

東京都環境科学研究所

No.33

ニュース

目 次

1 調査研究紹介	1
研究所における信頼性確保システムについて	
2 2001東京都環境科学研究所年報を発行しました	5

研究所における信頼性確保システムについて

1 はじめに

当研究所では環境行政施策に必要な科学的知見を得るために、様々な調査・研究を行っています。近年は、ダイオキシン類や内分泌かく乱化学物質（環境ホルモン）のように極微量な化学物質についての調査・研究が増え、これまで以上に精密な測定分析が求められています。そこで、研究所が行う測定分析結果の精度と信頼性の向上を図るため、平成12年7月に「研究所における信頼性確保システムの取組方針」を策定し、順次測定に係わる業務に導入を進めています。

ここでは、既に昨年から開始しているダイオキシン類測定業務に係わる信頼性確保システムの概要を紹介します。

2 ダイオキシン類分析における信頼性確保システム

(1) システム策定の背景と概要

ダイオキシン類は環境中の存在量が極めて少ないため、ng（ナノグラム：10億分の1g）やpg（ピコグラム：1兆分の1g）といった超微量を分析する必要があります。そのため、①抽出や多くの精製工程の的確な実施、②高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）の適正な保守や調整による高感度測定、③222種の異性体・同族体からなるダイオキシン類の測定結果の正確な解析と濃度算出について、高度な技術や知識が必要とされます。

研究所では、分析を開始した平成11年度から、当所の調査・研究、環境局の委託分析を含めたダイオキシン類測定分析全体についての信頼性の確保の取組みを開始しました。しかし、当時は環境省の精度管理指針*が策定されていなかったため、医薬品試験の適正な実施やデータの信頼性の確保を図るシステムとして考案されたGLP（Good Laboratory Practice）の考え方を取り入れ、信頼性の確保システムを構築しました。

* 環境省は、平成12年度に「ダイオキシン類の環境測定に係る精度管理指針」を策定し、分析機関に測定データの精度の確保を促しています。

ディーゼルエンジン用複合脱硝システムの開発

1 目 的

ディーゼルエンジンは、低燃費、低CO₂排出等の優れた特性を持つが、粒子状物質(PM)やNO_x排出量が多いため、大都市の道路沿道及び幹線道路周辺での環境基準超過の原因になっており、ディーゼル車の排気対策は緊急の課題となっている。

現在、ディーゼル車の排出低減のうち、PM低減については、ディーゼル微粒子除去装置(DPF)、酸化触媒等の後処理技術が開発されているが、NO_x低減については有効な処理技術が確立されていない。

当研究所では、平成12年度より(財)産業創造研究所と共同で「ディーゼル車用複合脱硝システム」の開発を行ってきた。このシステムは、排出ガス再循環装置(EGR:排出ガスの一部を再びエンジンに戻し再燃焼させる)とNO_x還元触媒及び酸化触媒により構成されており、NO_x及びPMの同時低減を図るものである。

本報告は、これまでに得られた本脱硝システムに関する中間報告である。

2 結 果

(1) ディーゼルエンジン用複合脱硝システム

本システムは、EGRシステムと触媒反応器から構成され、エンジンの中低負荷域ではEGRを作動し、高負荷域では触媒反応器を作動させることにより、全運転領域のNO_xを低減する。高負荷域におけるNO_x低減では、排出ガスの中に軽油燃料をNO_x量に対して1(w/w)の割合で添加し、NO_x還元触媒によるNO_x選択還元方式を用いているのが特徴である。PM低減は酸化触媒にて低減し、同時にHC、COも削減する。

排出ガス試験には、ディーゼル13モード試験法を用いた。燃料は市販軽油(硫黄含有率500ppm)を用いた。

(2) 供試エンジン

平成10年規制適合の大型エンジン(直噴式7.9L)を使用した。

(3) 試験結果

NO_x及びPMの測定結果を大型車の排出ガス規制基準(平均値)と共に示す。システムの装着によりNO_x44%、PM33%の低減効果が得られた。

また、ディーゼル13モードによる結果では、平成15年から施行される新短期規制レベルは達成しているが、最終到達目標である新長期規制レベルは達成できていない。

		NO _x (g/kWh)	PM (g/kWh)
実験結果	システム装着無	5.00	0.18
	システム装着有	2.80	0.12
参 考	現 行 規 制	4.50	0.25
	新 短 期 規 制	3.38	0.18
	新 長 期 規 制	新短期の約半分	新短期の約半分

図1には、ダイオキシン類の測定分析に係わる試料の採取、前処理、GC/MS測定、測定結果の解析・取りまとめ、報告、データの保存、試料の保存・廃棄等の各工程を、恒常的に適正に実施されるよう定めたシステムの概要を示しました。

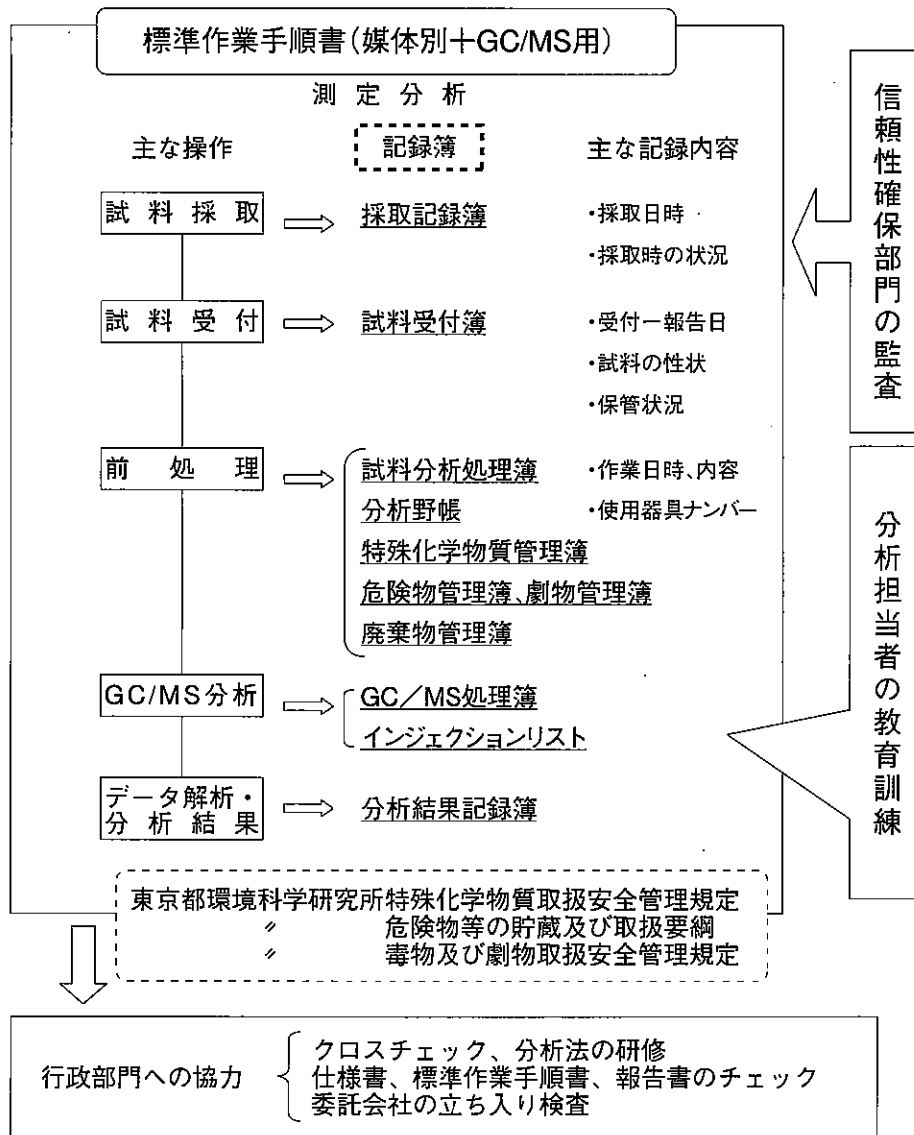


図1 ダイオキシン類測定分析における信頼性確保システム概要

(2) 組織体系と内部監査

図2に組織体系を示しました。研究所長が統括責任者となり、試験検査部門と信頼性確保部門を別組織として設け、技術職の研究調整担当参事が信頼性確保部門を担っています。信頼性確保部門は、少なくとも年1回内部監査を実施しています。

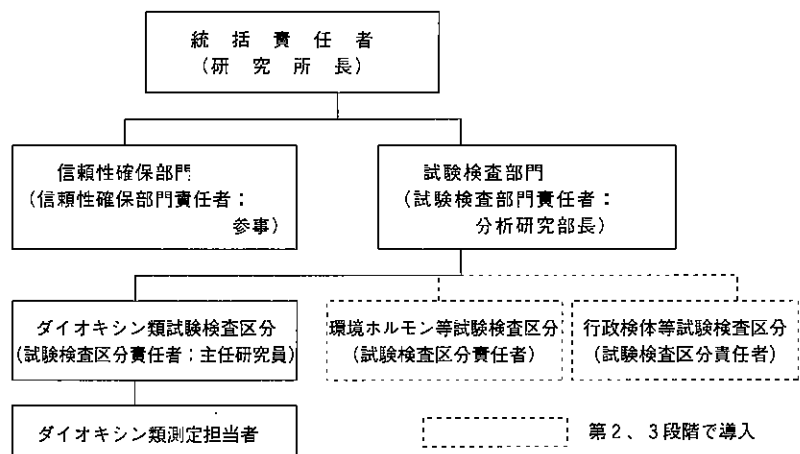


図2 組織体系

(3) 文書の作成や管理

文書としては、当研究所の分析方法を具体的に記述した標準作業手順書類、並びに一連の作業や使用試薬、廃棄物等の記録簿を作成しています。

このうち、標準作業手順書はJISや環境省マニュアルを基に、焼却関連の発生源や大気、土壌などの環境媒体別に分析方法を記述しています。その他、共通事項としてGC/MSの調整や測定に関しても標準作業手順書を作成しています。なお、標準作業手順書の内容は現在進めている迅速化の検討結果などを反映し、今後改訂していく予定です。

精度管理を行う上で、トレーサビリティ（追跡可能な仕組み）の確保は重要な課題となります。当所では、システムが開始する以前から各種記録簿の整備と記入を行ってきました。さらに、標準作業手順書に従うとはいえ、試料に含まれる妨害物質の種類や量によつて的確な精製操作が必要とされます。そのため、各操作における現象やトラブル、操作上の注意点など過去の記録は貴重な情報源となっています。しかし、操作時に多くの記入事務が必要なことから、作業負担の軽減を目指し、現在も記録様式や事項の精査・改訂を繰り返しています。なお、分析操作に関する記録簿は複数に渡りますが、試料コードや分析コードによる管理によって、業務の進行状況などの追跡を容易にしています。また、特殊化学物質（ダイオキシン類）や危険物、劇物等の記録は、安全管理規定その他の所の規定や要項で定めた記録簿と共通化することで簡素化に努めています。

(4) 設備面における汚染防止

当所では、大気・水質などの環境から焼却灰などの発生源まで、扱う試料の濃度差が大きく、実験設備の適切な管理が精度管理上重要な課題となっています。そこで、低濃度試料用と高濃度試料用のふたつの前処理室を設け、汚染防止のため機器や器具類を使い分けています。特にガラス器具は、用途別のイニシャルとナンバーを付けて区別し、記録簿への記入による使用履歴の把握を可能にしています（写真1）。その他、写真2の例に示すように、分析担当者がアイデアを出したり、他県などから得た工夫を活用するなど汚染防止に努めています。

雰囲気からの汚染対策としては、給気をプレフィルター、中性能フィルター及びヘパフィルターを通して、ダイオキシン類の侵入を減らしています。表1に示したように、分析室内の空気濃度は外気濃度の1/2近く減少しています。また、排気処理にはフィルター類に活性炭フィルターを加えているため、周辺大気環境よりダイオキシン濃度が大幅に減少しています。その他、入室はカードリーダーにより制限し、入室者はパスルームで専用の無塵衣と履き物に交換し、分析室内への汚染物質の侵入を防止しています。

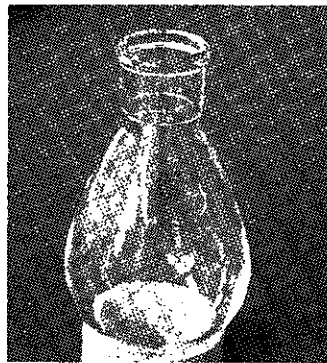


写真1 水質用(UL)のナス型フラスコ

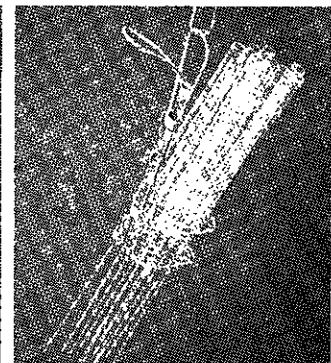


写真2 ステンレス製用品利用のキャピラリーピペット掛け（使用時の溶媒洗浄、熱風乾燥用）

表1 外気、分析室内空気、排気中のダイオキシン濃度測定結果（平成12年度）

		研究所屋上大気	分析室内	(参考) 排気
ダイオキシン類総濃度	pg/m ³	22	14	0.87
ダイオキシン類毒性等量濃度	pg-TEQ/m ³	0.26	0.11	0.0067

注：毒性等量（TEQ）とは、ダイオキシン類の量を最強の毒性を有する2,3,7,8-四塩化ジベンゾーパラージキシンの量に換算したものの

(5) 分析担当者の教育・訓練

国立環境研究所や同環境研修センターにおいて研修を受講した者は、研修内容を他の分析担当者に伝え、組織としての技術レベルの確保を目指しています。また、安全管理事項の確認などを主体とした講習を毎年行っています。その他、学会や学会主催の講習会、環境省等の委員会、セミナー、ダイオキシンメーリングリスト（兵庫県公害研の中野氏 運営）等への参加を通じ、情報収集、知識と技術の向上を図っています。また、国立環境研究所や他県との共同研究は、情報交換などを通じた教育・訓練の場ともなっています。

(6) 外部／自主精度管理

外部精度管理としては、分析を開始した平成11年度から環境省の環境測定分析統一精度管理調査に参加しています。外部精度管理は、当所の分析精度を確認する機会であるだけでなく、教育・訓練としても有意義なものと考えています。

自主精度管理としては、操作プランクや二重測定の実施、さらに飛灰や土壌、底質の環境標準試料を用いた精度確認や分析上の問題点の解決などを行っています。

(7) 委託分析の信頼性確保

行政部門の外部分析機関への委託に関しても、研究所として全面的にサポートし、サンプリングからの一貫した信頼性確保を図っています。

委託仕様書作成への助言や協力、標準作業手順書や報告書等の確認、クロスチェックを行い、必要な場合には委託先に再分析などを求めています。さらに、サンプリングや分析室の立ち入り調査に同行し、作業内容や設備について分析者の立場からチェックを行っています。

その他、委託の行政部門の担当者に、毎年分析法についての研修を実施しています。適正なサンプリング法、ダイオキシン分析の概要、使用する用語の意味、分析結果の見方などを解説した後、前処理の流れに沿って分析室内で操作の説明を行なっています。

3 おわりに

自治体として責任を持って環境施策を進めるためには、正確な情報に基づく必要があります。研究所として信頼に足るデータを都民や行政に提供するため、現在環境ホルモン等の分析部門と、BODなど行政検体の検査分析部門において、測定項目ごとに標準作業手順書の作成など「信頼性確保システム」導入の準備を進めています。

有害化学物質対策の一環として、高感度分析や多成分一括分析など分析方法の確立が求められていますが、精度確保の視点を忘れず検討を行ってきたいと考えています。

2001東京都環境科学研究所年報を発行しました。

当研究所では、このほど平成12年度の研究成果をまとめた「2001東京都環境科学研究所年報」を発行しました。

本年報の内容は、第1部大気環境編（論文7）、第2部水質・土壌環境編（論文9）、第3部生態・動植物編（論文4）、第4部地球環境編（論文1）、第5部自動車対策編（論文5）、第6部固定発生源対策編（論文1）、第7部水環境対策編（論文2）、第8部廃棄物対策編（論文6）、第9部分析研究編（論文3）、第10部社会科学研究編（論文2）の計40編で構成しております。

ここでは、代表的な4つの論文の要約をご紹介します。これらを含めて本年報の全内容の要約について、ホームページで公表します。都民の皆様をはじめ、各界の忌憚のないご意見、ご批判をいただければ幸いです。

幅が広く、困難な課題を抱える環境問題ですが、それだけに、研究員一同、今後とも一層調査研究に励み、関係各位のご期待に沿いたいと思っております。

論文要約

- ・連続濃縮器による大気中の塩化水素、硝酸、アンモニアの自動分析
- ・ディーゼルエンジン用複合脱硝システムの開発
- ・東京23区のごみの化学組成とその変化、揮発性塩素の変化の由来についての検討
- ・HPLCエストロゲンとビスフェノー Aの一斉分析法の検討

連続濃縮器による大気中の塩化水素、 硝酸、アンモニアの自動分析

1 目 的

大気中の塩化水素、硝酸、アンモニアなどは二次生成粒子の成分であるが、精確な測定が難しく、連続測定はほとんど行われていない。当研究所ではこれらの成分を捕集するための装置として新しい気液接触方式の連続濃縮器及びサンプルを保存するためのチューブコレクターを開発した。連続濃縮器（図1参照）は大気中の水溶性のガス成分を捕集し、チューブコレクターはこのサンプルを200程度保存するための装置である。この装置を野外測定に適用することを目的として、チューブコレクター内の試料の保存性、およびサンプルをイオンクロマトグラフにより連続的に分析するためのシステムを検討した。

2 結 果

チューブコレクターのサンプル中の硝酸やアンモニアは長期保存により濃度の減衰を示すことが判った。このため、サンプルにチモールを添加した後コレクターに保存するようにした。この結果、2ヶ月以上の保存が可能となった。

また、このサンプルをチューブコレクターからイオンクロマトグラフに自動的に導入し、アンモニア及び硝酸、塩化水素を濃縮分析するためのシステム（図2参照）を製作した。これはチューブコレクター内に空気を仕切りとして保存されたサンプルを識別し、サンプルを濃縮カラムに導入する際にサンプルの前後を水で洗浄することにより、保存のために添加したチモール溶液や分析の際の妨害を除去することで可能となった（図3参照）。本法により、野外測定で連続濃縮器およびチューブコレクターにより得られたサンプル中の塩化水素、硝酸、アンモニアの濃度を自動測定できるようになった（図4参照）。

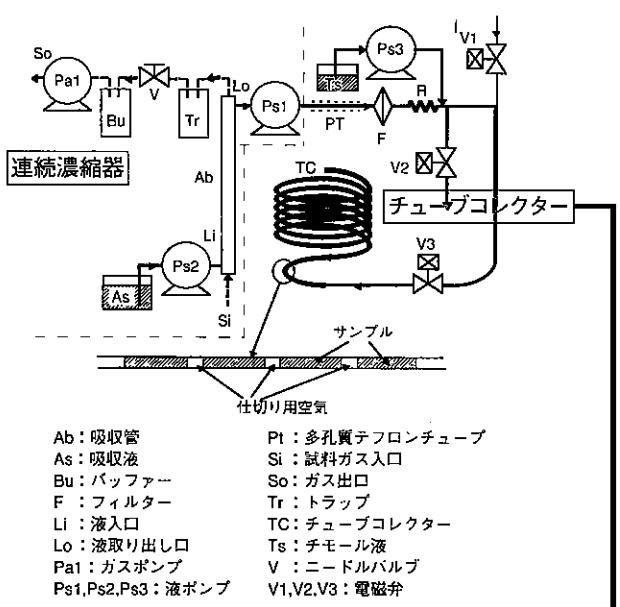


図1 連続濃縮器の構成

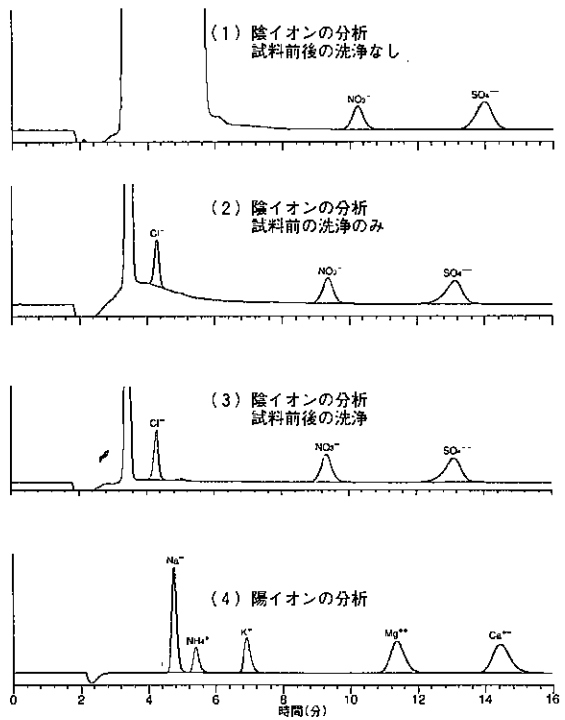


図3 チモール添加試料の濃縮分析チャート

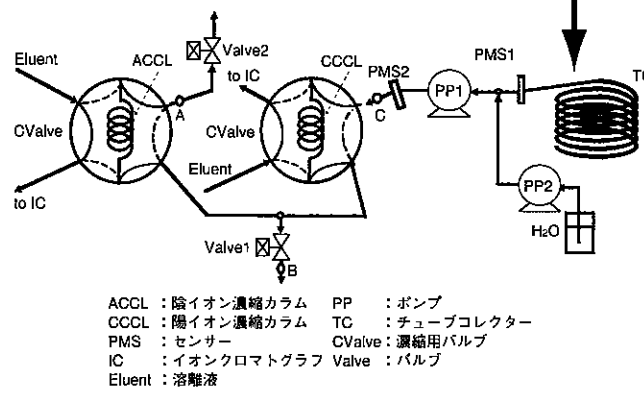


図2 自動分析器の構成

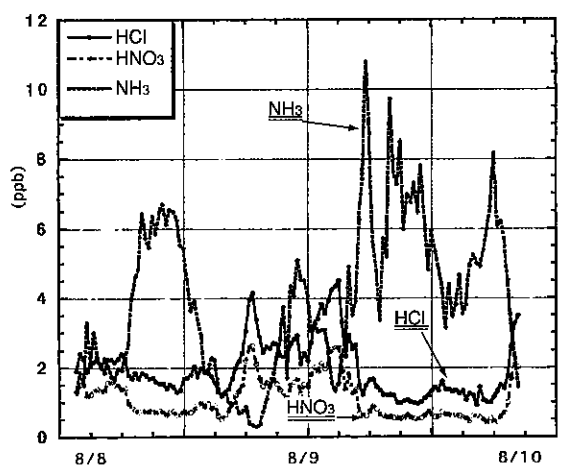


図4 測定結果 (環境科学研究所)

用語説明

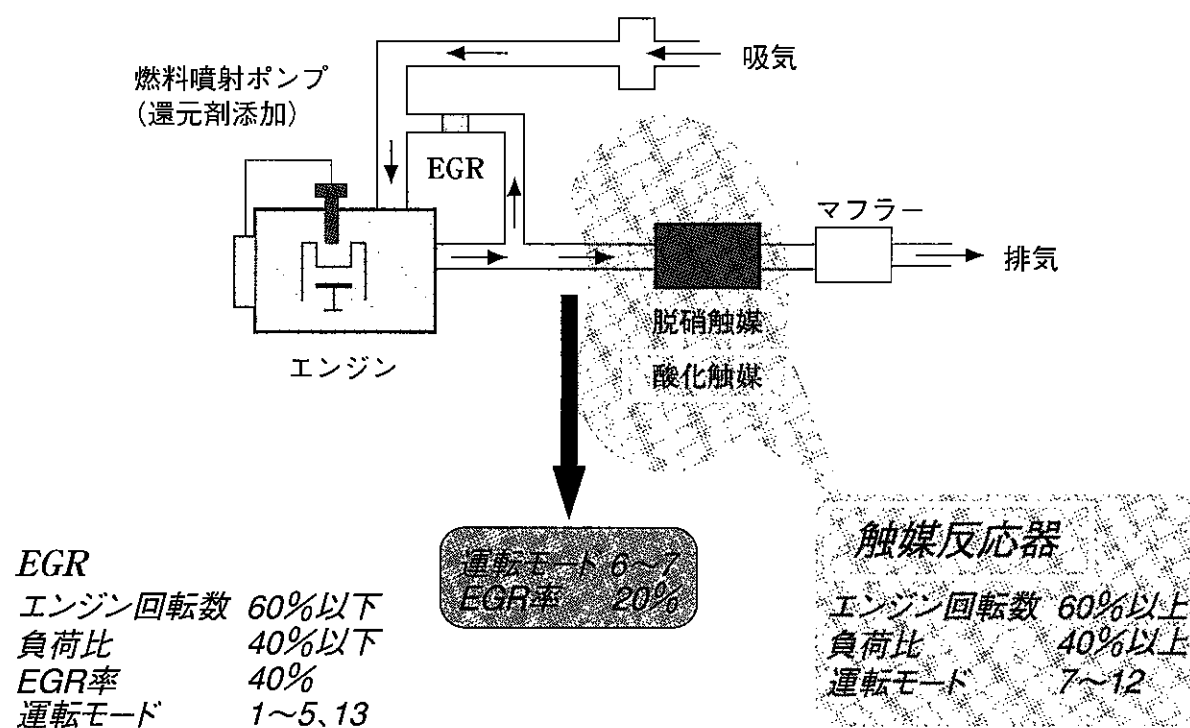
- ・連続濃縮器
大気中の水溶性のガス成分を連続的に吸収液に捕集する装置。
- ・二次生成粒子
発生源から直接排出される粒子ではなく、大気中で反応により生成される粒子。
- ・チューブコレクター
液体の試料を空気を仕切りとしてチューブに保存するもので内径2mm、外径4mm、長さ50mのPFA(テフロン的一种)のチューブをリールに巻いたものを用いている。
- ・チモール
フェノール系の防腐剤の一種であり、降水中のイオンの保持剤としても用いられている。
- ・イオンクロマトグラフ
水溶液中の陰陽イオンを分析するための装置。

(参考資料)

1 試験エンジンの諸元

エンジン	平成10年規制適合
種類	4気筒直接噴射式
排気量	7.961リットル
最高出力	151/2900 (PS/rpm)
最大トルク	530(54)/1600 (N・m(kg・m)/rpm)

2 装置の概要



複合脱硝システム図と運転領域

用語説明

・ディーゼル13モード試験

国が定めた重量ディーゼルエンジンの排出ガスの試験法である。結果は、エネルギー当たりの排出重量 (g/kWh) で表される。

東京23区のごみの化学組成とその変化、揮発性塩素の変化の由来についての検討

1 目 的

ごみの化学組成調査は、処理施設の設計から適正な管理・運営などに必要であり、また、ごみ処理に伴う環境負荷を把握するための重要な資料である。平成12年度については、当所と東京23区清掃一部事務組合との共同調査として、東京23区のごみ中間処理施設に搬入された可燃ごみ、不燃ごみについて化学組成分析を行った。また、化学組成項目のうち、燃焼に伴って発生する大気汚染物質量の指標となる窒素、燃焼性硫黄、揮発性塩素の経年変化をまとめ、特に燃焼に伴って発生する塩化水素の指標である揮発性塩素については経年変化とその原因について考察を行った。

2 結 果

(1) ごみの化学組成

平成12年度の可燃ごみ、不燃ごみの化学組成の代表値を表に示す。

分析項目	水分 (%)	灰分 (%)	可燃分 (%)							低位発熱量 (kJ/kg)
			合計	炭素	水素	窒素	酸素	燃焼性硫黄	揮発性塩素	
可燃ごみ	44.99	5.62	49.39	24.07	3.48	0.30	21.41	0.011	0.118	8,075
不燃ごみ	14.40	33.58	52.02	38.98	5.37	0.15	6.01	0.009	1.498	17,718

(2) 化学組成の変化

窒素、燃焼性硫黄の含有率は可燃ごみ、不燃ごみともに減少傾向にあった。揮発性塩素の含有率は可燃ごみでは減少傾向であるが、不燃ごみでは横ばいであった。しかし、ごみとして排出される揮発性塩素量では減少傾向であった。

(3) 揮発性塩素の変化の由来

揮発性塩素が減少している原因について、ごみ中の塩素含有プラスチック調査結果と塩化ビニルなどの生産統計をもとに検討した。その結果、家庭向け用途の塩素含有プラスチック消費が減少し、ごみとしての排出量が減少することによって、ごみ中の揮発性塩素を減少させたことが考えられた。また、紙類に含まれる揮発性塩素の減少も、ごみ中の揮発性塩素の減少の原因となっている可能性があることが分かった。

(参考資料)

1. ごみの化学組成の経年変化

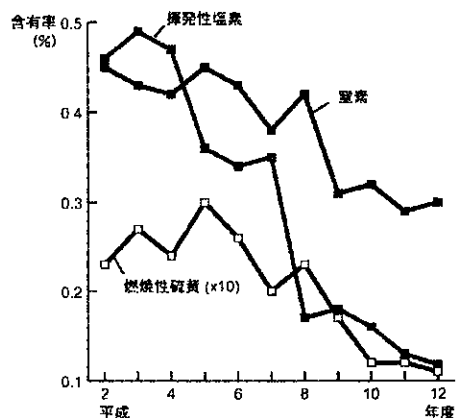


図-1 可燃ごみの元素助成分析値の推移
(窒素・燃焼性硫黄・揮発性塩素)

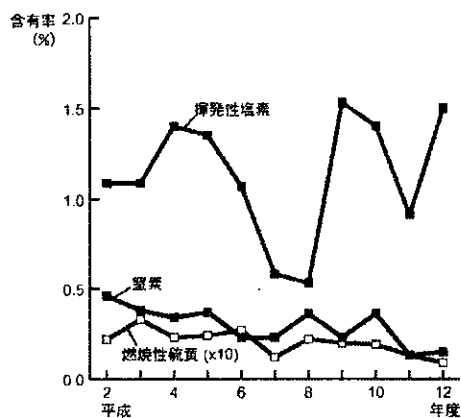


図-2 不燃ごみの元素助成分析値の推移
(窒素・燃焼性硫黄・揮発性塩素)

2. 塩素含有プラスチック調査結果と塩素含有プラスチックの用途別消費量

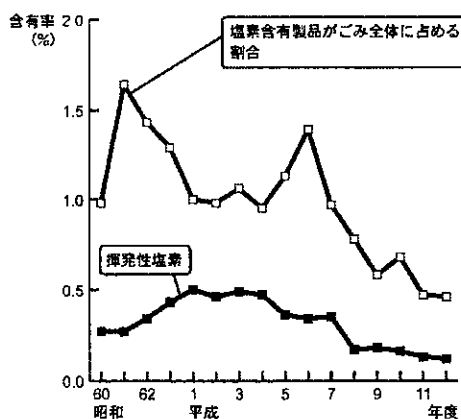


図-3 塩素含有プラスチック調査の結果と揮発性塩素含有率との比較 (可燃ごみ)

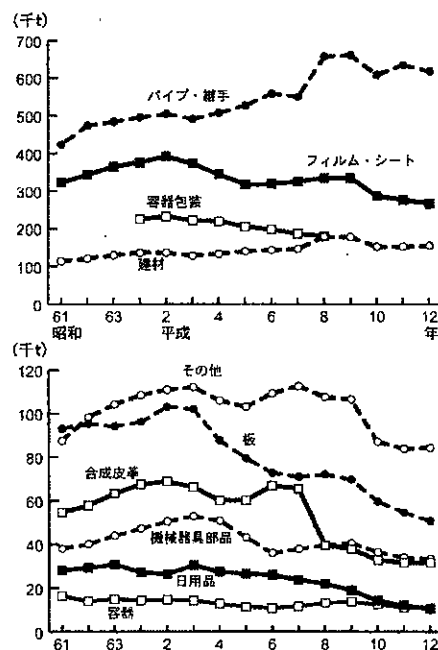


図-4 塩素含有プラスチックの国内用途別消費量
(プラスチック製品統計(通産省)、
容器包装は塩ビ食品衛生協議会まとめ)

用語説明

・ごみの化学組成

ごみに含まれる代表的な元素の組成や、代表的な化学的性質を表すもの。一般的に、ごみの化学組成としては、三成分(水分、灰分、可燃分)、元素組成(炭素、水素、窒素、酸素、硫黄、塩素等)、発熱量(高位発熱量、低位発熱量)のことを指すことが多い。

・揮発性塩素

ごみに含まれる塩素のうち、燃焼に伴って塩化水素に変化するもののことを指す。本報告では、ごみを800℃の燃焼管で燃焼し、発生したガスを吸収液に溶解させる方式で塩化水素を分析している。塩化ビニルなどの塩素含有プラスチックに含まれる塩素は比較的低温で塩化水素に変化するが、塩化ナトリウムなどの無機物に含まれる塩素の多くは800℃では塩化水素に変化せずごみ中に残留するため、この方式の分析値を「揮発性」塩素と表現している。

HPLCエストロゲンとビスフェノールAの 一斉分析方法の検討

1 目 的

人間や家畜等から排出される 17β エストラジオール等の女性ホルモン（エストロゲン）のメダカ等水生生物に与えるホルモン作用は、内分泌かく乱化学物質に比べ100～10000倍の非常に強い作用を持つことが明らかとなっている。

これらエストロゲンは体外に排出される際にグルクロン酸抱合や硫酸抱合等のエストロゲン抱合体として排出されるため、エストロゲン抱合体が環境中で分解してエストロゲンとなりホルモン作用が再活性化する可能性が懸念される。そのため、環境中におけるエストロゲンの挙動解明のためには、エストロゲンと同時にエストロゲン抱合体の実態を把握することが必要とされている。

しかし、現在の環境省の分析マニュアルではエストロゲンの一部については分析方法が提示されているものの、その抱合体の分析方法については触れられていない。

そこで当所では、水試料についてエストロゲン抱合体のうちグルクロン酸抱合体の分析方法及び簡便な手法でビスフェノールAと抱合体を含めた5種のエストロゲンとの同時分析方法を検討した。

2 結 果

(1) 検討項目

- ・エストロゲン抱合体の分析方法の検討（グルクロン酸抱合体）
- ・エストロゲンとビスフェノールAの同時分析方法の検討
（ビスフェノールA、 17β -エストラジオール、エストリオール、エストロン、 17α -エストラジオール、エチニルエストラジオール）

(2) 検討結果

分析機器に電気化学検出器付き高速液体クロマトグラフ（ECD-HPLC）法を用いることにより、環境省分析マニュアルで示されている誘導体化という煩雑な処理操作を行わずにビスフェノールAと5種のエストロゲンを同時に測定することができた。

エストロゲン抱合体については塩酸-メタノール溶液を用いて分解し、分析機器で測定する方法を可能にした。都内河川水にこの手法を適用したところ抱合体分解処理をしない場合では検出されなかったエストロンが抱合体分解処理を行うことにより検出された。

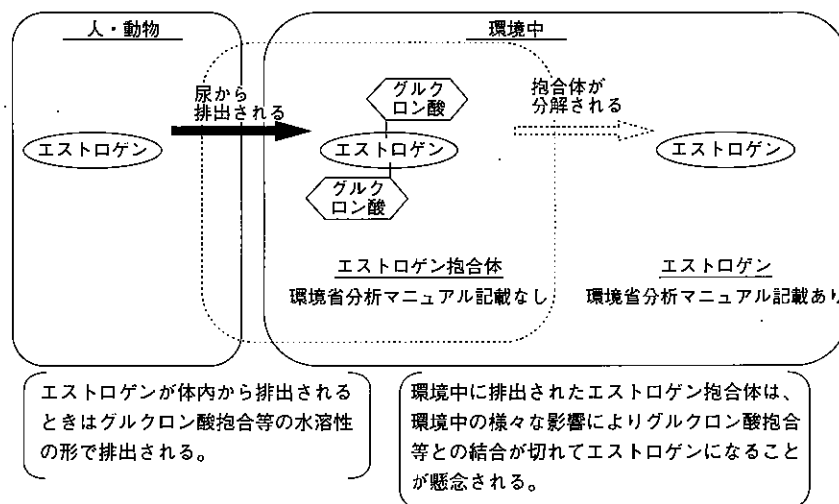
このことから環境中にはエストロゲン抱合体が存在することが予測され、今後この手法によりエストロゲンの環境中における実態把握調査を行う必要があると考えられる。

(参考資料)

用語説明

- HPLC (high performance liquid chromatography)
多くの成分が混合している液体試料を分離管(カラム)に流すことにより目的成分を分離して分析する装置。
- 内分泌かく乱化学物質
人や動物等生物の体内で、もともと生物の体内にあるホルモンと同じ様な作用をしたり、ホルモンの働きを邪魔したりする化学物質。いわゆる環境ホルモン。
- ビスフェノールA
ポリカーボネート樹脂やエポキシ樹脂の原料で缶詰のコーティング剤やCD等のディスク等に使用される。国内では年間約35万トン生産されている。
- 17β-エストラジオール、エストリオール、エストロン
人畜由来ホルモンで環境中へは主に生物の尿から排泄される。特に17β-エストラジオールは水生生物等に与えるホルモン作用が強いとの報告がある。
- 17α-エストラジオール
人畜由来ホルモン。環境中へは主に家畜の尿から排泄される。
- エチニルエストラジオール
合成ホルモンで経口避妊薬の成分。日本でも1999年に低用量経口避妊薬が認可されたことから今後環境中への排出が年々増加すると考えられている。
- エストロゲン抱合体
17β-エストラジオール等のエストロゲンは、体内でグルクロン酸抱合体や硫酸抱合体になり、体外に排泄される。これら抱合体を総称してエストロゲン抱合体という。
エストロゲン抱合体の水生生物に与えるホルモン作用は弱いと考えられている。

エストロゲンについて



13年度公開研究発表会の開催：平成14年1月8日(火)午後1時15分～4時30分
都民ホールで。。。みなさまのご参加をお待ちしています。

発行 東京都環境科学研究所
〒136-0075 東京都江東区新砂1-7-5
TEL 03(3699)1331(代) FAX 03(3699)1345
ホームページ<http://www.kankyoken.metro.tokyo.jp/>

印刷 有限会社 彩美企画印刷
平成13年度 登録第8号
2001年12月発行