

(別添)

排出ガス中の酸化エチレン暫定測定方法

令和4年3月

環境省 水・大気環境局 大気環境課

排出ガス中の酸化エチレン測定方法調査ワーキンググループ

目次

1	はじめに	1
2	測定の方法.....	3
3	測定方法の概要	3
4	測定方法の精度管理の概要	3
5	試薬.....	6
6	器具及び装置	7
7	試料採取及び試験液の調製	8
8	試験操作	12
9	検出下限値、定量下限値の測定	15
10	濃度の算出.....	15

Appendix-1 試料採取のタイミングの例

Appendix-2 酸化エチレンの試料採取方法の比較

1 はじめに

酸化エチレンは有害大気汚染物質（優先取組物質）であり、大気汚染防止法に基づき、事業者による排出抑制の自主的取組や、国と地方公共団体によるモニタリング等が実施されている。

平成 30 年 3 月 23 日に開催された平成 29 年度第 10 回薬事・食品衛生審議会薬事分科会化学物質安全対策部会化学物質調査会、平成 29 年度化学物質審議会第 5 回安全対策部会及び第 182 回中央環境審議会環境保健部会化学物質審査小委員会の合同会合において、酸化エチレンの人健康影響に係るリスク評価（一次）評価Ⅱの進捗報告がなされ、有害性評価値が示された。

上記有害性評価値は、有害大気汚染物質対策に係る指針値とは異なるが、有害大気汚染物質モニタリング調査結果と比較すると、当該評価値より高い濃度を示す地点が多くみられている。

大気質中の酸化エチレン濃度の測定方法は、環境省の有害大気汚染物質等測定方法マニュアル（以下、「有害大気マニュアル」と言う。）において「固相(HBr)捕集-ガスクロマトグラフ質量分析(GC/MS)法」が定められている。しかし、個々の事業所における排出実態を把握するための排出ガス中の酸化エチレン濃度の測定方法は有害大気マニュアルには定められていない。

以上のようなことから、環境省では令和 3 年度排出ガス中の酸化エチレン測定方法調査ワーキンググループを設置し、排出ガス中の酸化エチレン濃度を測定するための方法の検討を行い、このほど「排出ガス中の酸化エチレン暫定測定法」を作成した。

作成にあたっては、令和元年度酸化エチレン排出抑制対策調査検討業務(環境省)で実施した排出ガス中の酸化エチレン測定法の開発検討及び、病院・滅菌業・製造業(医療機器製造業及び衛生材料製造業)を対象とした排出実態調査での排出状況を踏まえた上で、有害大気マニュアルの「大気中の酸化エチレン及び酸化プロピレンの測定方法」及び、排出ガス中の指定物質の測定方法マニュアルの「排出ガス中のテトラクロロエチレン、トリクロロエチレン及びベンゼンの測定方法」を参考に、排出事業者における自主管理を推進するために必要となる排出ガス中の酸化エチレンの測定方法を検討した。酸化エチレンの調査・測定は、十分な知見が存在しない状況であることから、「暫定測定方法」として位置づけ、とりまとめた。今後、継続して知見の集積や測定方法の検討を行っていき、それを基に改訂していく予定である。

○令和3年度排出ガス中の酸化エチレン測定方法調査ワーキンググループ

【検討委員】

氏名	所属
指宿 堯嗣	一般社団法人産業環境管理協会 顧問
大野 輝之	一般社団法人日本環境測定分析協会 (中外テクノス株式会社 関西技術センター 分析技術室 係長)
亀屋 隆志	国立大学法人 横浜国立大学 大学院環境情報研究院 教授
賢持 省吾	公益社団法人 日本環境技術協会 常務委員
鈴木 規之	国立研究開発法人 国立環境研究所 企画部 フェロー
○田邊 潔	国立研究開発法人 国立環境研究所 環境リスク・健康領域 基盤計測センター 客員研究員
長谷川 敦子	神奈川県環境科学センター 調査研究部 主任研究員
星 純也	公益財団法人 東京都環境公社 東京都環境科学研究所 副参事研究員

○は座長

2 測定の目的

本暫定測定方法での測定は、事業所から排出される一工程の平均の酸化エチレン濃度を把握することを目的とする。

発生源の排出特性（流量変動や濃度変動等）を事前に把握することは重要である。測定を実施するにあたっては、排出施設や排ガス処理装置の仕様の情報（滅菌装置の容量や排気時間等）や排出施設や排ガス処理装置のメーカーへのヒアリングから事前に排出源の排出特性を確認しておくこと。

3 測定方法の概要

測定対象物質の吸着、透過及び変質が生じないことを確認したポリエステル樹脂製の採取バッグを用いて試料を採取する。グラファイトカーボン系吸着材を臭化水素酸に含浸させ乾燥させたものを充てんした捕集管に採取した試料を通気し、酸化エチレンを誘導体化して2-ブロモエタノールとして捕集する。捕集管に捕集した試料はトルエン／アセトニトリルで抽出し、GC-MSで分析する。

なお、本暫定測定方法での酸化エチレンの目標定量下限値は、捕集管へ15 L 通気した場合 $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ が測れることを想定している。

採取した測定対象物質は抽出時に希釈されるため、捕集量を大きくする必要があり、捕集能力を考慮して保持能力の大きい捕集剤を用いなければならない。捕集管の捕集効率や溶媒の回収率はあらかじめ検討しておく必要がある。捕集流量を上げすぎると破過するおそれがあるので注意する。捕集管のブランクはほとんど問題とならないが、抽出溶媒のブランクは定量下限値に影響するので留意する。

4 測定方法の精度管理の概要

本暫定マニュアルの精度管理については、排出ガス中の指定物質の測定方法マニュアル（平成31年3月改訂）を参考に行うこととする。以下に、測定の信頼性の評価の方法について示す。

4.1 感度変動

1日に1回以上定期的に検量線の中央付近濃度の標準溶液を測定して、酸化エチレンの感度の変動が検量線作成時の感度に比べて $\pm 20\%$ 以内であることを確認する。感度の変動は $\pm 10\%$ 以内であることが望ましい。 $\pm 20\%$ を超える場合には、再度、装置の調整及び検量線の作成から測定をやり直す。保持時間については、分離カラムの劣化等の要因により徐々に変化する場合には、必要に応じて対応をとればよいが、比較的短い間に変化（通常、1日に保持時間が $\pm 5\%$ ）する時にはその原因を取り除き、再度装置の調整及び検量線の作成から測定をやり直す。

感度変動試験は、装置の感度変動が安定していることが確認できれば、その範囲内で実施頻度を減らしてもよい。ただし、感度変動試験の間隔を長く空けたときの危険性として、その間の試料の測定結果に異常値や基準を超過した2重測定値が生じた場合にその原因と感度変動との関係を確認できないことからその間の全試料で再測定や欠測となる可能性があること、及び、20%を

超えた感度変動が生じた場合にそれ以前に測定していた全ての測定試料が再測定になってしまうこと等があり、これらの危険性や試料の保存性も考えて再測定ができる範囲内で実施頻度を決定すべきである。なお、感度変動試験の実施頻度を減らすにあたり、信頼性を確保するために前もってこの試験について十分検討しておき、急激な感度変動が起きないことや長時間に渡り感度が安定している等、必要があればそのデータを提示できるようにしておく。

4.2 検出下限値、定量下限値の測定

検量線作成時の最低濃度（定量下限値付近）の標準溶液あるいは操作ブランクがある場合には操作ブランクについて、所定の測定方法により測定し、得られた測定値を各測定方法での濃度の算出式により排出ガスの濃度への換算値濃度を求める。

5 試料以上測定して標準偏差(s)を求め、その3倍を検出下限値、10倍を定量下限値とする。

操作ブランク値がある場合には、検量線の最低濃度と操作ブランク値で求めたsのうちいずれか大きい方を検出下限値及び定量下限値の計算に用いる。

$$\text{検出下限値} = 3s (\mu\text{g}/\text{m}^3) \dots\dots\dots \text{式(1)}$$

$$\text{定量下限値} = 10s (\mu\text{g}/\text{m}^3) \dots\dots\dots \text{式(2)}$$

定量下限値は用いる測定機器や条件によって異なるため、機器の測定条件を設定した場合など必要に応じて測定し目標定量下限値としている $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (15 L 採取時) 以下であることを確認する。

4.3 操作ブランク値の測定

操作ブランク試験は、捕集管あるいは試験液の調製又は分析機器への試料の導入操作に起因する汚染を確認し、試料の分析に支障のない測定環境を設定するためのものである。操作ブランク値の排出ガスの濃度への換算値が、目標定量下限値としている $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (15 L 採取時) より大きい場合には、採取容器、分析環境、分析装置等を十分に検査して操作ブランク値を低減し、再測定する。

4.4 トラベルブランク値の測定と測定値の補正等

トラベルブランク試験は、試料採取準備時から試料分析時までの汚染の有無を確認するためのものであり、トラベルブランクとして試料採取操作以外は試料と全く同様に扱い持ち運んだものを分析した時の量をトラベルブランク値とする。この試験は、試料採取から採取試料の運搬までに汚染が考えられる場合には必ず行わなければならないが、それ以外の場合には、汚染防止が確実に行われていることが確認できれば毎回行わなくてもよい。ただし、試料採取における信頼性を確保するため、前もってトラベルブランク試験について十分検討しておき、必要があればそのデータを提示できるようにしておく。トラベルブランクは調査地域、時期、輸送方法あるいは距離などについて同等と見なされる一連の試料採取において試料数の10%程度の頻度で、少なくとも

も 3 試料以上を用意して測定し、その平均値(e)及び標準偏差(s)を求めて以下のように測定値の補正を行う。なお、この 3 試料の測定結果に大きなばらつきが認められ、そのまま差し引くことによって測定結果に対して大きな誤差を与えることが示唆される場合には、統計的に妥当と考えられ得る必要な数のトラベルブランク試験を行うことが望ましい。

- ①トラベルブランク値の平均値(e) (以後、「トラベルブランク値」と略称) が操作ブランク値(a)と同等とみなせる($a \approx e$)時には、トラベル中の汚染は無視できるので測定値から操作ブランク(a)を差し引いて濃度を計算する。一方、移送中に汚染がある、即ちトラベルブランク値(e)が操作ブランク(a)より大きい場合には、次のようにする。
- ②トラベルブランク値を測定した時の標準偏差(s)から求めた定量下限値($10s$)の排出ガス濃度への換算値(f)が抑制基準値の $1/10$ (c)以下($f < c$)の時は、測定値からトラベルブランク値(e)を差し引いて濃度を計算する。
- ③トラベルブランク値による定量下限値(f)が目標定量下限値としている $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (15 L 採取時)より大きくても ($f > c$)、試料の測定値(d) からトラベルブランク値(e)を差し引いた値がトラベルブランク値による定量下限値以上(f)の時($d - e \geq f$)には、測定値(d)からトラベルブランク値(e)を差し引いて濃度を計算する。しかし、
- ④移送中に汚染があり($a < e$)、トラベルブランク値による定量下限値(f)が目標定量下限値としている $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (15 L 採取時)より大きく ($f > c$)、しかも試料の測定値からトラベルブランク値(e)を差し引いた値がトラベルブランク値による定量下限値(f)より小さい($d - e < f$)場合には、測定値の信頼性に問題があるため原則として欠測扱いとする。このような場合には、汚染の原因を発見して取り除いた後、再度試料の採取を行う。

上記のようにトラベルブランク値を操作ブランク値と比較する場合、明らかにトラベルブランク値が大きければ移送中に汚染があったとみなし、トラベルブランク値を用いて濃度の算出を行う。トラベルブランク値と操作ブランク値の差が小さい場合には、必ずしも汚染があったと考えることができない。例えば、操作ブランク値とトラベルブランク値との差が測定精度の範囲内であれば両ブランク値は同等であるとみなせる。両者の差が測定精度の範囲を超えている場合には、操作ブランク値及びトラベルブランク値の差について t 検定を行い、有意差により判断する。ただし、検定に用いるブランクの試料数は通常でトラベルブランクは 3 試料、操作ブランクは 5 試料と少ないので、検定結果には注意を払う必要がある。トラベルブランク値と操作ブランク値が同等とみなせる場合には操作ブランク値を用いて濃度の算出を行う。

試料ガスがきわめて高濃度で汚染があっても問題とならないと考えられる場合、トラベルブランクの確認を省略できる。

4.5 2重測定

試料採取及び分析測定における総合的な信頼性を確保するために、同一条件で採取した 2 つ以上の試料について同様に分析し、定量下限以上の濃度の測定対象物質について両者の差が 30% 以下であることを確認する (個々の測定値がその平均値の $\pm 15\%$ 以内であることを確認する)。差が大きい時には測定値の信頼性に問題があるため、原則として欠測扱いとする。このような場合に

は、採取流速、系の漏れの有無、分析機器の安定性等、種々の必要事項についてチェック、改善した後、再度試料測定を行うことになる。(注1)

2重測定は、一連の試料採取において試料数の10%程度の頻度で行う。

2重測定が難しい採取場所においては省略してもよい。省略した場合は、その理由を明記する。

$$-30 \leq \frac{(C1 - C2)}{(C1 + C2) / 2} \times 100 \leq +30 \quad \dots\dots\dots \text{式(3)}$$

C1、C2：2重測定試験により得られた個々の測定値。2試料より多く測定値がある場合には、その最大値と最小値をこれに充てる。

(注1) 一方が定量下限値以上であり、もう一方が検出下限値以上定量下限値未満の場合には、それぞれの測定値から2重測定を判定する。定量下限値以上と検出下限値未満の2つの測定値が得られた場合には、必ず30%を超えて欠測となるので、再度試料採取を行う。

5 試薬

5.1 ゼロガス

シリンダー容器(ボンベ)に圧縮した空気又は窒素を充填したものをを用いること。使用に当たって酸化エチレン濃度が目標定量下限値未満であると確認する。

5.2 メタノール

純度98%以上のJIS規格試薬特級又はこれと同等以上の試薬

5.3 トルエン

純度98%以上のJIS規格試薬特級又はこれと同等以上の試薬

5.4 アセトニトリル

純度98%以上のJIS規格試薬特級又はこれと同等以上の試薬

5.5 トルエン/アセトニトリル (1:1)

1 μL を GC-MS に注入したとき、測定対象物質及び内標準物質のクロマトグラムに妨害を生じないもの。

5.6 標準物質

純度98%以上のJIS規格試薬特級又はこれと同等以上の試薬。

5.7 標準原液 (0.01 μg/μL)

2-ブロモエタノール 284 mg をメタノールに溶解して 100 mL とし、さらにメタノールで 100 倍に希釈する。この標準原液 1 μL 中の 2-ブロモエタノールは酸化エチレンとして 0.01 μg に相当する。

5.8 標準溶液

標準原液の 5~50 μL と内標準溶液 10 μL を 1.0 mL のトルエン/アセトニトリル (1:1) に希釈して 5 段階程度の標準濃度系列用の標準溶液を調製する。標準溶液は使用時に調製する。

5.9 内標準物質

2-ブロモエタノール d4 は純度 95% 以上の試薬

5.10 内標準溶液 (0.01 µg/µL)

2-ブロモエタノール d4 269 mg をメタノールに溶解して 100 mL とし、さらにメタノールで 100 倍に希釈する。この内標準溶液 1 µL 中の 2-ブロモエタノール d4 は酸化エチレン d4 として 0.01 µg に相当する。

5.11 炭酸ナトリウム

純度 98%以上の JIS 規格試薬特級又はこれと同等以上の試薬

6 器具及び装置

6.1 試料採取装置

試料採取装置は、図 1 に示すように、試料採取管、気密容器、流量調整バルブ、吸引ポンプから構成される装置と、図 2 に示すように、捕集管、流量調整装置、ポンプ、流量測定装置から構成される装置から成る。

(1) 試料採取管

テフロンチューブ等、測定対象物質の吸着及び変質が生じないもの。

(2) 気密容器

採取中に採取バッグに異常がないか確認できるように気密容器内の採取バッグが外部から見えること、また、気密が保たれる構造のもので、内容積が 20 L 以上のもの。

(3) 採取バッグ

ポリエステル樹脂フィルム製等で、測定対象物質の吸着、透過及び変質が生じないことを確認した容量 20 L 程度のもの。

(4) 捕集管

グラファイトカーボン系吸着剤を臭化水素酸に含浸させ乾燥させたものを 2 層に充填したものを、両端を密閉できる構造のもの。

(5) 流量調整バルブ

100~1000 mL/min の流量の制御ができるもの。

(6) 流量調整装置

100~1000 mL/min の範囲で調整でき、設定流量に対して±10%以内の調整精度を有するもの。又は、これと同等の性能を有するもの。

(7) 吸引ポンプ

ダイヤフラム型等の密閉式のポンプで所定の捕集流量が確保できるもの。又は、これと同等の性能を有するもの。

6.2 マイクロシリンジ

容量 50 µL 程度のもの。

6.3 抽出瓶

スクリーキャップ付バイアル瓶 (容量 1.3 mL)

6.4 GC-MS

(1) 試料注入口

スプリット／スプリットレス注入が可能なもの。

(2) カラム恒温槽

恒温槽の温度制御範囲が 35～300 °C であり、測定対象物質の最適分離条件に温度制御できるような昇温プログラムの可能なもの。

(3) キャピラリーカラム

内径 0.25～0.32 mm、長さ 25～60 m の溶融シリカ製のものであって、内面にポリエチレングリコールを被覆したもの、又はこれと同等の分離性能を有するもの。

(4) 検出器 (MS)

EI 法が可能で、SIM 検出法が可能なもの。

(5) キャリヤーガス

ヘリウム (純度 99.999 vol% 以上)

(6) インターフェース部

温度を 200～300 °C 程度に保つことができるもの。

(7) イオン源

温度を 160～300 °C に保つことができ、イオン化電圧は 70 eV 程度のもの。

7 試料採取及び試験液の調製

7.1 試料採取

(1) 試料採取管を測定箇所へ挿入し、外部からの漏れ込みがないようにする。

(2) 流路切り換えコック B₁ 及び B₂ を吸引ポンプ側に切り換えて吸引し [B₁ (⊖)、B₂ (⊖)]、試料採取管及び導管内を試料で置換する。

(3) 流路切り換えコック B₂ を気密容器側に切り換えて減圧にし [B₂ (⊕)]、ただちに流路切り換えコック B₁ を採取バッグ側に切り換えて [B₁ (⊕)]、気密容器内を減圧にすることにより試料を採取する。

(4) 採取バッグに試料が必要量充填されたら、流路切り換えコック B₁ 及び B₂ を切り換え [B₁ (⊖)、B₂ (⊖)] 吸引ポンプを停止し、採取バッグを気密容器から取り出す。

(注 2) 20 L 容量の気密容器を用いて減圧採取する場合、気密容器の空隙が小さくなると採取バッグへの排出ガスの吸引流量が減少するため、20 L 採取バッグでの採取量は原則均一な流量を確保できる 15 L 程度までとする。

(注 3) 排出ガスの流量や煙道の圧力の状況等によって、試料採取流量が確保できない可能性があるため、事前に動作点検として、採取バッグの入り口にフローメーターを付けるなどして、採取流量の立ち上がりや一定流量での吸引の状況を確認すること。

(注 4) 採取流量は、本暫定測定方法策定時点でバッグ採取での実績がある 250 mL/分を基本とする。採取量が捕集バッグの吸引可能容量を超える場合は、新たな採取バッグで採取する。

(注 5) 採取バッグ内の状況 (水滴や曇り等) に変化があった場合には、予めゼロガスを半分封

入した採取バッグを用いて希釈採取しても良い。

(注 6) 排出ガス温度と気密容器内のガス温度差による採取流量の変化を防止するため、排出ガス温度と気密容器内の温度が大きく異なる場合は、試料採取管と採取バッグの間に空瓶を挟むなどして冷却を行う。ただし、導管などに結露が確認された場合は酸化エチレンの減少が起こる場合があるため、必ず回収率を確認する。回収率の確認は、凝縮水中の酸化エチレン濃度を測定するなどして行う。凝縮水中の酸化エチレン濃度の測定は、要調査項目等調査マニュアル(平成 13 年度版)又は化学物質分析法開発調査報告書(平成 27 年度)を参考にする。凝縮水中に酸化エチレンが含まれていた場合は、ガス中の酸化エチレン量に合算して報告しても良い。凝縮水が生じた場合には、凝縮水の量を測定しガス量を補正すること。

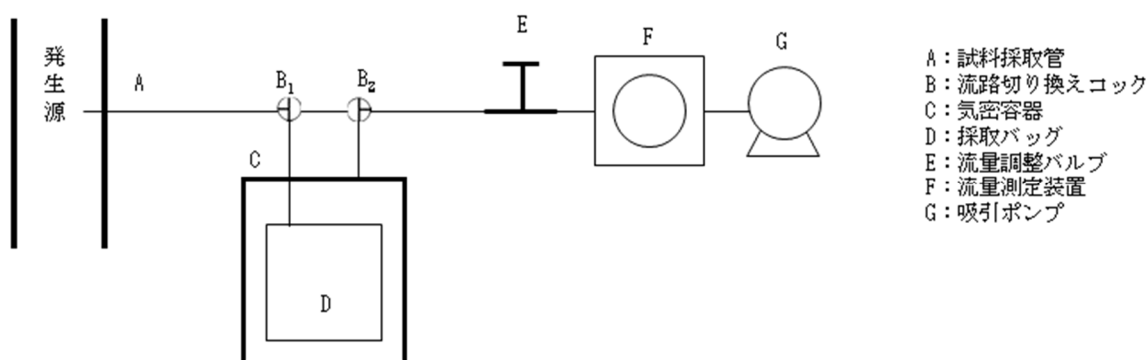


図 1 試料採取装置の概要 (1)

(5) 採取バッグに採取した試料は、適量(予め検知管等で酸化エチレン濃度を確認しておく。)を捕集管に通気させる。なお、高濃度の酸化エチレンが検出されるおそれがある場合は、ガスタイトシリンジ等によって適当な濃度に希釈し、捕集管に通気させる。

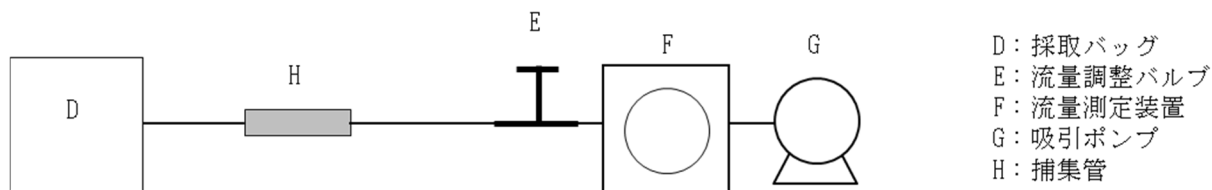


図 2 試料採取装置の概要 (2)

(注 7) 一度試料採取に使用した採取バッグは、汚染を受けることが多いため、再使用しない。また、測定対象物質の高濃度雰囲気長時間放置すると、採取バッグが汚染される恐れがあるので注意する。

(注 8) 採取バッグからの捕集管への通気は、できるだけ速やかに行うことが望ましい。排出ガスの性状ごとに保存可能な時間を確認し、保存性が確認された場合には、採取バッグを実験室等へ持ち帰って捕集管への通気を行っても良い。なお、低湿度の滅菌装置排ガスにおいては 15 時間以内の保存性が確認されているため、15 時間以内の採取バッグでの保存が可能で

ある。ただし、採取バックを持ち帰る際にバッグ内の状況(水滴や曇り等)に変化があった場合には、記録しておくこと。

(注 9)保存性の確認は、採取後速やかに通気した捕集管と採取バックを持ち帰り通気した捕集管の測定値の差が 30%以下であることを確認する(個々の測定値がその平均値の±15%以内であることを確認する)。高濃度排ガスなど直接捕集管に捕集できない場合は、希釈を行ってから捕集管に捕集する。なお、採取現場で希釈を行うことで試料の保存性が向上する。

(注 10)保管中の採取バック内への水滴や曇り等を防ぐために、採取後ただちにゼロガスで希釈しても良い。

(注 11)排出ガスが高濃度の場合、バッグ採取試料の希釈が必要になることがある。GC/MS や実験室等の汚染等を防ぐため、高濃度試料は希釈する必要があることに留意する。

(注 12)排出ガスの希釈を行う際は、発生源から十分に離れた場所でゼロガスを希釈ガスとして採取バックに必要量採取した後に、試料を採取した採取バックからガスタイトシリンジを用いて希釈倍数に合わせた容積を採取し、希釈ガスを充てんした採取バックへ注入するなどして行う。

(注 13)排出ガスの捕集では、希釈以外に少量のガスを損失なく捕集する装置(加熱脱着装置などに付随するガス捕集装置など)を使用する(図3)ほか、ゼロガスを繋いだ捕集管を後段からポンプで吸引しつつ、ガスタイトシリンジで分取したサンプルガスをその捕集管に直接流し込むなどの方法により行っても良い。

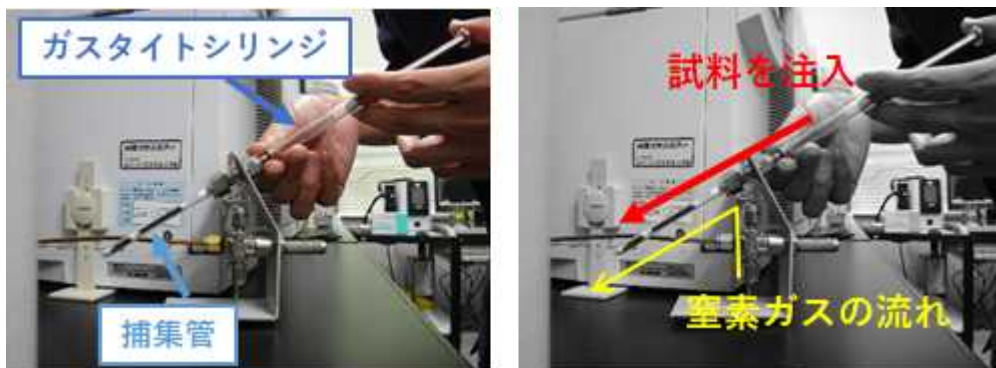


図3 加熱脱着装置などに付随するガス捕集装置による希釈の例

(6) 捕集管はアルミ箔等で遮光し、捕集管の両端を密栓し分析時まで冷蔵保存する。

7.2 試料採取時間及び採取タイミング

一工程の平均の濃度が把握できるように測定時間を選ぶ。一工程が非常に長時間にわたる場合は、通常の操業状態下において、一工程を適切に代表するような時間帯を選んで行う。

(注 14) 令和元年度酸化エチレン排出抑制対策調査検討業務(環境省)で実施した病院・滅菌業・製造業(医療機器製造業及び衛生材料製造業)を対象とした排出実態調査での排出状況では、最も酸化エチレンの排出の多い時間帯を含む 60 分間の測定が一工程の平均濃度を概ね示している事業者が多かったことから、原則として最も酸化エチレンの排出の多い時間帯を含

む 60 分間で排出濃度の測定を行うこととする（Appendix-1 参照）。ただし、今後、排出状況の知見の増加に伴い、施設の種類・業態や排出実態等に応じた適切な試料採取時間及び採取タイミングを検討することとする。

7.3 トラベルブランク試験

トラベルブランク試験用に、洗浄済の採取バッグ（ゼロガス充てん）を試料採取バッグと同様に持ち運ぶ。この試験は、試料採取から採取試料の運搬までに汚染が考えられる場合には必ず行わなければならないが、それ以外の場合には、汚染防止が確実に行われていることが確認できれば毎行わなくてもよい。ただし、試料採取における信頼性を確保するため、前もってトラベルブランク試験について十分検討しておき、必要があればそのデータを提示できるようにしておく。本試験は調査地域、時期、輸送方法あるいは距離などについて同等とみなされる一連の試料採取において試料数の 10% 程度の頻度で、少なくとも 3 試料以上を測定する。

（注 15）試料がきわめて高濃度で汚染があっても問題とされないと考えられる場合、トラベルブランクの確認を省略できる。

（注 16）トラベルブランク値の測定は一連の測定において少なくとも 3 試料行うこととしているが、この 3 試料の測定結果に大きなばらつきが認められ、そのまま差し引くことによって測定結果に対して大きな誤差を与えることが示唆される場合には、統計的に妥当と考えられ得る必要な数のトラベルブランク試験を行うことが望ましい。

7.4 2重測定

同一条件で 7.1 により 2 つ以上の試料を同時に採取する。本測定は一連の試料測定の 10% 程度の頻度で行う。

（注 17）2重測定が難しい採取場所においては省略してもよい。省略した場合は、その理由を明記する。

7.5 試験液の調製

(1) 試験液の調製

捕集管から捕集剤を 1.3 mL の抽出瓶に取り出し、トルエン／アセトニトリル（1：1）1.0 mL を加えて抽出した後、炭酸ナトリウム 100 mg を加えて 2 時間以上放置したものに、内標準溶液（0.01 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ ）10 μL を加えてよく振ったものを試験液とし、抽出後 12 時間以内に分析する（注 18）。なお、破過の確認のため、吸着管内の吸着材について 2 層を別々に抽出し 2 層目に一定割合（1 層目の 10% 程度）以上の測定対象物質がないことを 8 の試験操作をそれぞれ行って確認する。2 層目に一定割合以上の測定対象物質が認められた場合は測定対象物質の破過が疑われるため、捕集流量等を検討して再度採取を行う必要がある。

（注 18）検証試験の結果より酸化エチレン（2-ブロモエタノール）及び内標準物質（2-ブロモエタノール-d4）について、抽出液中での濃度が 12 時間を超えると減少することがあったため、12 時間以内に分析することとした。

(2) 操作ブランク試験液の調製

試料用の捕集管と同一ロットの捕集管について(1)の操作を行い、操作ブランク試験液を調製する。

(3) トラベルブランク試験液の調製

7.3 で用意したトラベルブランク試験用の試料採取バッグから 7.1(5)の操作を行った捕集管について(1)の操作を行い、トラベルブランク試験液を調製する。

(4) 2重測定用試験液の調製

7.4 で用意した2重測定用の採取バッグから 7.1(5)の操作を行った捕集管について(1)の操作を行い、2重測定用試験液を調製する。

8 試験操作

8.1 GC-MS の分析条件の設定と機器の調整

GC-MS の分析条件として、一例を示すが、これを参考にして適宜設定する。

使用カラム : ポリエチレングリコール被覆キャピラリーカラム
内径 0.25 mm、長さ 60 m、膜厚 0.25 μ m

カラム温度 : 40 $^{\circ}$ C (1 分間保持) \rightarrow (10 $^{\circ}$ C/min) \rightarrow 200 $^{\circ}$ C

注入口温度 : 200 $^{\circ}$ C

試料注入法 : スプリットレス

インターフェース温度 : 200 $^{\circ}$ C

キャリアガス : ヘリウム 138 kPa(20 psi、28 cm/sec)

イオン源温度 : 200 $^{\circ}$ C

検出法 : SIM 検出法

表 2 酸化エチレンの GC-MS 測定用質量数の例

物質名	定量用質量数	確認用質量数
2-ブロモエタノール	31	45
2-ブロモエタノール d ₄ (内標準物質)	49	

MS に質量校正用標準物質 (PFTBA 又は PFK) を導入し、質量校正用プログラムにより、マスパターン、分解能 {質量数 (m/z) = 18~300 程度の範囲で 1 質量単位 (amu) 以上} 等を測定目的に応じて所定の値に校正する。質量校正結果は測定結果と共に保存する。

8.2 試験液の測定 (SIM 検出)

a) 測定対象物質の測定用質量数 (表 2 の定量用質量数と確認用質量数参照) を設定する。

b) 4の(2)で調製した試験液の1 µLをGC-MSに注入する。

(注 19) 抽出液の中には捕集剤及び炭酸ナトリウムの固形物が存在するため、GC-MSへの注入時にマイクロシリンジの針を詰まらせる可能性があるため、固形物がない上層の液から採取するとよい。とくに、オートインジェクション装置の場合には針先の位置設定を調整するか、抽出液を別のバイアルに移して分析したほうがよい。

c) a)で設定した測定対象物質の定量用質量数及び確認用質量数によるクロマトグラムを記録し、両者の強度比を求める。

(注 20) 定量用質量数のピークに対する他イオンからの影響を判断するために行う操作であり、強度比が8.3のb)の検量線作成時と大きくかけはなれている場合は、まず、装置の性能を確認するために再度標準試料を測定して強度比を算出する。その強度比が90～110%の範囲内であれば、測定済み試料のクロマトグラムのベースライン等を再検討する等、かけはなれた原因をチェックして再分析を行い、その強度比が検量線作成時と大きくかけはなれないことを確認する。

d) 検出された測定対象物質及び内標準物質の定量用質量数のピーク面積又はピーク高さを求め、そのピーク面積又はピーク高さの比から、あらかじめ8.3により作成した検量線を用いて、注入した試験液中の測定対象物質の重量(As : ng)を求める。

(注 21) GC/MSの測定の際に共存物質の影響が懸念される場合は、SCAN法を併用して妨害がないことを確認する。

8.3 検量線の作成

a) 5.8で調製した標準濃度系列の1 µLを試験液と同様にGC-MSに注入し、8.2の操作を行って、測定対象物質のクロマトグラムを記録する。

b) a)で測定した標準濃度系列の中から測定対象物質のGC-MSへの注入量(ng)が検量線の間程度のもので、定量用質量数及び確認用質量数のピーク面積又はピーク高さを用いてその強度比を算出する。

(注 22) この操作は、測定対象物質の確認をするために行うもので、検量線の作成毎に行う。

c) 標準濃度系列の定量用質量数及び確認用質量数の強度比を求め、b)で求めた測定対象物質の強度比と一致することを確認する。

(注 23) 測定対象物質の強度比が8.3のb)で算出した値の90～110%の範囲を超える場合は、その濃度の標準濃度系列を再度測定する。

d) 測定対象物質及び内標準物質の定量用質量数のピーク面積又はピーク高さの比を求め、そのピーク面積又はピーク高さの比と測定対象物質の重量(ng)とにより検量線を作成する。

8.4 操作ブランク試験

7.5(2)で調製した操作ブランク試験液について8.2の操作を行って、測定対象物質の操作ブランク値を求める。

(注 24) この操作は試料測定に先立って行い、操作ブランク値をガス中の濃度に換算した値

が、目標定量下限値を超える場合には、機器の調整を行った後、再度測定し、操作ブランク値を十分低減してから試験液を測定する。

8.5 トラベルブランク試験

7.5(3)で調製したトラベルブランク試験液について 8.2 の操作を行い、注入した試験液中の測定対象物質の重量を測定する。本試験は 3 試料以上を測定し、平均値をトラベルブランク値 (At: ng) とする。

(注 25) 測定対象物質のトラベルブランク値が操作ブランク値と同等とみなせる場合には移送中の汚染は無視できるものとして試料の測定値から操作ブランク値を差し引いて濃度を計算する。移送中の汚染がある場合には、3 試料以上のトラベルブランク値を測定した時の標準偏差 (s) から求めた定量下限値 (10s : ガス中の濃度への換算値) が目標定量下限値以下の場合、及びトラベルブランク値による定量下限値が目標定量下限値より大きくても、8.2 の測定値からトラベルブランク値を差し引いた値がトラベルブランク値による定量下限値以上の場合には、試料の測定値からトラベルブランク値を差し引いて濃度を計算する。

しかし、移送中に汚染があり、またトラベルブランク値による定量下限値が目標定量下限値より大きく、しかも測定値からトラベルブランク値を差し引いた値がトラベルブランク値による定量下限値より小さい場合には原則として欠測扱いとする。この場合には、汚染の原因を取り除いた後、再度試料採取から行う。

8.6 GC-MS 装置の感度試験

標準濃度系列の中から中間程度の濃度のものを選び、8.2 の操作を行って感度の変動を確認する。この確認は 1 日に 1 回以上行う。

この試験は、装置の感度変動が安定していることが確認できれば、その範囲内で実施頻度を減らしてもよい。ただし、感度変動試験の間隔を長く空けたときの危険性として、その間の試料の測定結果に異常値や基準を超過した 2 重測定値が生じた場合にその原因と感度変動との関係を確認できないことからその間の全試料で再測定や欠測となる可能性があること、及び、20%を超えた感度変動が生じた場合にそれ以前に測定していた全ての測定試料が再測定になってしまうこと等があり、これらの危険性や試料の保存性も考えて再測定ができる範囲内で実施頻度を決定すべきである。なお、感度変動の実施頻度を減らすにあたり、信頼性を確保するために前もってこの試験について十分検討しておき、急激な感度変動が起きないことや長時間に渡り感度が安定している等、必要があればそのデータを提示できるようにしておく。

(注 26) 内標準物質の感度が検量線作成時の感度と大きく異なることを確認する。また、内標準物質との相対感度が検量線作成時の相対感度に対して $\pm 20\%$ 以内の変動であることを確認するが、できるだけ $\pm 10\%$ 以内であることが望ましい。 $\pm 20\%$ を超えて感度変動する場合は、その原因を取り除き、それ以前の試料の再測定を行う。さらに、保持時間については、比較的短い間に変動 (通常、1 日に保持時間が $\pm 5\%$ 以上、内標準物質との相対保持比が $\pm 2\%$ 以上) する場合には、その原因を取り除き、それ以前の試料の再測定を行う。

8.7 2重測定

7.6(4)で調製した2重測定用試験液について8.2の操作を行って、測定対象物質の重量を測定する。

(注27) 定量下限値以上の濃度の測定対象物質に対して、2つ以上の測定値の差が30%以下であることを確認する。(個々の測定値がその平均値の±15%以内であることを確認する)。差が大きい時には、原則として欠測扱いとし、その原因をチェックし再度試料を採取する。

9 検出下限値、定量下限値の測定

検量線作成時の最低濃度(定量下限値付近)の標準濃度系列について、8.2の操作を行って測定値(A: ng)を求め、(As-At)にAを代入して、式(6)よりガス中の濃度を算出する(ただし、他の数値は試料に準じる)。

5試料以上を測定して求めた標準偏差(s)から式(4)及び式(5)により、測定対象物質の検出下限値及び定量下限値を算出する。ただし、操作ブランク値のある場合は操作ブランク値を測定し、標準濃度系列と操作ブランク値のうち、大きい方の標準偏差を用いて計算する。

この測定は機器の分析条件を設定した場合など必要に応じて必ず1回以上行う。

検出下限値 = $3s$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) 式(4)

定量下限値 = $10s$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) 式(5)

(注28) 測定対象物質の定量下限値が目標定量下限値より大きい時には、試薬、器具、機器等进行检查して、目標定量下限値以下になるよう調整する。

10 濃度の算出

排出ガス中の測定対象物質濃度を次の式によって単位体積当りの標準状態の乾きガス中の重量として算出する。

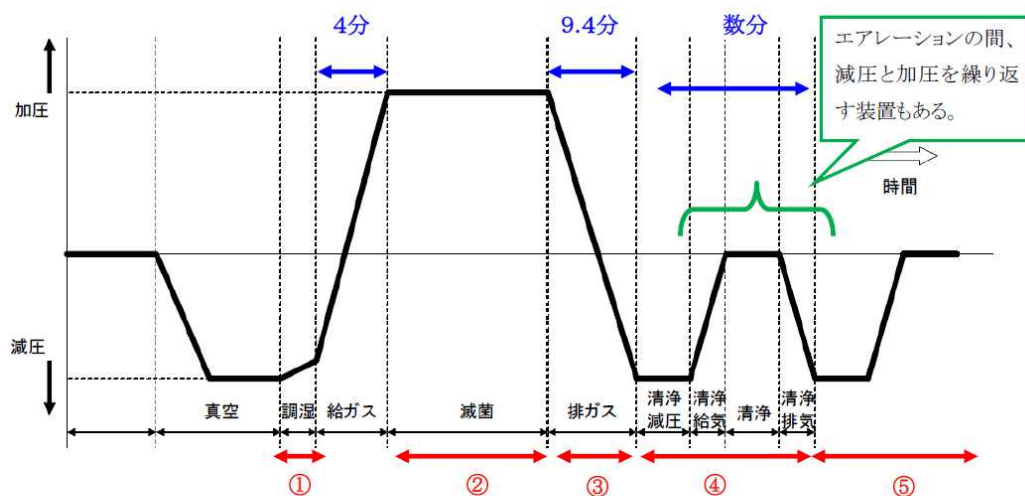
(注29) 本方法は排出ガス中の酸化エチレンを誘導体化して2-ブロモエタノールとして採取するため、排出ガス中に2-ブロモエタノールが存在する場合は、酸化エチレンの濃度に上乘せられ正の誤差を生じる。

$$C_g = \frac{(A_s - A_t) \times a}{V_g \times \{273 / (273 + t)\} \times \{P_a / 101.3\}} \times \frac{1}{(100 - W) / 100} \dots\dots\dots\text{式(6)}$$

- Cg : 0 °C、101.3 kPa(760 mmHg)における排出ガス中の測定対象物質濃度(μg/m³)
- As : 検量線から求めた試料中の測定対象物質の重量(ng)
- At : 検量線から求めたトラベルブランク値(ng)
ただし、操作ブランク値と同等とみなされる時は操作ブランク値を用いる。
- a : 希釈倍率 (試料を希釈した場合)
- Vg : 捕集管に通気した試料ガス量(L)
- t : 試料採取時における温度(°C)
- Pa : 試料採取時における大気圧(kPa)
- W : バッグ中の水蒸気の体積百分率(%)(無視できる場合が多い)

Appendix-1 試料採取のタイミングの例

令和元年度酸化エチレン排出抑制対策調査検討業務(環境省)で実施した病院・滅菌業・製造業(医療機器製造業及び衛生材料製造業)を対象とした排出実態調査(以下、令和元年度調査という)での排出状況では、最も酸化エチレンの排出の多い時間帯を含む60分間の測定が一工程の平均濃度を概ね示している事業者が多かったことから、原則として最も酸化エチレンの排出の多い時間帯を含む60分間で排出濃度の測定を行うこととする。なお、酸化エチレンを使用する滅菌装置は、一般的に図1-1及び表1-1に示す工程からなり、酸化エチレンガスは主に排気段階に装置外へ排出される。図1-1に示した各工程の処理時間は平均値であり、実際は機種や滅菌対象によって異なることに留意する必要がある。



注1: 青字で示した各工程の処理時間は「環境技術実証モデル事業検討会 酸化エチレン処理技術ワーキンググループ会合(環境省)」において実施された酸化エチレン滅菌装置メーカーへのヒアリング結果(6社、14機種)を記載した。

注2: 図中赤字で示した①～⑤は表5の①～⑤に対応する。

出典：令和元年度酸化エチレン排出抑制対策調査検討業務報告書

図1-1 酸化エチレン滅菌装置における処理工程

表 1-1 酸化エチレン滅菌装置における処理工程

工 程	内 容
① コンディショニング (調湿)	滅菌剤の導入前に行う処理であり、あらかじめ設定した温度および相対湿度に到達させるために加温と加湿を行う。
② 滅菌	規定温度に保持した状態で、滅菌剤である酸化エチレンを規定濃度となるようにガス状で供給し、滅菌物を規定の時間酸化エチレンガスに作用(曝露)させる。
③ 排気(排ガス)	酸化エチレンガスを排気する。
④ フラッシング (洗浄)	滅菌物及び滅菌チャンパー内の空間から酸化エチレンガスを除去する。滅菌チャンパー内へろ過空気の注入と脱気を交互に繰り返す方法と、ろ過空気を連続的に通す方法がある。
⑤ エアレーション	滅菌物に残留した酸化エチレン、及びその副生成物を予め定めた水準まで脱離させる。滅菌チャンパー内でおこなわれる場合と、これとは別のチャンパーまたは部屋において実施される場合がある。

注:表中の①～⑤は図 1-1 の①～⑤に対応する。

出典：令和元年度酸化エチレン排出抑制対策調査検討業務報告書

令和元年度調査で得られた排出状況の情報を元に、排出パターンごとに採取方法の例を示す。なお、採取方法は、以下の 4 パターンの排出パターンを想定している。測定対象施設の排出源の排出パターンに応じて、採取タイミングを使い分ける。なお、滅菌装置排ガスの事例を元に検討しているため、化学工業等のバッチ式の製造工程で使用する場合は、排出パターンを把握して、検証の上、使用する。

① 一定流量で濃度の変動がある場合の排出源

【想定例】滅菌装置排ガスにおける排ガス処理装置のある施設

② 一定濃度で流量の変動がある場合の排出源

【想定例】反応窯等の内の残留ガスの真空ポンプによる間欠的な排出(実例なし)

③ 流量と濃度の変動がある場合の排出源

【想定例】滅菌装置排ガスにおける排ガス処理装置のない施設

④ 濃度と流量の変動がない場合の排出源

【想定例】化学工業等の製造工程における排ガス処理装置のある施設(実例なし)

① 一定流量で濃度の変動がある場合の排出源での測定例

【測定例①-1】

過年度調査事例を参考とした測定例を図 1-2 に、発生源の情報を表 1-2 に示す。当該施設においては、滅菌装置排ガスを処理装置での処理の際に排ガス処理装置で使用される流入空気も常に排出されているため、一定流量の排出ガス量となっている。なお、排出ガス処理装置では、滅菌装置からの排出ガスを流入空気と混合(酸素の供給)し、触媒層に導入・処理されている。(図 1-3)

本事例では、排気工程の開始時が最も排出濃度が高いため、平均濃度の把握は排気工程の開始から60分採取が適当である。

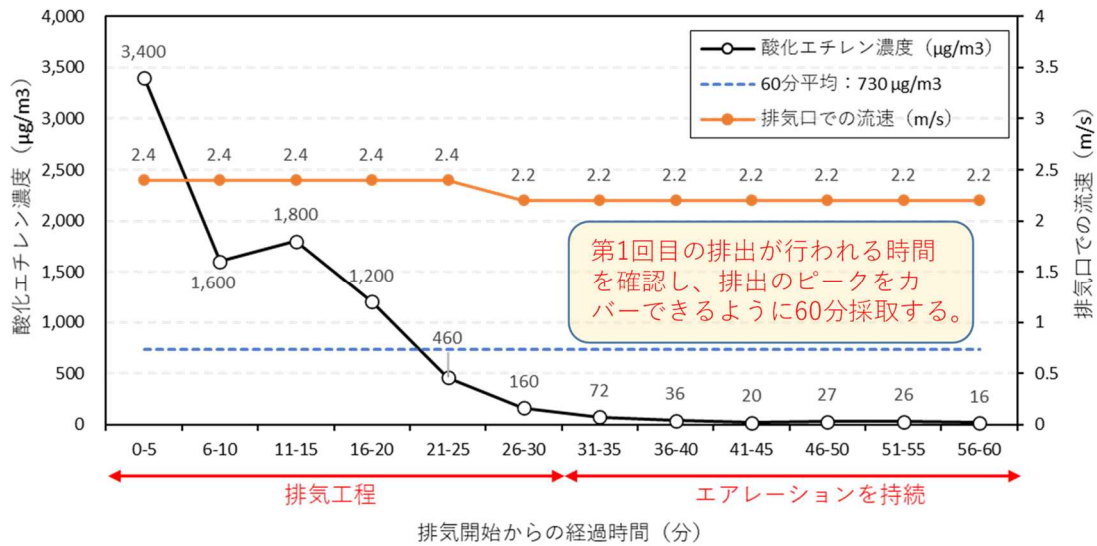


図 1-2 一定流量で濃度の変動する排出源での測定例①-1

表 1-1 発生源の情報(測定例①-1)

処理装置：あり(触媒燃焼方式)	排出ガス流量(装置仕様)：1,855 L/分
チャンバー容積：136 L	酸化エチレン排出量：0.081 g/時間
酸化エチレン使用量：100 g/回	排気工程：30 分
	エアレーション工程：数時間

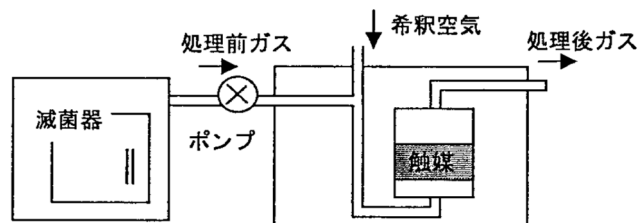


図 1-2 処理装置イメージ図¹

¹ 出典：樋口・辰市,酸化エチレンガス処理技術実証試験(環境省環境技術実証モデル事業),東京都環境科学研究所年報 2004,74p

【測定例①-2】

過年度調査事例を参考とした測定例を図 1-4 に、発生源の情報を表 1-3 に示す。当該施設は処理装置がない施設のため、滅菌工程による濃度変動が排出ガスの濃度変動となっている。一方で、排出ガス流量に変動がないことから、滅菌装置排ガスが他工程の排出ガス等の酸化エチレンを含まない流入空気と混合されるなどして、排気時に流量が一定量となっている可能性がある。

本事例では、排気工程の開始時が最も排出濃度が高いため、平均濃度の把握は排気工程の開始から 60 分採取が適当である。ただし、この場合は排気工程開始から 60 分以降のエアレーション工程でも排出される可能性があるため、エアレーション工程の排出状況についても把握しておくことが望ましい。

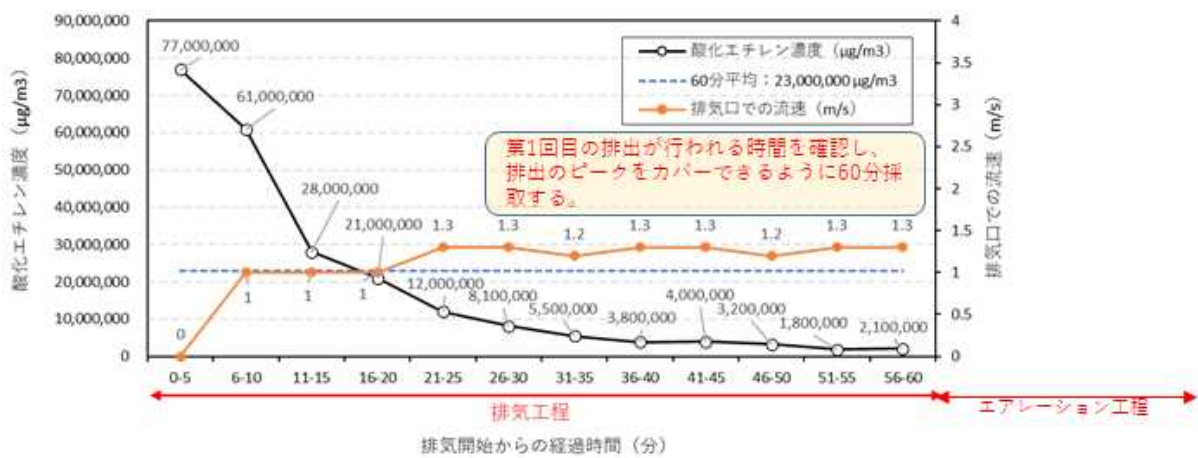


図 1-4 一定流量で濃度の変動する排出源での測定例①-2

表 1-3 発生源の情報(測定例①-2)

処理装置：なし	排出ガス流量(装置仕様)：100 L/分
チャンバー容積：250 L	酸化エチレン排出量：138 g/時間
酸化エチレン使用量：170 g/回	排気工程：60 分
	エアレーション工程：10 時間以上

【測定例①-3】

過年度調査事例を参考とした測定例を図 1-5 に、発生源の情報を表 1-4 に示す。当該施設においては、滅菌装置排ガスの処理の際に排ガス処理装置で使用される流入空気が混合されて常に排出されているため、一定流量の排出ガス量となっている。なお、排ガス処理装置では、滅菌装置からの排出ガスを流入空気と混合(酸素の供給)し、触媒層に導入・処理されている。(図 1-2)

本事例では、排気開始時の濃度からの変動が少なく 60 分以降でも同様の濃度での排出がある程度の時間行われると推測されるが、工程から予想される最大排出が排出開始後 60 分と想定されるため、平均濃度の把握は排気工程の開始から 60 分採取が適当である。ただし、この場合は装置仕様などから排出時間及び排出流量を把握しておく。



図 1-5 一定流量で濃度の変動する排出源での測定例①-3

表 1-3 発生源の情報 (測定例①-3)

処理装置：あり(触媒燃焼方式)	排出ガス流量(装置仕様)：40,000 L/分
チャンバー容積：24,000 L	酸化エチレン排出量：26 g/時間
酸化エチレン使用量：18,000 g/回	排気工程：30 分
	エアレーション工程：1 時間(3 回計)

② 一定濃度で流量の変動がある場合の排出源

60 分採取し、平均濃度を測定する。なお、当該パターンの施設での排出状況についての測定事例は確認できていない。

③ 流量と濃度が変動する排出源

【測定事例③-1】

過年度調査事例を参考とした測定例を図 1-6 に、発生源の情報を表 1-5 に示す。当該施設は処理装置がなく、流入空気との混合もないため、滅菌工程からの排気がそのまま排出されている。

本事例では、排気工程の開始時が最も排出濃度が高いため、平均濃度の把握は 60 分採取が適当である。ただし、流量と濃度が変動する排出源での平均濃度の測定では、排出ガス流量が変動することに対して採取流量が一定であることによる誤差が生じる場合がある。特に、本事例のように排出がない状況の時にも採取をしている場合には、平均濃度と測定値との誤差が大きくなることに留意する必要がある。

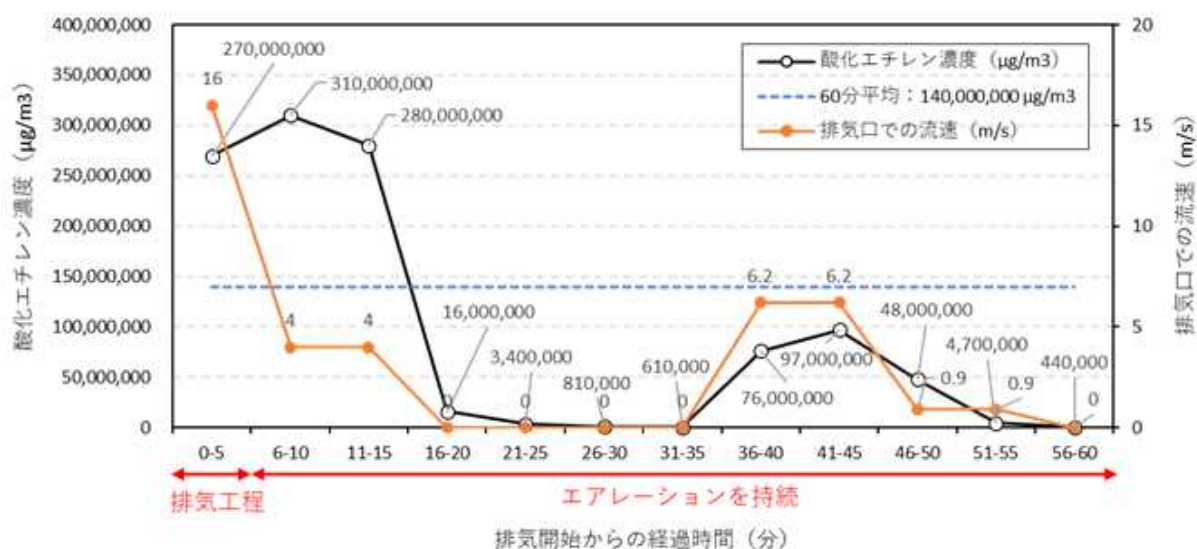


図 1-6 流量と濃度が変化する排出源での測定例③-1

表 1-5 発生源の情報(測定例③-1)

処理装置：なし	排出ガス流量(装置仕様)：4,167 L/分(実測：894L/分)
チャンバー容積：7,000 L	酸化エチレン排出量：35,003 g/時間
酸化エチレン使用量：9,000 g/回	排気工程：5分
	エアレーション工程：90分

④ 流量と濃度の変動がない場合の排出源

60 分採取し、平均濃度を測定する。なお、当該パターンの施設での排出状況についての測定事例は確認できていない。

Appendix-2 酸化エチレンの試料採取方法の比較

排出ガス中の酸化エチレン暫定測定方法では、令和元年度酸化エチレン排出抑制対策調査検討業務(環境省)で実施した排出ガス中の酸化エチレン測定法の開発検討及び、病院・滅菌業・製造業(医療機器製造業及び衛生材料製造業)を対象とした排出実態調査での実績を踏まえバッグ採取法を採用したが、日常管理の目安としての測定では、検知管法などの簡易な方法も有用である。

なお、環境省において別途実施していた「令和3年度化学工業における酸化エチレンの排出実態調査等業務」における界面活性剤製造業からの排出ガス中酸化エチレン濃度測定結果によると、本暫定測定方法による結果と検知管法による結果に乖離が見られることがあった。検知管法を用いる場合は、以下の点に注意する必要がある。

- 検知管の測定範囲上限濃度及び下限濃度に注意する。
- 干渉ガスの影響を受ける可能性があるため、検知管の反応原理、試料中の共存物質などに注意する。
- 検知管を日常管理等で用いる場合は、事前に GC/MS を用いる本暫定測定方法と並行測定を行い、濃度差がなく正確に測定が出来ていることを確認する必要がある。

以下に、参考として、排出ガス中の酸化エチレンの試料採取法とその特徴について示す。

① バッグ採取法

排出ガス中の酸化エチレン暫定測定方法で採用した方法。排気口から排出ガスをバッグで採取し、採取後の試料を適量固体捕集管に通気させた後、GC/MS 法にて分析を行う。排出ガスの濃度や性状に応じて希釈などの操作が可能であり、固体捕集管への負荷を低減できる。

② 捕集管採取法

排出ガスを固体捕集管に直接吸着させる採取方法。有害大気汚染物質測定法マニュアルで示されているが、環境大気などの低濃度域且つ妨害成分の少ない試料を前提としている採取法であり、捕集管の破過が懸念される。また、排出ガスでの採取実績がない。

③ 検知管法

所定の容積空間内の検知対象物質の濃度をガラス管の中に充填された顕色剤との反応により読み取る測定方法。目盛りを目視により読み取るため正確な濃度の測定はできないが、ある程度の濃度を簡易に測定が可能である。

表 排出ガス中の酸化エチレン試料採取法の比較

試料採取方法	バッグ採取法	捕集管採取法	検知管法
測定法の実績	排出ガス中の酸化エチレン暫定測定方法(環境省)	・自治体条例で指定 ⇒東京都、愛知県、三重県	・自治体条例で指定 ⇒愛知県、三重県
利点	<ul style="list-style-type: none"> ・高濃度排出ガスでも数時間採取することができる。(250 mL/分で 60 分) ・滅菌装置排ガスにおいては、測定実績がある。 	<ul style="list-style-type: none"> ・長時間採取が可能である。 ・輸送時の減衰についての懸念が少ない。 ・採取機器が比較的簡便である。 ・一部の自治体の条例で測定方法として示されている。 	<ul style="list-style-type: none"> ・簡便に測定が可能である。 ・JIS の規格化がされている。(JIS K0804) ・一部の自治体の条例で測定方法として示されている。
課題	<ul style="list-style-type: none"> ・低吸引流量時では脈動が起こる恐れがあり、採取時間の上限設定が難しい。 ・採取バッグを持ち帰って分析を行う場合、バッグ内での保存性の知見が限定的である。 	<ul style="list-style-type: none"> ・排出ガスが高濃度の場合、破過が起こる。 ・排出ガスの共存成分に影響を受ける可能性がある。 	<ul style="list-style-type: none"> ・測定結果の精度が他の 2 法に比べて劣る。 ・最大で 10 分程度しか採取できず、代表性の確保が困難。 ・排出ガスの共存成分に影響を受ける可能性がある。
定量下限値 (目安)	5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.003 ppm) (15 L 採取時)	5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.003 ppm) (15 L 採取時)	732 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.4 ppm)