

リスク分析の前提となる測定分析データの信頼性の課題

Problems on Reliability of Analytic Data based on the Premise Risk Assessment

青山 貞一(環境総合研究所)、池田こみち (環境総合研究所)、鷹取敦 (環境総合研究所)
Teiichi Aoyama, Komichi Ikeda, Atsushi Takatori

1. 目的

リスクコミュニケーションなどの前提は、リスク分析が正しいこと、信頼おけることある。もし、信頼がおける有害化学物質データがなければ、いくら事業者や国、地方自治体などの行政機関が国民や市民などにリスクコミュニケーションを行ったとしても、情報操作でしかない。本論では、環境総合研究所が実際に係わった各地におけるダイオキシン分析を事例とし、「リスク分析の前提となる測定分析データの信頼性の課題」について論じる。なお、以下は環境総合研究所がゴミ弁連調査報告書に執筆した内容をもとにしている。

2. 事例分析の方法

ここでは、図1に示すダイオキシン類の分析手順、すなわち①サンプリング、②調整処理、③前処理、④定量分析、⑤結果の処理のうち、主に①～③について「リスク分析の前提となる測定分析データの信頼性の課題」について述べる。

図1 ダイオキシン分析の流れ



3. 試料サンプリング段階における課題

3-1 焼却炉排ガス試料採取

①試料採取開始時期及び試料採取時間

ゴミ焼却炉の排ガス中に含まれるダイオキシン類の濃度は、もともと①焼却する廃棄物の量、質（種類、組成）、②燃焼温度、③燃焼状況、④燃焼管理方法、⑤焼却炉の型、⑥バグフィルター等の汚染除去装置の有無、性能、維持管理状況により著しく変化する。1日8時間廃棄物を燃焼する「バッチ炉」や1日16時間燃焼する「准連続炉」の場合、火の立ち上げと立ち下げ時に、1日の全ダイオキシン類排出の約半分を占めると推定されている。したがって排ガス中のダイオキシン類の濃度を測定する場合、どの時点で何時間にわたり排ガスをサンプリングするかは極めて重要なものとなる。これは24時間連続燃焼させる焼却炉でも同じである。火のたちあげ、たち下げのときに問題となるからである。

これに対し日本の厚生省（現在、環境省）の排ガス測定マニュアルは、「ダイオキシン類及びコプラナーPCBsの測定は、4時間平均を基準とし、炉の焼却状態が安定化した時点から、最低1時間以上経過した後試料採取を開始する」としている。これは焼却炉の燃焼条件、燃焼管理が一番良好なときに4時間だけ試料採取することを奨励するものである。ダイオキシン類対策特別措置法施行規則第2条にも類似の規定がある。これでは実態、現実にあった排ガス濃度の測定は不可能となる。米国環境保護庁（EPA）の排ガスサンプリングマニュアル(Method 1、2、5、23A)では、日本の場合のように立ち上げ時の1時間をサンプリングから除外すると言った規定はなく、ドイツ、ベルギーなどでは年間を通じた濃度分析を行っている例もある。

②測定用のいわゆる「検査ゴミ」

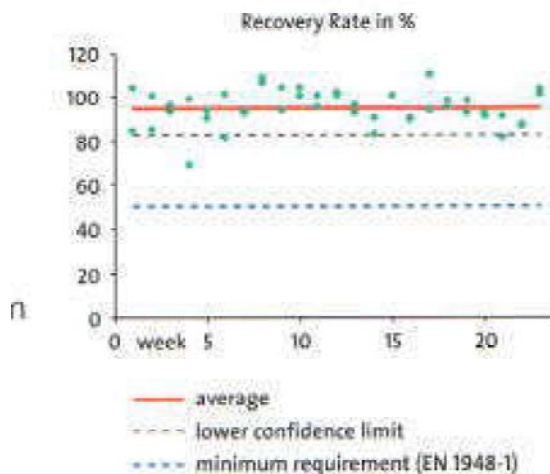
その他、いわゆる排ガス検査時に、通常の操業状態と全く異なる検査用のゴミを使うことが、以前から指摘されている。PVCなど有機塩素系プラスチック廃棄物が含まれるか否かで、排ガス中のダイオキシン類の濃度は著しく異なる。通常はプラスチック廃棄物を焼却しているにもかかわらず、測定分析のときだけそれを分別して分析すれば排ガス濃度は、1/10～1/1000に低下する可能性もある。

③最も低い値を届け出

焼却炉排ガス濃度の測定では、何回か測定し、最も低い値だけを届け出る問題も指摘されている。現状の法律では、立ち入り検査時に排ガスを測定する以外には、事業者の自己申告による測定分析濃度では、これらをチェックすることは困難である。測定分析調査に要する費用からこれをチェックすることもある程度は、可能だが他の調査費を流用していると分からない。

④「サンプリングスパイク実施」の有無

排ガス、環境大気中のダイオキシン濃度の測定分析について米国、カナダでは、SS（サンプリングスパイク）



イク)の実施が義務づけられている。これは長時間排ガスや大気をサンプリングする場合、サンプリングの途中にろ紙やウレタンなどを素通りしたり、一旦採取したものが揮散することを監視するためのものである。日本では永年これが義務づけられていない。

図2 排ガスサンプリングを監視するサンプリング
オーストリアのウィーンの一般廃棄物焼却炉における内標準物質の回収率が示されている。

3-2 土壌試料採取

①クロスチェックとその限界

一般的なクロスチェック分析は次のようなものとなる。すなわち、＜事業者側＞、＜住民側＞は、ともに環境省のマニュアルに示される5点混合方式のサンプリング方法を採用し、5地点から採取した土壌をよくまぜあわせ、それを2つに分割し、＜事業者側＞、＜住民側＞それぞれが持ち帰り、測定分析機関に分析依頼する方法である。このような方法を採用したクロスチェックの場合、環境総合研究所が過去行ったクロスチェック分析では、＜事業者側＞、＜住民側両者＞それぞれ分析の濃度差は、せいぜい10～20%程度であり、それほど著しいものではなかった。両者の濃度が著しく異なる場合は、＜事業者側＞、＜住民側＞が焼却炉や最終処分場周辺の土壌をそれぞれが採取し、それぞれが分析機関に依頼し分析している場合である。このような分析の場合、結果に著しい差異が生ずることが多い。これは、上記の環境省の土壌採取方法を採用した場合にも妥当する。

②東京都日の出町及び横浜市栄区神明台の最終処分場での事例

環境総合研究所が過去実施した事例として、東京都日の出町の谷戸沢最終処分場周辺及び横浜市泉区神明台処分地周辺の土壌中のダイオキシン類濃度分析がある。この事例は、＜住民側＞、＜事業者側＞それぞれがサンプリングを行い、それぞれが分析機関に分析を依頼している。表1にその結果を示す。表より明らかなように、＜事業者側＞と＜住民側＞の分析濃度は、最低値、最高値、平均値ともに大きく違っている。

表1 事業者側と市民側の土壌中ダイオキシン類濃度の比較 単位：pg-TEQ/g

		分析機関	サンプル数	最低値	最高値	平均値
東京都日の出町 最終処分場	市民側	MAXXAM Analytics Inc.	5	15.3	293.7	118.56
	事業者側	環境管理センター	9	6.1	47	20.8
横浜市泉区神明台 処分地	市民側	MAXXAM Analytics Inc.	5	14.6	268	77.82
	事業者側 (横浜市)	不明	4	2	25	12.95
		不明	4	1.9	16	8.2
		不明	4	2.3	20	14.58

＜出典＞環境総合研究所、東京都日の出町広域最終処分場組合、横浜市環境保全局

③差異を生ずる原因の考察

両者の間での著しい濃度の違いが生ずる理由には、いくつかのことが考えられる。具体的には、①サンプリングの地点が異なる、②採取する土壌の種類が異なる、③採取する土壌の地表からの深度が異なる、などである。(1)の前半において述べたクロスチェック分析では、①、②、③における試料そのものの差はほとんどなく、分析結果に違いがあっても、せいぜい10%～20%の範囲となる。数10～数100pgレベルの土壌中ダイオキシン類の分析は技術的にはそれほど難しいものではなく、分析機関による精度管理などの技術力の違いがそのまま10%～20%の違いを生んでいるに過ぎないと推察できる。

一方、(2)の東京都日の出町、横浜市神明台の事例における著しい濃度差は、①、②、③による試料そのものの差と考えることができる。簡単に言えば、採取している土壌が異なっているのである。

たとえば、環境省が毎年実施している全国土壌調査では、公共用地中の土壌を採取することが多い。その多くは小中学校などの校庭や公園である。また芝生や草の下の土壌をあえて採取している例もみられる。このような場合、土壌中のダイオキシン類の濃度は総じて低い。したがって、クロスチェック分析は、(1)における前者の方法、すなわち同じ試料を半分に分け、それぞれが違う分析会社に分析を依頼し、結果を同時に公表する方法を採用すべきである。

3-3 大気試料採取

＜事業者側＞と＜住民側＞の分析や調査でよく問題になることとして、次のことがある。たとえば、宮古島の産業廃棄物処理処分場で2001年1月に火災が起きたとき、沖縄県は、火災中に大気中のダイオキシン類のサンプリングをせず、鎮火後半年を経過してから大気の採取を行った。当然大気中のダイオキシン濃度は著しく低かった。一方、環境総合研究所は、地元平良市が設置した調査委員会のもと、2002年3月に焼却炉の近傍にある松の針葉をもちい生物組織に残留するダイオキシン類を分析した。

その結果、大気換算で国の環境基準を約3倍上回る高濃度ダイオキシン類が検出されている。

※ 松葉を用いた大気中のダイオキシン類分析の科学性、有効性については環境総合研究所及び摂南大学薬学部宮田研究室は国際ダイオキシン学会はじめ多くの論文を公表している。

火災に限らず通常の大気中ダイオキシン類の測定でも国、自治体は年数日測定しその平均値で年平均濃度としているが、仮に風が強く日や風向が発生源の風上において測定すれば当然濃度は低くなる。したがって、地域環境中の汚染状況を把握するためには、本来、大気中のダイオキシン類を採取し測定分析することが重要である。だが、従来、日本の国や自治体が行ってきた大気中ダイオキシン類の濃度測定分析は、1日単位の試料採取による濃度分析であるため、調査当日の風速などの気象状況や発生源（焼却炉）の稼働率、操業状態、焼却物の内容組成と言った焼却の条件によって濃度が著しく変わることが想定される。当然のこととして、年に数日測定しただけで地域の正確な汚染状況は把握できない。まして国の基準（年平均値）に対応した値はえられようもないことになる。

このように、大気中のダイオキシン類や河川中のダイオキシン類のような流体中のダイオキシン類を測定分析する場合には、前提条件を明確にしてから測定分析を行わない限り、リスクデータの信頼性は著しく低いものとなる。

3-4 農作物試料採取

①農作物中の濃度に影響を及ぼす要因

葉菜や茶などの農作物中のダイオキシン分析では以下の各項目が分析濃度に影響を及ぼす要因となる。

- ①農作物栽培地の大気中汚染濃度：年間平均値、季節平均値、月間平均値等
- ②農作物の栽培形態：露地栽培、ビニールハウス栽培、トンネル栽培及びその密閉度
- ③農作物の栽培時期：春夏秋冬などの季節
- ④農作物の栽培期間：小松菜、ほうれん草など同じ葉菜でも栽培期間が異なる
- ⑤現地試料採取入手経路：畑、直売所、販売店、市場出荷など

②サンプリングと濃度との関係

農作物中ダイオキシン類濃度は、試料のサンプリング場所、時期、栽培形態など、サンプリングに関連する事項が重要なものとなる。採取場所は、焼却炉、処分場から栽培地との距離、風向の位置関係が重要である。栽培時期については、同じほうれん草でも夏に栽培するものと冬に栽培するものとは、同じ植物であっても組織の活性度、呼吸量、生育期間などが大きく異なる。したがって、他の条件が同じ場合でも、農作物中のダイオキシン類の含有濃度は大きく異なることになる。栽培形態では、いわゆるビニールハウス、トンネルなどで栽培したものは、露地栽培に比べて濃度が低くなる傾向が高い。

4. 試料の調整、抽出を含む前処理段階

4-1 土壌と焼却灰の前処理

＜土壌＞と＜焼却灰＞に含まれるダイオキシン類濃度を分析する上で大きな違いは、＜焼却灰＞の場合、前処理作業に入る前に、塩酸（Hc1）による溶出作業が入ることにある。たとえば、米国の環境保護庁（EPA）のダイオキシン分析の手順（Method 8290）では、＜焼却灰＞分析では、アセトンとHc1により3時間振とう抽出を行う、とされている。その溶出処理の後に、通常のソックスレー抽出に移るとされている。これはいわゆるソックスレー抽出の前に、強酸の液のなかに焼却灰を入れ、溶出処理を行うことを意味している。

＜焼却灰＞では＜土壌中＞に降りそそいぐガス状あるいは粒子状のダイオキシン類の抽出処理と異なり、灰の中に固化あるいは被膜化し閉じこめられているダイオキシン類をHc1をもちいて溶出させることが義務づけられている。もしこの溶出処理を行わないと一桁から二桁低い濃度となるものと推察される。

実際のサンプリングでは、通常＜土壌＞なのかそれとも＜焼却灰＞が含まれる＜土壌＞なのかの見極めが容易ではないことが多い。本来＜焼却灰＞として処理すべきものを＜土壌＞として前処理した場合、環境総合研究所の実験では、数10分の1ないし数100分の1の低い濃度となることが確認されている。したがって、どちらかよく分からない場合には、通常の土壌としての処理とは別に、塩酸抽出処理をし濃度を比較する必要がある。

4-2 水と不純物

井戸水や地下水中のダイオキシン類を分析する場合、水に含まれる粒子物質や底質などの不純物をどう扱うかが課題となる。これにより分析濃度に大きな差が生ずる可能性があるからである。通常の状態では両者が混在して存在している場合は、沈殿後の上澄みではなく、混在状態でそれに含まれるダイオキシン類の全量を分析し、水量で割ることにより濃度を求めるべきである。沈殿させた後、上澄み部分のみを分析した場合、混在状態に比べ数10分の1から数100分の1と濃度が低くなる可能性がある。とくに井戸水やマンションの貯水槽の場合には、沈殿物を一緒に飲料に供する可能性もあるので、この点は重要である。

4-3 魚介類

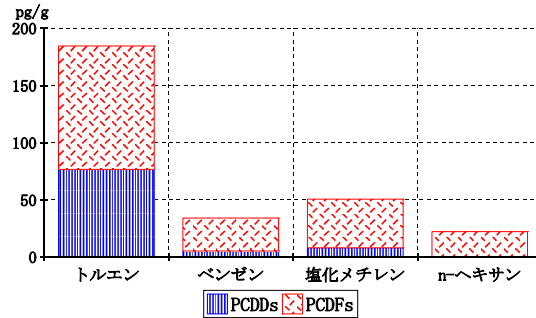
魚介類の場合、内臓と皮を除去した後の可食部を分析するのか、それとも内臓や皮を含めた全部を分析の対象とするかによって、濃度に大きな差が生ずる。前者が後者より濃度はかなり高くなる。したがって、あらかじめ分析対象とする魚介類の部位を明確にし分析する必要がある。またEUなどでは魚介類の濃度を脂肪重量1グラム当たりとして表示している。その場合には、全湿重量濃度分析に加え、魚介中の脂肪含有割合についても分析しておく必要がある。これは牛、豚、鶏などの肉類についても同様である。

4-4 農作物

①抽出溶剤の選択

農作物中のダイオキシン汚染の分析では、前処理で用いる抽出方法(extraction)により、また用いる溶媒(solvent)の種類により分析濃度が著しく異なることがある。摂南大学の宮田秀明研究室では、図3に示すように、溶剤に<トルエン>を使う場合と<n-ヘキサン>を使う場合では、<トルエン>を用いた場合、<n-ヘキサン>が約8倍ダイオキシン類が多く抽出されていることを報告している。

図3 トルエン環流法のダイオキシン抽出における溶媒の種類とダイオキシン抽出量の違い

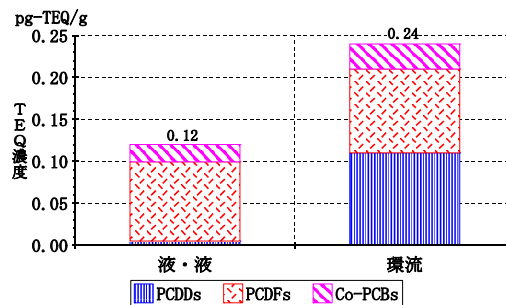


<出典> Amounts of PCDDs and PCDFs extracted from pine needle、摂南大学

②抽出方法の選択

大学宮田研究室では農作物中のダイオキシン類の抽出方法の違いによる最終分析濃度の違いについて学会発表している。それによると、図4に示すように、①液・液分配(アセトン・ヘキサン、1:1)抽出法とトルエン環流抽出法では、トルエン環流抽出法が2~3倍、液・液分配抽出法より多くのダイオキシン類が抽出されることを報告している。

図4 液・液分配抽出法とトルエン環流抽出法によるダイオキシン抽出量の違い



<出典>大田壮一、宮田秀明他、ダイオキシン類分析方法の確立(第一報)、環境化学討論会、講演予行集、平成11年7月7日から9日、北九州国際会議場