

第9章 大気汚染測定法（環境大気）

9.1 環境大気測定の基礎

9.1.1 はじめに

大気汚染物質濃度の測定はその目的を明確にし、測定対象物質を決定することから始まる。通常想定される目的は次の通りである。①発生源と発生物質が明確な場合の濃度変動と汚染レベルを把握する、②発生源も汚染物質も明確でない場合、汚染原因を解明する、③発生源が分ってる時、そこから排出される物質の種類と濃度レベルを把握する、④汚染している物質は明らかであるが、発生源を特定し、それらの寄与率を知る、⑤任意の時間の暴露位置や境界地の濃度を簡単に把握する、⑥広範囲の汚染レベルとその変動を把握する。

測定は捕集－分析（手分析法）、濃度計、連続（自動）分析計、簡易測定器の何れかによって実施する。手分析法は現場で一旦汚染物質を捕集し、実験室に持ち帰って分析するため、分光光度計やガスクロマトグラフなど汎用機器を使用できるので、ほとんどの化合物に適用できる。濃度計はポータブルで対象ガスについてはその場で測定値が得られる。簡易測定器は取り扱いやすく安価で、その場で測定できるものを指す。連続分析計は定点観測に使用され、経時変化や平均濃度が記録される。近年、測定現場で分析値を得たり、ポータブル連続分析計も市販されているが、大気汚染測定の基本的なパターンはこの4種である。

上記の目的で②や③には手分析による精密分析が、①や⑥には連続分析計が、⑤には簡易測定器が適用される。④の目的には手分析、連続分析計が併用される。高価な測定器であっても、使用法が誤っていれば、正しい環境情報は得られず、また安価な機器でも、やり方次第では上記の目的は達成される。特徴のある測定パターンを適切に選択すれば合理的な測定が可能になる。

9.1.2 測定法の分類とサンプリング

前記4種の測定パターンに適用できる分析原理や検出原理は多い^{1) 2)}。図9.1.1に整理したものを示す。これらの選択は対象物質に対する感度、選択性（妨害）、精度、経済性、簡便性などを考慮して実施される。次節でそれぞれの測定パターンについて説明する。この他、サンプリングせずに直接、広領域の大気中のエアロゾルやガスを測定できるレーザーリモートセンシング法もある。

環境測定では前述のリモートセンシングを別にすれば、環境空気の一部のみを試料とするので、空間的・時間的・代表的性のある測定値を得るためにサンプリングは重要である。ある地域の汚染レベルを知るには幹線道路の路肩や特定の煙突から排出される有害物質の着地点など最高濃度が期待される位置と平均的な濃度を得られるような地点でサンプリングする。一方、濃度は季節や曜日、天候や風速によっても支配されるので、通年測定するか、少ない試料数で汚染レベルの概略を知るのに最高濃度と最低濃度を示す条件でサンプリングを行う。なお、年間の平均濃度を求めるには月2回のサンプリングが必要で、1回のサンプリングは生活時間の24時間にする。

9.1.3 手分析法

このパターンはほとんどの汚染物質に適用され(図9.1.1)、分析機器に導入される状態はほとんど液体か気体である。このとき試料空気中の濃度は(1)式で求める(容器捕集は別)ので、定量濃度範囲は分析機器の感度のほか、試料空気量によって決まる。

$$C = \frac{M}{V} \dots\dots\dots (1)$$

ここに、 C ；濃度、 M ；対象物質質量(検出量×捕集量/導入量)、 V ；試料空気量(通気流量×通気時間)

従って同じ測定器でより低濃度まで測定するには精度に影響がない範囲で試料空気量を増せばよい。測定精度は操作誤差と分析機器の精度に加え、捕集率、試料空気流量の測定精度によって支配される。それゆえ、これらのバランスが重要で、正しい捕集条件が分からない場合、捕集率を確認し、校正された(積算)流量計を正しい接続法で用い、捕集する必要がある。捕集率は通気流量と濃度によって決まる。捕集部を直列に2段接続してこれを確認する。流量計(ロータメーター・熱線式とも)は計測部の汚れによる影響を受けやすいので注意する。

大気汚染物質を手分析する際、汎用される分光分析法(吸光光度法・原子吸光法・ICP発光法)とクロマトグラフ法(ガスクロマトグラフ法・液体クロマトグラフ法)を例にとって詳述する。

(1) 分光分析法

分光分析法は特定の波長に対する光度計の試料液や対象物質の標準液に対する応答(吸光度、発光強度の相対値)を用いる。定量には通常検量線法が用いられる。検量線は標準原液(標準物質を溶媒に溶解したもの、市販されているものもある)を使用する濃度範囲まで希釈して調製した5種類以上の標準液濃度を横軸に、それぞれの応答出力を縦軸にとった関係(通常直線的な関係)で、まずこのグラフを作成する。この関係を用いて、試料液の応答から対象物質質量を求め、並行して未使用の吸収液やろ紙からの抽出液などの応答からブランク値(小さいほど望ましい)を求め、両者の差を対象物質質量とする。この間の誤差要因は①操作誤差(捕集した対象物質の試料液への抽出移行や分析機器への試料液の注入)と②機器そのものの再現性、③共存妨害物質による誤差が考えられる。③の誤差要因に対しては、a、捕集液に選択性を持たせる、b、光度計の検出条件(分光器の波長や原子化雰囲気、発光温度など)を妨害を受けにくいものに設定する。c、捕集した試料に適切な前処理をするなどの対策はとられているが、絶対的なものではない。一方、標準添加法は負の誤差要因には有効である。

(2) クロマトグラフ法

クロマトグラフ法はクロマトグラムのピークの保持時間で定性分析し、ピーク面積で定量する代表的な分離分析法である。ガスクロマトグラフや液体(イオン)クロマトグラフの分析機器は分離カラムと検出器とキャリア導入部、恒温槽から成り立っている。使用するために、恒温槽温度カラムの長

さ・内径・充填剤・固定層液体の種類、検出器の種類、キャリアガスや液の種類や組成・流量・温度、試料注入量の分析条件を設定しなければならない。とくにカラムの種類は分離度を、検出器は検出感度と選択性を支配する。設定した条件で標準物質を注入し、ピークの保持時間を測定する。分析対象成分が多く、未知成分がある揮発性有機化合物のような場合、ピーク位置が重なる可能性もあるので、同定はマススペクトルを併用した方がよい。大気濃度は通常低いので、図9.1.1の捕集操作を行い、その一部あるいは全量を注入し、標準物質の応答と試料の応答を比較して(2)式で計算する。

$$C = \frac{\left(\frac{\ell}{\ell_0}\right) \times \left(\frac{P_0}{P}\right) \times m}{V} \dots\dots\dots (2)$$

ここに、C；濃度、 ℓ ；試料量、 ℓ_0 ；注入量、 $P \cdot P_0$ ；標準物質・試料の応答、 m ；標準物質質量、 V ；試料空気量

一度は使用する濃度範囲で検量線の直線性を確認しなければならない。なお、ブランク値は抽出や濃縮操作などの前処理を行った時には測定する。捕集率などの捕集条件や注入操作、機器の再現性などの誤差要因も光分析計と同様である。

クロマトグラムのデータ処理はコンピューター内蔵のデータ処理装置やデータロガーとコンピューターソフトで行われることも少なくないが、ペンレコーダーと手計算で行う場合と本質的には変わらない。むしろ、ピークの形状などのアナログデータも観察し、定性定量の評価とチェックも怠ってはならない。

クロマトグラフ特有の同定の誤差としてピーク位置の再現性の問題がある。キャリア流量と温度が影響するので、安定状態に入った後も、留意しなければならない。また長期的にみると、カラムは固定層液体の流出(ガスクロマトグラフ)やコンタミネーション(液体クロマトグラフ)による劣化のために保持時間が徐々に変化する。使用開始時や連続使用時でも数日間に一回は標準物質でピークの保持時間と面積を確認しなければならない。なお、容器捕集した空気試料は保存性をチェックして使用し、活性ガスは安定な成分に転換して捕集分析する方法が推奨される。

9.1.4 濃度計

ガス濃度計と全浮遊粉じん濃度計が実用されている。ガス濃度計は試料空気を測定器に導入し、直接対象物質の濃度を測定できるものである。共存物質に対して十分な選択係数(対象ガスに対する感度/共存物質に対する感度)を持ち、検出下限が環境基準などの10分の1の以下であればなおよい。しかし、濃度計は選択性や精度には限界があるので、特に正の妨害をする共存ガスの大体の濃度レベルを一度測定し、その濃度と選択係数の逆数の積を求め、妨害程度をチェックしておかなければならない。

濃度計はゼロガス(対象成分を含まない空気など)を通してゼロを合わせ、フルスケールに近い標準ガスで指示値がその濃度になるように感度調整ツマミを回転し、調整する。調整頻度は原理によって異なる。例えば光学的原理であればメーカーの定期点検時でよく、電気化学的原理であれば使用開始毎に行う。精度は単位時間あたりのゼロドリフトと繰り返し精度のフルスケールに対する比率で表

す。粉塵濃度計も相対濃度計で、標準粉塵流を濃度計に導入し、感度を調製するが、いずれの原理も正常稼働時には感度の変動はほとんどなく、メーカーの定期点検時に行えばよい。

9.1.5 連続分析計

連続分析計は試料空気を連続的に導入し、出力を連続的あるいは間欠連続的に記録する装置で、自動分析計である。この装置は通常標準ガス発生部を内蔵し、1日に1回程度試料空気の替わりに標準ガスを導入し、感度チェックし、調整するので、一般に装置は大型になる。精度の表現法は濃度計と同じである。

9.1.6 測定精度と精度管理

(1) 測定精度⁴⁾

測定精度と密接に関係する検出限界と定量限界について述べる。検出限界（図9.1.2で C_d ）はブランク試料の応答（平均値 R_b ）の標準偏差（ S_b ）の3倍値とすることがIUPACの勧告でも推奨されている（図9.1.2）。図9.1.2中の R_b 、 S_b はブランク試験を10~20回行い求める。検出限界付近では相対誤差は極端に大きい。図9.1.2にZnのICP発光分析における濃度と変動係数の関係⁵⁾も示した。定量下限界（図9.1.2で C_t ）を $R_b + 10 S_b$ に相当する濃度にとれば10%程度の精度が期待できる。なお、一般に高濃度側でも精度は低下するので、定量上限界もあると見なければならぬ。文献などで測定精度のみ与えられているとき定量限界は測定精度の10~100倍が定量範囲とみてよい。

一方、記録計のチャートや濃度計の応答ではベースライン（zero air）のノイズ幅（100個のノイズのpeak to peak）を $5 S_b$ として前述のように検出限界や定量限界を定義することができる。

なお、環境濃度は特別な目的がなければ平均値の有効数字2桁で十分である。

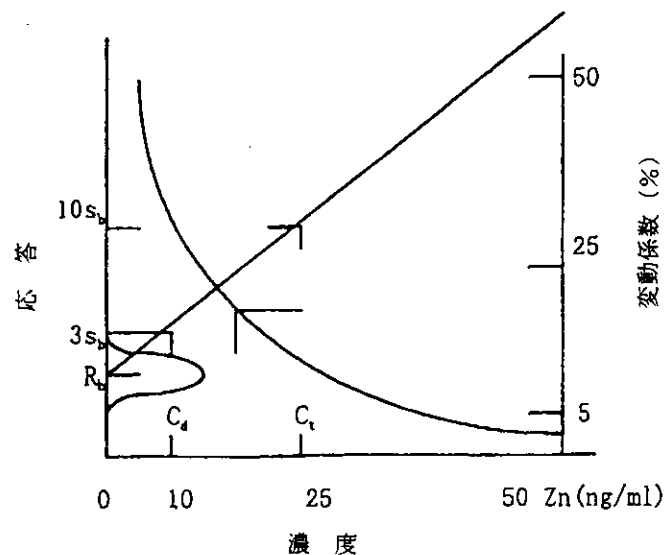


図9.1.2 検量線における検出限界 (C_d) と定量下限界 (C_t) とブランクの標準偏差 (S_b) 及び亜鉛のICP発光分光分析における濃度と変動係数の関係の例

(2) 精度の保証と管理

前述の捕集を伴う3種のどの測定パターンでも、精度を保証するためには標準が重要である。液体や固体の標準物質ではその純度（99.9%以上、場合によって99%でもよい）と調製された標準溶液の安定性に配慮しなければならない。一方、濃度計や連続分析計では標準ガスボンベがよく用いられ、メーカーにボンベ濃度の精度管理が要求される。また検定が義務づけられている濃度計もあり、ユーザ側もNOのように保存中に一部がNO₂に変化するものや、ホルムアルデヒドのように内壁に吸着するものもあるので、留意しなければならない。

9.1.7 実験室の管理

有害物を測定するための分析を実験室で行うとき、環境と安全に配慮することが大切である。前者は分析操作者の作業環境の衛生と大気や水の汚染に対するものである。基本は有害な試薬などをできるだけ使用しないプロセスを選ぶことである。例えば乾式法を用いたり、標準液の調製液量を最小量に留める（例えば標準溶液を1ℓも調製しない）ことが必要である。

作業環境として問題なのは、第一は分析者に対する有害な蒸気や浮遊粒子の暴露である。局所排気装置を設け、換気のよい部屋としなければならない。第二は使用済みの分析廃液の処理である。有機溶媒は焼却処理、金属イオン廃液は吸着や凝集沈殿などで処理し、もし少量で極端に有害なものであれば、安全な容器に入れ、表示をして倉庫などに保管するのも一法である。

安全では第一に可燃性の溶剤やガスの管理が重要である。大量の水素ガスなどの漏洩や有機溶剤の揮発が起こり、部屋の空気と混合し、その濃度が数%になったとき、着火源があるとその部屋では爆発が起こる。従って試薬棚の倒壊や換気に留意しなければならない。なお、FIDガスクロマトグラフでは、水素が消えても希釈され、普通の部屋では危険はない。第二は酸素欠乏：無臭の窒素やアルゴンなどの大量漏洩。第三は誤操作である。

近年大きな問題となっているダイオキシンなどの有害化学物質の分析に当たっては、建物等の設備、高価な分析装置等ハード面の整備と共に、作業状況や人の出入りを管理するセキュリティシステム、廃棄物等の管理など厳格な安全管理が行われる施設でなければ分析できない。サンプルの履歴や入荷から最終的に処分されるまでの動きを把握、記録するシステムの導入や、精度保証/精度管理(QA/QC)システムも必要である。

ダイオキシンは青酸カリの5,000倍の毒性を有するので、周囲に飛散しないような減圧室が必要となる。十分な減圧を得るために特殊な作業ボックスやコンパートメントを用いることもある。実験室の排気や排水は活性炭を用いてダイオキシンを吸着し、外部に出ないようにする。また、使用済みの活性炭や拭取り布などのラボ廃棄物は永久保管する必要があり、それらの施設も必要となる。

ダイオキシンは通常、1pg（ピコグラム、1兆分の1）前後を定量下限とするので、使用する溶媒、試薬、ガラス器具などはコンタミネーションを起こさないように最上級のものを用い、用途を分けて使用する。また、常にブランクテストを行い、実験作業でのコンタミネーションが定量下限以下であることを確認する。