

環境測定分析における ダイオキシン類等の 簡易測定法について

(平成22年度ブロック会議資料)

簡易測定法

A. ダイオキシン類

- 1) 河川、湖沼底質中のダイオキシン類簡易測定マニュアル
(平成16年7月, 国土交通省)
- 2) ダイオキシン類対策特別措置法施行規則第2条第1項第4号の規定に
基づき環境大臣が定める方法(平成17年9月, 環境省)
- 3) 土壌のダイオキシン類簡易測定マニュアル(平成21年3月, 環境省)
- 4) 底質のダイオキシン類簡易測定マニュアル(平成21年3月, 環境省)
- 5) 排出ガス、ばいじんおよび燃え殻のダイオキシン類に係る簡易測定法
マニュアル(平成22年3月, 環境省)

B. PCB

- 6) 絶縁油中の微量PCBに関する簡易測定法マニュアル(平成22年1月, 環境省)

簡易測定法の内容

A. ダイオキシン類

- 1) 河川、湖沼底質中のダイオキシン類簡易測定マニュアル
(平成16年7月, 国土交通省)
 - ・ **機器分析法**: 高分解能GC-MS、四重極GC-MS、イオントラップGC-MS
 - ・ **生物検定法**: バイオアッセイ

- 2) ダイオキシン類対策特別措置法施行規則第2条第1項第4号の規定に
基づき環境大臣が定める方法(平成17年9月, 環境省)
 - ・ **生物検定法**: バイオアッセイ

- 3) 土壌のダイオキシン類簡易測定マニュアル(平成21年3月, 環境省)
 - ・ **機器分析法**: 高分解能GC-MS、四重極GC-MS、イオントラップGC-MS

- 4) 底質のダイオキシン類簡易測定マニュアル(平成21年3月, 環境省)
 - ・ **機器分析法**: 高分解能GC-MS、四重極GC-MS、イオントラップGC-MS

- 5) 排出ガス、ばいじんおよび燃え殻のダイオキシン類に係る簡易測定法
マニュアル(平成22年3月, 環境省)
 - ・ **機器分析法**: 高分解能GC-MS、四重極GC-MS、イオントラップGC-MS
 - ・ **生物検定法**: バイオアッセイ

簡易測定法の内容

B.PCB

6) 絶縁油中の微量PCBに関する簡易測定法マニュアル(平成22年1月, 環境省)

・機器分析法

高濃度硫酸 / シリカゲルカラム / ガスクロマトグラフ / 電子捕獲型検出器
(GC/ECD) 法

加熱多層シリカゲルカラム / アルミナカラム / ガスクロマトグラフ /
電子捕獲型検出器 (GC/ECD) 法

溶媒希釈 / ガスクロマトグラフ / 高分解能質量分析計 (GC/HRMS) 法

加熱多層シリカゲルカラム / アルミナカラム / トリプルステージ型
ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS/MS) 法

加熱多層シリカゲルカラム / アルミナカラムガスクロマトグラフ / 四重極型
質量分析計 (GC/QMS) 法

PCBの一部の化合物濃度から全PCB濃度を計算する簡易定量法

・生化学的方法

加熱多層シリカゲルカラム / アルミナカラム / フロー式イムノセンサー法

ダイオキシン類

適用範囲(排ガス,ばいじん)

- ・法第28条第1項及び第2項の規定に基づき特定施設の設置者が行う排出ガス(焼却能力2,000kg/時未満の廃棄物焼却炉に限る。)及びばいじん等の測定
- ・法第24条第1項に基づく廃棄物焼却炉に係るばいじん等の処理の基準の検定

適用範囲(排ガス, ばいじん)

(単位:ng-TEQ/m ³ N)			
特定施設種類	施設規模 (焼却能力)	新設施設基準	既設施設基準
廃棄物焼却炉 (火床面積が 0.5 m ² 以上、又は焼却能力が 50 kg/h 以上)	4t/h以上	0.1	1
	2t/h-4t/h	1	5
	2t/h未満	5	10
製鋼用電気炉 (変圧器の定格容量が1,000キロボルトアンペア以上)		0.5	5
焼結鉱の製造の用に供する焼結炉 (原料の処理能力が1t/h以上)		0.1	1
亜鉛の回収の用に供する焙焼炉、焼結炉、溶鉱炉、溶解炉、乾燥炉 (原料の処理能力が0.5t/h以上)		1	10
アルミニウム合金の製造の用に供する焙焼炉、溶解炉、乾燥炉 (焙焼炉、乾燥炉:原料の処理能力が0.5t/h以上、溶解炉:容量が1t以上)		1	5

適用範囲(底質)

(1) 常時監視:

一般環境における底質中のダイオキシン類濃度の推移を把握するため、水質調査と同地点を原則としつつ、水域を代表する地点等において実施する調査。

(2) 概略範囲調査(汚染範囲確定のための詳細調査範囲を絞り込む場合):

(1)の調査の結果、告示に定める水底の底質の環境基準 150pg-TEQ/gを超える底質の汚染が判明した場合、汚染の面的広がり及び垂直分布を把握する汚染範囲確定のための詳細調査で、汚染範囲を絞り込むために実施する調査。

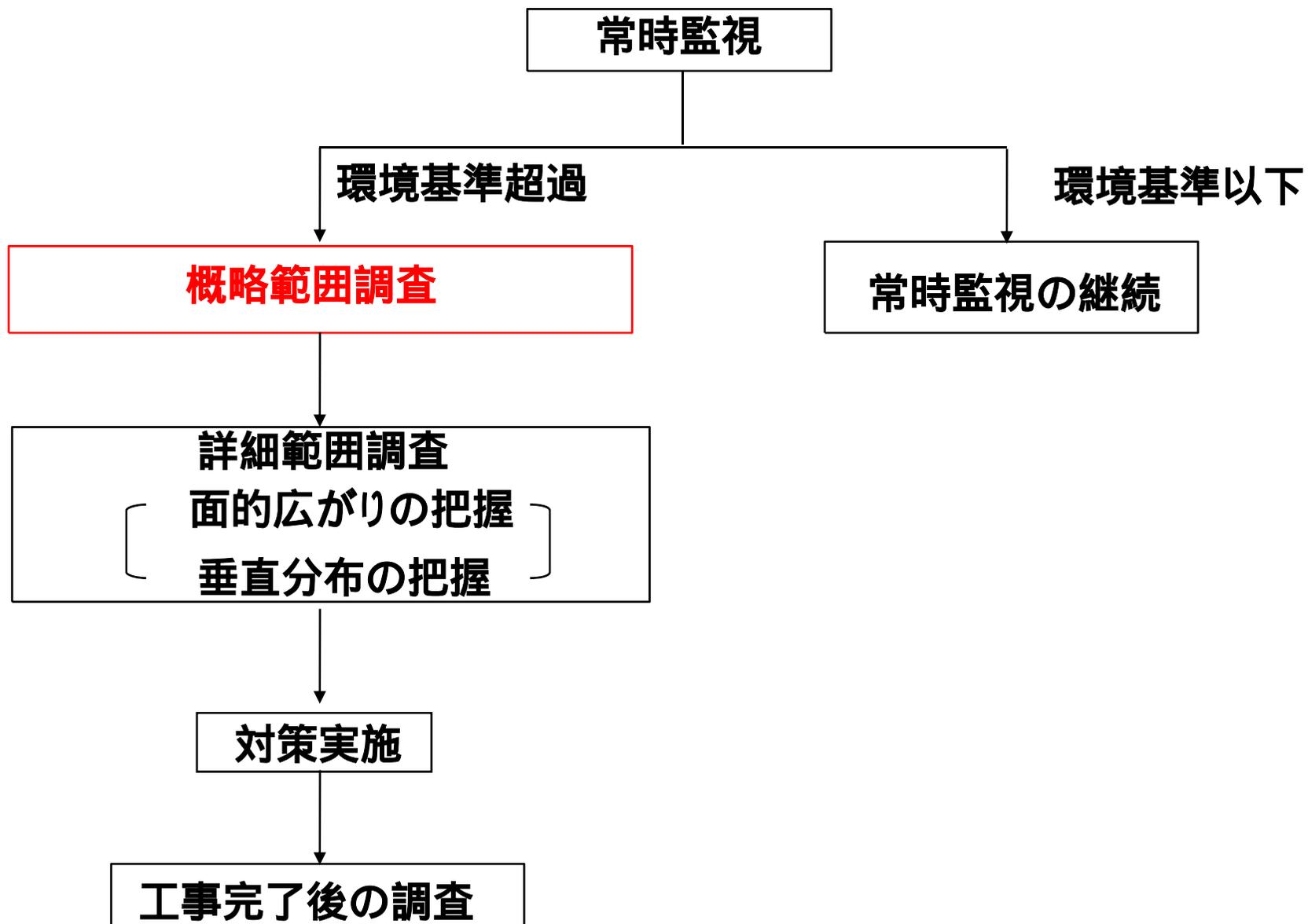
(3) 詳細範囲調査(汚染範囲確定のための詳細調査):

告示に定める水底の底質の環境基準 150pg-TEQ/gを超える底質の汚染が判明した場合、(2)の調査結果を踏まえて、汚染の面的広がり及び垂直分布を把握する汚染範囲確定のための詳細調査で、環境基準を超える水底の底質の範囲及び深度を確定するため実施する調査。

(4) 工事完了後の調査:

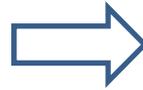
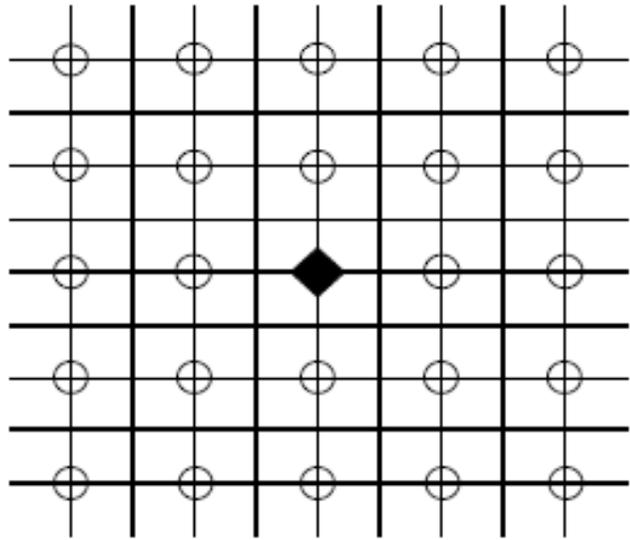
除去工事を完了した後にダイオキシン類の含有量等の状況を把握して、除去の成果を確認するため実施する調査。

適用範囲(底質)

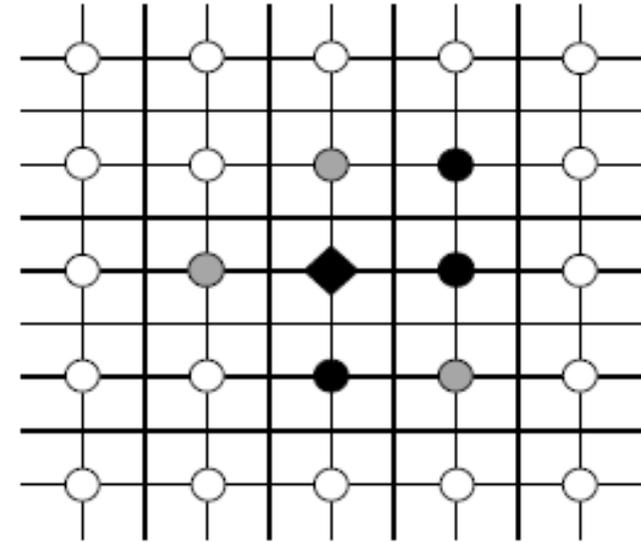


: 簡易測定方法が適用できる調査

適用範囲(底質)

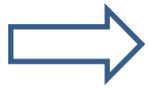


簡易測定法による
概略範囲調査

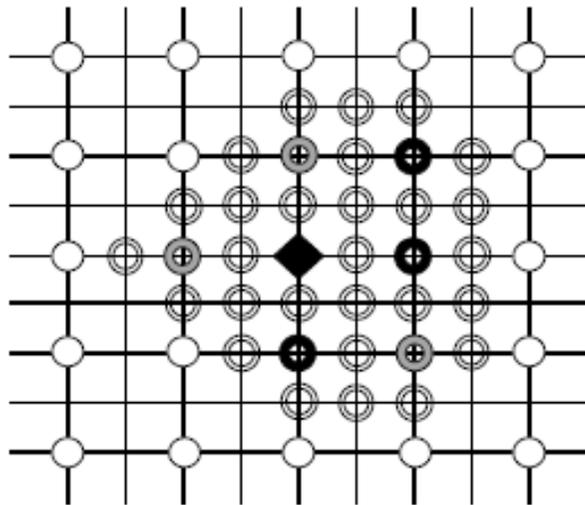


調査結果(簡易測定法)

概略の範囲確定調査の地点設定
(簡易測定法)



公定分析法による
詳細範囲調査



詳細な範囲確定調査の地点設定
(公定分析法)

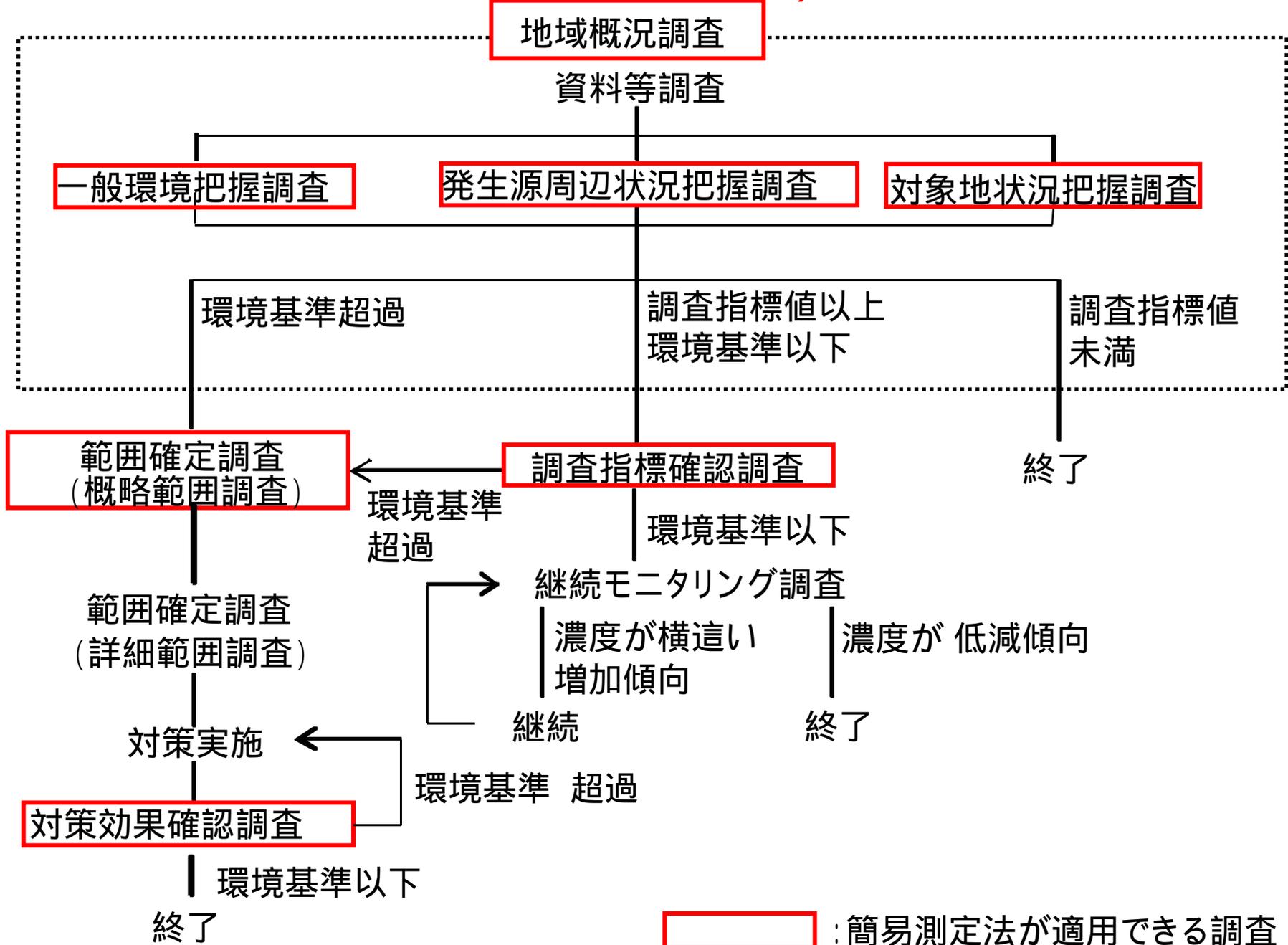
-  環境基準超過判明地点
-  簡易測定法調査地点
-  「環境基準超過」の地点
-  「環境基準超過のおそれ」の地点
-  「環境基準未満」の地点
-  簡易測定法で「環境基準超過」の地点、
公定分析法による再測定地点
-  公定分析法による再測定地点
-  公定分析法による測定地点

適用範囲(河川底質)

河川、湖沼などにおけるダイオキシン類の常時監視において、底質の調査頻度は原則として、基準監視地点は年1回、補助監視地点は3年に1回、重点監視地点は年4回(3.3 参照)とされ、測定方法は「底質調査マニュアル」に基づくこととされている。

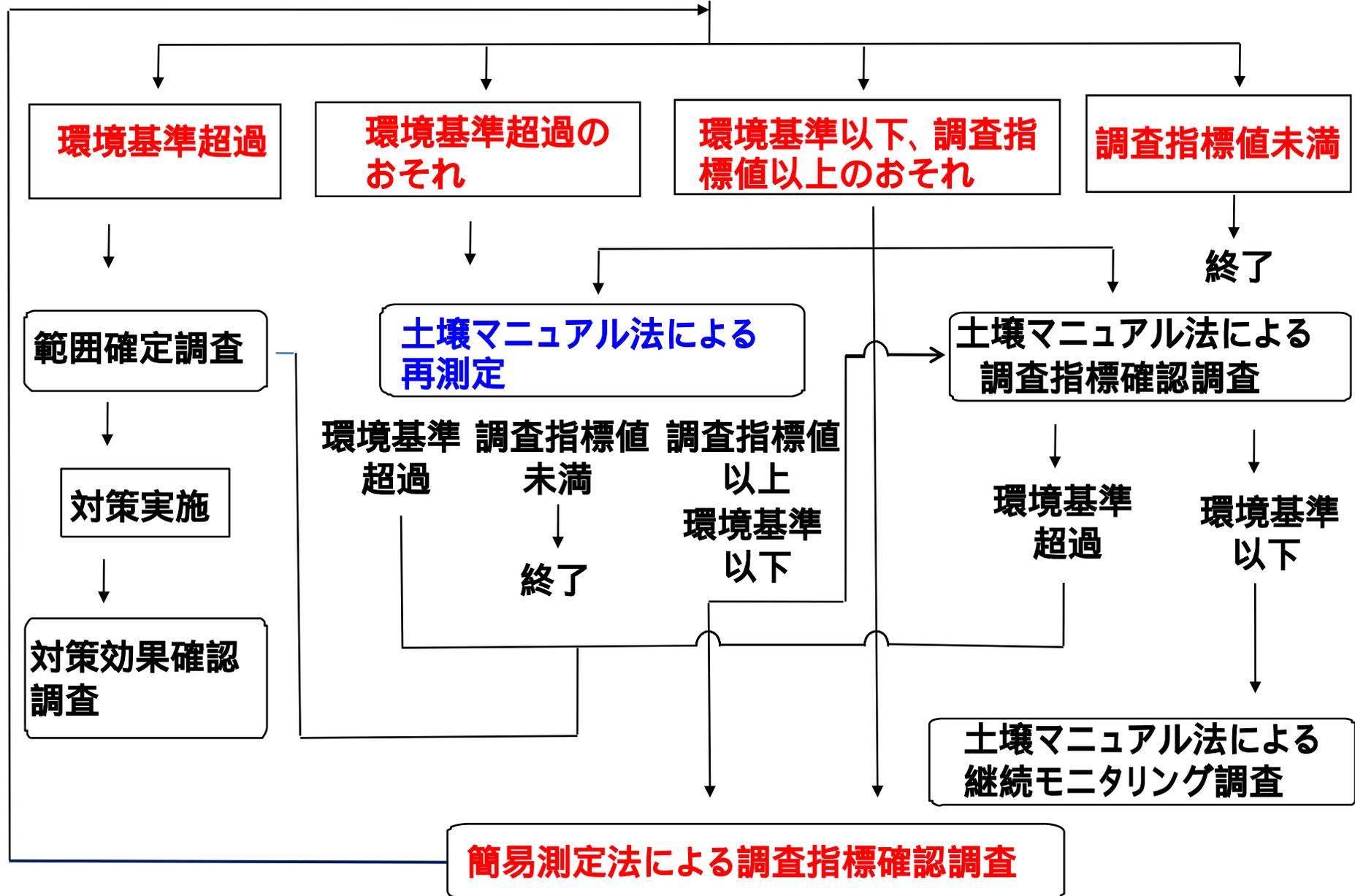
これらの調査地点において、底質調査の頻度を増やす場合や他の調査地点について底質調査を行う場合には、「河川、湖沼底質中のダイオキシン類簡易測定マニュアル(案)」(平成16年7月、国土交通省)による簡易測定法を適用することができる。

適用範囲(土壌)

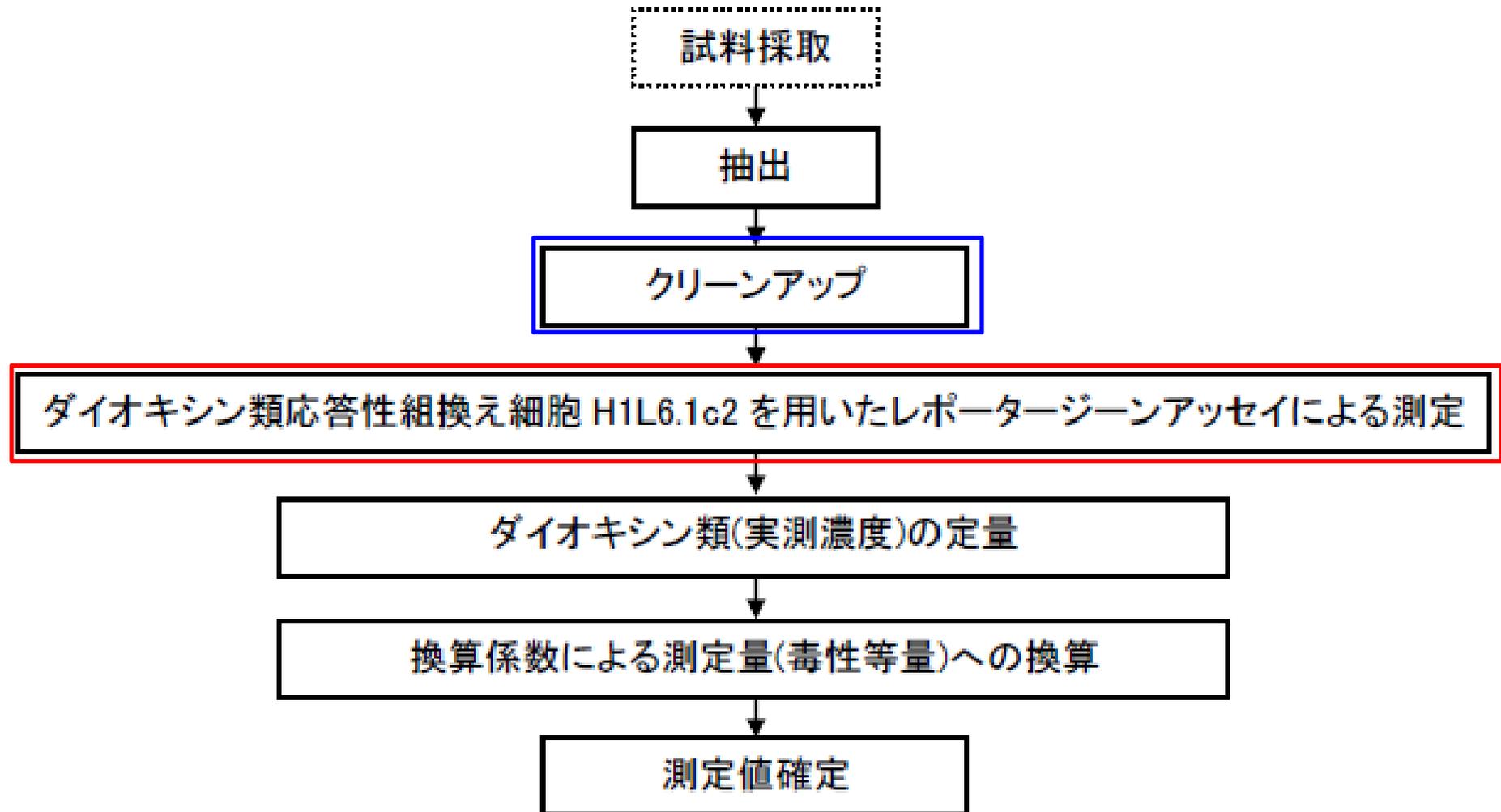


適用範囲(土壌)

簡易測定法による地域概況調査



排ガス, ばいじん(生物検定法)

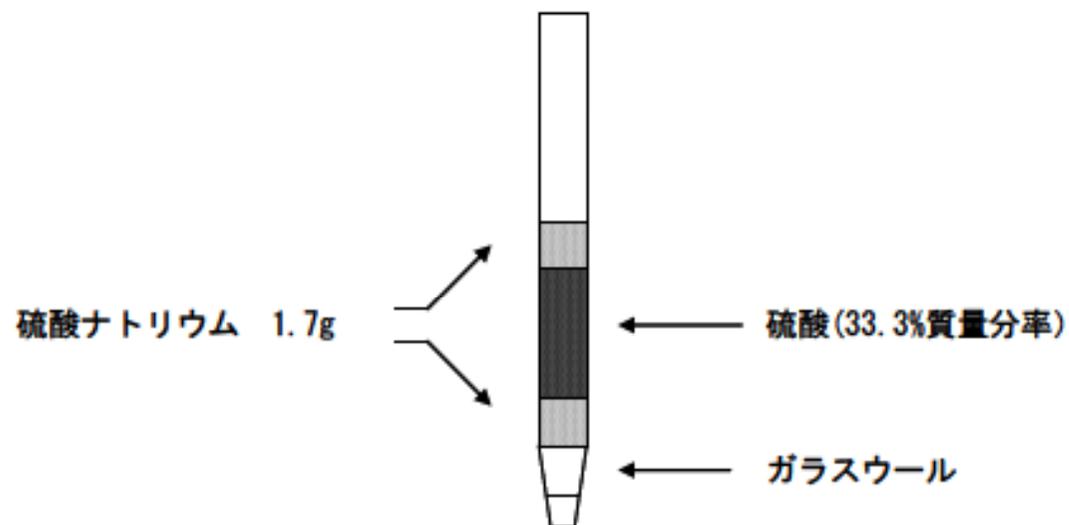


ダイオキシン類がアリール炭化水素受容体に結合することを 利用した方法

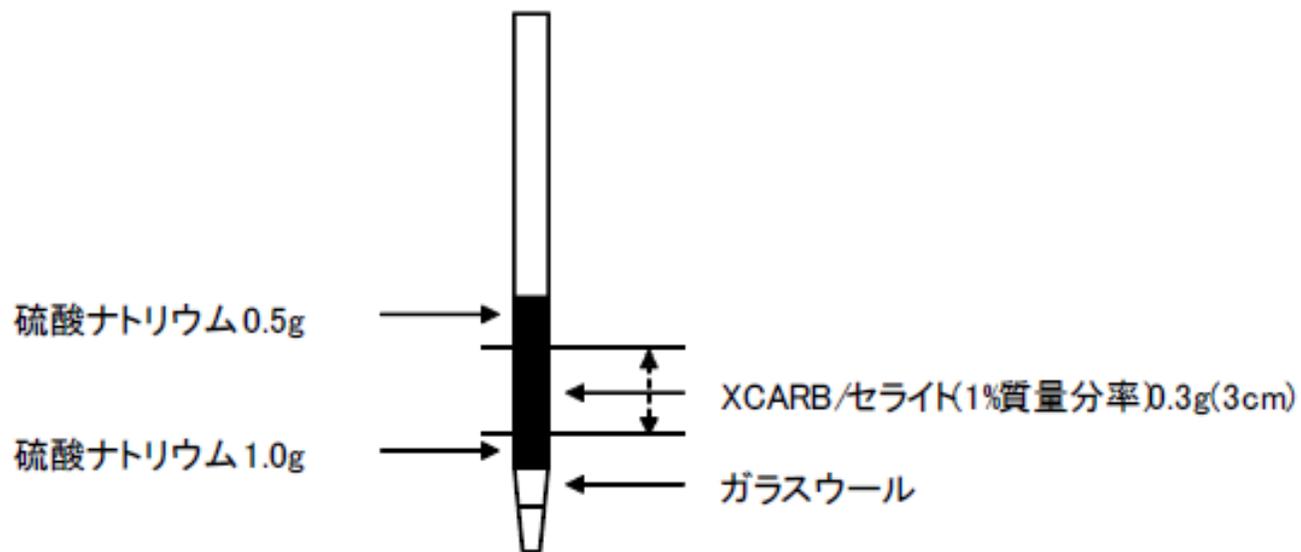
- 1) 硫酸シリカゲルカラム / 活性炭カラム / レポータージーンアッセイ
(ダイオキシン類応答性組替え細胞 H1L6.1c2)
- 2) 硫酸シリカゲルカラム / 活性炭カラム / レポータージーンアッセイ
(ダイオキシン類応答性組替え細胞 101L)
- 3) 多層カラム / レポータージーンアッセイ
(ダイオキシン類応答性組替え細胞 HeB5)
- 4) 硫酸シリカゲル加熱環流法 / レポータージーンアッセイ
(ダイオキシン類応答性組替え細胞 H4 E-luc)
- 5) 硫酸シリカゲルカラム / アルミナカラム / レポータージーンアッセイ
(ダイオキシン類応答性組替え細胞 DR - EcosGreen)
- 6) 硫酸 / 硫酸シリカゲルカラム / ダイオキシン類、アリール炭化水素受容体
及びアリール炭化水素受容体核運搬タンパク質の複合体形成反応を利用
する方法

ダイオキシン類を抗原とする抗原抗体反応を利用した方法

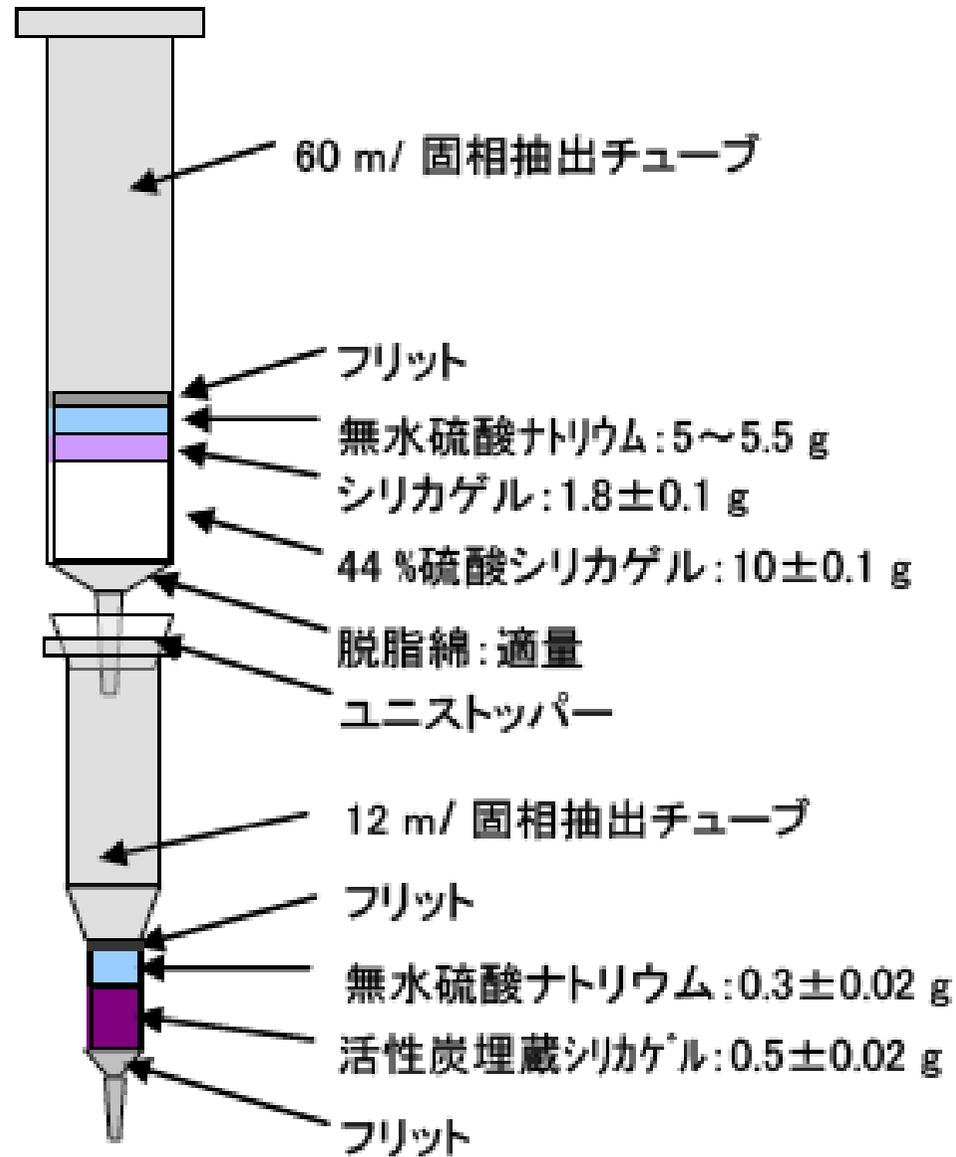
- 1) 硫酸シリカゲルカラム / 活性炭カラム / 間接競合酵素免疫測定法
- 2) 硫酸シリカゲルカラム / 活性炭カラム / 直接競合酵素免疫測定法
- 3) 硫酸シリカゲルカラム / アルミナカラム / 間接競合酵素免疫測定法
- 4) 硫酸シリカゲル加熱環流法 / 結合平衡除外法



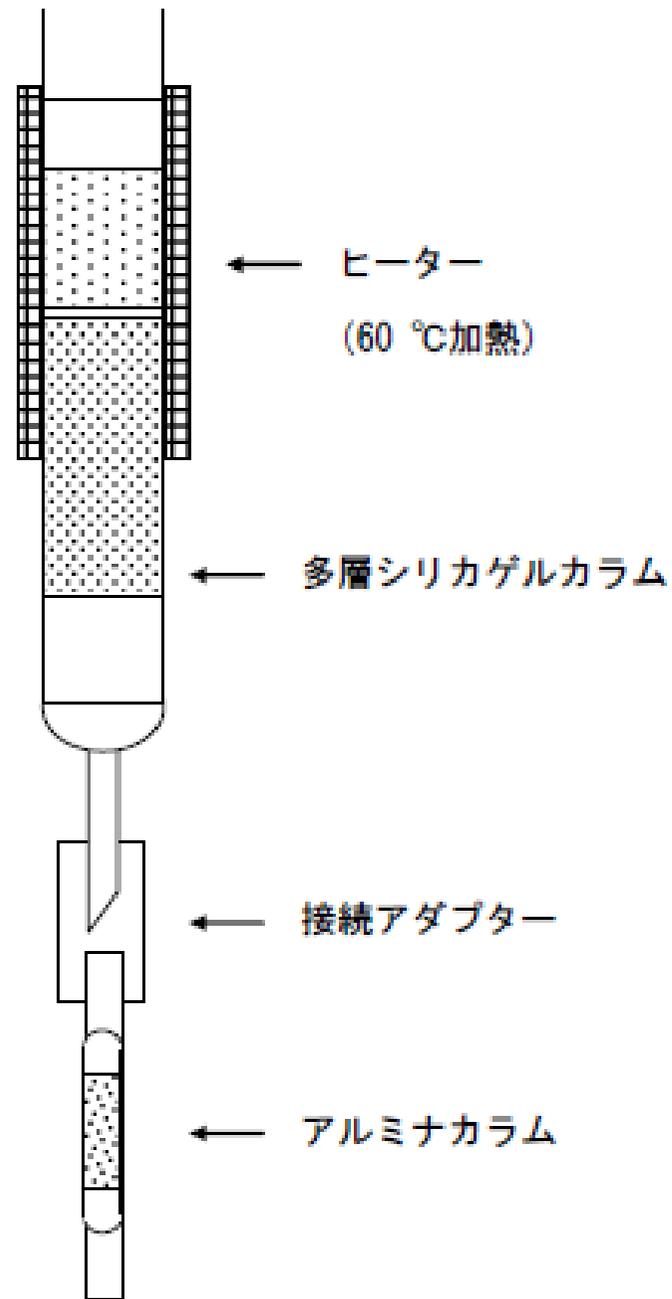
硫酸シリカゲルの例



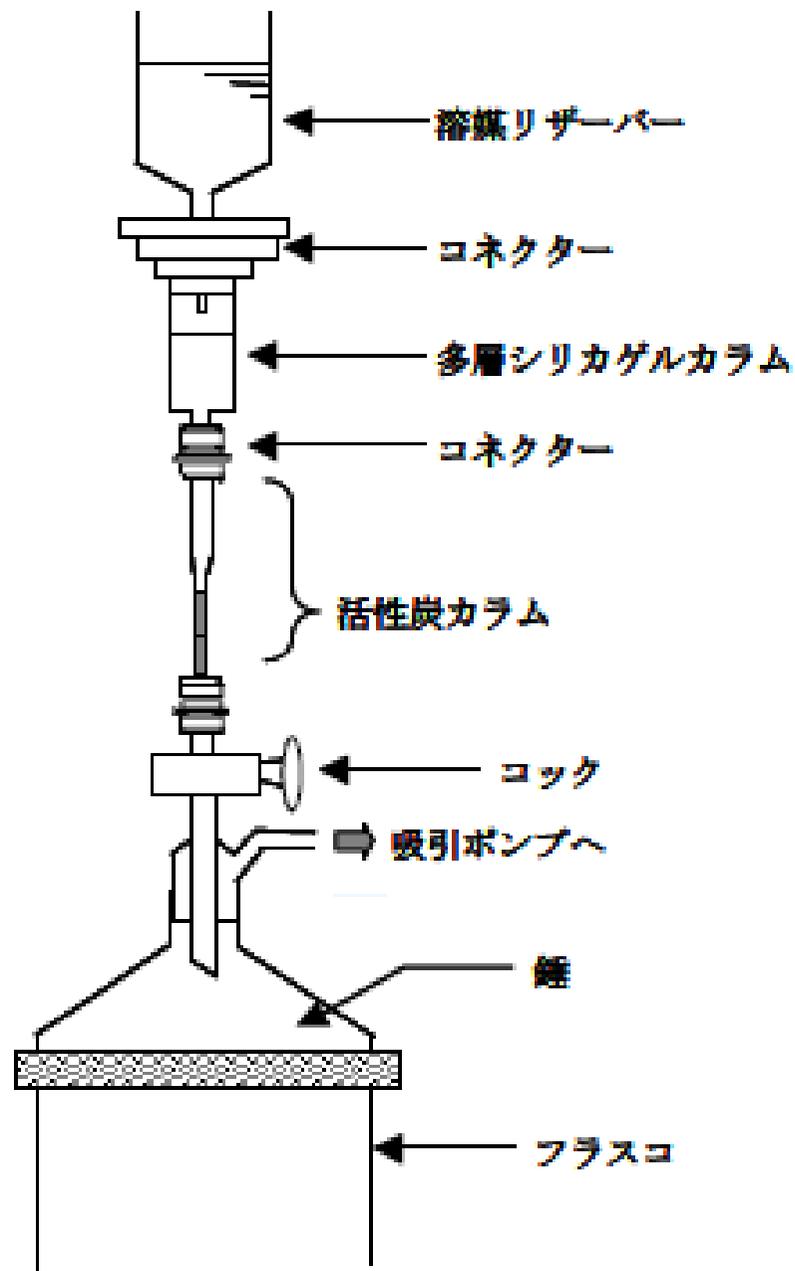
活性炭カラムの例



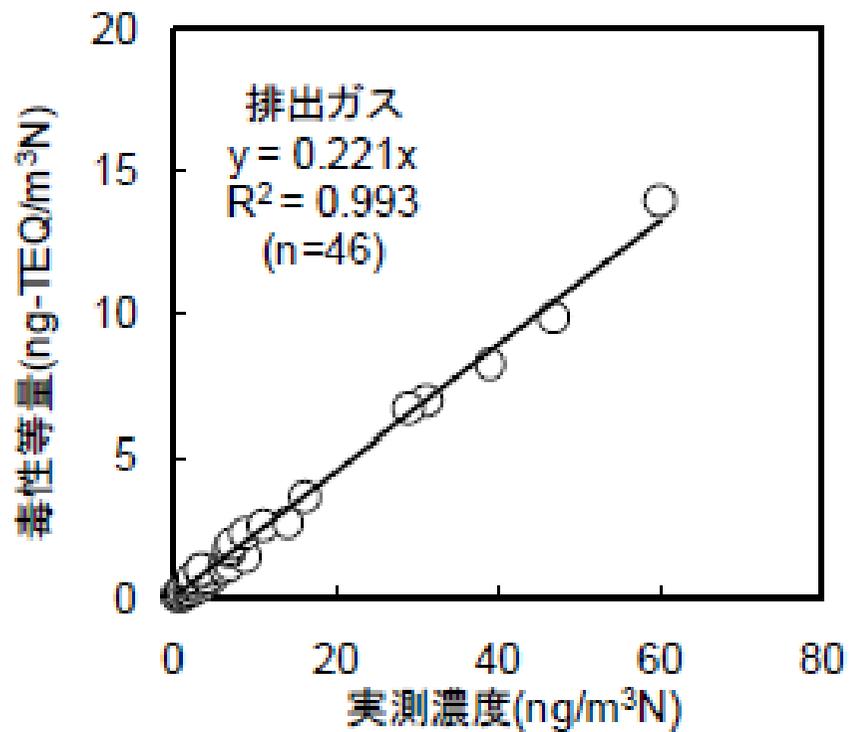
精製カラムの例 (硫酸シリカゲルカラム + 活性炭カラム)



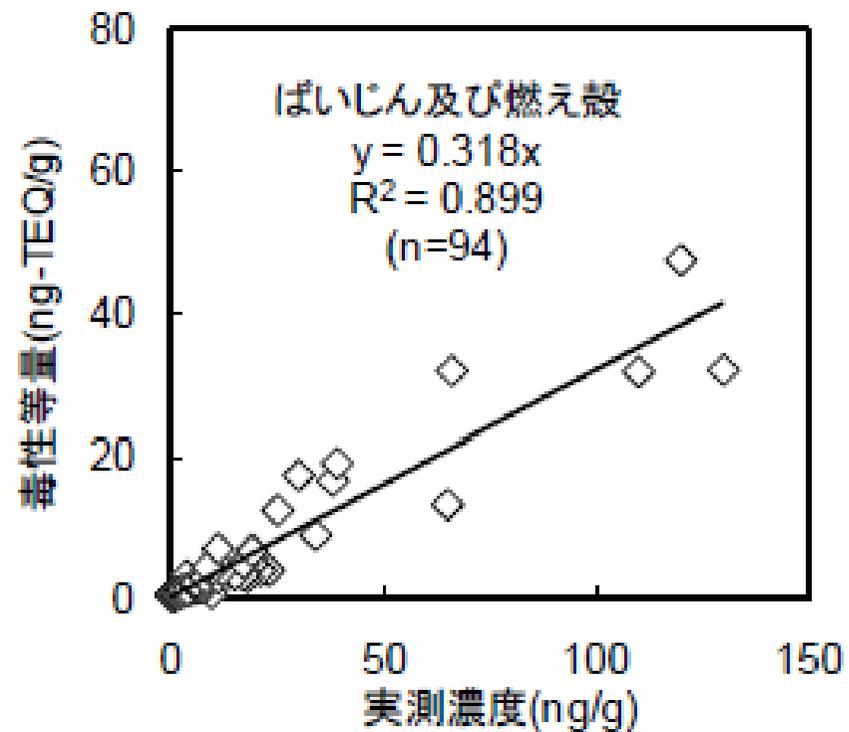
多層シリカゲルとアルミナカラムの組み立て例



多層シリカゲルと活性炭カラムの組み立て例



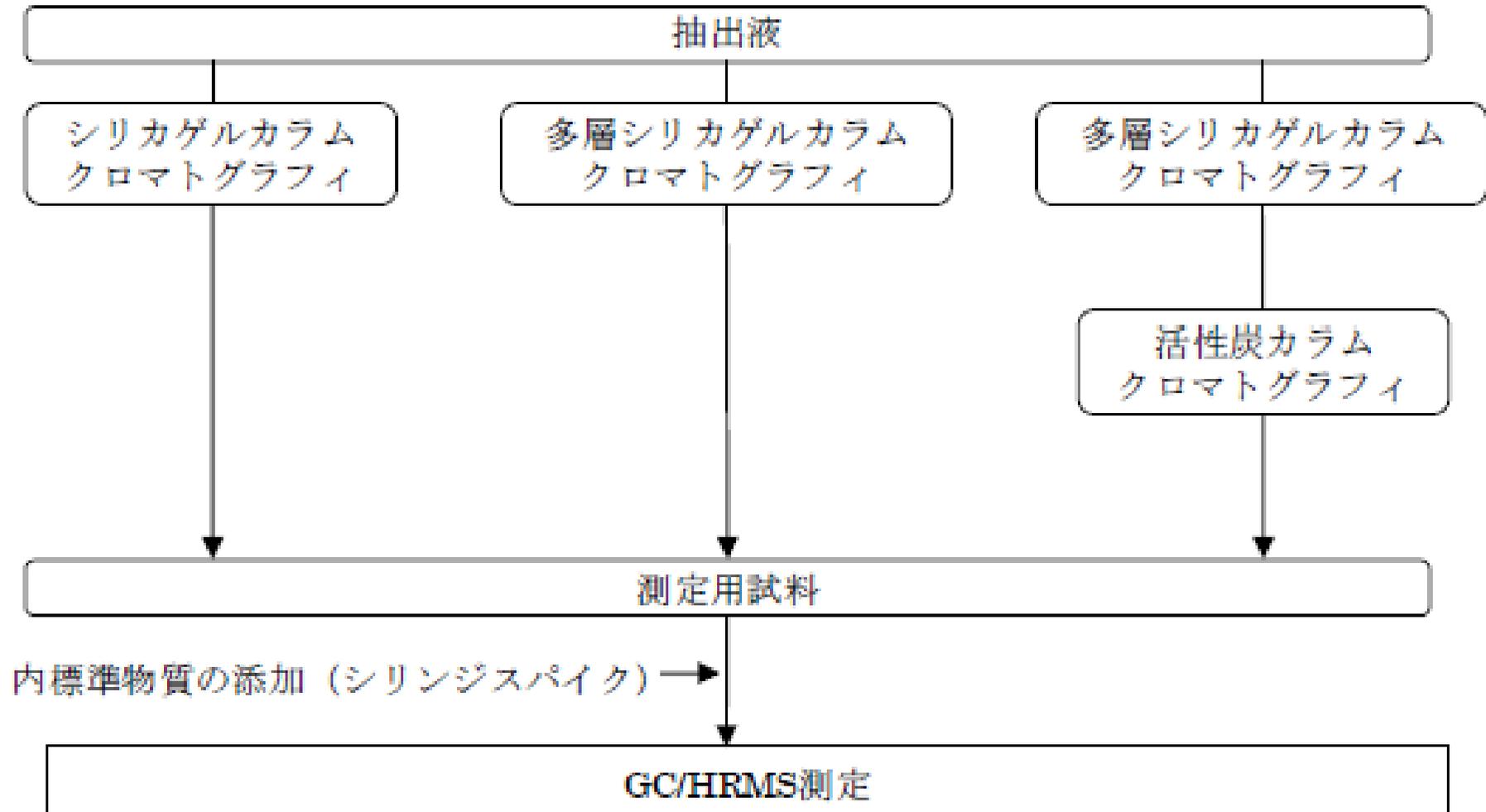
換算係数算出
 (排ガス)



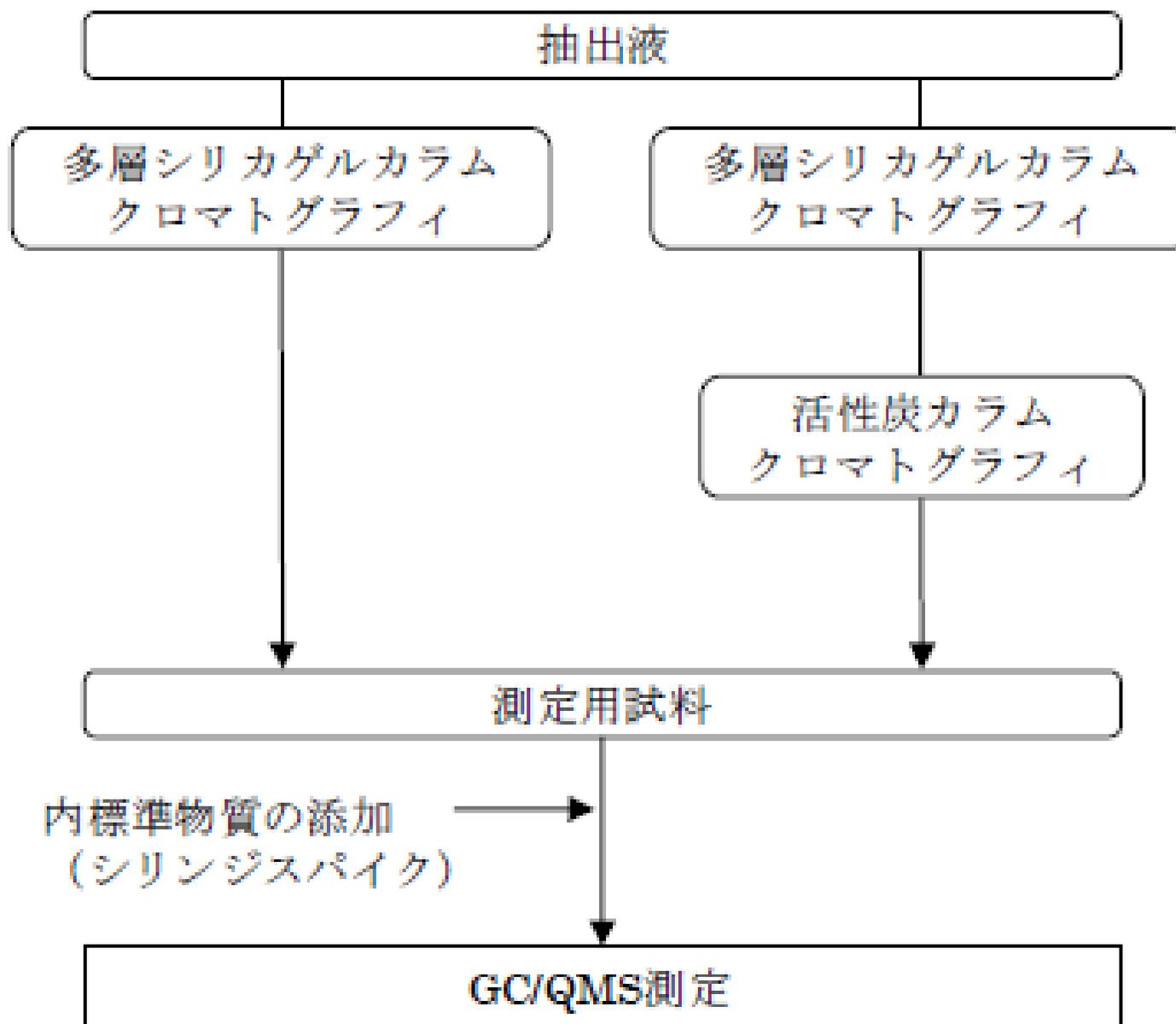
換算係数算出
 (ばいじんおよび燃えがら)

排ガス, ばいじん (機器分析法)

・ガスクロマトグラフ高分解能質量分析計 (GC / HRMS) 法



・ガスクロマトグラフ四重極形質量分析計(GC/QMS)法



P C B

「ポリ塩化ビフェニル廃棄物の適正な処理の推進に関する特別措置法」 (2001年7月15日)

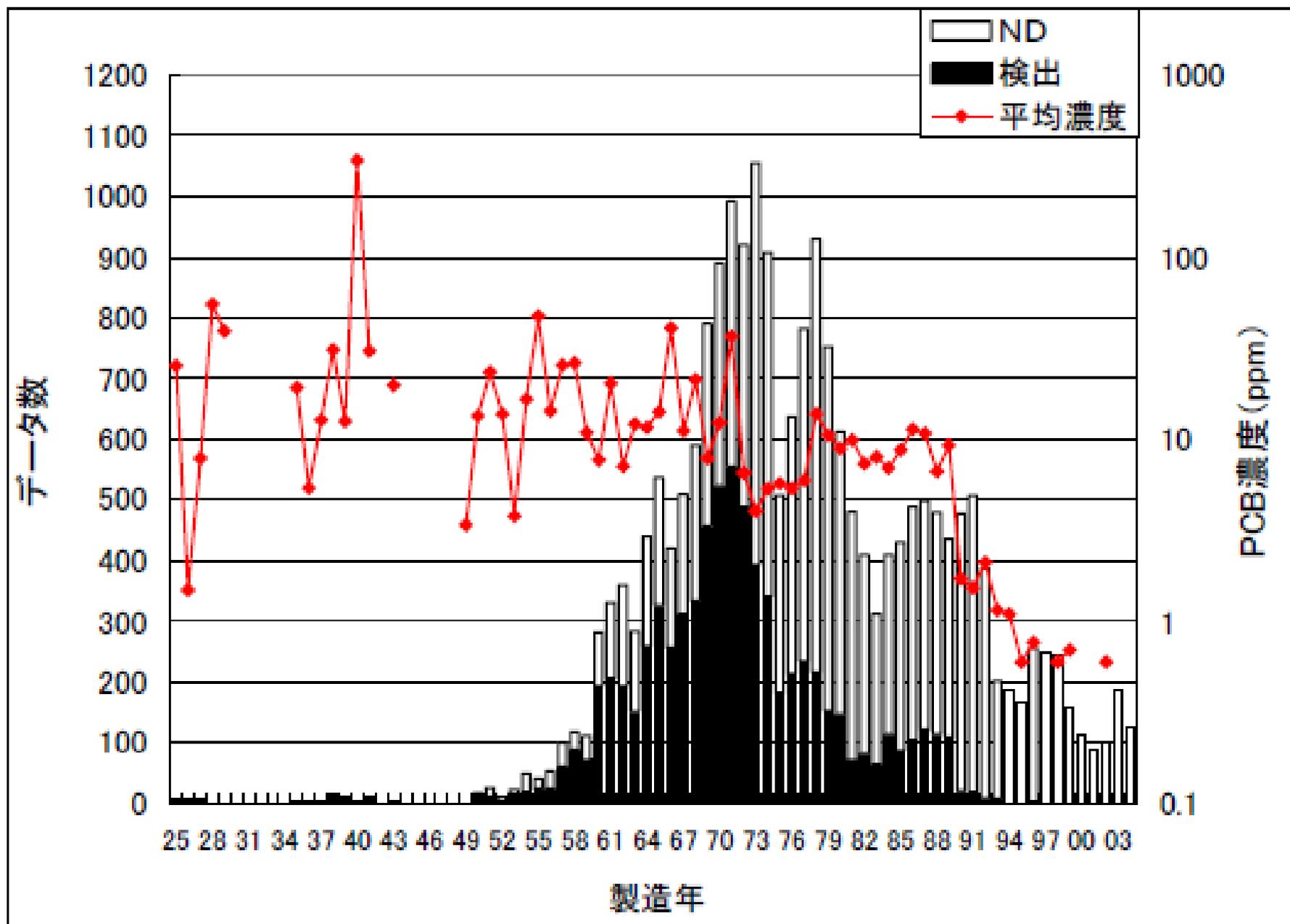
PCB廃棄物は、2016年7月15日までに全て処分

事業者は2016年までにPCB廃棄物を自ら処分、処分の委託をしなければなりません (2004年2月17日)

廃重電機器等の廃棄時にはPCB混入の可能性の確認が必要

電気機器：450万台 (柱上トランス：約330万台，柱上トランス以外：約120万台)

OFケーブル：約1,400km

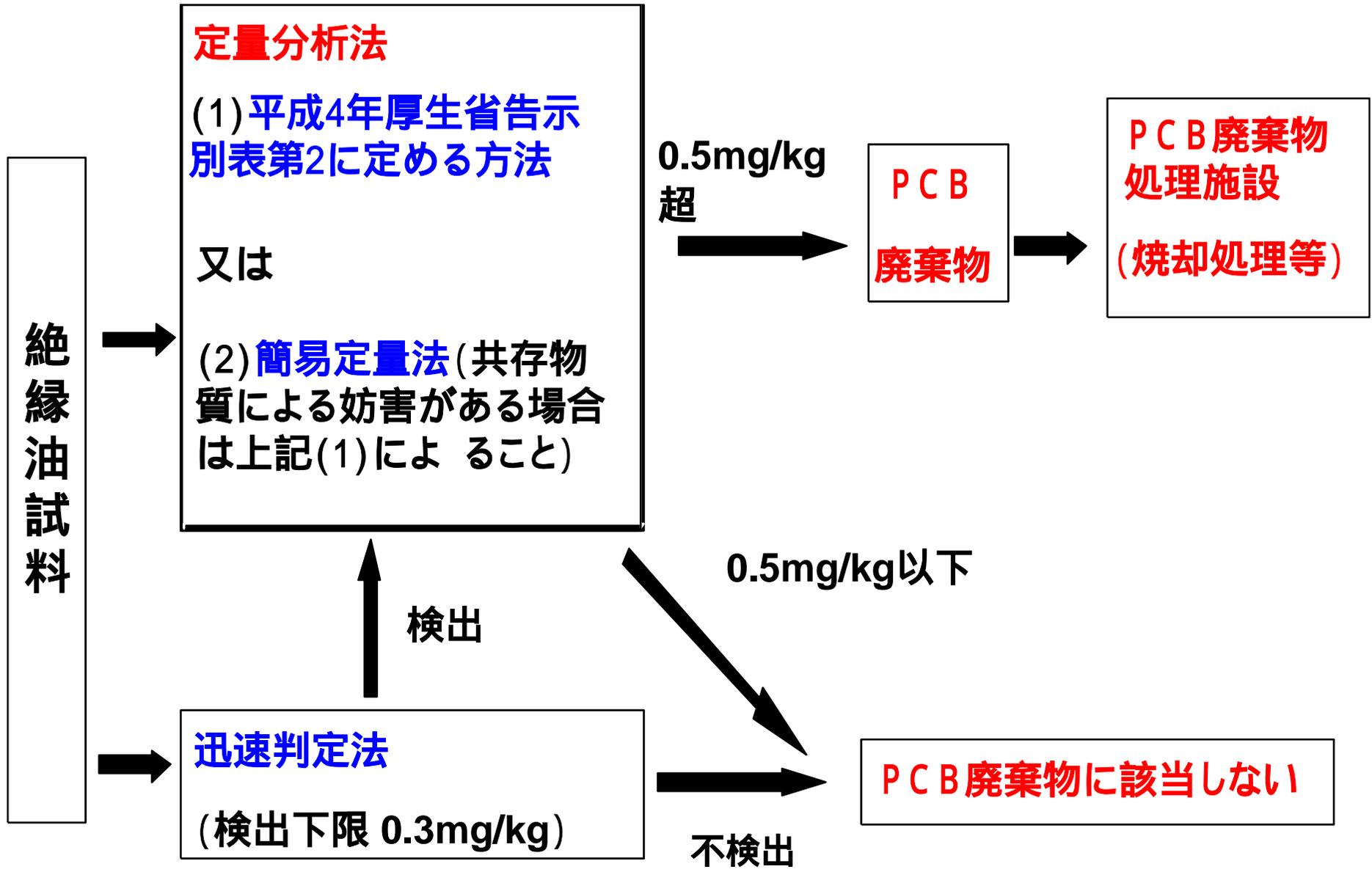


製造年代別 PCB 濃度分布

分析機関の測定方法実績

No	測定方法	採用分析機関数
	底質調査法(環水管127号)	10
	JEAC1201-1991	10
	平成4年厚生省告示192号 別表第3の第1	4
	石油学会誌に「潤滑油中のPCB分析」 (昭和48年として紹介された方法)	1
	GC-MS/NCI直接希釈注入法	1

適用範囲(絶縁油, PCB)



カネクロールシリーズにおけるPCB同族体存在比(%)の例

	KC-300	KC-400	KC-500	KC-600
MoCBs	0.18	0.092	0.009	0.011
DiCBs	16	0.77	0.35	0.19
TriCBs	53	18	1.8	0.97
TetraCBs	27	57	11	2.0
PentaCBs	3.6	20	48	7.2
HexaCBs	0.98	2.5	33	36
HeptaCBs	0.24	0.52	5.0	42
OctaCBs	0.072	0.11	0.45	11
NonaCBs	0.007	0.012	0.035	0.70
DecaCB	—*	—*	—*	0.006

高濃度硫酸 / シリカゲルカラム / ガスクロマトグラフ / 電子捕獲型検出器 (GC/ECD) 法



1種

2種

3種

4種

5種

6種

7種

DOP

硫酸処理時での各油種での色合い



1種

2種

3種

4種

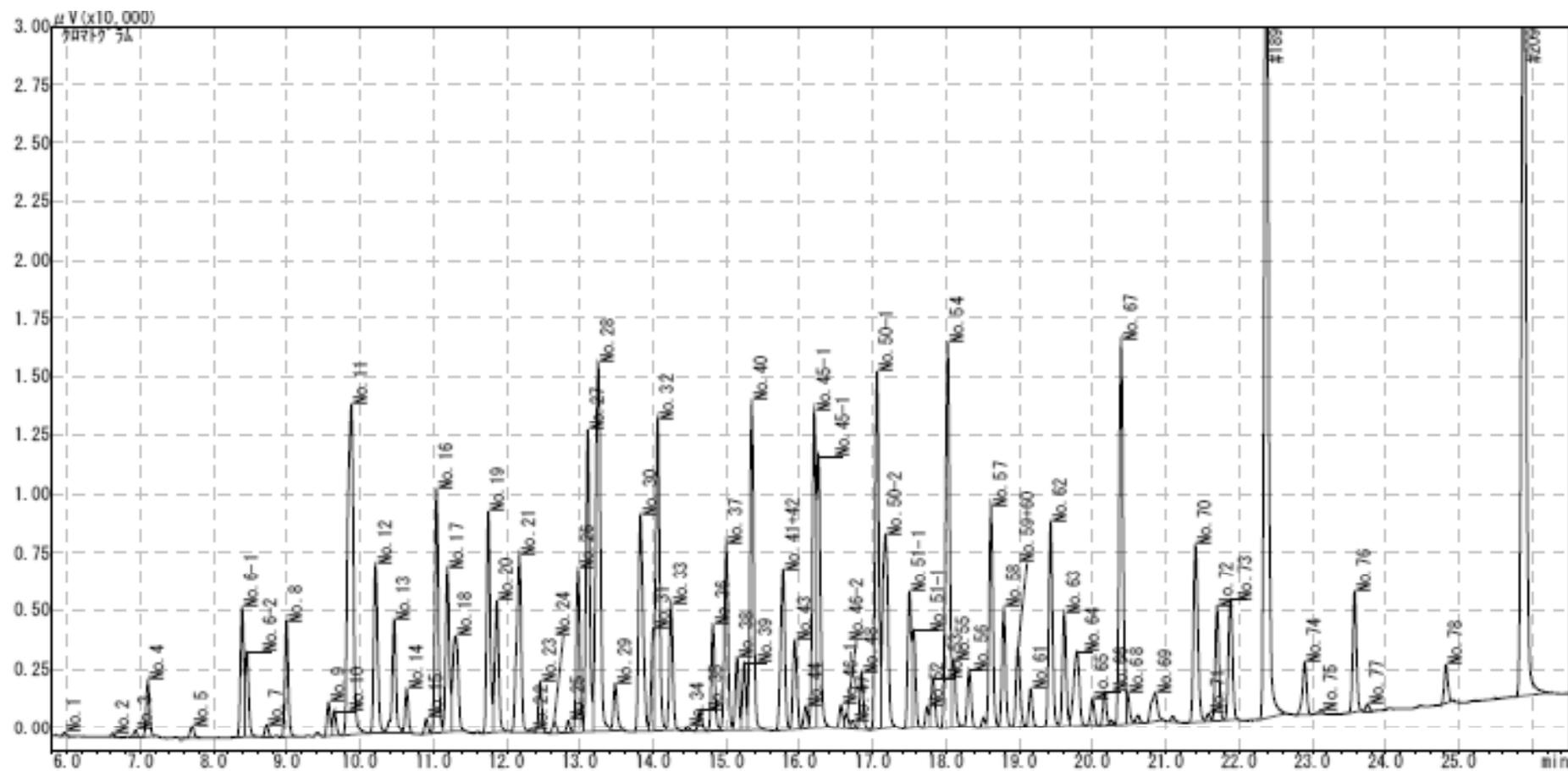
5種

6種

7種

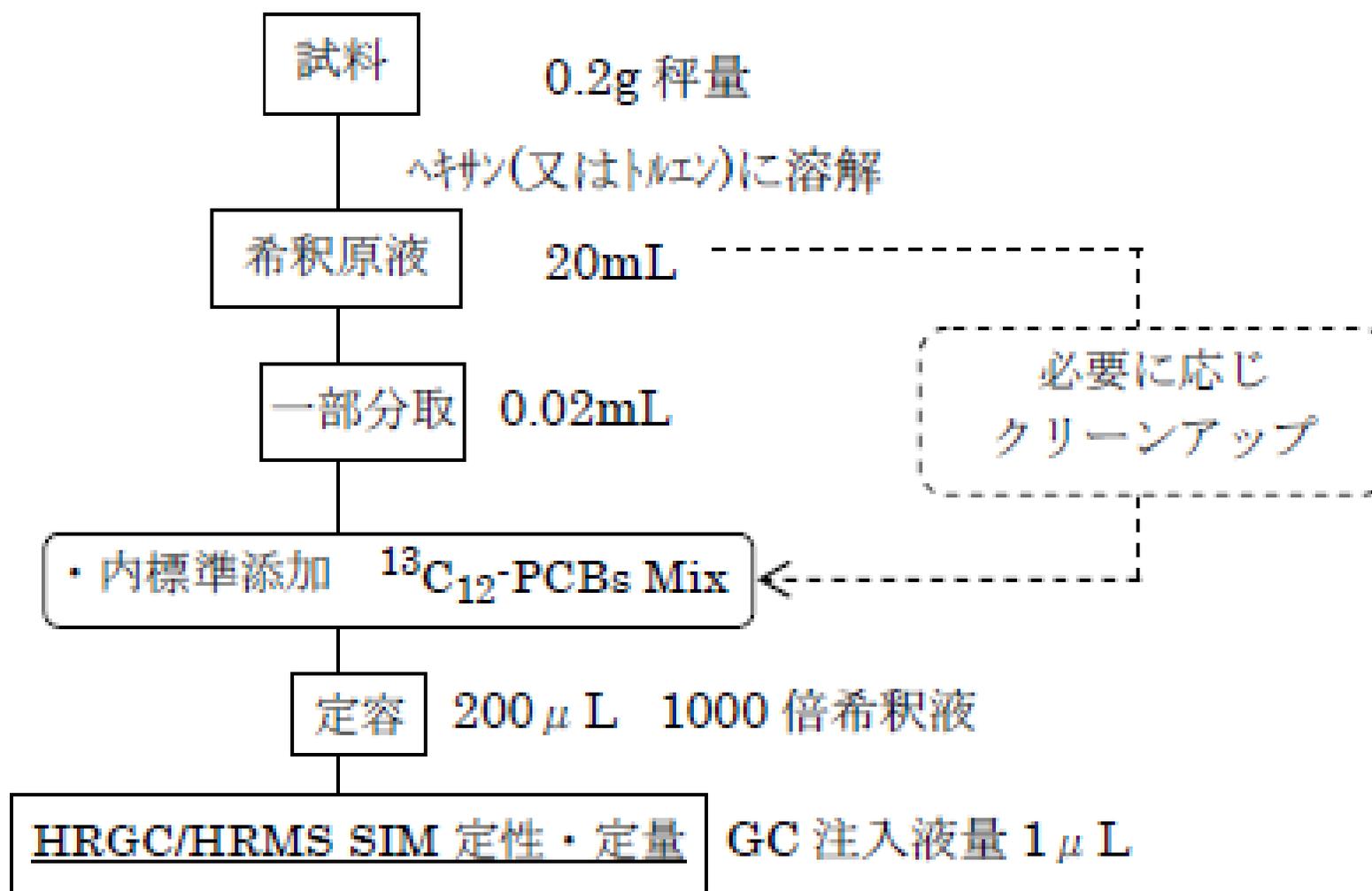
DOP

抽出溶媒添加・振とう後での各油種での色合い



キャピラリーカラムでのクロマトグラムの例(GC / ECD)

溶媒希釈 / ガスクロマトグラフ / 高分解能質量分析計 (GC/HRMS) 法



PCBの一部の化合物濃度から全PCB濃度を計算する簡易定量法

計算に使用する13成分と各成分に含まれるPCB化合物の例

同族体の種別	成分番号	含まれる主な PCB 化合物の IUPAC 番号						
三塩化 ビフェニル	1	<i>17</i>	<i>18</i>					
	2	<i>28</i>	<i>31</i>					
四塩化 ビフェニル	3	<i>49</i>	<i>52</i>					
	4	<i>44</i>						
	5	<u><i>58</i></u>	<u><i>61</i></u>	<i>63</i>	<i>66</i>	<i>70</i>	<i>74</i>	<u><i>76</i></u>
五塩化 ビフェニル	6	<u><i>89</i></u>	<i>90</i>	<i>101</i>	<u><i>113</i></u>			
	7	<i>85</i>	<i>110</i>	<u><i>120</i></u>				
	8	<i>107</i>	<i>118</i>	<i>123</i>				
六塩化 ビフェニル	9	<i>139</i>	<u><i>140</i></u>	<i>147</i>	<i>149</i>			
	10	<i>132</i>	<i>153</i>	<u><i>168</i></u>				
	11	<i>130</i>	<i>138</i>	<i>158</i>	<u><i>160</i></u>	<i>163</i>	<i>164</i>	
七塩化 ビフェニル	12	<i>175</i>	<u><i>182</i></u>	<i>183</i>	<i>187</i>			
	13	<i>172</i>	<i>180</i>	<i>191</i>	<i>193</i>			

加熱多層シリカゲルカラム / アルミナカラム / フロー式イムノセンサー法



前処理装置



バイオセンサー