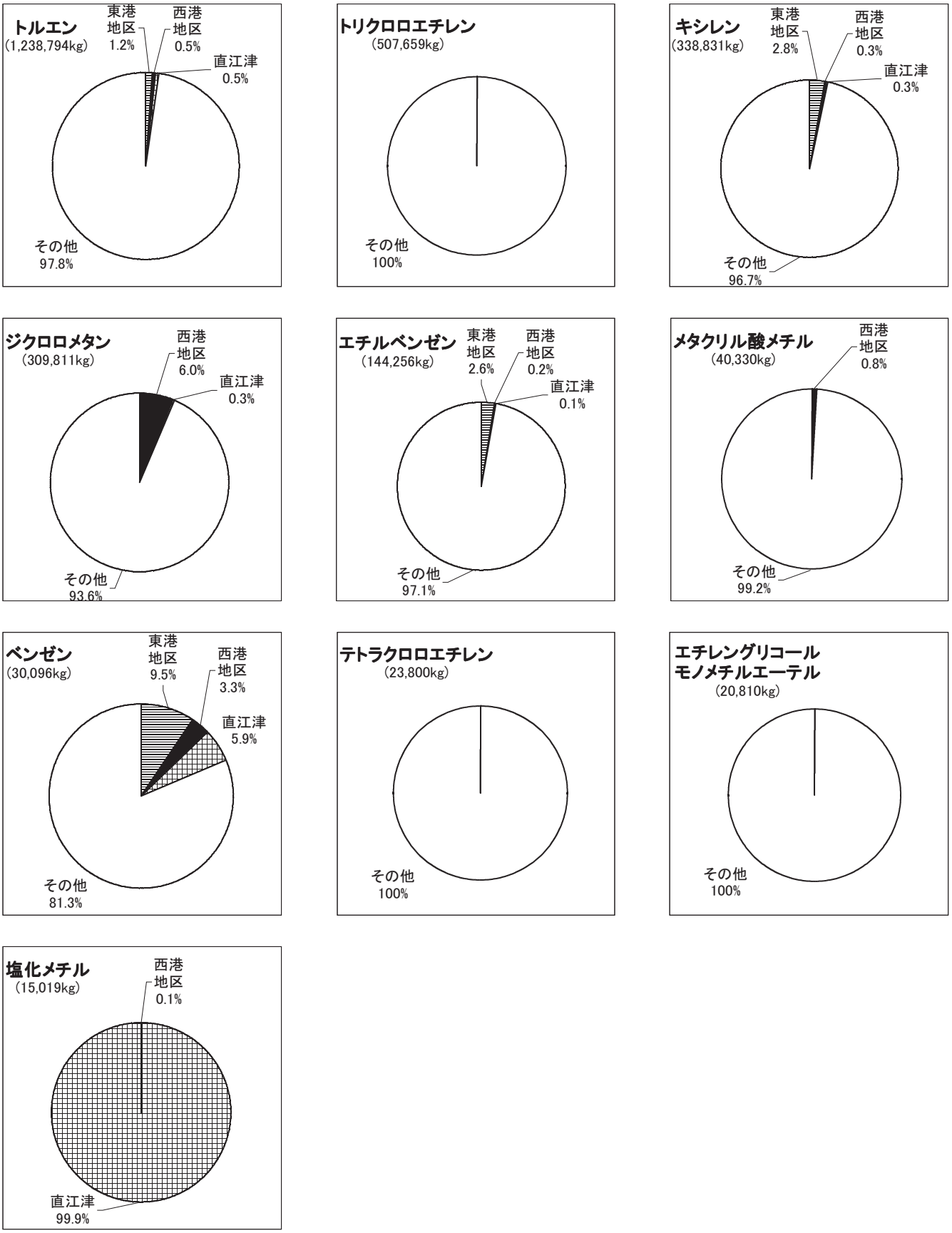
化学物質による火災事故や爆発事故の場合，事故原因物質として第一に考えられるのが化石燃料系の燃料物質である．ついで，工場等で使用されている化学物質のうち，可燃性，揮発性の化学物質が考えられる．燃料物質の場合，通常はその工場等で使用されているものは判明しているが，トンネルや地下での事故では，原因が明らかでない場合もありうる．このような場合，メタンをはじめとする低級炭化水素類の分析技術も必要となる．プロパンやブタンなど炭素数が３以上の化学物質はキャニスター捕集－ GC/MS 法

表－1　大気への重み付け排出量及び測定方法

	物質名称	分類 注1)	大気への排出の人に対する毒性重み付け係数(A)	H21 PRTR 届出排出量(大気)(kg/年)(B)	大気への毒性重み付け排出量(A×B)	検知管	容器捕集-GC/MS	捕集剤-加熱脱着-GC/MS	捕集剤-溶媒抽出-GC/MS	ろ紙捕集-AA or AAS or ICP/MS	ろ紙捕集-イオンクロマトグラフ法
1	六価クロム化合物	④	7,100,000	17	120,700,000					○	
2	カドミウム及びその化合物	④	200,000	170	34,000,000					○	
3	ホルムアルデヒド	①	2,500	5,384	13,460,000	○			○		
4	ベンゼン	②	330	30,096	9,931,680	○	○	△	○		
5	ダイオキシン類	③	1,700,000,000	0.003622	6,157,400				○		
6	トルエン	②	3.8	1,238,794	4,707,417	○	○	○	○		
7	マンガン及びその化合物	④	6,700	640	4,288,000					○	
8	ニッケル化合物	④	40,000	92	3,680,000					○	
9	トリクロロエチレン	②	5	507,659	2,538,295	○	○	○	○		
10	ジクロロメタン	②	6.7	309,811	2,075,734	○	○	○	○		
11	ヒドラジン	③	500,000	3	1,500,000	○			○		
12	ふっ化水素及びその水溶性塩	①	1,000	885	885,000	○					○
13	1，2－ジクロロプロパン	②	250	2,500	625,000		○				
14	酸化エチレン	①	170	3,060	520,200	○	△		○		
15	キシレン	②	1.1	338,831	372,714	○	○				
16	無機シアン化合物	①	330	864	285,120	○注2)					○
17	アンチモン及びその化合物	④	3,000	93	279,000					○	
18	エピクロロヒドリン	②	1,000	236	236,000		○		○		
19	ブロモメタン	②	200	1,060	212,000	○	○				
20	塩化メチル(別名クロロメタン)	②	11	15,019	165,209		○				
21	テトラクロロエチレン	②	5	23,800	119,000	○	○	○	○		
22	酸化プロピレン	①	370	247	91,390		△		○		
23	クレゾール	③	14	6,500	91,000		△		○		
24	モリブデン及びその化合物	④	590	140	82,600					○	
25	クロロホルム	②	56	1,451	81,256	○	○	○	○		
26	フェノール	③	16	4,870	77,920	○			○		
27	鉛及びその化合物	④	2,000	35	70,000					○	
28	エチレングリコールモノメチルエーテル	②	3.2	20,810	66,592	○注3)	△		○		
29	メタクリル酸メチル	②	1.5	40,330	60,495	○	○				
30	クロロアセチル＝クロリド	③	1,300	44	57,200						
31	ニッケル	④	300	182	54,600					○	
32	酢酸2－エトキシエチル	②	11	4,100	45,100	○注3)					
33	アセトアルデヒド	①	53	820	43,460		△		○		
34	N，N－ジメチルホルムアミド	③	3.3	12,679	41,841	○			○		
35	1，2－ジクロロエタン	②	630	63	39,690	○注4)	○				
36	二硫化炭素	②	100	360	36,000	○	○				
37	五酸化バナジウム	④	5,900	6	35,400					○	
38	酢酸ビニル	②	8.3	4,100	34,030	○	○				
39	スチレン	②	4.5	7,369	33,161	○	○				
40	コバルト及びその化合物	④	15,000	2	30,000					○	
41	エチレングリコールモノエチルエーテル	②	17	1,500	25,500	○注3)	△		○		
42	アクリル酸メチル	②	43	480	20,640	○注5)	○				
43	2－アミノエタノール	③	40	351	14,040	○注6)					
44	クロム及び三価クロム化合物	④	590	19	11,210					○	
45	亜鉛の水溶性化合物	④	98	104	10,192					○	
46	四塩化炭素	②	1,500	6	9,000	○	○				
47	エチルベンゼン	②	0.045	144,256	6,492	○注7)	○				
48	1，3，5－トリメチルベンゼン	②	2.5	1,175	2,938	○注8)	○				
49	ほう素及びその化合物	④	2,000	1	2,000					○	
50	1－アリルオキシ－2，3－エポキシプロパン	②	67	27	1,809		△				

○印は測定方法が有害大気汚染物質マニュアルや製品カタログ，文献等に記載のあるもの，△印はマニュアル等に記載はないが，類似化合物から推測して可能と思われるものを示す．

注1） 本文2.3項において記載した分類と同じ．注2） シアン化水素の検知管．注3） イソプロピルアルコールの検知管．注4） 1,1,1－トリクロロエタンの検知管．注5） 酢酸エチルの検知管．注6） アミン類の検知管．注7）トルエンの検知管．注8） キシレンの検知管．



図－1　新潟県石油コンビナート等特別防災区域内の事業所におけるPRTR排出量（大気）の県全体に占める割合
（県内排出量上位10物質）

表－２　主な試料採取方法

対象物質	試料採取方法
ガス状物質Ａ	検知管法（試料採取と同時に測定）， 反応捕集法，溶液吸収法
ガス状物質Ｂ	真空びん法，テドラバッグ法， キャニスター法，固体吸着法
揮発性物質	吸収剤捕集法， ろ紙法（揮発性が低い場合）
粒子状物質	ろ紙法

が適用可能であるが，メタンやエタンなどの炭素数が１～２の化学物質は専用カラムを備えた FID-GC が必要不可欠である．

原因物質が明らかな場合，その物質の測定が可能な試料採取方法及び測定方法を採用すればよいが，原因物質が明らかでない場合，まずは現地の空気を真空びん等で採取し，未知化学物質の検索機能を有する GC/MS を用いて定性分析を行うことが有効である．

表－３　当研究所で対応可能な測定方法

対象物質	測定方法
ガス状物質Ａ	検知管法，溶液吸収-UV 法， 滴定法，イオンクロマトグラフ法
ガス状物質Ｂ	GC-FID 法，GC-TCD 法，GC/MS 法
揮発性物質	GC/MS 法，HPLC 法
粒子状物質 （有機物質）	HPLC 法，GC/MS 法
粒子状物質 （無機物質）	原子吸光光度法， イオンクロマトグラフ法

４　まとめ

事故発生時には初動対応が重要となり，迅速に結果を出すことが求められる．検知管等の簡易測定法は現場で結果が確認できることから，緊急時対応としては有用であるが，共存物質の影響等により必ずしも正しい結果が得られるとは限らない．必ず公定法等の機器分析により結果を確認しておく必要がある．

今回示した試料採取方法及び測定方法は，JIS 等のマニュアルで知られているものの一部であり，当研究所での対応が可能なものを記載した．より迅速性や高感度，現地での直接測定などを求めるのであれば，それに対応した機器の整備が必要となる．

対象物質によっては複数の試料採取方法もしくは測定方法を行うことが出来るが，どの方法を採用するかは現地での状況や採取のしやすさ，求められている濃度レベル，夾雑物の影響及び迅速性などを考慮して決める必要がある．

本来，既知物質の測定方法は JIS を始めとする様々なマニュアル等に規定されており，それに従って行うことが基本である．しかし，事故原因の究明などで緊急を要する場合，正確性よりも迅速性を優先するケースもありうる．何を優先させるかは個々のケースによって異なるため，依頼者と分析実施者との間で十分な協議を行い，柔軟な対応を図ることも重要である．特に，規制物質や監視対象となっていない化合物の場合，類似化合物の測定方法を応用し，適用することも必要となってくる．この場合，測定条件の設定や妨害物質の影響の有無などについて経験が必要となることから，日頃から関連する情報収集に心がけ，実施できる測定体制の構築と対応能力を養っておくことが大切である．

なお，2011 年３月 11 日に発生した東日本大震災のように，被害が広範囲に及び，分析機関自体の被災も想定されることから，日頃から近隣の分析機関との連携を図り，有事の際に協力し合うことも必要であると考える．

参考文献

１）　平成９年度環境庁委託業務　緊急時環境モニタリングマニュアル，平成 10 年３月．

２）　環境省：自治体環境部局における化学物質に係る事故対応マニュアル策定の手引き，平成 21 年３月．

３）　鈴木規之，他：環境化学，**21**, v-xxxii(2011)．

４）　瀬戸康雄，金森美江子，柘浩一郎：J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.，**56**, 91(2008)．

５）　環境省：平成 21 年度 PRTR データの概要－化学物質排出量・移動量の集計結果－．

６）　エコケミストリー研究会：使いやすい PRTR 情報 (http://www.ecochemi.jp/PRTR.html)．

７）　日本規格協会：JIS ハンドブック 52-1 環境測定Ⅰ-1 大気．

８）　日本環境測定分析協会：環境測定分析法注解＜第２巻＞大気汚染物質の測定方法．

９）　環境省水・大気環境局大気環境課：有害大気汚染物質測定方法マニュアル，排出ガス中の指定物質の測定方法マニュアル，平成 23 年３月．

10）　消防庁特殊災害室：石油コンビナート等特別防災区域の特定事業所における事故概要（平成 22 年中）．

11）　水戸部英子，村山等，向井博之，森山登：環境化学，**11**, 477-489 (2001)．