

参考資料

資料1 平成22年度POPs廃棄物適正処理等検討会委員名簿

(敬称略、五十音順)

大塚 直	早稲田大学法務研究科 教授
(座長) 酒井 伸一	京都大学環境保全センター 教授
柴田 康行	独立行政法人国立環境研究所化学環境研究領域 領域長
野馬 幸生	独立行政法人国立環境研究所 客員研究員
細見 正明	東京農工大学大学院工学研究院化学システム工学科 教授
堀 久男	神奈川大学理学部化学科 教授
渡部 真文	独立行政法人国立環境研究所循環型社会・廃棄物研究センター 研究員

資料2 分解率の算出方法

分解処理時におけるPFOS又はその塩の分解率は、次の式により算出する。

$$A = (1 - (E \div I)) \times 100$$

A：PFOS又はその塩の分解率（%）

E：PFOS又はその塩の総排出量

総排出量は、分解処理に伴い生じる排ガス、排水、残さ等の媒体毎の容量（あるいは重量）に、PFOS又はその塩を乗じた量の合計値とし、PFOS又はその塩の濃度が定量下限値未満である場合は、定量下限値を用いる。

I：PFOS又はその塩の投入量

PFOS又はその塩の投入量とは、処理しようとするPFOS含有廃棄物中に含まれるPFOS又はその塩の量とする。

【分解率の算出例】

（前提条件）

- 処理方式 : 焼却（処理に伴い排ガス、飛灰、焼却残さが発生）
- 処理対象廃棄物 : 泡消火薬剤（PFOS又はその塩含有率0.67%）
- 処理量 : 100 t（1 t（泡消火薬剤）+99 t（他の廃棄物））
- 媒体の排出量 : 排ガス量（40,000 m³/t）、飛灰量（150 kg/t）、焼却残さ量（200 kg/t）、排水（0.2 kL/t）
- 総量 : PFOS又はその塩の投入総量（1 t×0.67%=6.7 kg）、排ガス量（40,000 m³/t×100 t=4,000,000 m³）、飛灰（150 kg/t×100 t=15,000 kg）、焼却残さ（200 kg/t×100 t=20,000 kg）、排水（0.2 kL/t×100 t=20 kL）
- 測定値
 - 排ガス（μg/m³N） : 定量下限未満（<0.008）
 - 飛灰（μg/kg） : 定量下限未満（<0.5）
 - 焼却残さ（μg/kg） : 定量下限未満（<0.5）
 - 排水（μg/L） : 0.02
- 定量下限値 : 排ガス（0.008 μg/m³N）、飛灰及び焼却残さ（0.5 μg/kg）、排水（0.0002 μg/L）

（計算）

$$\begin{aligned} A &= (1 - \text{PFOS 又はその塩の排出量} \div \text{PFOS 又はその塩の投入量}) \times 100 \\ &= (1 - ((\text{①排ガス量} \times \text{排ガス中濃度}) + (\text{②飛灰量} \times \text{飛灰中濃度}) + (\text{③焼却残さ量} \times \text{焼却残さ中濃度}) + (\text{④排水量} \times \text{排水中濃度})) \div (\text{⑤PFOS 含有廃棄物処理量} \times \text{PFOS 又はその塩含有率})) \times 100 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= [1 - \{(\text{①})=4,000,000 \text{ m}^3\text{N} \times 0.008 \mu\text{g}/\text{m}^3\text{N} + (\text{②})=15,000 \text{ kg} \times 0.1 \mu\text{g}/\text{kg} + (\text{③})= \\
&\quad 20,000 \text{ kg} \times 0.5 \mu\text{g}/\text{kg} + (\text{④})=20\text{kL} \times 0.02 \mu\text{g}/\text{L} \} \div (\text{⑤})=1\text{t} \times 0.67\%}] \times 100 \\
&= (1 - (\text{①})32\text{mg} + \text{②}7.5\text{mg} + \text{③}10\text{mg} + \text{④}0.4\text{mg}) \div (\text{⑤}6.7\text{kg}) \times 100 \\
&= (1 - (49.9\text{mg} \div 6,700,000\text{mg})) \times 100 \\
&= 99.999255 > 99.999
\end{aligned}$$

以上から、分解率は99.999255となり、99.999以上であることから分解率目標を達成したと評価される。

【分解率：99.999%が確認できないケース】

分解率：99.999%を確認するためには、PFOS又はその塩の投入量及び分析上の定量下限値に留意する必要がある。

上述の試算例において分解率99.999%以上を確認するために必要となるPFOS又はその塩の投入量は、つぎのとおりとなる。

$$I = E \div (1 - (A/100))$$

A：PFOS又はその塩の分解率（99.999%）

E：PFOS又はその塩の総排出量（49.9mg）

I：PFOS又はその塩の投入量

$$I = 49.9\text{mg} \div (1 - (99.999/100))$$

$$= 4,990,000 \text{ mg} = 4.99\text{kg}$$

この例では、分解率99.999%以上を確認するためには、PFOS又はその塩の投入量は4.99kg以上（泡消火薬剤（PFOS又はその塩含有量0.67%とする）換算で745kg）が必要であることとなる。

また、投入量が確保できても分析上の定量下限値が高いと分解率99.999%以上が確認できない場合がある。これは、計測において定量下限値未満の場合は、定量下限値を用いるとしているためであり、上述の試算例において、排ガス中PFOS濃度の定量下限値が0.008μg/m³Nから10倍の0.08μg/m³Nであると仮定すると、つぎのとおりとなる。

$$\begin{aligned}
A &= (1 - \{(\text{①})=4,000,000 \text{ m}^3\text{N} \times 0.08 \mu\text{g}/\text{m}^3\text{N} + (\text{②})=15,000 \text{ kg} \times 0.5 \mu\text{g}/\text{kg} + (\text{③}) \\
&\quad = 20,000 \text{ kg} \times 0.5 \mu\text{g}/\text{kg} + (\text{④})=20\text{kL} \times 0.02 \mu\text{g}/\text{L} \} \div (\text{⑤})=1\text{t} \times 0.67\%]) \times 100 \\
&= (1 - (\text{①})320\text{mg} + \text{②}7.5\text{mg} + \text{③}10\text{mg} + \text{④}0.4\text{mg}) \div (\text{⑤}6.7\text{kg}) \times 100 \\
&= (1 - (337.9\text{mg} \div 6,700,000\text{mg})) \times 100 \\
&= 99.99496 < 99.999
\end{aligned}$$

この例では、排ガスの定量下限値が高いために分解率99.999%以上を確認することができない。

分解率99.999%以上を確認するためには、実験計画において、以上の事項に留意し、分析上の定量下限値を踏まえた十分な量の投入量を確保することが必要である。

資料3 分解処理に伴い生じる排ガス中のPFOS又はその塩の濃度の定量下限値

排ガス中のPFOS又はその塩の濃度の測定に関する公定法が知られていないことから、排ガス中PFOS又はその塩の濃度の定量下限値については、IS025101（2009）（水質）及び要調査項目等調査マニュアル（水質、底質、水生生物）の方法を利用して設定した。

設定は、それぞれの方法に記載されている事項から分析装置の定量下限値を逆算し*、この装置の下限値を基に排ガス分析時の前処理パラメータ及び排ガス試料採取量などから算出した排ガスにおけるPFOS又はその塩の定量下限値に換算した。その結果は、つぎのとおりである。

- ・ IS025101（2009）による定量下限値：80ng/m³N

- ・ 要調査項目等調査マニュアル（水質、底質、水生生物）による定量下限値：8 ng/m³N

*：IS025101では「1.Scope」に記載されている適用可能な試料中PFOS最小濃度（2.0ng/L）から、要調査項目等調査マニュアルは試料中の目標定量下限値（0.1ng/L）から逆算

両者による定量下限値の違いは、分析に使用する水試料量の違い（IS025101では500mL、要調査項目等調査マニュアルでは1L）や記載事項（適用可能な濃度か目標定量下限値か、IS025101では適用可能な濃度範囲を2.0ng/L～10,000ng/Lと高濃度まで測定対象としたため最小濃度を低く設定しなかった等）の違いによるものである。これらから、最も低濃度まで測れるのは8 ng/m³Nとなる（定量下限値：8 ng/m³N）。

資料4 分解処理に伴い生じる排水及び残さ中のPFOS又はその塩の濃度の目安

PFOS含有廃棄物の分解処理時に達成すべき排出濃度の目標（以下「排出目標」という。）については、「POPs 廃農薬の処理に関する技術的留意事項」（平成21年8月改訂）（環境省廃棄物・リサイクル対策部適正処理・不法投棄対策室）における検討を参考とし、摂取経路毎に以下の方法で試算した。なお、PFOSは水溶性が高く、環境省において実施した燃焼実験においても排ガスへの移行はほとんど確認されていないことから、排ガスに関する排出目標は検討していない。

1. 排水に関する排出目標

排水に関する排出目標の検討に当たっては、PFOS又はその塩を含む排水の処理施設から排出される処理水が地下水等に浸透し、これを摂取することによる健康影響を考慮した。

許容一日摂取量については、国際的にも得られる評価は少ないが、環境省の環境リスク初期評価（「科学物質の環境リスク評価（第6巻）」（平成20年5月））では、環境リスク初期評価で経口曝露による健康リスク評価においてラットの無毒性量等 0.03mg/kg/day を採用しており、これを使うと「詳細な評価を行う候補」とされる摂取量は 0.3 μg/kg/day 超となるとされていること及びドイツの飲料水基準である健康関連指針値の根拠となる無毒性量（NOAEL=ADI：0.10 μg/kg/day）を比較して、安全側である 0.10 μg/kg/day を用いて、以下の試算を行った。

$$\begin{aligned}\text{飲料水中濃度の目安} &= \text{ADI} \times \text{体重} (50.0\text{kg}) \times \text{水への経路配分} (0.1) \div \text{一日摂水量} (2\text{L}) \\ &= 0.10 \mu\text{g/kg/day} \times 50.0\text{kg} \times 0.1 \div 2\text{L} \\ &= 0.25 \mu\text{g/L} \\ &\simeq 0.2 \mu\text{g/L}\end{aligned}$$

これを基に、水質汚濁防止法における排出基準算出の考え方に基づき、希釈濃度 10 として、

$$\begin{aligned}&= 0.2 \mu\text{g/L} \times 10 \\ &= 2 \mu\text{g/L}\end{aligned}$$

2. 残さに関する排出目標

残さに関する排出目標の検討に当たっては、PFOS又はその塩を含む残さ（焼却残さ、汚泥）を土壌とみなし、これを直接人が摂食するとともに皮膚への接触を通じて吸収されることによる人の健康影響に考慮した。1.と同様に、許容一日摂取量 $0.10 \mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ を用いて、「埋設農薬調査・掘削等マニュアル（平成20年1月17日環境省水大気環境局土壌環境課農薬環境管理室）」におけるPOPs廃農薬の環境管理指針値の計算方法等に基づき、残さ中濃度を試算すると以下のとおり。

$$\begin{aligned} \text{残さ中濃度の目安} &= \text{ADI} (0.10 \mu\text{g}/\text{kg}) \times \text{体重} (50.0\text{kg}) \times \text{土壌への経路配分} (0.1) \\ &\div \{ \text{生涯平均一日土壌摂食量} (108.6\text{mg}) + \text{生涯平均一日土壌皮膚接触量} (463.8\text{mg}) \times \text{吸収率} (0.1) \} \\ &= 3.2\text{mg}/\text{kg} \\ &\div 3\text{mg}/\text{kg} \end{aligned}$$

各パラメータの設定根拠は以下のとおり。

- ・生涯平均一日土壌摂食量 = (一日土壌摂食量(子供)($200 \text{ mg}/\text{日}$) $\times 6$ (年) + 一日土壌摂食量(大人)($100\text{mg}/\text{日}$) $\times 64$ (年)) \div 生涯年数(70年)
- ・生涯平均一日土壌皮膚接触量 = {皮膚面積当り一日土壌接触量($0.5\text{mg}/\text{m}^2/\text{日}$) \times 皮膚面積(子供)(2800 cm^2) \times 晴天率(0.6) \times 屋外で土に触れる率(子供毎日)($7/7$) $\times 6$ (年) + 皮膚面積当り一日土壌接触量($0.5\text{mg}/\text{m}^2/\text{日}$) \times 皮膚面積(大人)(5000 cm^2) \times 晴天率(0.6) \times 屋外で土に触れる率(大人週末)($2/7$) $\times 64$ (年)} \div 生涯年数(70年)
- ・吸収率：PFOSの皮膚からの吸収は少ないとされるが、吸収率に関する情報が得られていないため、ここでは、米国環境保護庁で用いられているデフォルト値を用いた。

出典：USEPA: RAGS, Part E, Supplemental Guidance for Dermal Risk Assessment, Interim Guidance, 2001.

3. 排出濃度の目安の検証

ここで試算した排出濃度の目安について、分析技術上の定量下限値、排出濃度及び環境濃度の測定事例との比較を行った。この結果、試算による排出濃度の目安は、分析技術上の定量下限値を超え、発生源における実測値（環境省において実施した燃焼実験を含む）を上回るものであった。また、排水に関して試算に用いた飲料水中濃度の目安は、諸外国の飲料水基準（暫定値含む）と比較して近似した値であり、環境中の実測値を上回るものであった。

表2 排出濃度の目安の試算結果と分析技術上の定量下限値及び測定事例の比較

比較項目	排水関連	残さ関連
試算された濃度の目安	2 μ g/L (飲料水中濃度の目安 : 0.2 μ g/L)	3 mg/kg
分析技術上の定量下限値 (燃焼実験による)	0.0002 μ g/L	0.5 μ g/kg
諸外国の事例	[米国] 飲料水に対するPFOSの暫定健康勧告 : 0.2 μ g/L (1) [ドイツ] HRIV※ : 0.3 μ g/L (飲料水) (2) [英国] 監視開始基準 : 0.3 μ g/L (飲料水) (3)	[米国ミネソタ州] 9) 居住地 : 2mg/kg 工業地域 : 14mg/kg [POPs 廃棄物技術ガイドライン] 10) 低POPs含有量 : 50ppm
国内における実測例 (排出濃度)	半導体製造工場処理水 最大 1.6 μ g/L (4) 下水処理場処理水 0.042-0.635 μ g/L (5) 下水処理場処理水 0.003-0.15 μ g/L (5) 最終処分場処理水 <0.001-0.0043 μ g/L (PFOA) (6)	[燃焼実験結果] 分解残さ 検出下限 (0.1 μ g/kg) 未満 脱水汚泥 5-11 μ g/kg
国内における実測例 (環境濃度)	0.0007~0.16 μ g/L (2002) (淡水) (7) 0.0073~0.011 μ g/L (2005) (海水) (8)	底質 (淡水) (11), (12) <0.000096~0.0043mg/kg 底質 (海水) (8), (11) <0.000096~0.00035 mg/kg

※HRIV : permanent tolerable, health-related indication value

出典 :

- 1) USEPA: Provisional Health Advisories for Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Perfluorooctane Sulfonate (PFOS), January 8, 2009
- 2) Ministry of Health at the Federal Environment Agency: Provisional evaluation of PFT in drinking water with the guide substances perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) as examples, Statement by the Drinking Water Commission (Trinkwasserkommission) of the German, June 21, 2006 (revised July 13, 2006)
- 3) DRINKING WATER INSPECTORATE: Guidance on the Water Supply (Water Quality) Regulations 20001 specific to PFOS (perfluorooctane sulphonate) and PFOA (perfluorooctanoic acid) concentrations in drinking water, October 2009
- 4) 社団法人電子情報技術産業協会資料
- 5) 小俣貴寛、高島佑一、西野貴裕、佐々木裕子、北野大: 下水道水および事業所排水の調査によるPFCsの発生源の

- 特定. 第 18 回環境化学討論会予稿集. 544-545、2009
- 6) 八木正博、山路章、渋谷一郎: 廃棄物最終処分場浸出水の処理過程における有機フッ素化合物の挙動. 第 18 回環境化学討論会予稿集. 558-559、2009
 - 7) K.Harada, N. Saito, K. Inoue, A. Koizumi: Perfluorooctane Sulfonate Contamination of Drinking Water in the Tama River, Japan: Estimated Effects on Resident Serum Levels. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 71:31-36., 2003
 - 8) 環境省環境保健部環境安全課: 平成 17 年度化学物質環境実態調査結果、2007
 - 9) Helen Goeden: Issues and Needs for PFAA Exposure and Health Research: A State Perspective, 2008
 - 10) Basel Convention: Updated general technical guidelines for the environmentally sound management of wastes consisting of, containing or contaminated with persistent organic pollutants (POPs)
 - 11) 環境省環境保健部環境安全課: 平成 15 年度化学物質環境実態調査、2005
 - 12) 大阪府: 神崎川水域におけるパーフルオロオクタン酸 (PFOA) 等に係る水質調査結果等について、2007

資料5 PFOS又はその塩を含む固体廃棄物等の分析方法例

1. 測定対象物質

ペルフルオロ（オクタン-1-スルホン酸）（以下「PFOS」という。）又はその塩

2. 定量下限

定量下限は液状廃棄物試料（PFOS使用製品由来の廃棄物）で19,000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、固体廃棄物（非PFOS使用製品由来の廃棄物）・残さ・汚泥試料で0.5 $\mu\text{g}/\text{kg-dry}$ 、水試料で0.2 ng/L 、排ガス試料で8 ng/m^3 である。

3. 分析法概要

液状廃棄物試料はメタノールで希釈して分析する。固体廃棄物・残さ・汚泥試料はメタノールを加え、ギ酸酸性条件下、振とう抽出および超音波抽出を行い、固相カートリッジによる精製後分析する。水試料はろ過を行い、ろ紙は超音波抽出後、ろ液と合わせて固相カートリッジで抽出を行い分析する。排ガス試料は、代表的なガスが採取できる点を採取地点として選び、同一採取位置において近接した時間内に2回以上排ガス試料を採取し、それぞれを分析する。円筒ろ紙部は超音波抽出後、ドレン水・吸収液と合わせて固相カートリッジで抽出を行い分析する。

4. 試薬（測定対象物質の分析に妨害を生じないものに限る）

- (1) メタノール
- (2) アセトニトリル
- (3) 25%アンモニア水
- (4) ギ酸
- (5) 酢酸アンモニウム
- (6) ドライアイス又は氷
- (7) 精製水

超純水製造装置で製造した超純水を固相カートリッジ（OASIS® WAX）に通水したもの

- (8) 標準物質
ペルフルオロ（オクタン-1-スルホン酸）ナトリウム
- (9) 内標準物質
 $^{13}\text{C}_4$ -ペルフルオロ（オクタン-1-スルホン酸）ナトリウム

(10) 検量線溶液

標準物質及び内標準物質をメタノールに溶かしたもので、下記例のように内標準物質の濃度が一定であり、標準物質の濃度が5段階以上となるよう設定したもの

（検量線溶液の例）

ア. 標準物質

0.1 ng/mL 以上 20 ng/mL 以下とする

イ. 内標準物質

2 ng/mL 程度とする

5. 器具及び装置（試薬とともに空試験を行い、測定対象物質の分析に影響を及ぼす妨害を含まないことが確認されたものに限る。）

(1) 目盛りつき試験管

容量が 10mL のもの

(2) 遠沈管

ポリプロピレン製で容量が 50mL のもの

(3) 固相カートリッジ

OASIS® WAX

(4) 遠心分離機

(5) メスフラスコ

容量が 100mL および 200mL のもの

(6) ガラス繊維ろ紙

(7) 桐山ロート

(8) 三角フラスコ

容量が 1 L および 500mL のもの

(9) ホールピペット

0.5mL のもの

(10) 高速液体クロマトグラフ (HPLC)

(11) HPLC カラム

ODS 系 (C18 系) のカラムで P F O S の溶出位置が判明しているもの

(12) タンデム質量分析計 (MS/MS)

(13) 排ガス試料の採取装置

図 1 に例示する構成で、次の条件をそなえる。なお、四フッ化エチレンなどふっ素樹脂の製品は、使用してはならない。

(ア) 排ガス試料採取管：採取管は、排ガス温度に応じて、ほうけい酸ガラス又は透明石英ガラスなどを用いる。フィルタ捕集部の温度が高くなる場合は、採取管を冷却する。

(イ) 連結部：連結部はガラス製で、各部の連結導管はできるだけ短くする。接続には共通球面すり合せ接続管などで漏れがないものを用い、接続部にグリースは使用しない。

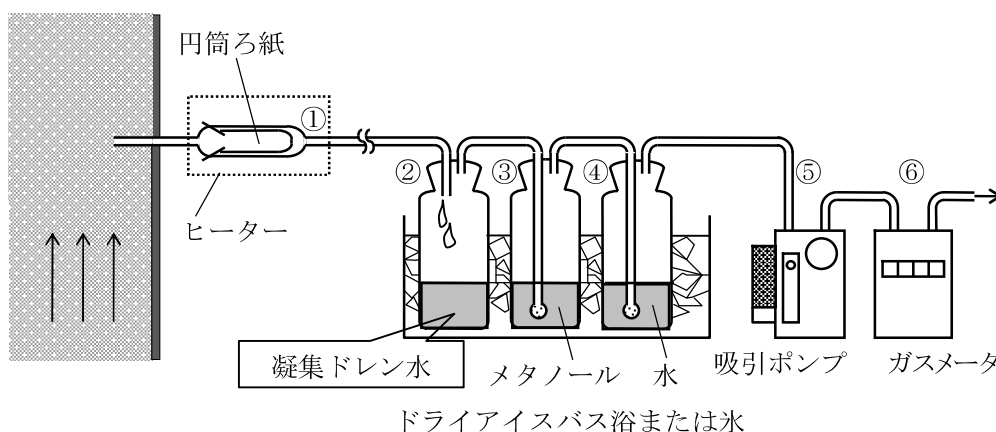
(ウ) フィルタ捕集部：フィルタ捕集部には、JIS Z 8808 の 8.3 (普通形試料採取装置) に規定する 2 形のダスト捕集器を用いる。ろ紙を用いる場合はシリカ繊維製の円形又は円筒形のものを用いる。ダストチューブの場合には、ガラス繊維

又はシリカ繊維を詰める。いずれも使用に先立ち、空試験成分及び他の妨害成分がないことを確認しておく。ダスト量が少なくサンプリング及び測定に支障を来さない場合は、フィルタ捕集部を省略することができる。また、燃焼装置の種類によっては、円筒ろ紙の前にシリカ繊維などの入ったダストチューブを用いる。

(エ) 液体捕集部：内容量 0.25～1 L 程度の吸収瓶を使用する。煙道側から、空の吸収瓶（凝集ドレン水捕集用）→メタノールを 100～200mL 入れた吸収瓶→水を 100～200mL 入れた吸収瓶を直列に連結する。

(オ) 吸引ポンプ：0.5～2L/min 程度の流量で吸引でき、流量調節機能を持ち、排ガス試料の吸引時間以上連続的に使用できるもの。

(カ) 流量測定部：指示流量計として湿式又は乾式ガスメータを用いる。0.5～2L/min 程度の範囲を 0.1L/min まで測定できるもの。指示流量計の目盛は、定期的に製造業者などに依頼して校正しておく。



- | | | |
|---------|---------|-------------|
| ①円筒ろ紙 | ②吸収瓶（空） | ③吸収瓶（メタノール） |
| ④吸収瓶（水） | ⑤吸引ポンプ | ⑥ガスメータ |

図 1 排ガス試料採取装置の一例

6. 測定手順

(1) 排ガス試料の採取操作及び回収、保存

- ① 事前調査：測定する焼却処理施設は、規模、排ガスの処理方法などによって排ガスの性状が異なり、測定場所も作業するうえで危険な場合が多い。このため、あらかじめ測定現場を調査して排ガスの性状及び作業上の安全性を確認しておく必要がある。なお、排ガスの採取位置は、代表的な性状のガスが採取できる位置とする。また、採取時間は代表的な性状のガスが採取できる時間帯とし、P F O S 含有廃棄物の投入、燃焼状態、焼却施設内の排ガスの滞留時間などを

十分に考慮して決定する。

排ガス試料の採取に先立ち、資料3「分解処理に伴い生じる排ガス中のPFOS及びその塩の濃度の定量下限値」の定量下限を満たすために必要な最小の排ガス試料の量を算出する。算出された最小の排ガス試料の量以上の排ガス試料を採取できるように、吸引速度と吸引時間を決定する。

② 採取操作

1. 必要に応じて、JIS Z 8808 に準じて、排ガスの温度、流速、圧力、水分量などを測定し、記録する。
2. 採取装置を組み立て、漏れ試験を行う。漏れ試験は、採取管のノズルの口をふさいで吸引ポンプを作動させ、ガスメータの指針が停止していればよい。この試験結果を記録しておく。なお、凝集ドレン水捕集用のからの吸収瓶を含む液体捕集部は、ドライアイス浴又は氷水浴に入れ、冷却する。また、フィルタ捕集部、液体捕集部、両捕集部の連結管などはアルミホイル等で遮光する。
3. 採取管のノズルを、測定孔から測定点まで挿入し、ガスメータの指示値を読み取っておく。吸引ポンプを作動させ、0.5～2L/min 程度で排ガスを吸引する。
4. ガスメータの温度及び圧力を記録しておく。
5. 1時間程度の吸引後、吸引ポンプを停止し、ガスメータの指示を読み取った後、採取管を取り出す。なお、ダクト内が負圧の場合は、吸引ポンプを作動させたまま速やかに採取管をダクト外に取り出し、ポンプを停止する。

- ③ 試料の回収及び保管：排ガス試料の採取が終了した後、排ガス試料採取装置の分解は必要最小限とし、外気が混入しないようにして遮光し、試験室に運搬する。排ガス試料採取装置の各部を注意深く外す。採取管及び導管は、メタノール、水で十分に洗浄する。洗浄液及び捕集液は、褐色瓶又はアルミホイル等で遮光したポリプロピレン製の容器に洗い移して保存する。フィルタなどは容器に入れ、遮光保存する。保存した試料は、速やかに測定手順以降の操作を行う。

なお、試料運搬中の容器の破損、溶媒及び試料成分の揮発などによる損失に注意しなければならない。

- ④ 排ガス試料の採取量の算出：標準状態における吸引した乾きガスの量は、式(1)によって求める。

$$V_{SD} = V_m \times \frac{273.15}{273.15 + t} \times \frac{P_a + P_m - P_v}{101.32} \times 10^{-3} \dots\dots\dots (1)$$

ここに、 VSD： 標準状態（0℃、101.32kPa）における排ガス試料の採取量（m³）

V_m : ガスメータの読み (L)
 t : ガスメータにおける吸引ガスの温度 (°C)
 P_a : 大気圧 (kPa)
 P_m : ガスメータにおける誘引ガスのゲージ圧力 (kPa)
 P_v : t °Cにおける飽和水蒸気圧 (kPa)

ただし、乾式ガスメータを使用し、その前でガスを乾燥させた場合は、式中の P_v の項を除いて計算する。

(2) 試料

[固体廃棄物・残さ・汚泥試料]

廃棄物・残さ・汚泥試料 5g を遠沈管に量りとり、メタノール 20mL 加える。ギ酸を滴下し、酸性であることを確認する。

[水試料]

水試料 0.5L をメスシリンダーに入れ、内標準を添加する。ろ過を行い、ろ液を 1L 三角フラスコに受ける。ろ紙上残さについては、遠沈管にハサミで細かく刻んで入れ、試料が浸かるまでメタノールを入れた後、ギ酸を添加する。

[排ガス試料]

予め、500mL 三角フラスコに吸収液及びドレン水を入れ、内標準を添加する。円筒ろ紙は遠沈管にハサミで細かく刻んで入れ、試料が浸かるまでメタノールを入れた後、ギ酸を添加する。

(3) 抽出

[液状廃棄物試料]

100mL メスフラスコに 0.1g 量りとり、標線までメタノールを加える。この溶液を 0.5mL ホールピペットで分取し、100mL メスフラスコに移し、標線までメタノールを加える。この希釈液を LC 用分析バイアルに 1mL 分取し、内標準を加えて分析する。

[固体廃棄物・残さ・汚泥試料]

試料の入った遠沈管を振とう機にセットし、30 分間振とう抽出を行う。振とう後、30 分間の超音波抽出を行い、次いで遠心分離を行う (3,000rpm、10 分)。上澄みを別の遠沈管に移し、残さにはメタノール 20mL 加え、ギ酸を滴下し、30 分間の振とう抽出を行う。同様に超音波抽出および遠心分離を行い、上澄みを別の遠沈管に移す。この作業を合計 3 回行い、得られたメタノール溶液を粗抽出液とする。

[水試料]

ろ紙の入った遠沈管については 30 分間の超音波抽出を行い、遠心分離 (3,000rpm、10 分) 後、ろ液の入った三角フラスコへ移す。残さにメタノール及びギ酸を加えて、再び超音波抽出を行う。合計 3 回の超音波抽出を行い、ろ液と合わせる。

ろ液を 0.1%アンモニア/メタノール 10mL、メタノール 10mL および精製水 10mL で予めコンディショニングした OASIS® WAX カートリッジに 10 mL/min の速度で通水する。通水後、

固相カートリッジにメタノール 10mL を通して洗浄し、次いで 0.1%アンモニア/メタノール 4 mL で対象物質を溶出させ、試験管に受ける。窒素ガスを吹き付けて 1 mL に定容し、LC/MS/MS で測定する。

[排ガス試料]

円筒ろ紙の入った遠沈管については 30 分間の超音波抽出を行い、遠心分離 (3,000rpm、10 分) 後、上澄みをドレン水および吸収液の入った三角フラスコへ移す。残さにメタノール及びギ酸を加えて、再び超音波抽出を行う。合計 3 回の超音波抽出を行い、ドレン水および吸収液と合わせる。

この混合液を 0.1%アンモニア/メタノール 10mL、メタノール 10mL および精製水 10mL で予めコンディショニングした OASIS® WAX カートリッジに 10 mL/min の速度で通水する。通水後、固相カートリッジにメタノール 10mL を通して洗浄し、次いで 0.1%アンモニア/メタノール 4 mL で対象物質を溶出させ、試験管に受ける。窒素ガスを吹き付けて 1 mL に定容し、LC/MS/MS で測定する。

(4) 精製

[固体廃棄物・残さ・汚泥試料]

粗抽出液を、一定量試験管に分取し、内標準を添加する。精製水で 2 倍程度に希釈後、0.1%アンモニア/メタノール 10mL、メタノール 10mL および精製水 10mL で予めコンディショニングした OASIS® WAX カートリッジに負荷する。負荷後、固相カートリッジにメタノール 10mL を通して洗浄し、次いで 0.1%アンモニア/メタノール 4 mL で対象物質を溶出させ、試験管に受ける。窒素ガスを吹き付けて 1 mL に定容し、LC/MS/MS で測定する。

(5) 同定及び定量

[検量線]

検量線用標準溶液は、0.1~20 ng/mL の範囲にわたる 4 種類以上の濃度で作成する。各濃度の標準溶液には 2 ng/mL の濃度となるように内標準物質を添加する。

内標準物質のみを添加した溶媒ブランクを含めて、5 種類以上の検量線用標準溶液 10 μ L を LC/MS/MS に導入して分析する。溶媒ブランク試料からは被検物質のピークが検出されないことを確認する。得られる各クロマトグラムにおいて、標準物質のピーク面積を内標準物質のピーク面積で割って得られる比を計算し、検量線の縦軸とする。分析した検量線用標準溶液に含まれる標準物質の濃度を内標準物質の濃度で割って得られる比を計算し、検量線の横軸とする。重み付けなしで、最小二乗法により、検量線を作成し、関係式及び寄与率 (r^2) を計算する。寄与率が 0.995 以上であることを確認する。

[定量]

試料液 10 μ L を LC/MS/MS に導入して分析する。得られた被検物質のピーク面積を内標準物質のピーク面積で割った比から、検量線を基にして、被検物質濃度を内標準物質濃度で割った比 (R) を求める。

[濃度の算出]

・液状廃棄物試料

試料中の濃度 C ($\mu\text{g}/\text{kg}$)は次式により算出する。

$$C = R \cdot Q/V \cdot A/a$$

- R : 検量線から求めた被検物質濃度を内標物質濃度で割った比
 Q : 試料中に添加した内標準の量 (ng)
(= 添加する内標準の濃度 (ng/mL) × 添加する内標準の容量
 V : 試料量 (g)
 A : 粗抽出液量 (mL)
 a : 分取量 (mL)

・固体廃棄物・残さ・汚泥試料

試料中の濃度 C ($\mu\text{g}/\text{kg-dry}$)は次式により算出する。

$$C = R \cdot Q/V \cdot A/a$$

- R : 検量線から求めた被検物質濃度を内標物質濃度で割った比
 Q : 試料中に添加した内標準の量 (ng)
(= 添加する内標準の濃度 (ng/mL) × 添加する内標準の容量
 V : 試料量 (乾重) (g-dry)
 A : 粗抽出液量 (mL)
 a : 分取量 (mL)

・水試料

試料中の濃度 C (ng/L)は次式により算出する。

$$C = R \cdot Q/V$$

- R : 検量線から求めた被検物質濃度を内標物質濃度で割った比
 Q : 試料中に添加した内標準の量 (ng)
(= 添加する内標準の濃度 (ng/mL) × 添加する内標準の容量
 V : 試料量 (L)

・排ガス試料

試料中の濃度 C (ng/m³)は次式により算出する。同一地点で採取した2回の排ガス試料の値の平均値を試料中の濃度とする。なお、どちらか片方の値が定量下限値未満の場合は、定量下限値未満の方を定量下限値とし、もう片方の値との平均値を試料中の濃度とする。また、2回の排ガス試料の値の両方が定量下限値未満の場合は定量下限値未満とする。

$$C = R \cdot Q/V$$

- R : 検量線から求めた被検物質濃度を内標物質濃度で割った比
- Q : 試料中に添加した内標準の量 (ng)
(= 添加する内標準の濃度 (ng/mL) × 添加する内標準の容量)
- V : 補正後の試料量 (m³)

測定条件の例を以下に示す

使用機器

HPLC Shimadzu LC-20システム (島津製作所製)

MS/MS装置 API 3200 (AB Sciex社製)

HPLC条件

分析カラム Inertsil ODS-SP 2.1×150 mm, 3 μm (ジーエルサイエンス製)

HPLC移動相 A : 10mM 酢酸アンモニウム、B : アセトニトリル

グラジエント条件 0.0~2.0分 A : B = 60 : 40

2.0~7.0分 A : 60→20, B : 40→80

7.0~10.0分 A : B = 40 : 80

10.0 ~ 15.0 A : B = 60 : 40

分

流量 0.2 mL/min

カラム温度 40 °C

注入量 10 μL

MS/MS条件

イオン化法 ESI (Negative)

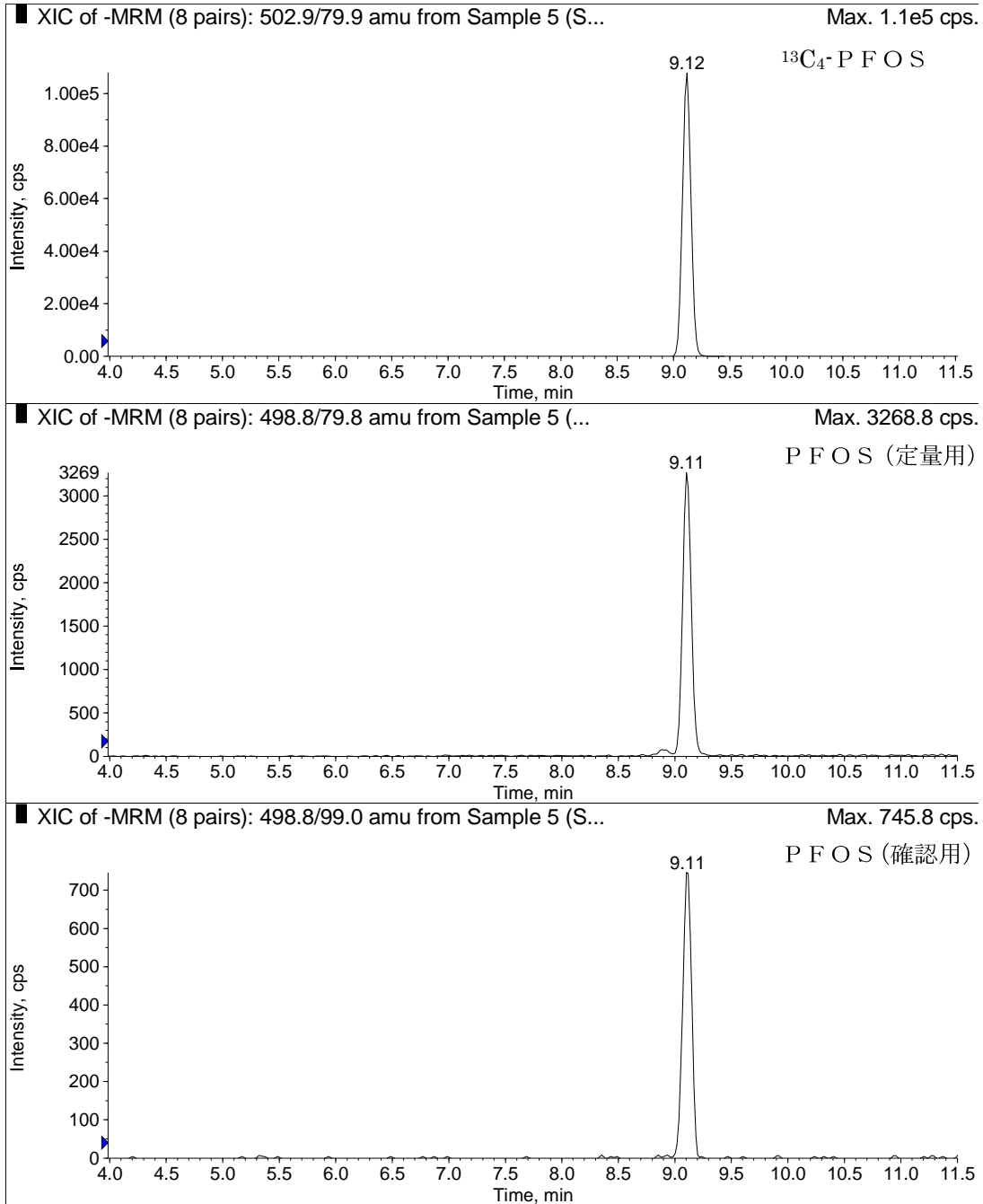
モニターイオン : P F O S

498.8→79.8 (定量用) 498.8→99.0 (確認用)

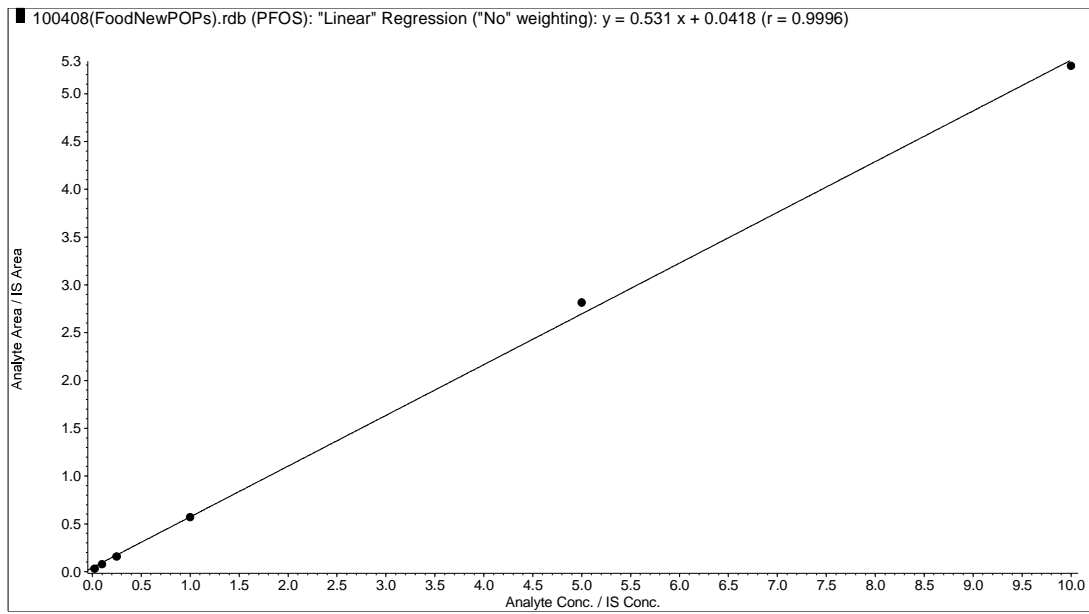
モニターイオン : ¹³C₄-P F O S

502.9→79.8

1. クロマトグラム (検量線最低濃度 0.1 ng/mL のクロマトグラム)



2. 檢量線 (一例)



(濃度範圍 : 0.1~20 ng/mL、內標準濃度 2 ng/mL)

資料6 フッ化水素の有害性とこれを規制の対象とする関係法令

物質名	フッ化水素	
重要データ	<p>物理的状態； 外観： 刺激臭のある、無色の気体あるいは無色の発煙性の液体</p> <p>物理的危険性：</p> <p>化学的危険性： 強酸であり、塩基と激しく反応し、腐食性を示す。多くの化合物と激しく反応し、火災および爆発の危険をもたらす。金属、ガラス、ある種のプラスチック、ゴム、被膜剤を侵す。</p> <p>許容濃度： TLV：(Fとして) 0.5 ppm(TWA)； 3 ppm(天井値)； BEI(生物学的暴露指標)記載あり； (ACGIH 2005) (訳注：詳細は ACGHI の TLVs and BEIs を参照)</p> <p>MAK：1 ppm, 0.83 mg/m³；ピーク暴露限度カテゴリー：I(2)； 妊娠中のリスクグループ：C； BAT:7 mg/gクレアチニン (DFG 2005) (訳注：詳細は DFG の List of MAK and BAT values を参照)</p>	<p>暴露の経路： 体内への吸収経路：吸入、経皮、経口摂取</p> <p>吸入の危険性： 容器を開放すると、空気中でこの気体はきわめて急速に有害濃度に達する。</p> <p>短期暴露の影響： 眼、皮膚、気道に対して腐食性を示す。この気体や蒸気を吸入すると、肺水腫を引き起こすことがある(「注」参照)。低カルシウム血を引き起こすことがある。許容濃度を超えると、死に至ることがある。これらの影響は遅れて現われることがある。医学的な経過観察が必要である。</p> <p>長期または反復暴露の影響： フッ素沈着を引き起こすことがある。</p>
物理的性質	<ul style="list-style-type: none"> ・ 沸点：20℃ ・ 融点：-83℃ ・ 比重(水=1)：1.0 (液体、4℃) ・ 水への溶解性：非常によく溶ける 	<ul style="list-style-type: none"> ・ 蒸気圧：122 kPa(25℃) ・ 相対蒸気密度(空気=1)：0.7
注	<ul style="list-style-type: none"> ・ 他の国連番号:1790(フッ化水素水溶液)、国連危険物分類:8、国連の副次的危険性による分類:6.1、国連包装等級:I(>60%) ・ 作業時のどの時点でも、許容濃度(天井値)を超えてはならない。 ・ 肺水腫の症状は 2~3 時間経過するまで現われない場合が多く、安静を保たないと悪化する。したがって、安静と経過観察が不可欠である。 ・ 医師または医師が認定した者による適切な吸入療法の迅速な施行を検討する。 ・ 暴露の程度によっては、定期検診が必要である。 ・ 圧力容器が漏出しているときは、気体が液状で漏れるのを防ぐため、洩れ口を上にする。 <p>Transport Emergency Card(輸送時応急処理カード)：TEC(R)－80S1052 または 80GCT1-I NFPA(米国防火協会)コード：H(健康危険性)3；F(燃焼危険性)0；R(反応危険性)2；</p>	

出典：国際化学物質安全性カード、<http://www.nihs.go.jp/ICSC/icssj-c/icss0283c.html> (2011.3.24確認)

フッ化水素を規制の対象とする主な関係法令は、以下のとおりである。

適用法令	内容
労働安全衛生法	施行令別表第3 特定化学物質 第2類物質 法65条の2 作業環境評価基準(25 弗化水素) 管理濃度 0.5ppm 施行令18条 名称等を表示すべき有害物(30 弗化水素) 施行令18条の2別表9 名称等を通知すべき有害物(485 弗素及びその水溶性無機化合物) 特定化学物質等障害予防規則, 特定第2 類物質(28 弗化水素)
大気汚染防止法	施行令第10条 特定物質(2 弗化水素) 施行令第1条 有害物質(3 弗素、弗化水素及び弗化珪素)
水質汚濁防止法	施行令第2条有害物質、排水基準を定める省令(25 ふっ素及びその化合物)
下水道法	施行令第9条の4(26 ふっ素及びその化合物)
水道法	法第4条第2項、水質基準に関する省令(11 フッ素及びその化合物)
毒物及び劇物取締法	法第2条別表第1 毒物(22 弗化水素)
化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律	既存化学物質
化学物質排出把握管理促進法	施行令第1条別表第1 第1種指定化学物質(374 ふっ化水素及びその水溶性塩)
消防法	危険物の規制に関する政令第1条の10
船舶安全法	危険物船舶運送及び貯蔵規則第2,3条 船舶による危険物の運送基準等を定める告示別表1 腐食性物質
港則法	施行規則第12条 船舶による危険物の運送基準等を定める告示別表1 腐食性物質
航空法	施行規則第194条 船舶による危険物の運送基準等を定める告示別表1 腐食性物質
海洋汚染等及び海上災害の防止に関する法律	査定物質(C類同等の有害液体物質)
土壌対策汚染法	法第2条第1項、施行令第1条特定有害物質(21 ふっ素及び化合物)