

有害大気汚染物質モニタリング調査に係る
神奈川県における標準作業手順

加藤雅士, 相原敬次, 阿相敏明
小山恒人, 武田麻由子, 加藤陽一, 片桐佳典*
(大気環境部, *現大気水質課)

Technical Report

Standard operating procedures(SOPs) for monitoring study of
toxic air pollutants in Kanagawa prefecture

Masashi KATO, Keiji AIHARA, Toshiaki ASO,
Tsuneto KOYAMA, Mayuko TAKEDA, Yoichi KATO, Yoshinori KATAGIRI*
(Air Quality Division, *Air & Water Quality Division)

キーワード: 大気汚染物質, 環境モニタリング, 標準作業手順, 精度管理

1. はじめに

有害大気汚染物質は、発がん性等人の健康に有害な影響を及ぼすおそれのある物質であり、健康被害の未然防止の立場に立って、適正管理や排出抑制に取り組む必要がある物質である。

有害大気汚染物質は多種多様であり、特に発がん性等の健康影響は、これらの物質に日々微量曝露することによって発病の確率が高まっていくもので、その汚染実態が明らかになったとき、または健康被害が発生したときに対策を講じたのでは手遅れである。このことから、現時点において、実施可能な対策から着実に講じていくことが重要となっている。

平成8年5月に大気汚染防止法が改正され、有害大気汚染物質の対策が位置づけられた。これを受けて、大気汚染物質の有害性や大気環境中の濃度を考慮し、健康リスクが高いと考えられる優先取組物質22物質のなかで、有害大気汚染物質モニタリング指針(平成9年2月12日制定)で定める19物質について、地方公共団体の責務として、その区域に係る大気汚染状況を把握するためのモニタリング調査を実施することとなった。

有害大気汚染物質のモニタリング調査については、『有害大気汚染物質測定方法マニュアル(環境庁大気保全局大気規制課編、以下「マニュアル」という。)』が示されており、常に一定の精度を確保する必要があり、試料採取からろ紙の分解、試料溶液の調製、定量まで厳密な精度管理を行わなければならない。精度管理を正確に行うには、

測定機関ごとに標準作業手順(SOPs:Standard Operating Procedures)を作成し、その手順に従って①試薬の管理、②試料の採取、③試料の前処理、④測定機器の調整、⑤試料の定量、⑥データの管理を常に同じに扱うこととされている。

このマニュアルには、各物質の試料採取、前処理及び定量方法等が記載されており、特に分解及び定量方法については、各分析機関の機器整備状況等が異なることから、分析可能な複数の方法が採用されている。これらは、現時点においては最良と考えられているが、将来、新しい分析方法等が確立されれば、その都度更新されるものである。

ここでは、神奈川県環境科学センターで作成した「有害大気汚染物質(重金属類)のモニタリング調査に係る標準作業手順」と検討結果について報告をする。

2. 有害大気汚染物質(重金属類)のモニタリング調査に係る標準作業手順

2. 1 準備

2. 1. 1 採取装置

試料採取の前には、ハイボリウムエアサンプラー及びポータブルエアサンプラーの清掃を行い、稼働状態、吸引流量の確認やもれ試験を行う。また、ハイボリウムエアサンプラーは、年に1度カーボンブラシの消耗具合を確認し、消耗している場合は交換をすると共に、オリフィス流量計を用いて流量校正を行う。

2. 1. 2 ろ紙

粉じん採取用のろ紙は、石英繊維フィルター（東京ダイレック製Pallflex2500QAT-UP 8×10インチ）を使用する。サンプリング前後のろ紙の秤量は、温度20℃、相対湿度50%で48時間放置し、恒量とした後に行う。秤量後のろ紙は、清浄なポリ袋に封入後保管する。なお、試料採取の際は、同じロットのろ紙を使用する。

2. 1. 3 捕集管

水銀採取用の捕集管は、金アマルガム捕集管（日本インスツルメント製65L）を使用する。金アマルガム捕集管は、サンプリング前に空焼きを行う。空焼き後の捕集管は、汚染を避けるため清浄なポリ袋に封入後、冷暗所に保管する。

2. 1. 4 試薬及び標準溶液の調製

クロム、ニッケル、マンガン及びひ素の各標準溶液（1000mg/l）、ベリリウム、水銀の各標準溶液（100mg/l）、過酸化水素、テトラヒドロほう素ナトリウム及び10%塩化ランタン溶液は、原子吸光分析用（和光純薬製）を用いる。また、ヨウ化カリウムはオキシダント測定用、1/10M水酸化ナトリウム溶液は容量分析用を用いる。硝酸、塩酸、硫酸は有害金属測定用を、ふっ化水素酸、水酸化ナトリウム、L-アスコルビン酸は特級を用いる。

クロム、ニッケル、ベリリウム、マンガン及びひ素の各標準溶液は、(2+98)硝酸で希釈し調製する。また、水銀標準溶液は、蒸留水で希釈し調製する。

ひ素分析時の希釈液は、硫酸2mlと(1+1)塩酸5mlを加え蒸留水で50mlとし調製する。また、1%テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液は用時調製で、テトラヒドロほう酸ナトリウム10gを、0.1%水酸化ナトリウム水溶液に溶解し1ℓとする。

なお、開封した試薬、標準溶液は、冷暗所に保存し、毒劇物に指定されている試薬は、使用量等の記録を残す。標準溶液の調製は、測定ごとに行う。

また、マイクロウェーブ分解装置用安全ディスク（ユニフレックス製RRRSA5507）と原子吸光光度計用パイロ化チューブ型キュベット（日立製No190-6003）及びサンプルカップ（日立製No190-1057）等は、汚染を避けるため新品を使用する。

2. 1. 5 ガラス器具

分析に用いるガラス器具は、繰り返し使用するため、汚染除去は常に重要である。ガラス器具の洗浄剤には、Extran MA03（マルカ ジャパン製）を使

用する。

水道水で洗浄後、エキストラン水溶液→10%硝酸水溶液→エキストラン水溶液の順番で、それぞれ一晩放置した後、洗浄作業を行い、最後にイオン交換水で洗浄して乾燥機で乾燥する。乾燥後のガラス器具は、蓋付きの専用容器で保管する。

2. 2 試料採取

2. 2. 1 クロム、ニッケル、ベリリウム、マンガン及びひ素の採取

ハイボリウムエアサンプラーに石英繊維フィルターをセットし、毎分1.5m³の流量で連続24時間大気試料を吸引し、粉じんを石英繊維フィルター上に捕集する。ろ紙のセット及び回収にはビニール製手袋を使用し、粉じんには直接触れないようにする。回収したろ紙は、捕集面を合わせるように二つに折り、ビニール袋に入れる。また、サンプリングの際には、エアサンプラーからの排気による巻き上げ粉じんが流入しないように、エアサンプラーの下にゴムシート等を敷く。

2. 2. 2 水銀の採取

金アマルガム捕集管を、雨除け用のプラスチックシールドにセットした後、毎分500mlの流量で連続24時間大気試料を吸引し、大気中の水銀を金アマルガムとして捕集する。捕集管をセットする際には、直接手で触れないようにビニール手袋を使用する。捕集管は、流れの方向が指定されているので、取り付ける向きに注意する。

2. 3 試料の分解

ろ紙の分解は、0・I・Analytical製マイクロウェーブ分解装置で行う。ひ素を測定するための試料は、濃縮方法が他の金属測定用試料と異なるので、1試料につき2検体分解する。

粉じんを採取したろ紙を、セラミック製のはさみで正確に1/8に切り分け、その一つをマイクロウェーブ用ベッセルの中へ丸めて入れる。また、分析精度の確認のため、標準試料（都市大気粒子NIST SRM1648）30mgを入れたベッセルも同時に用意する。

ベッセルに分解試薬を入れる時は、ドラフトの中で行い、ふっ化水素酸3ml→硝酸5ml→過酸化水素1mlの順で加える。この時、工程管理用に分解試薬だけを入れたベッセルも用意する。分解試薬を入れたら、安全ディスクを必ずはさんで、しっかりふたを閉める。

分解の準備ができたベッセルを、マイクロウェーブ内にセットする。ターンテーブルを動かし、圧力制御のチューブが絡まないことを確認した

後、圧力弁を開放する。分解プログラムを起動し、圧力校正を行った後、マイクロウェーブでの分解を開始する。

分解プログラム終了後は、圧力が30PSI以下になるまで放置し、圧力弁を閉じた後、ベッセルをマイクロウェーブから取り出し、そのまま一晩放置する。

なお、トラベルブランクについても同様の分解操作を行う。

2. 4 濃縮

2. 4. 1 クロム、ニッケル、ベリリウム、マンガン測定用溶液

ベッセルのふたをゆっくり開け、ろ紙及び粉じんが分解していることを確認した後（分解してなければ再分解を行う）、分解液を200mlのテフロンビーカーに移す。ベッセルは、(2+98)硝酸30mlで充分洗い、その洗液もテフロンビーカーに合わせて入れる。その後、テフロンビーカーをサンドバスにのせ、分解液が蒸発乾固しないように注意しながら加熱濃縮を行う。液が1滴程度になったら、サンドバスからテフロンビーカーを下ろす。放冷後、(2+98)硝酸で50mlに定容する。

2. 4. 2 ひ素測定用溶液

ベッセルのふたをゆっくり開け、ろ紙及び粉じんが分解していることを確認した後（分解してな

ければ再分解を行う）、分解液を200mlのテフロンビーカーに移す。ベッセルは、(2+98)硝酸30mlで充分洗い、その洗液もテフロンビーカーに合わせて入れる。硫酸を2ml加えた後、テフロンビーカーをサンドバスにのせ、140℃で約2mlまで加熱濃縮する。この時、サンドバスの温度が160℃を超えると、ひ素が飛散する恐れがあるため、サンドバスの温度が140℃を超えないように注意する。液が約2mlになったら（液量が変わらなくなったら）、サンドバスからテフロンビーカーを下ろす。放冷後、約20mlの蒸留水をテフロンビーカーに入れた後、(1+1)塩酸5mlを加える。その後、蒸留水で50mlに定容する。

2. 5 定量

原子吸光分析装置は、日立製Z-8000型偏光ゼーマン原子吸光分光光度計（電気加熱原子吸光法：クロム、ニッケル、ベリリウム分析／水素化物発生原子吸光法：ひ素分析）バリアン製spectraAA400（フレーム原子吸光法：マンガン分析）及び日本インストルメント製リガク・マキュリ-SP-3（冷蒸気原子吸光法：水銀分析）を用いた。電気加熱原子吸光法、水素化物発生原子吸光法及び冷蒸気原子吸光法の装置条件を、それぞれ表1、表2、表3に示す。また、クロム、ニッケル、ベリリウム、マンガン及びひ素の定量操作のフローシートを図1及び図2に示す。

表1 電気加熱原子吸光法の測定条件

元素名	クロム	ニッケル	ベリリウム
バックグラウンド補正	偏光ゼーマン方式		
波長 (nm)	359.3	232.0	234.9
スリット巾 (nm)	1.3	0.2	1.3
アルゴン流量 (ml/min)	100	100	100
注入量 (μl)	10	10	10
CARRIER GAS	no interrupt	interrupt	interrupt
測定回数 (回)	3	3	3
加熱プログラム			
乾燥 (°C/sec)	80-120/40	80-120/40	80-120/40
灰化 (°C/sec)	700/30	700/30	600/30
原子化 (°C/sec)	2900/10	2700/10	2600/10
クリーニング (°C/sec)	3000/3	2800/3	2800/3

表2 水素化物発生原子吸光法の測定条件

元素名	ひ素
波長 (nm)	193.7
スリット幅 (nm)	1.3
積分時間 (sec)	10.0
DELAY TIME (sec)	0.3
測定回数 (回)	3
TIME CONSTANT (sec)	1.0

表3 冷蒸気原子吸光法の測定条件

元素名	水銀
波長 (nm)	253.7
チャートレンジ (mA)	20
加熱モード	Low
加熱時間	
1st (min)	1
2nd (min)	6

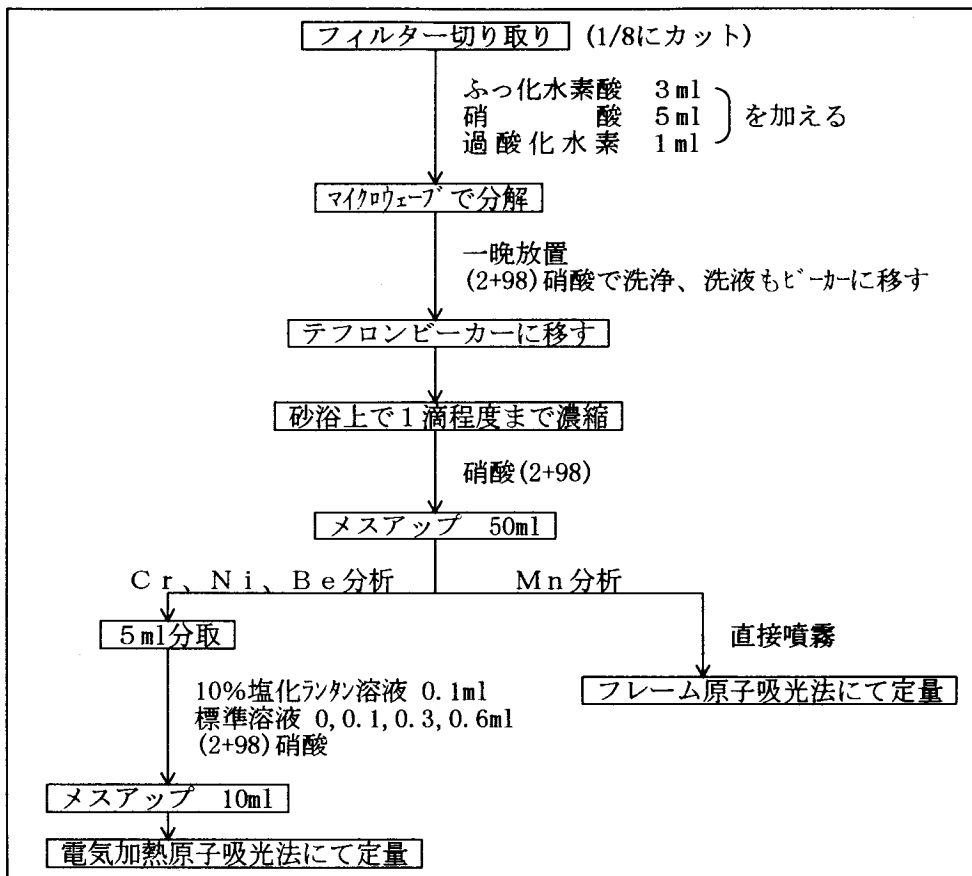


図1 分析操作フローシート (Cr, Ni, Be, Mn)

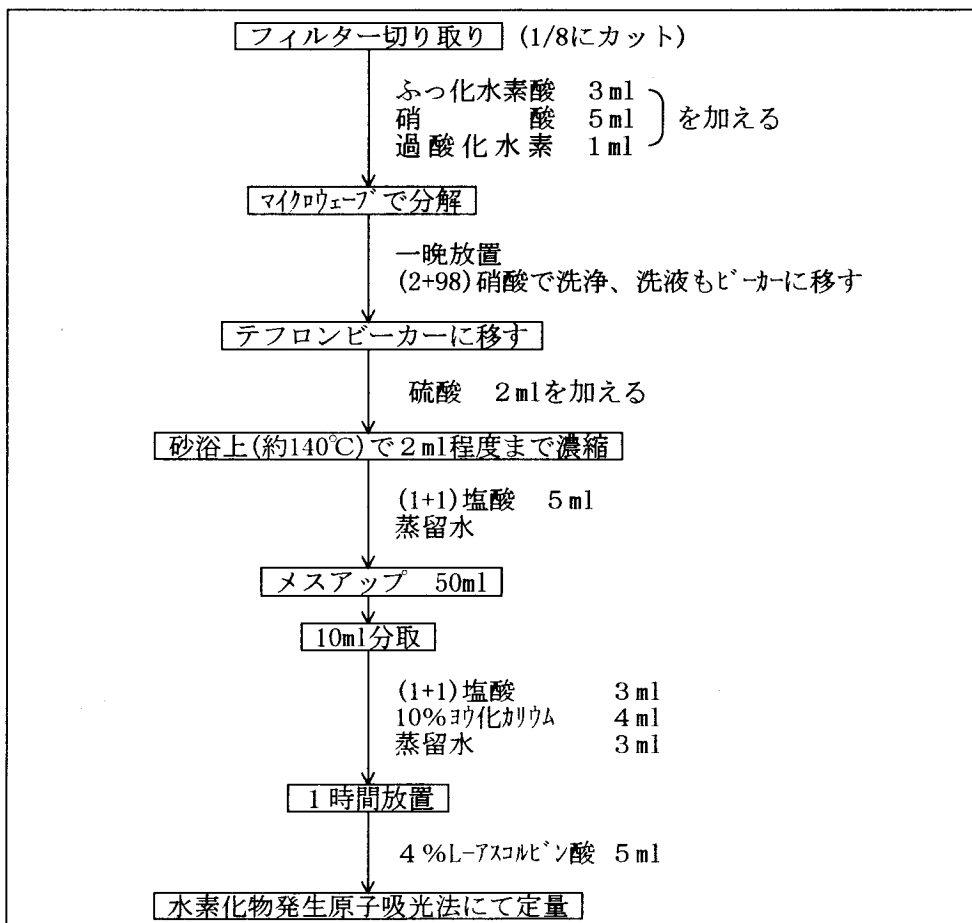


図2 分析操作フローシート (As)

2. 5. 1 原子吸光分析装置の感度調整

試料溶液を測定する前に、原子吸光分析装置の感度を確認する。

クロム、ニッケル及びベリリウムを測定する時は、表1の測定条件に原子吸光分析装置をセットし、クロム及びニッケルは100ppb、ベリリウムは3.5ppbまでの濃度範囲で検量線の直線性を確認する。また、クロム及びニッケルは100ppbで、ベリリウムは3.0ppbの濃度で吸光度の値が0.3以上確保されていることを確認する。

ひ素については、表2の測定条件に原子吸光分析装置をセットし、10ppbの濃度で吸光度の値が0.15程度確保されていることを確認する。

直線性や感度が確保されていなければ、原子吸光分析装置の再調整を行ってから測定する。

2. 5. 2 クロム・ニッケル・ベリリウムの定量

試料溶液の定量は、標準添加法により行う。

2.4.1で調製した試料溶液を、5mlずつ4本の目盛り付き試験管に分取し（標準溶液添加後、直線範囲にはいるよう(2+98)硝酸で希釈する）、10%塩化ランタン溶液を0.1ml加える¹⁾。さらに、標準溶液（クロム、ニッケル各1ppm、ベリリウム50ppbの混合標準溶液）を0、0.1、0.3、0.6mlずつ添加し、(2+98)硝酸で10mlに定容後測定する。

2. 5. 3 ひ素の定量

2.4.2で調製した試料溶液10mlを、目盛り付き試験管に分取し、10%ヨウ化カリウム溶液4ml、(1+1)塩酸3mlを加え、蒸留水で20mlに定容する。1時間放置後、4%L-アスコルビン酸溶液5mlを加えた後測定する。

2. 5. 4 マンガンの定量

2.4.1で調製した試料溶液を、直接噴霧し測定する。

2. 5. 5 水銀の定量

定量は、捕集管に金アマルガムとして捕集した水銀を、加熱気化して測定する。

電源スイッチを入れ、装置が安定するまで約2時間暖機運転する。装置が安定したら、セラミックボートを空焼きし、ボート等のクリーニングを行う。ボートの空焼き後、検量線作成用の標準溶液、試料(捕集管)の順に測定を行う。

検量線の作成には、濃度が0、0.05、0.1、0.2ng/ μ lの標準溶液を、それぞれ20 μ lずつボートに注入し測定する。捕集管の測定は、ポンプ側を手前にしてボートにのせて行う。

3. 分析値の信頼性

3. 1 検出下限値、定量下限値の測定

装置の定量下限値は、検量線作成時の最低濃度（定量下限値付近）の標準溶液を用いて、試料と同様の操作により測定し、得られた測定値を濃度の算出式により大気濃度に換算する。5試料以上を測定し、その標準偏差を算出する。操作ブランク値がある場合には、操作ブランク試料について同様の測定を行い、その標準偏差を求める。求めた標準偏差のいずれか大きい方を用いて、検出下限値（標準偏差の3倍）、定量下限値（標準偏差の10倍）を求める。

定量下限値は、使用する測定機器や測定条件等により異なるため、分析時には必ず測定し環境庁が定めた目標定量下限値²⁾以下であることを確認する。

3. 2 トラベルブランク値の測定

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る。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、その平均値及び標準偏差を求めて測定値の補正を行う。

3. 3 二重測定

二重測定は、試料採取、前処理操作及び機器分析における総合的な信頼性を確認するためのものである。同一条件のもとで採取した、2つ以上の試料について試料と同様に分析をし、定量下限値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。

両者の差が30%を超える時は、測定値の信頼性に問題があるため欠測扱いとし、試料採取の方法や分析操作等のチェックを行い、再測定を行う。

4. 「標準作業手順」作成のための検討結果

4. 1 ろ紙ブランクについて

粉じん採取用のろ紙に含まれている、重金属類の含有量を測定した結果を表4に示す。なお、測定にはロットの異なるろ紙を、それぞれ5枚ずつ使用した。

それぞれのロットにおける、各重金属類の含有量(μ g/枚)は、ロット1(L1)ではクロム 5.3 ± 0.41 、ニッケル 2.6 ± 0.60 、ベリリウム 0.088 ± 0.006 、マンガン 5.5 ± 1.2 、ひ素 0.44 ± 0.06 であった。ロット2(L2)では、クロム 6.7 ± 0.30 、ニッケル 6.4 ± 1.0 、ベリリウム 0.054 ± 0.01 、マンガン 1.3 ± 0.00 、ひ素 0.16 ± 0.01 であり、各重金属類とも変動係数が25%以下であった。

表4 ろ紙中の重金属類含有量測定結果 (μg/枚)

	ロット1					ロット2				
	Cr	Ni	Be	Mn	As	Cr	Ni	Be	Mn	As
a	4.7	3.4	0.084	3.1	0.42	6.6	7.4	0.064	1.3	0.16
b	5.6	3.0	0.10	6.1	0.44	6.9	7.4	0.060	1.3	0.16
c	5.8	2.5	0.088	6.1	0.54	6.8	4.8	0.036	1.3	0.18
d	5.5	1.6	0.084	6.1	0.44	6.9	5.7	0.072	1.3	0.16
e	5.0	2.5	0.084	6.1	0.37	6.1	6.5	0.040	1.3	0.14
平均値	5.3	2.6	0.088	5.5	0.44	6.7	6.4	0.054	1.3	0.16
標準偏差	0.41	0.60	0.006	1.2	0.06	0.30	1.0	0.01	0.00	0.01

これに対し、各ロットにおける重金属類の平均含有量を比較すると(L1/L2)、クロム0.79、ニッケル0.41、ベリリウム1.6、マンガン4.2、ひ素2.8と、各金属ともロット間では大きな差が認められた。

有害大気汚染物質は、大気中に微量で存在しているため、ろ紙に含まれている重金属類の量により、定量下限値等を求める時に影響が出てくる。このことから、試料採取に際しては、できるだけ重金属類の含有量が少ない同一ロットのろ紙を用いることが求められる。

次に、各ロットの操作ブランク値からの定量下限値及び目標定量下限値を表5に示す。ロット1はクロム、ひ素、ロット2はクロム、ニッケルが、目標定量下限値を超えていた。ニッケル等の操作ブランクの定量下限値は、目標定量下限値前後であるため、今後は更にブランク値の低い紙の選定が必要である。

表5 操作ブランク値の定量下限値と目標定量下限値 (ng/m³)

	ロット1	ロット2	目標下限値
	定量下限値	定量下限値	
Cr	1.8*	1.3*	0.08**
Ni	2.7	4.7	4
Be	0.02	0.06	0.4
Mn	5.6	0	100
As	0.26	0.07	0.2

(*: 全クロム対象、**: 六価クロム対象)

4.2 標準試料の分析結果について

標準試料(都市大気粒子 NIST SRM1648)を用いて、標準作業手順に従って4回の繰り返し分析を行い、分析値の正確さと精度を調べた結果を表6に示す。

分析値の平均値(μg/g)は、クロム434±75、

ニッケル106±3.9、マンガン774±16、ひ素127±5.0であった。マンガン及びひ素の分析値は、保証値と比較的一致した結果が得られた。

表6 標準試料の分析結果 (μg/g)

	Cr	Ni	Mn	As	Be
保証値	403±12	82±3	786±17	115±10	—
分析値1	331	106	787	135	3.03
2	524	100	786	121	2.04
3	487	107	774	126	2.34
4	395	111	747	129	2.91
平均値	434	106	774	127	2.54
標準偏差	75	3.9	16	5.0	0.40

しかし、クロムは分析値のバラツキが大きく、ニッケルは分析値が高くなる傾向にあるので、器具の洗浄、分析操作の見直し等が今後の検討課題である。

なお、ベリリウムは、標準試料の含有量が明記されていないので、分析値の正確さの確認は出来なかった。

4.3 大気環境試料の測定結果について

標準作業手順に準じて行った大気環境試料の測定結果を表7に示す。

それぞれの二重測定(%)については、クロム19.9、ニッケル9.0、マンガン0.7、ひ素1.4、水銀2.5と、全ての重金属類が測定値の信頼性の目安である30%を下回っていた(ベリリウムは、共に測定値が定量下限値以下であった)。定量下限値については、クロムが目標定量下限値を上回っただけで、残りの5物質は全て目標定量下限値以下であった。以上のことから、今回作成した標準作業手順に従って測定を行うことにより、信頼性の高い分析値が得られた。

表7 環境中の重金属類測定結果

(ng/m³)

地点	A	B	C 1	C 2	D	二重測定(%)	定量下限値	目標下限値
C r	9.2	2.4	4.5	3.7	--	19.9	0.52	0.08
N i	6.8	3.4	7.0	7.7	--	9.0	3.5	4
B e	<0.068	<0.068	<0.068	<0.068	--	---	0.068	0.4
M n	59	25	40	40	--	0.7	11	100
A s	5.0	3.4	4.7	4.8	--	1.4	0.18	0.2
H g	2.5	2.4	3.1	2.8	3.3	2.5	0.08	100

注) 地点Cで二重測定を実施。地点Dでは、水銀のみ測定対象

5. まとめ

平成9年に制定された有害大気汚染物質モニタリング指針により、都道府県及び大気汚染防止法の政令市では、有害大気汚染物質のモニタリング調査を実施することとなった。

環境科学センターでは、精度管理の重要性から「有害大気汚染物質（重金属類）のモニタリング調査に係る標準作業手順」を作成し、それに従って調査を実施し信頼性の高い分析値が得ることが出来たが、ろ紙の選定や分解方法等の課題が残されている。

参考文献

- 1) 金子幹宏他：安全工学, Vol.26, No.1, 20～24(1987)
- 2) 環境庁大気保全局大気規制課：有害大気汚染物質測定の実際(1997)