

仏アッセイ法を利用した改修工事におけるダイキソ類の迅速測定について

半野 勝正 吉澤 正 石渡 康尊 田中 崇¹⁾ 依田 彦太郎 原 雄

小平 司²⁾ 臼杵 靖晃²⁾ 小林 康男³⁾ 植地 俊仁³⁾ 小嶋 卓⁴⁾ 島田 和幸⁵⁾ 向後 公隆⁵⁾

(1:現千葉支庁, 2:大塚製薬(株)EDC 分析センター, 3:(株)クボタ技術開発本部, 4:旭市役所, 5:東総塵芥処理組合)

1 はじめに

わが国のダイキソ類対策は、平成 11 年 7 月に成立した「ダイキソ類対策特別措置法(ダイ特法)」によりごみ焼却施設から発生する排ガス、ばいじん及び排水中に含有するダイキソ類の排出基準が設定され、削減効果が現れてきている。更に本年 12 月からの恒久基準の適用に対応するため、老朽焼却炉の廃止や既設焼却炉の改修・改造が行われている。一方、改修・解体工事作業労働者の安全面から、「廃棄物焼却施設内作業におけるダイキソ類曝露防止対策要綱(厚生労働省, 13 年 4 月 25 日付基発 401 号)」(以下、基発 401 号と略す)、「廃棄物焼却施設解体作業マニュアル(厚生労働省労働基準局化学物質調査課編, 13 年 5 月 24 日)」(以下、マニュアルと略す)が策定され、これらをもとに汚染物除去ならびに解体工事を実施することとされた。そこでは、解体工事開始前、汚染物除去作業中、解体作業中にそれぞれ少なくとも 1 回以上、作業環境中のダイキソ類濃度測定が義務づけられた。しかし、ダイキソ類の測定にかかる費用は非常に高価でありかつ分析に要する時間も長くなり解体工事の悪条件下での迅速かつ安価な測定法は未だ開発されていないのが現状である。今回、東総塵芥処理組合では、既存施設(2 炉)の恒久対策のため改修工事を行い、基発 401 号に基づき改修工事を実施した。センターでは改修工事に伴い発生した汚染堆積物を採取し、仏アッセイ法を利用した迅速測定法の適用可能性について検討した。

2 調査方法

2・1 改修工事の内容

今回の改修工事は、平成 12 年の恒久基準に適用可能とするため、電気集塵機の前後の配管を撤去し、排ガス高度処理施設を設置する工事である。本処理施設には、スター方式の炉が 2 炉有り、処理能力は 95t / 日である。図 1 の黒色の部分が今回解体撤去した部位である。

○数字は、迅速測定用として仏アッセイ測定に用いた汚染堆積物の採取場所を示す。(①:空気予熱器下, ②:空気予熱器出口配管内, ③:電気集塵機入口配管内, ④誘引送風機内)

本調査は、第 2 号炉の改修時工事において行った。

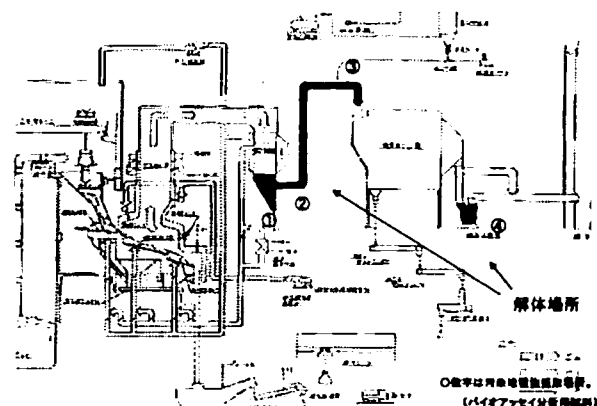


図 1 解体場所及び仏アッセイ用試料採取場所

2・2 調査年月日及び調査方法

仏アッセイ用試料採取年月日: 空気予熱器室内・煙道内・誘引送風機内堆積物(固体)

—平成 14 年 3 月 5 日

仏アッセイ法迅速測定用の試料は、解体作業中・後に各部に堆積していた主にばいじん等の粉体試料をステンレス製スコップで採取し、センターへ持ち帰って 2mm の篩いを通したものを分析用試料とした。

分析は、センターが GC/MS を用いた公定法分析を行い、仏アッセイ法については、大塚製薬(株)が ELISA

法を、(株)クボタが Ah-イムノアッセイ法について行い、それぞれ商品化されたキットを用いて測定した。

試料の前処理方法は、風乾→塩酸処理→トルエン・ソックス抽出→多層カラム処理→活性炭カラム(活性炭分散シリカゲル)処理(Fr1/Fr2)で行った。

GC/MS 分析条件は、GC 部装置：HP-5890 II，使用カラム：4-6 塩化物；SP-2331(SUPELCO, 60m x 0.25mm x 0.20um)，7-8 塩化物；DB-17-(J&W, 30m x 0.25mm x 0.25um)，Co-PCB；HT-8 (SGE, 50m x 0.22mm x 0.25um) MS 部装置：JEOL700 分解能：10,000 以上，測定モード：EI，イオン化電流：700uA，イオン化電圧：40eV，加速電圧：10kV，イオン加速電圧：1.2kV，GC インターフェース・インレット温度：260-280℃，PFI インレット温度：80℃で行った。

3 イムノアッセイ法について

イムノアッセイの原理は、生物の体内に化学物質等の異物が入ったときに、それを異物として認識し、抗原として結びつき無害化しようとする免疫反応が起こることを利用し、測定対象物質を抗原とする抗体を作製し、抗原抗体反応の高い特異性を利用して物質濃度を測定するものである。臨床検査分野では既に広く使われており、ウイルス、ホルモン、がんマーカー、アレルギー等の測定に利用されている。ダイオキシン類がタンパク質と結合し生物体内に入ると、血液中のリンパ球がこれを異物とみなして排除するためにダイオキシンに対する抗体を分泌するようになるため、従来は、この抗体を血液から取り出していたが、現在では、細胞融合法により生体外で工業的に抗体を生産できるようになっている。イムノアッセイ法には酵素を標識として利用する酵素免疫測定法(大塚製薬(株)ELISA キット)、Ah レセプターに対する結合性物質を検出する Ah-イムノアッセイ法(株)クボタ Ah イムノアッセイ)、蛍光物質を標識とする蛍光イムノアッセイ、放射性同位元素を標識とするラジオイムノアッセイがある。今回実施した酵素免疫測定法(ELISA 法)についての原理図を図2に、Ah-イムノアッセイ法についての原理図を図3に示す。

4 調査結果

4・1 汚染堆積物中のダイオキシン類について

汚染堆積物中のダイオキシン類について GC/MS による公定法の測定結果を表1に示す。

表1 汚染堆積物中の公定法 DXNs 測定結果

(ng-TEQ/g)			
No. 採取場所	PCDD/Fs	Co-PCBs	全-DXNs
No1 空気予熱器下	3.6	0.034	3.6
No2 空気予熱器出口配管内	7.0	0.33	7.3
No3 電気集塵機入口配管内	12	0.37	13
No4 誘引送風機内	36	1.9	38

採取場所と汚染堆積物中のダイオキシン類の濃度変化を見るため、図4に PCDD/Fs-2378 体の実測濃度の変化を、図5に Co-PCBs 異性体の実測濃度変化を示した。電気集塵機を通過することにより、

PCDD/Fs は 7,8 塩素のダイオキシン類(PCDDs)が、Co-PCBs は mono-ortho の#189, di-ortho の#170, #180(7 塩素化物)のいずれも高塩素化物ダイオキシン類が粉じん体として高濃度に堆積してくることがわかる。このことから解体工事の際は、これらの粉じんが飛散することに対して注意することが必要なことが示唆された。

4・2 イムノアッセイを利用した迅速測定法について

作業環境中のダイオキシン類迅速測定へのイムノアッセイ法の適用について、汚染堆積物を用いて GC/MS 公定法分析値とイムノアッセイ法分析値の相関を検討した結果を図6、図7に示す。(n = 4)

また、他の焼却施設の焼却灰・ばいじん等も含めて GC/MS 公定法分析値とイムノアッセイ法分析値の相関を検討した結果を図8、図9に示す。(n = 10)

ELISA 法の測定値は公定法の約2倍、Ah-イムノアッセイ法の測定値は公定法の約10倍程度高く出るが、汚染堆積物を含む灰・ばいじんはいずれも非常に良い相関関係を示している。また、これらの測定

法は、採取後3～4日で分析から評価まで可能であり、作業環境の灰・ばいじんによる高濃度汚染地域特定の迅速化に非常に有効な手段と思われる。

5 まとめ

免疫アッセイ法の中には、ダイオキシン類以外の一部多環芳香族炭化水素類(PAHs)にも反応してしまう性質(交差反応性)を持ち測定値が公定法より高めに出るものがある。ダイオキシン類迅速測定の利用だけに限ればこれらの物質を前処理で除去しなければならないが、一方、これらの物質を含む総合毒性評

価の手法としての有用性も考えられる。今後の課題としては、免疫アッセイ法の総合毒性評価手法としての利用も踏まえ、前処理方法の更なる簡易化・実用化が挙げられる。

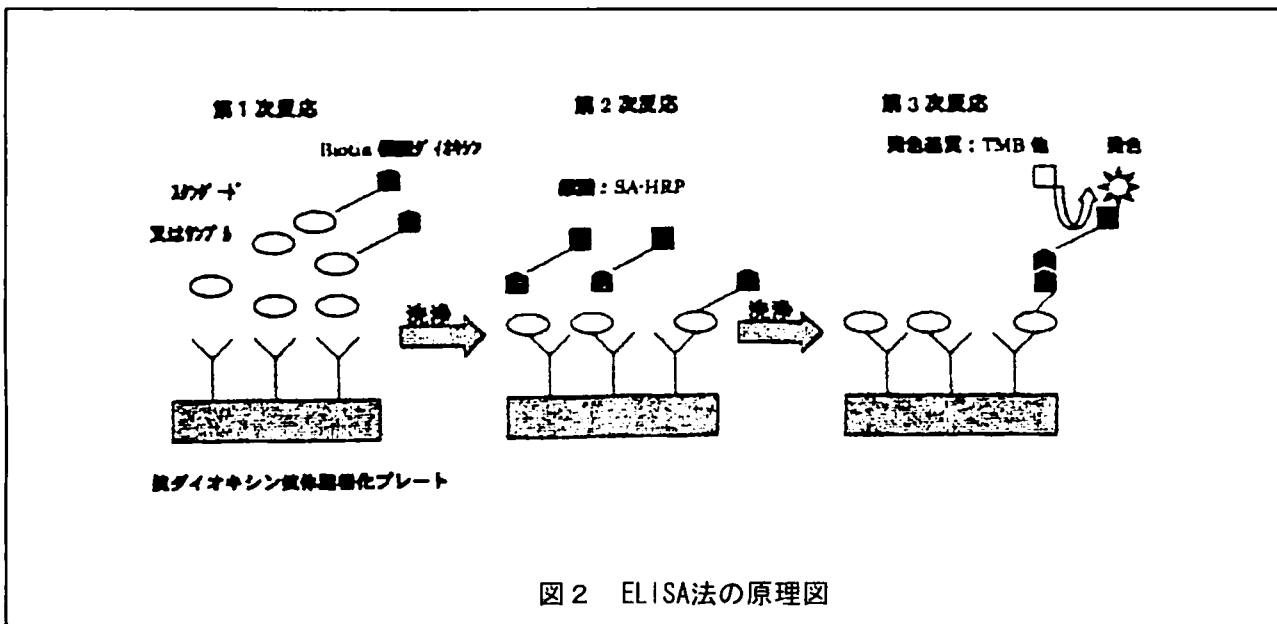


図2 ELISA法の原理図

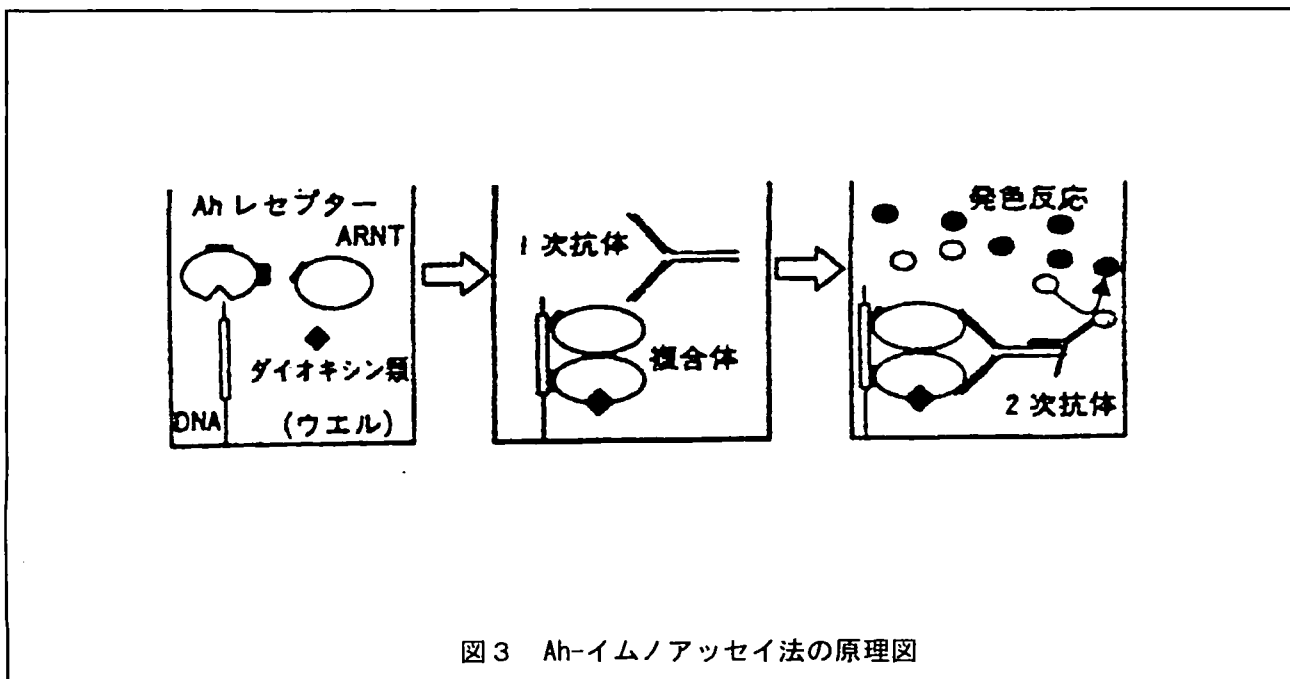


図3 Ah-免疫アッセイ法の原理図

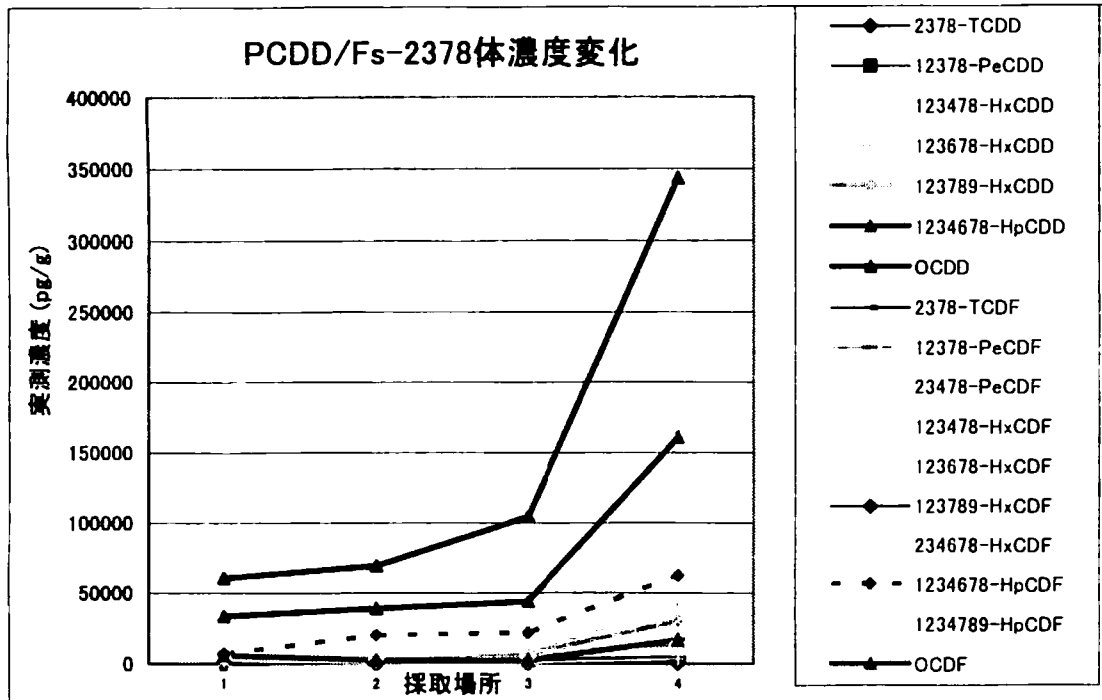


図4 P CDD/Fs-2378 体の濃度変化

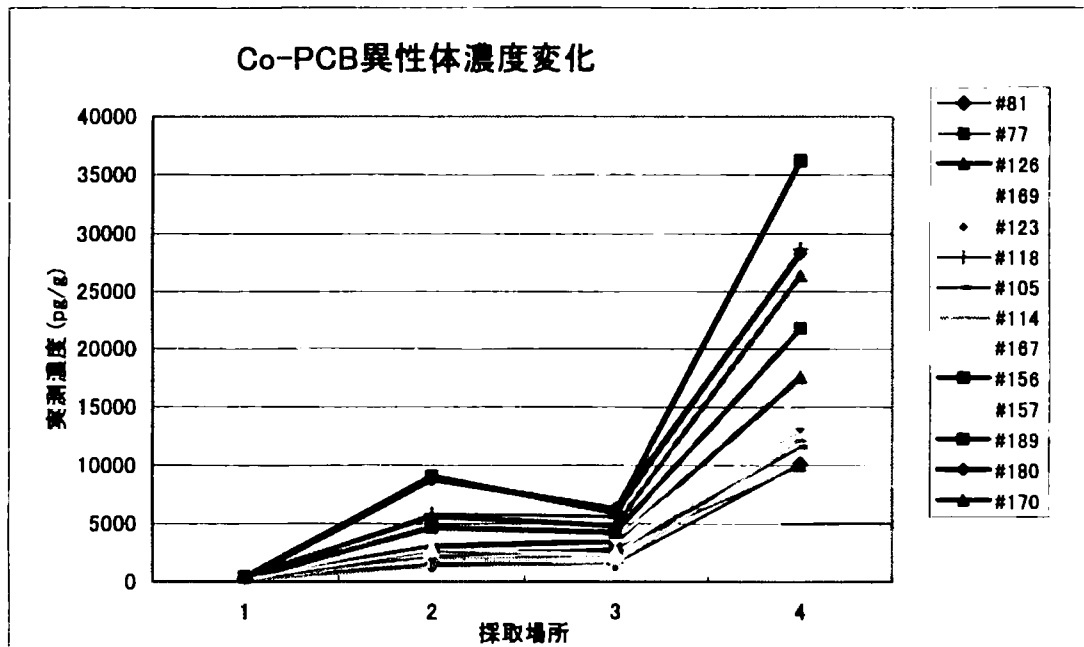


図5 Co-PCBs 異性体の濃度変化

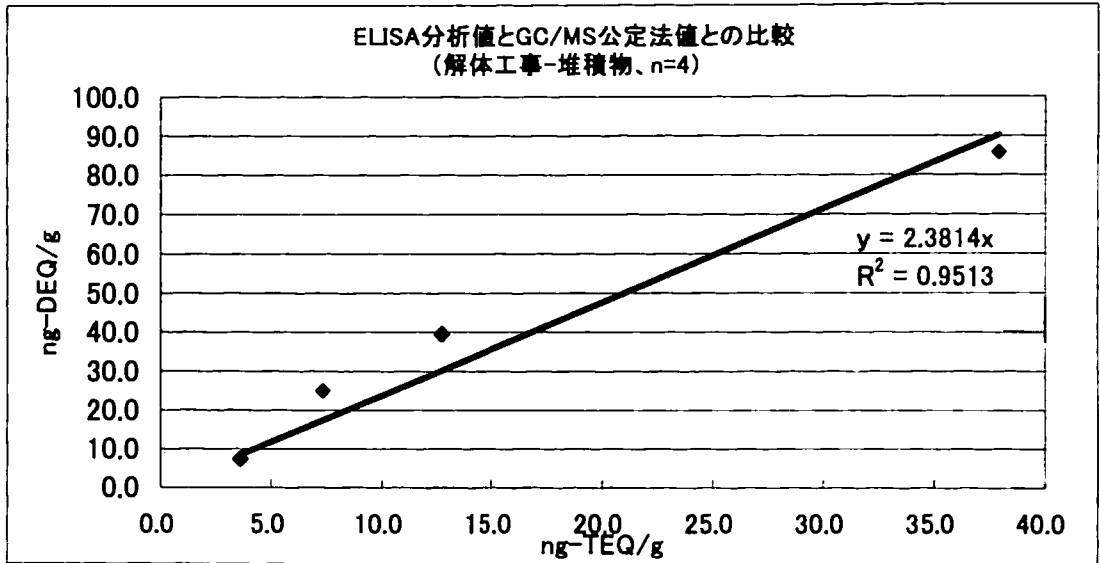


図6 ELISA法と公定法の比較(堆積物)

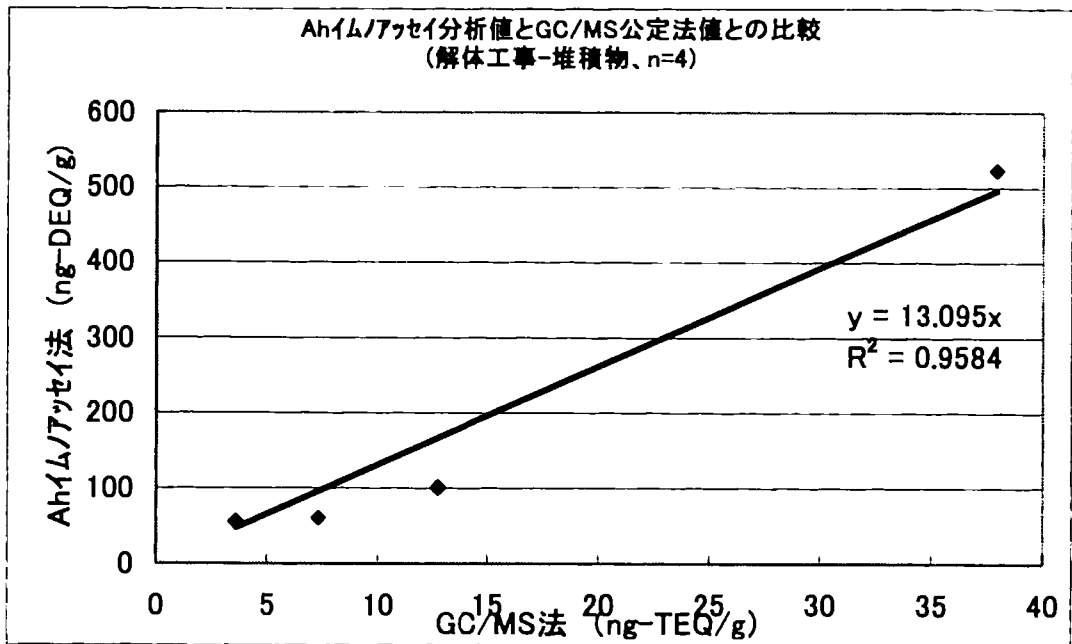


図7 Ah-イムノアッセイ法と公定法の比較(堆積物)

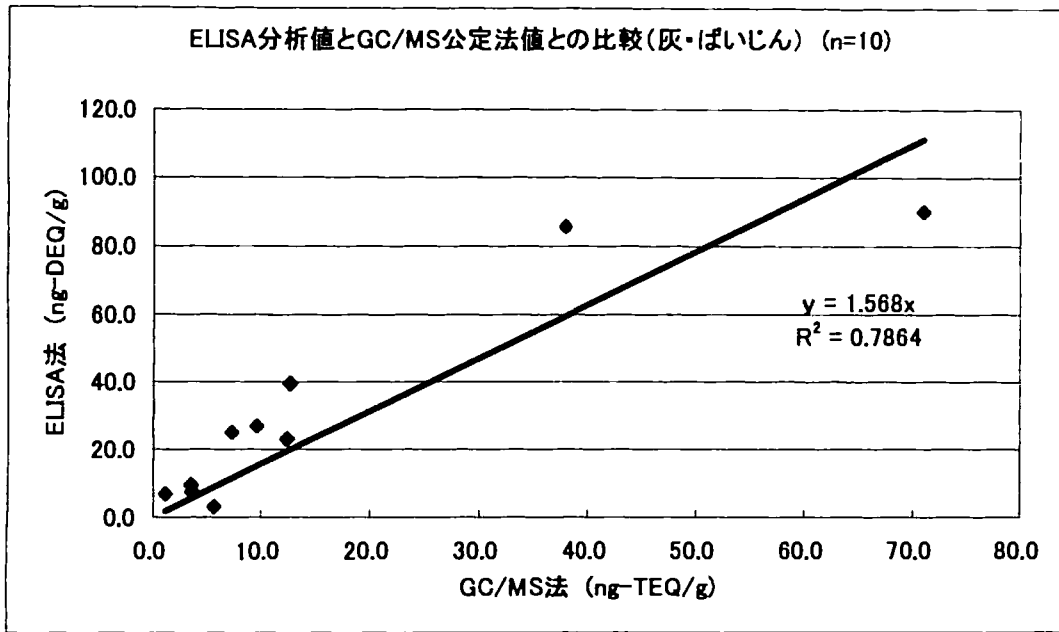


図8 ELISA法と公定法の比較(灰・ばいじん)

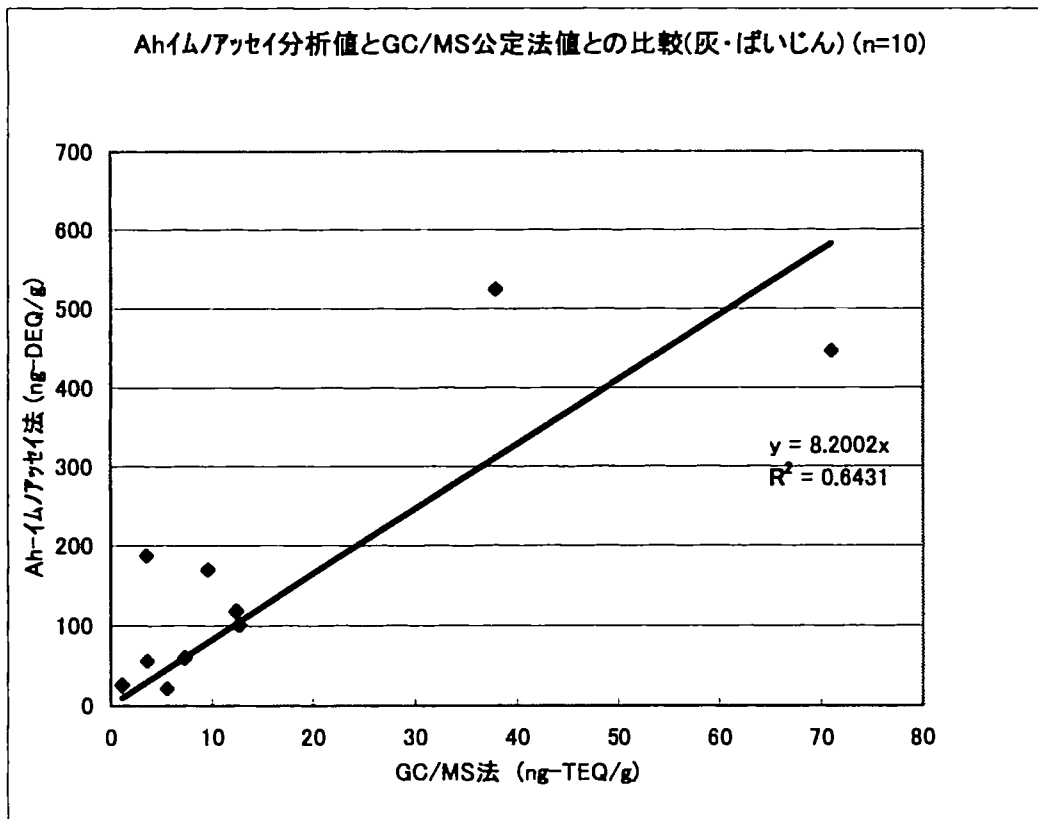


図9 Ah-イムノアッセイ法と公定法の比較(灰・ばいじん)