

平成 18 年度大気中有害金属実測調査計画（案）

1. 調査の目的

バックグラウンド地域における大気中有害金属類の監視システムを構築するための基礎調査として、国内において大気中有害金属類の環境監視を実施し、監視手法及び監視項目について海外における適用性等の検討を行う。

2. 調査区分

ガス状水銀、粒子状物質に含まれる有害金属及び降水に含まれる有害金属の測定を行う。なお、水銀については、化学的な形態によって環境中の挙動等が異なっているため、形態別の濃度を把握することが重要であり、国外では、化学形態別濃度の測定を実施している機関がある。このことを踏まえ、本調査では、水銀については、自動形態別測定装置を用いて、ガス状水銀（0 価、2 価）と粒子状水銀別の測定を行うこととする。

3. 測定方法の選定

3.1 形態別水銀

1) 測定方法

大気中の蒸気状及び浮遊粒子状の水銀のモニターには、冷蒸気還元気化原子吸光法（CVAAS）及び冷蒸気還元気化原子蛍光法（CVAFS）が高感度（低～中程度の ng/m^3 レベルの検出）、正確、精密な方法とされている（ATSDR, 1999）。原子蛍光法（AFS）は、とくに低濃度（ ng/m^3 のオーダー）に対する感度及び高度の正確さと精度ゆえに、広く受け入れられつつある（Horvat, 1996）。原子蛍光法（AFS）、原子吸光法（AAS）、及びガスクロマトグラフィー（GC）の組み合わせは、異なる有機及び無機水銀の分類に効果的であるとされている（Bloom & Fitzgerald, 1988）。

形態別ガス状水銀の連続測定可能な分析装置は別紙 1 に示すとおりであり、本調査では、以下の理由により Tekran 社製水銀分析装置（別紙 2）を採用した。

【Tekran の選定理由】

形態別水銀の測定が可能であること。

低濃度測定に信頼のある原子蛍光法（AFS）を用いており、定量下限値が低いこと。
連続自動測定が可能であること。

EMEP の測定マニュアルにおいてガス状水銀の連続測定装置として推奨されていること。

北米（CAMNet）、欧州（EMEP）を中心に実績例が多いこと。

表 3.1 水銀の測定方法

測定方法	備考
冷蒸気還元気化原子吸光法 (CVAAS)	
冷蒸気還元気化原子蛍光法 (CVAFS)	EMEP 測定マニュアル、CAMnet で推奨されている方法
発光分光分析法 (AES)	

3.2 粒子状物質・降水中の有害金属 (カドミウム、鉛、クロム等)

粒子状物質はローボリウムエアサンプラ、降水は自動降水捕集装置を用いて試料を採取し、「有害大気汚染物質測定方法マニュアル 大気中の重金属類の多元素同時測定方法」(環境省、平成 18 年 2 月)に準じて、ICP-MS により金属成分を分析する。(別紙 3)

4. 調査地点

中国大陸等からの気塊が到達する頻度が高く、わが国のバックグラウンド濃度を的確に把握できる地点として、2 地点を選定し、調査を実施する。(別紙 4)

なお、形態別水銀の測定は 1 地点 (沖縄県辺戸岬) で行う。

表 4.1 大気中有害金属実測調査の調査地点 (案)

No	地点		備考
	沖縄県辺戸岬	国立環境研究所辺戸岬大気・エアロゾル観測ステーション	予備調査地点
	島根県隠岐	国設酸性雨測定局	左記から 1 地点を選定
	長崎県対馬市	国設酸性雨測定局	
	長崎県五島市	国設酸性雨測定局	

5. 調査時期

調査時期は、中国大陸からの気塊がわが国に到達しやすくなる時期を考慮し、平成 19 年 2 月～3 月とする。なお、調査に先立ち、静岡県内で予備測定を行う。

6. 調査方法

調査項目及び調査方法を表 6.1 に示す。

表 6.1 調査項目及び調査方法等

区分	調査項目		調査方法	頻度
大気成分	粒子状物質	鉛、カドミウム、銅、亜鉛、砒素、クロム、バナジウム、ニッケル、水銀等	ローリウムエアサンプラーにより7日間連続採取しICP/MSにより室内分析	1回/週
	水銀	形態別水銀（ガス状水銀：0価、2価、粒子状水銀）	Tekran 社製自動形態別水銀測定装置により測定	連続測定
		ガス状水銀（0価）	金アマルガム法により、24時間連続採取し室内分析	1回/週
降水成分	粒子状物質と同じ		降水捕集装置により採取し室内分析	1回/月
気象データ	風向、風速、気温、湿度、気圧		既存の大気監視局、気象観測局等のデータの入手・解析による	

6.1 粒子状物質

ロ - ボリウムエアサンプラ（以下LVとする）を用いて、毎分20Lの流量で1週間連続で吸引し、ふっ素樹脂製（テフロン製）フィルタ（直径47mm、孔径0.3 μ m）上に試料を採取する。

今回使用する捕集装置は長期モニタリングシステムの構築のため、長期間の無人サンプリングに対応可能な自動捕集システムの検討及び導入を試みる。（別紙4）

なお、PM_{2.5}中の有害金属類の測定を実施し、粒子の粒径による有害金属類の濃度の違いを確認する。（測定期間は2週間～1月間を予定）

6.2 水銀

沖縄県辺戸岬において、Tekran 社製自動形態別水銀測定装置を用いて形態別水銀の連続測定を行う。（別紙2）

また、形態別水銀の測定と合わせて、乾式金アマルガム法によるガス水銀の測定を行い、測定値について比較検討を行う。乾式金アマルガム法による試料の採取は、小型吸引ポンプを用いて0.5L/minの吸引速度で24時間、捕集管に通気する方法により行う。

6.3 降水試料中の有害金属類

降水捕集装置を用いて降水の捕集を行い、有害金属類の分析を行う。（別紙5）

【別紙 1】 「水銀分析装置一覧」

Vender	Product	Measurements	Detection Technique	Characteristics	Nominal Range	Detection Limit	Measurement cycle time
PS Analytical	SIR GALAHAD	Continuous emissions monitor for Hg ⁰ /Hg ^T	Gold Trap Amalgamation followed by CVAAS	<ul style="list-style-type: none"> Batch mode; Cycling through sampling and analysis sequence, and alternating between measurements of Hg⁰ and Hg^T. 2 - 8 min measurement cycle time. Consists of Hg speciation module, the SG-II mercury detector, a stream selector module and PC. Mercury speciation via proprietary aqueous reagent. Inert gas (N₂, Ar) supply required. 	0.001 - 2500 μg/m ³	-	-
Tekran	2537A 1130 1135	Continuous emissions monitor for Hg ⁰ /Hg ²⁺ /Hg	Gold Trap Amalgamation followed by CVAAS	<ul style="list-style-type: none"> Batch mode; Cycling through sampling and analysis sequence. Inert gas supply required. 	-	1 ng/m ³	2.5 - 60 min
Thermo Electron	Mercury Freedom System	Real-time continuous monitor for Hg ⁰ /Hg ^T	Gold Trap Amalgamation followed by CVAAS	<ul style="list-style-type: none"> Modular components; Hg probe controller, Hg analyzer, Hg calibrator, Zero air supply. A high temperature module converts all vapor-phase species of mercury to elemental mercury for analysis. 	0.1 - 300 μg/m ³	1 ng/m ³	120 seconds (60 second average time)
Durag/Verewa	HM-1400TR	Continuous, real-time emissions monitor for Hg ⁰ /Hg ^T	Dual Beam CVAAS w/o Preconcentration Step	<ul style="list-style-type: none"> Measurement of Hg^T via reduction of vapor-phase Hg⁺⁺ to Hg⁰ with dry thermocatalytic converter. Converter also fixes certain amounts of acid gases Hg speciation with second detector measuring Hg⁰ 	0.5-2000 μg/m ³	-	<3 min
EcoChem Analytics	HG-MK	Continuous emissions monitor for Hg ⁰ /Hg ^T	Gold Trap Amalgamation followed by CVAAS	<ul style="list-style-type: none"> Batch mode; Cycling through sampling and analysis sequence. Direct measurement mode possible (bypassing trap). Measurement of Hg^T via reduction of vapor-phase Hg⁺⁺ to Hg⁰ with dry thermocatalytic converter. Hg speciation with second detector measuring Hg⁰. Inert gas (N₂) supply required. 	Standard: 0 - 45 μg/m ³ 0 - 75 μg/m ³ Other: User Configurable	0.1 μg/m ³	minimum of 90 sec
Forney	6500 Mercury Analyzer	Real-time continuous monitor for Hg ⁰ /Hg ^T	Dual Beam, CVAAS	<ul style="list-style-type: none"> Measurement of Hg^T via reduction of vapor-phase Hg⁺⁺ to Hg⁰ with dry thermocatalytic converter. 	0.1 - 10,000 μg/m ³	0.1 μg/m ³	One sample per second
MIP DUCON	SM-4	Real-time continuous monitor for Hg ⁰ /Hg ^T	CVAAS w/o Preconcentration Step	<ul style="list-style-type: none"> Measurement of Hg^T via reduction of vapor-phase Hg⁺⁺ to Hg⁰ with dry thermocatalytic converter. Hg speciation with second detector measuring Hg⁰ 	0 - 50 μg/m ³ 0 - 75 μg/m ³ 0 - 5 μg/m ³	1 μg/m ³	-
Nippon Instruments	AM-3	Continuous detection of Hg ⁰ only	Gold Trap Amalgamation followed by CVAAS	<ul style="list-style-type: none"> Batch mode; automatic cycling through sample collection, analysis, and zeroing. Sample train includes distilled water scrubbing trap (removal of any oxidized mercury species) followed by a dehumidifier (removal of water vapor). Purified air supply required. 	0.1 - 1000 μg/m ³	1 ng/m ³	1 - 999 min
Nippon Instruments	DM-6B/MS-1A	Real-time continuous monitor for Hg ^T	Dual Beam, Double Path CVAAS w/o Preconcentration Step	<ul style="list-style-type: none"> Consists of Hg speciation unit (MS-1) and two Hg⁰ detectors (DM-5). Speciation via continuous wet scrubbing and chemical reaction system. Hg⁺⁺ is dissolved in deionized water (as acid gases) and subsequently reduced to Hg⁰ by proprietary reagent. Hg⁺⁺ readings have a time lag of about one minute relative to the Hg⁰ readings. 	0.1 - 1000 μg/m ³	0.1 μg/m ³	-
Opsis	Hg200	Continuous emissions monitor for Hg ⁰ /Hg ^T	Dual Gold Trap Amalgamation (In Series) followed by Dual Beam CVAAS	<ul style="list-style-type: none"> Batch mode; Cycling through sampling and analysis sequence. Single amalgamation mode (bypassing one trap) and direct measurement mode (bypassing both traps) possible. Measurement of Hg^T via reduction of vapor-phase Hg⁺⁺ to Hg⁰ with dry thermocatalytic converter and subsequent dilution (dilution system approach). Hg speciation with second detector measuring Hg⁰. 	(direct, no trap): 0.5-1000 μg/m ³	0.05 ng/m ³ (dual amalgamation)	2 - 8 (dual amalgamation)
Genesis Laboratory System, Inc	QuickSilver Sky Monitor	Real-time continuous monitor for Hg ⁰ /Hg ^T	Dual Beam CVAAS w/o Preconcentration Step	<ul style="list-style-type: none"> Measurement of Hg^T via reduction of vapor-phase Hg⁺⁺ to Hg⁰ with dry thermocatalytic converter. Hg speciation with second detector measuring Hg⁰ Data reported each second. 	-	0.3 μg/m ³	-
Sick UPA GmbH	MERCEM	Continuous emissions monitor for Hg ^T	Gold Trap Amalgamation followed by CVAAS	<ul style="list-style-type: none"> Batch mode; Cycling through sampling and analysis sequence. Measurement of Hg^T via reduction of vapor-phase Hg⁺⁺ to Hg⁰ through wet-chemical reduction (SnCl₂) Inert gas supply required. 	-	2 μg/m ³	< 3min
Envimetrics	Argus-Hg 2000	Continuous emissions monitor for Hg ^T	Mercury Trapping followed by AES	<ul style="list-style-type: none"> Batch mode; Cycling through sampling and analysis sequence. Measurement of Hg^T via reduction of vapor-phase Hg⁺⁺ to Hg⁰ with dry thermocatalytic converter. Inert gas supply required. 	-	0.1 μg/m ³	7 min
OhioLumex	OL-915-CEM	Real-time continuous monitor for Hg ⁰ /Hg ^T	ZAAS w/o Preconcentration Step	<ul style="list-style-type: none"> Two-channel instrument (one Hg detector operates with catalytic pyrolyzer and one without). Pyrolyzer is electrically heated coil of Nichrome wire located within a quartz tube. In principle, particulate-bound as well as oxidized vapor-phase Hg can be reduced. 	0.1 - 1000 μg/m ³	-	-
Semtech Metallurgy AB	Hg2010	Real-time continuous emissions monitor for Hg ^T	DOAS w/o Preconcentration Step	<ul style="list-style-type: none"> Measurement of Hg^T via reduction of vapor-phase Hg⁺⁺ to Hg⁰ through wet-chemical reduction (SnCl₂) Readout update every 10 seconds 	0.3 - 20000 μg/m ³	-	-

Schmid, V.: 'Continuous Monitoring of mercury Emission from Stationary Sources', Clean Air Engineering, October 2002 を元に作成

【別紙 2】「自動形態別水銀測定装置（Tekran 社製）の概要」

導入部より吸引された大気は壁面に塩化カリウムを塗布した石英製デニューダ管において二価水銀を、次いで石英フィルター、トラップによって粒子状水銀を捕集した後、大気中ガス状(0 価)水銀が測定機に導入される。

大気中二価水銀及び粒子状水銀は一定時間(通常設定では 1 時間)捕集され、その後加熱脱着 濃度測定が行われる。二価水銀及び粒子状水銀を捕集している 1 時間の間、測定機はガス状水銀の測定を行い、続く 1 時間において二価水銀及び粒子状水銀の測定を行う。

表 測定器の仕様

自動形態別水銀測定装置 (Tekran 社製)	
検出部 : Model 2 5 3 7 A 捕集部 : Model 1 1 3 0	
消費電力 (A)	捕集部 : 14A 検出部 : 10A 程度
占有面積 (m ²)	約 1
測定範囲 (ng/m ³)	0.1 ~ 10,000
検出下限 (ng/m ³)	0.1 (7.5L サンプル)
流量 (L/min)	0.5 ~ 1.5
試料採取間隔	2.5 ~ 60min (ガス状 : 5min、粒子状 : 60min)

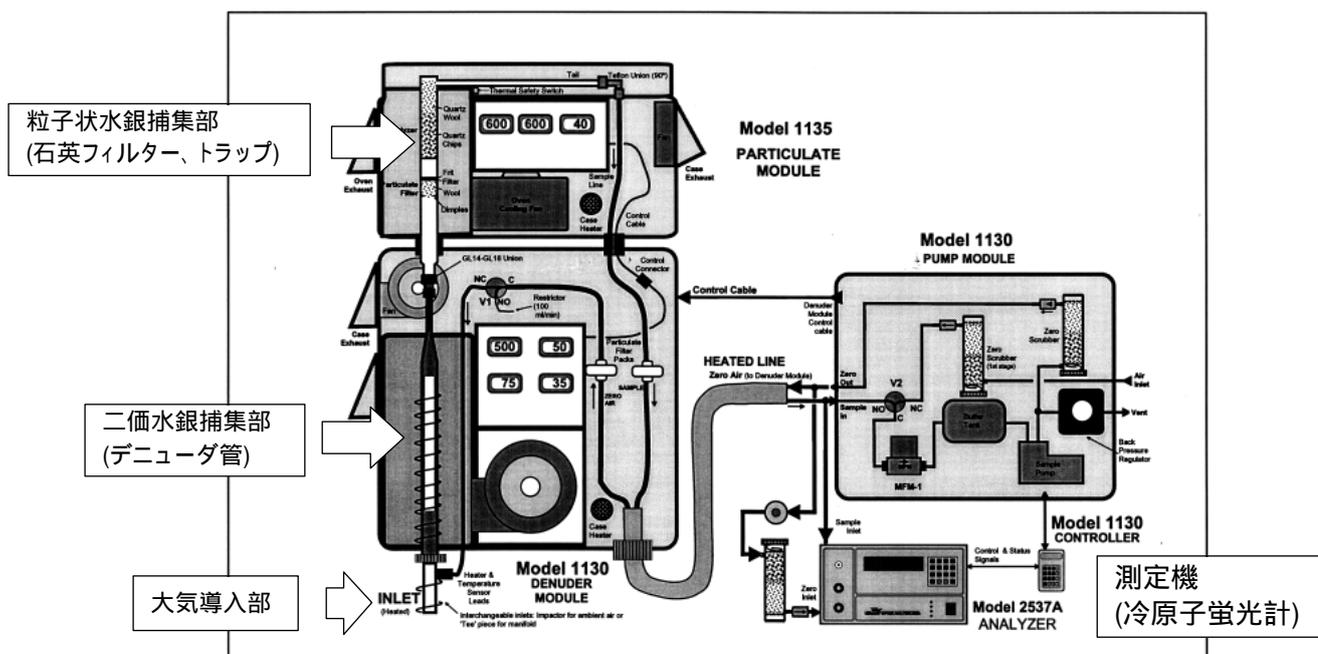
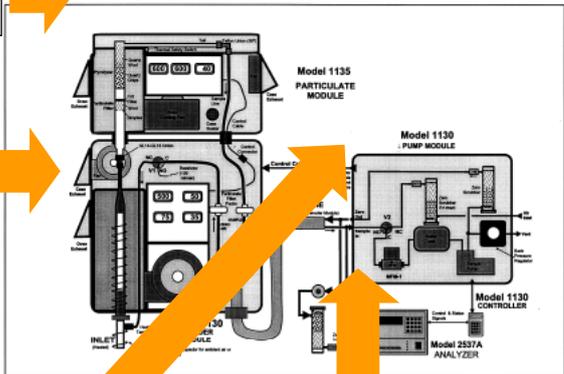


図 形態別水銀測定装置の構造図 (測定装置マニュアルより)



model 1135
粒子状水銀捕集部

model 1130
二価水銀捕集部



大気中自動水銀測定装置(捕集部)全景



水銀測定器(冷原子蛍光計)(model 2537A)



ポンプ、制御装置(model 1130)



データモニタ画面

図 装置の動作試験状況写真

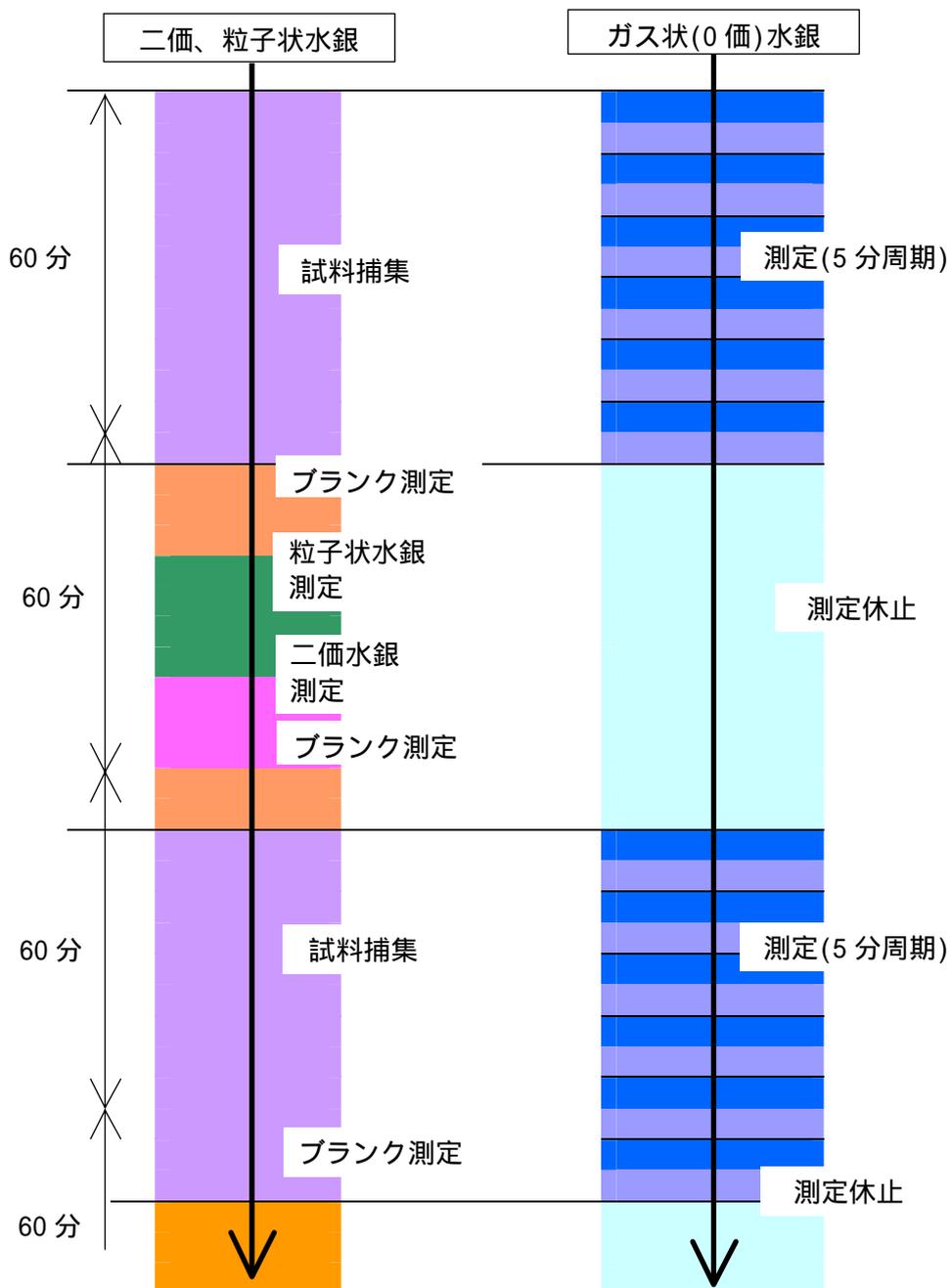


図 各形態の水銀捕集、測定タイムフロー

【別紙 3】 「大気資料中の金属分析フロー」

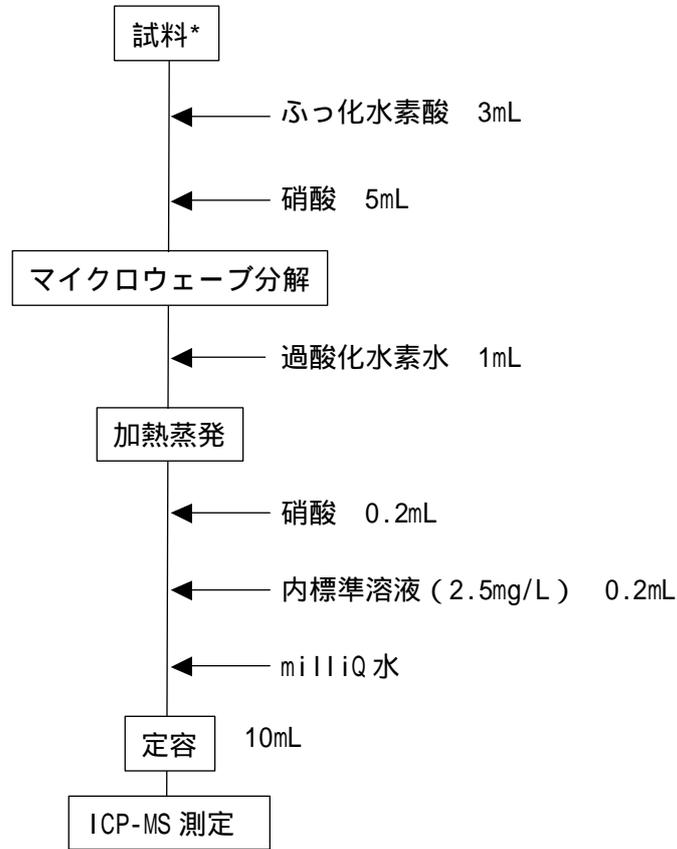


図 大気試料中の金属分析フロー .

「有害大気汚染物質測定方法マニュアル (平成 18 年 2 月 環境省水・大気環境局大気環境課)」

【別紙4】「調査地点候補位置図」

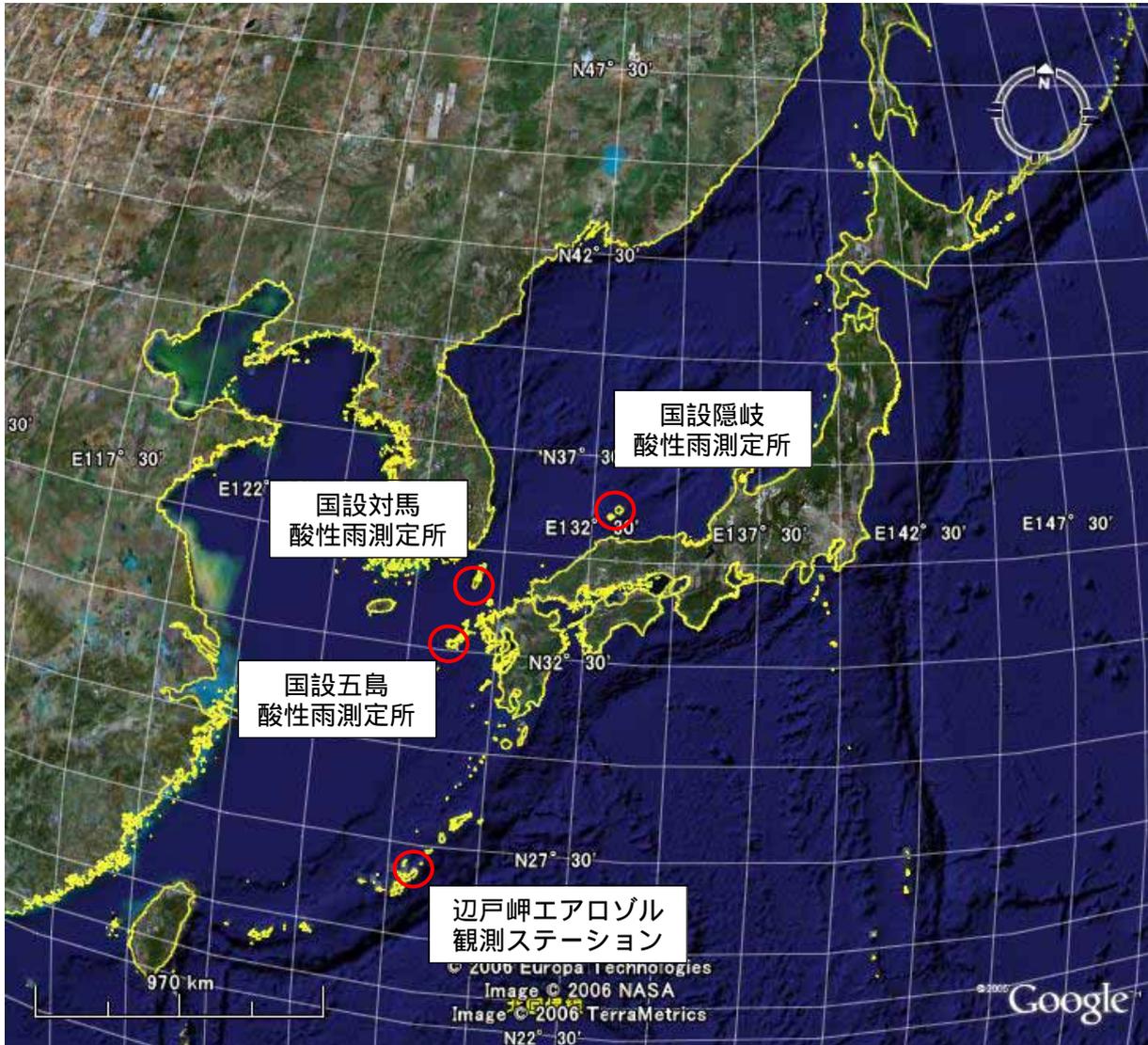


図 監視候補地点位置

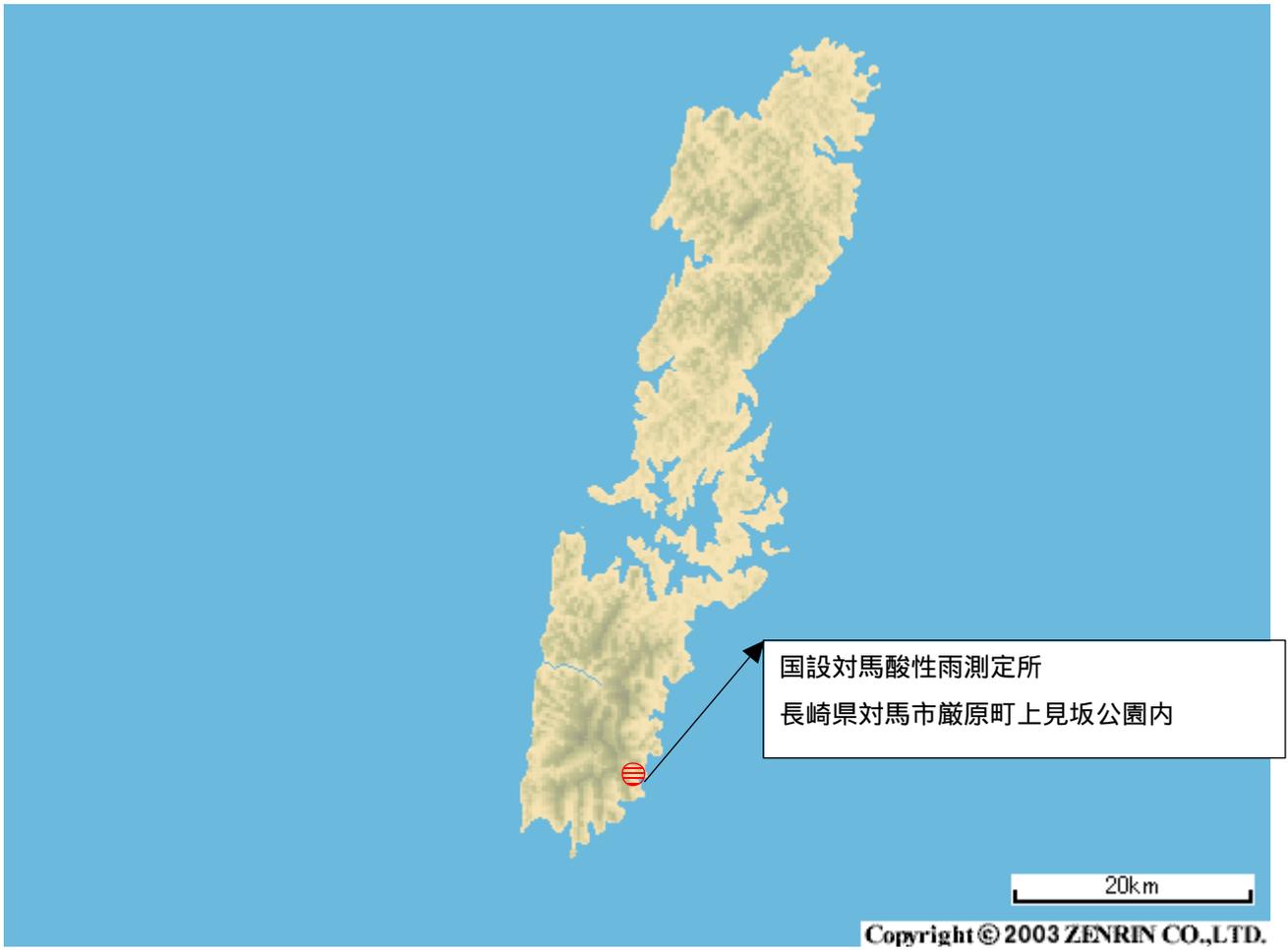
辺土岬エアロゾル観測ステーションの状況



国設隠岐酸性雨測定所の状況



国設対馬酸性雨測定所の位置



国設五島酸性雨測定所の位置



【別紙5】「LV 自動捕集装置の動作概略」

8枚のフィルターを並列に取り付け、タイマーによる自動切替えにより、順次、サンプリングできる装置を用いる。

捕集自動装置の概念図を下記に示す。

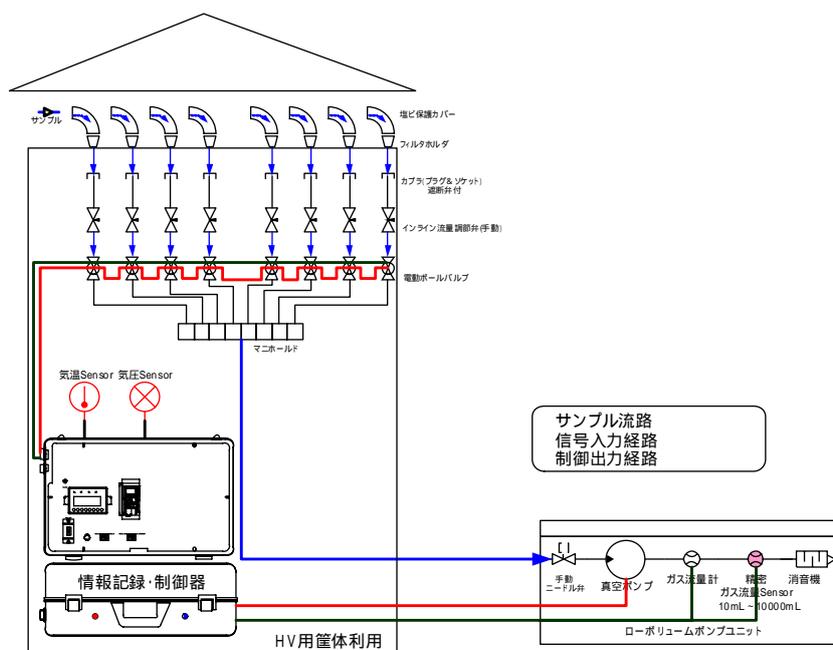


表 測定器の仕様

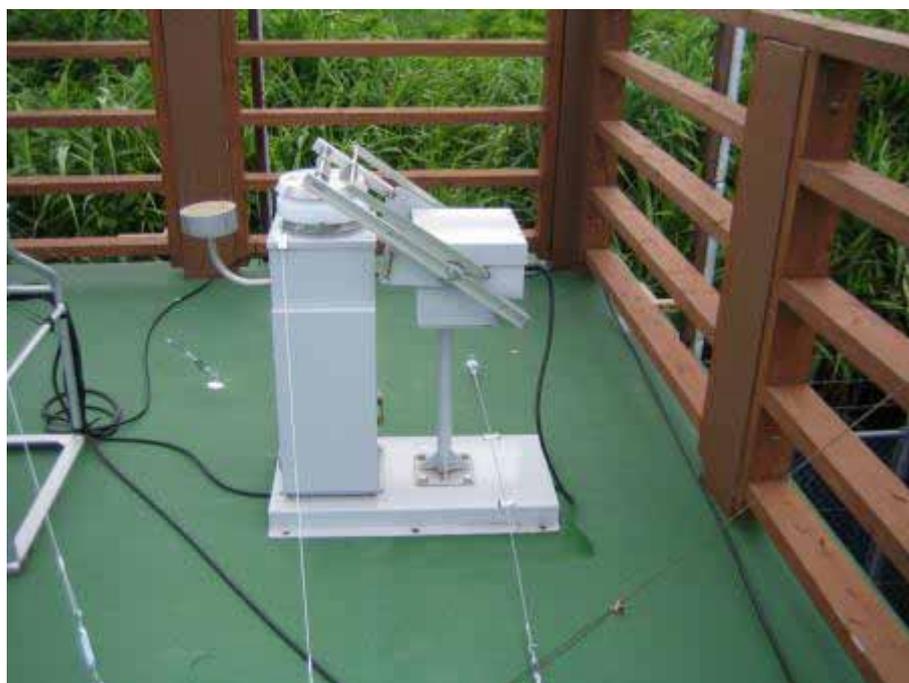
ローリウムエアサンプラー		
	本 体	ポンプユニット 動力部
消費電力 (A)	0.4	2.5
占有面積 (m ²)	0.36	0.20
全長 (mm)	600	600
全幅 (mm)	600	400
全高 (mm)	1500	500

【別紙 6】 「降水捕集装置の概要」

酸性雨の観測で通常採用されている降水サンプラーを用いる。本装置は、降水試料の自動採取装置で、感雨計により自動的に降雨を検出し、降雨時のみ降雨採取部の上蓋が開き、降水試料を採取する。無降雨時は、降雨採取部の上蓋が閉じ降水塵等の浸入を防ぐ。

表 測定器の仕様

雨量サンプラー装置（メテック社製）	
消費電力（A）	1.0
占有面積（m ² ）	0.33
全長（mm）	930
全幅（mm）	350
全高（mm）	830
採取口径（mm）	154



「機材設置状況例」

