

トリクロロエチレンの排水基準が改正されました

はじめに

昭和57年に環境庁（現環境省）が実施した地下水汚染実態調査により、トリクロロエチレン等による広範な汚染が確認されました。以降、昭和59年、厚生省（現厚生労働省）でトリクロロエチレンの暫定水質基準値（0.03 mg/L）、環境庁では暫定指導指針値（公共用水域排出抑制管理目標：0.3mg/L）が設定されたのを皮切りに、平成元年に環境基準（0.03mg/L）、平成4年に水道水の水質基準（0.03mg/L）が設定されています。

1. 主要な基準改正

- ・水道水質基準が0.03mg/Lから0.01mg/Lに改正（平成23年4月）
- ・公共用水域の水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準及び地下水の水質汚濁に係る環境基準が0.03mg/Lから0.01mg/Lに改正（平成26年11月）
- ・排水基準及び下水排除基準が0.3mg/Lから0.1mg/Lに改正（平成27年10月）

2. 基準値（0.01mg/L）の根拠

食品健康影響評価結果（平成20年11月に内閣府食品安全委員会より厚生労働大臣宛）により、トリクロロエチレンの非発がん毒性を指標とした場合の耐容一日摂取量（TDI）が1.46 μg/kg 体重/日、発がん性を指標とした場合の発がんユニットリスクが 8.3×10^{-3} /(mg/kg 体重/日)報告されたこ

とを受け、水道水水質基準に関して審議が開始されました。

WHO飲料水水質ガイドライン（第3版第1次追補、平成18年）では、平均体重60kg、水道水の寄与率を50%、1日に飲用する水の量を2Lとして、評価値0.02 mg/Lが暫定値とされていますが、日本のライフスタイルとして、入浴の頻度がきわめて高いことから、入浴時における吸入及び経皮曝露状況を考慮して寄与率（従来の水質基準算定は寄与率10%）が検討されました。

下記表より、総曝露量は71.2 μg/ヒト/日となり、水由来の寄与分は、経口飲用分と入浴時の吸入・経皮曝露分合計で（50/71.2=0.702）70%と算定されます。

TDI：1.46 μg/kg/日（73 μg/ヒト/日）より、体重50 kg、水由来曝露5L相当分/日、70%寄与と仮定すると、評価値は（73×0.70÷5L=10.22）10 μg/L（0.01mg/L）と算定され、水道水質基準が0.03mg/Lから0.01mg/Lへ改正されることになりました。

環境基準は、水道水質基準の改定等を踏まえ、平成25年12月より検討が開始され、平成26年11月に改正されました。

その後、平成26年12月から排水基準の見直しを開始され、今回の改正に至りました。今後、土壤環境基準についても改正がなされると思われます。

表 トリクロロエチレンに係る曝露評価

媒体	濃度	媒体摂取量	TCE曝露量
室内空気（平均）	1.0 μg/m ³	20 m ³	20 μg
室外空気（平均）	1.0 μg/m ³		
水道水（最大）	10 μg/L	2 L（飲用） 3 L 相当分（入浴時）	20 μg 計50 μg 30 μg
食品（最大）	0.8 μg/kg-wet 食品	1.45 kg	1.2 μg
合計	—	—	71.2 μg

各媒体濃度データは、産総研化学物質リスク管理研究センター詳細リスク評価書に示された数値ただし、原水汚染がある場合の飲料水濃度については、全国の浄水濃度の最高値に近い10 μg/Lと仮定

(技術資料) 窒素酸化物測定について

顧問 平野耕一郎 (元横浜市環境科学研究所)

1. はじめに

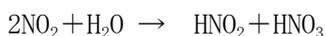
窒素酸化物 (NO_x) の主な発生源は化石燃料の燃焼からで、自動車排ガス、ボイラー、溶鉱炉、焼却炉などである。従来、環境大気中の NO_x の測定方法は、湿式測定法のザルツマン法 (1954 年報告) が広く使用されてきたが、1996 年 (平成 8 年) 10 月 25 日付で、環境庁告示第 74 号「二酸化窒素に係る環境基準について」において、従来の「ザルツマン試薬を用いる吸光度法」に加え、新たに乾式測定法である「オゾンを用いる化学発光法」が追加採用された。湿式測定法は、測定原理上、バブラの管理 (汚れや最大気孔径等) による吸収効率、試料大気の流れ、測定妨害物質の影響を受け易いなどの問題があるほか、吸収液の調整・交換・廃棄の作業 (2 週間に 1 回程度) が必要であるなど、測定機の維持管理上の負担が大きいという問題がある。一方、乾式測定法は、測定原理上、選択性の高い測定が行えるほか、吸収液の調整・交換・廃棄の作業が不要であるなど、測定機の維持管理が比較的容易であることの利点から、常時監視測定では、従来の湿式測定法から乾式測定法に置き変わってきている。

2. 湿式測定法

湿式測定法は、大気試料をザルツマン試薬を用いた反応液に通じることで NO_2 を吸収反応させ、発色した反応液を一定周期 (1 時間間隔) で比色定量する。比色定量は反応液中を通過する特定波長の光について吸光度を光電的に測定し、ランベルト・ベールの法則にしたがい、反応液中の試料濃度を測定する方法で、微量な大気汚染成分の測定分析に広く利用されている。湿式測定法は、公定法の一つとして、環境大気常時監視マニュアル (環境庁大気保全局) と JIS B 7953 (大気中の窒素酸化物自動計測器) の中に記載されている。

2.1 ザルツマン法

NO_2 ガスは、水に吸収されると次式に示すとおり亜硝酸 (HNO_2) 及び硝酸 (HNO_3) を生成する。



亜硝酸 (HNO_2) の生成率は吸収液の組成、 NO_2 濃度、吸収条件等に依存し、一般的には係数を含む次

式で表される。



式中の α はザルツマン係数と呼ばれ、 NO_2 ガスが吸収液に吸収され、反応して生成する NO_2^- 量と初めの NO_2 との生成比率 ($\text{NO}_2^-/\text{NO}_2$) である。

生成した NO_2^- は、ザルツマン試薬 (N-(1-ナフチル)エチレンジアミン二塩酸塩、スルファニル酸及び酢酸の水溶液) との反応によって赤紫色に発色する。この吸収液の波長 545 nm における吸光度を測定することで大気中の NO_2 濃度が把握できる。

NO ガスはザルツマン試薬と反応しないため、硫酸酸性過マンガン酸カリウム溶液で NO_2 ガスに酸化して、 NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$) として測定する。

2.2 ザルツマン係数

NO_2 ガスが水に溶けこみ NO_2^- が生じてザルツマン試薬と反応する割合をザルツマン係数と呼び、化学量論的な視点から当初 0.5 の係数値が用いられていたが、実験から 1mol の NO_2 は 0.72mol の NO_2^- を生成するとして、0.72 が採用された。その後、標準ガス等による詳細な試験研究が進められ、0.5~1.0 にわたるいろいろな値が報告されている。これらの多くの実験結果を踏まえて、1978 年 (昭和 53 年) の環境基準の改定時に係数値が 0.72 から 0.84 に変更されることになった。同時に、 NO ガスの NO_2 への酸化率は従来 1 であったものが、0.7 に変更された。なお JIS では、 NO の NO_2 への酸化率は 70% としているが、精査実験において 75% 程度であることが報告されている。

3. 乾式測定法

大気中の NO_2 濃度を常時監視する公定法として従来の湿式測定法に加え乾式測定法の「オゾンを用いる化学発光法」が 1996 年 10 月に追加改訂されることになり、我が国における地球環境大気測定データとして、ISO、IEC、US-EPA 等、諸外国との整合性をとることになった。この乾式測定法である化学発光法を原理とした連続自動測定機は現在日本でも広く利用されている。乾式測定法は公定法の一つとして、環境大気常時監視マニュアルと JIS B 7953 の中に記載されている。

3.1 化学発光法

一般に、化学反応に伴い励起された原子が他の分子、または原子に衝突することによってその原子が励起され、いずれも基底状態に戻るとき、光を放出

する。この発光現象を化学発光という。測定対象とする物質の濃度 c と化学発光効率 E の間には、次の式が成り立つ。

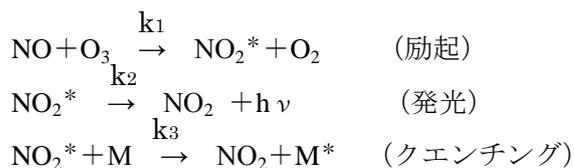
化学発光強度 I を測定することによって測定対象とした物質の濃度 c が得られる。

$$I(t) = E \cdot \frac{dc(t)}{Dt}$$

- I : 化学発光強度 (photo/秒)
- E : 化学発光効率 (photo/反応分子数)
- t : 時間 (秒)
- c : 測定対象の物質濃度 (反応分子数)

3.2 化学発光法 NO_x 測定

試料大気中の NO に O_3 を反応させると、 NO から励起状態の NO_2^* が生じ、この NO_2^* が基底状態に戻るときに $600 \sim 3000$ nm の波長域の光 ($h\nu$) を発する。この化学発光の強度を測定することにより、試料大気中の NO 濃度を測定することができる。妨害として、励起状態の NO_2^* が共存成分 (M) と衝突して励起エネルギーを失うクエンチング (消光) を起こすことがある。一般に、クエンチングを起こす妨害物質としては、二酸化炭素 (CO_2) 及び水分 (H_2O) が知られているが、大気中の CO_2 濃度 (400ppm 程度) では測定への影響は無視できる。水分については、除湿器 (パーマピュアドライヤ等) や調湿器を試料ガスの通気経路に付加することにより、その影響を除去することができる。なお、 NO_x ($NO+NO_2$) の中で、 O_3 との化学発光によって測定できる物質は NO のみである。したがって、 NO_2 は、試料大気をコンバータと呼ばれる変換機器に通じて NO_2 を NO に変換した上で化学発光の強度を測定し、試料大気中の NO_x ($NO+NO_2$) 濃度を測定し、別途測定した NO の測定値を差し引くことによって、試料大気中の NO_2 の濃度を求める。



NO と O_3 が反応すると NO_2 を生成し、その一部が一定の割合で励起状態の NO_2^* となる。この NO_2^* が基底状態に戻るときに励起エネルギーを光エネルギー

($h\nu$) として放出するのでこの発光強度を測定する。この発光強度は次式で示される。

$$\begin{aligned}
 I &= k_2 [NO_2^*] = \frac{k_1 k_2 [NO] [O_3]}{k_2 + k_3 [M]} \\
 &= E [NO] [O_3] / [M]
 \end{aligned}$$

- I : 化学発光強度
- E : 化学発光効率
- $[NO_2^*]$: 励起状態の NO_2 濃度
- $[NO]$: 一酸化窒素濃度
- $[O_3]$: オゾン濃度
- k_1, k_2, k_3 : 反応速度定数
- $[M]$: 共存物質濃度

NO と O_3 の反応の発光スペクトルは $600 \sim 3000$ nm の波長帯域にあり、極大波長は 1200 nm 付近である。この波長での化学発光を選択的に検出するために、光電測光部に光学フィルターを使用する。光電測光部には光電子増倍管が使用されるが、光電面特性により検出に利用できる波長領域が $600 \sim 900$ nm と狭いため、長波長に感度が高いシリコンフォトダイオードなどの光電素子によって、化学発光の強度が測定される。

O_3 を十分過剰な状態にしておけば、発光の強度は NO の濃度に比例するので、発光の強度を測定することによって NO の濃度が求められる。この方法は、選択性の高い測定ができるため、米国においては NO_2 の標準測定法とされている。

4. おわりに

NO_x 測定における日本の公定法では、自動測定が基本であり、1時間値がリアルタイムで処理できる方式を採用してきた。その歴史的経過の中で測定精度等について、基準測定法や測定精度評価試験装置・施設に関する整備が不十分な中で、必ずしも厳しい評価が公的には行われていない。一方、欧米諸国では、必ずしも測定手法として自動測定にはこだわっていない。米国等では基準測定法を規定し、それと同等の測定精度、正確さ、感度等が確認された測定法は認められている。現在のところ紫外線吸光度法オゾン計 (UV- O_3 計) を除き、我が国には NO_x 計等に対し、基準の測定法や測定機はない。今後、

大気常時監視測定機を高精度で測定維持管理するためには、その内容の充実、整備を図るとともに、日本も基準測定法の採用についても検討することが必要である。

＜参考文献＞

- 1) B. E. Saltzman : Anal. Chem., 26, 1949, 1954
- 2) M. B. Jacobs and S. Hochheiser, Anal. Chem., 30, 426, 1958.
- 3) 環境省水・大気局:環境大気常時監視マニュアル第6版, 2010
- 4) 環境大気常時監視実務推進マニュアル編集委員会: 環

境大気実務推進マニュアル第3版, 社団法人日本環境技術協会, 2010

- 5) 日本電気計測器工業会:環境計測器ガイドブック第4版, 公害対策技術同友会, 1996
- 6) 日本工業標準調査会:大気中の窒素酸化物自動計測器 JIS B 7953, 日本規格協会, 1997
- 7) 大気環境学会:大気環境学会誌 Vol. 50 No. 2, 2015



化学物質の話（爆発事故編）

今年夏以降、化学物質による爆発や大規模火災事故のニュースが国内外で報道されました。

8月12日には中国天津市で、原因は不明とされていますが複数の危険物を貯蔵している倉庫での大規模な爆発事故が発生しています。その後、8月22日には中国山東省の化学工場で、アクリロニトリルが原因の爆発事故が発生しました。

日本でも、8月24日明け方に、相模原市の米陸軍施設で爆発火災があり、同日に、川崎市の日鉄住金鋼管川崎製造所の解体作業中の倉庫から、バーナーなどを使って金属を切断する「溶断」の作業により大規模火災が発生し、内部にLPガスやプロパンガスのボンベが置かれていることから爆発の危険も報道されました。

化学物質は取り扱いを誤ると爆発事故につながる危険物でもあります。今回は爆発についてまとめてみました。

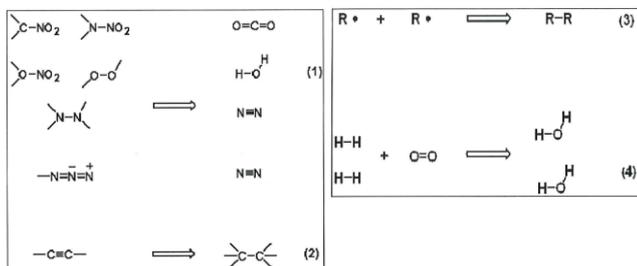
爆発の定義：急激な圧力の発生または開放によって、爆発音を伴ってガスが膨脹する現象

○化学物質が爆発するためには？

・系内に活性な基があり、何かのきっかけ～熱、打撃、摩擦あるいは光など～により、急激な化学反応が起こる（感度）。その結果、元の物質よりも安定な物質が生成するため、発熱反応が起こる（エネルギー発生）。自己持続型の反応のため、外部からの物質供給がなくても高速に反応が進行する（持続性）。

○どんな物質が爆発するか？

弱い（不安定な）結合が切れて、強い（安定な）結合ができる過程（左）結合の数が増える過程（右）



爆発は、明確に保管・管理されている可燃性ガスのほか、管理不十分による発生ガス、あるいは引火性の固体・液体によるものがあり、取扱いにはその保管所内の状態を把握・管理することが火災・爆発を防止する有効策となります。

○弊社で取り扱っている水素ボンベの場合・・・

水素の爆発限界濃度は、4%～75%、最小着火エネルギーは0.02 mJ（プロパンなど炭化水素の1/10）なので、漏れたガスが滞留している場所では、着衣に蓄えられた静電気エネルギーによるスパークから容易に水素ガスに着火して、爆発火災の原因になる恐れがあります。特に水素濃度 18%を超えた場合は水素爆轟（反応速度が音速を超え衝撃波を伴う場合が爆轟（detonation と定義される）となり大変激しい爆発となります。

弊社では水素ガスはまれに上層気象調査で使用しますが、現在では社内の分析計に使用する程度です。ボンベ庫から配管で分析計に接続していますので、配管の漏れに十分注意し、事故を未然に防止するように、各々が心掛けていきたいと思えます。

＜出典＞

産業技術総合研究所 HP「化学物質の爆発安全情報データベース」

【編集後記】

夏号発刊後、記事に向きそうな情報をコツコツためて、と考えていたのですが、人の関心も次から次へと移りゆく世の中では、いまさら感がでてしまい、なかなか難しいものです。書き物仕事はやはり向き不向きが大きい・・・。

今、世間をにぎわせているのは某傾きマンション問題で、その原因の一つには調査結果の改ざんという、計量証明業界でもあり得る不正問題のようです。冬号に向けてまとめてみたいような、みたくないような・・・。

平野先生に執筆いただいた「窒素酸化物測定について」は、忘れがちな測定原理を改めて確認できる記事になっています。