

微量有害大気汚染物質の分析

佐川福雄・谷口政行・立花茂雄・吉田治生

株式会社コベルコ科研

Analysis of Small Amounts of Harmful Air Pollutants

Fukuo Sagawa・Masayuki Taniguchi・Shigeo Tachibana・Haruo Yoshida

Recent analytical techniques used for monitoring air pollution by harmful substances were described. The substances covered were 11 volatile organic compounds (VOCs) and two metallic elements (Ni, As) which were selected as pollutants requiring urgent control in Japan. The analytical techniques used were mainly the canister method for sampling, the GC/MS method for VOCs analysis and the ICP method for elemental analysis. Satisfactory analytical capabilities at Kobe Steel Group were also mentioned.

まえがき = 現在使用されている数万種に及ぶ化学物質は、少量多種、広域、長期、複合、蓄積といった特徴をもち、環境と健康への影響や災害は古典的な公衆衛生、労働災害、公害の範囲では処理しきれない不確かな性格をもっているため、環境リスクあるいは健康リスク問題といわれている。

わが国では、1992年のリオデジャネイロ国連環境会議の「アジェンダ21」を受けて、環境基本計画（1994年）¹⁾で初めて化学物質の環境リスク対策が取りあげられ、とくに国際的に共通の課題として注目されている「有害大気汚染物質（微量でも長期間暴露されることにより、発癌などの健康リスクを増大させる大気汚染物質）」に注目した取組みが進められている²⁾。

本稿では、これらの取組みに不可欠な分析技術について、とくにわが国の有害大気汚染物質のモニタリングに応用されている技術³⁾を中心に、その現状と問題点を述べ、当社の取組み状況についても紹介する。

1. 有害大気汚染物質

環境庁大気保全局の中央環境審議会の大気部会と小委員会が平成7年9月より、今後の有害大気汚染物質対策のあり方について審議し、平成8年1月に答申がおこなわれた²⁾。答申に至る審議過程では、化学物質の有害性評価とわが国の大気汚染の状況から、約300物質がリストアップされ、それらはさらに、

- A：健康に影響を及ぼす可能性が否定できないと考えられる物質群（250～300物質）
 - B：健康に影響の恐れがあると考えられる物質群（13物質）
 - C：健康に影響があると考えられる物質群（8物質）
- の各類型に分けて審議された。

環境庁は、さらにこれらの物質から、緊急性、発癌性の高い揮発性有機化合物（Volatile Organic Compounds：以下「VOCs」と略記）11物質と金属成分の2物質を加えた13物質を当面のモニタリング調査物質として取上げ、また、それらの分析技術に関しては、最近「有害大気汚染物質測定方法のマニュアル」を刊行している³⁾。これらの物質の有害性の程度やそれに対応した規制値は公示されていないが、一部の物質について参考までに労働環境について決められている化学物質の閾値（TLV：Threshold Limit Value）の例を示す（第1表）。このTLVの定義は、1日8時間、1週40時間の正規の労働時間中の時間加重平均濃度（TWA：Time Weighted Average Concentration）として表され、大多数の労働者はその条件に連日繰り返し暴露されても健康に悪影響を受けない値とされている⁴⁾。なお、上記モニタリング対象物質のうち、ベンゼン、トリクロロエチレンおよびテトラクロロエチレンの3物質については、優先的に対策を講じるべき物質として、最近、環境庁より大気汚染に係わる「環境基準」が告示されたので、第2表にその基準値と指定された分析方法を示す⁵⁾。

労働環境について決められている化学物質の閾値（TLV：Threshold Limit Value）の例を示す（第1表）。このTLVの定義は、1日8時間、1週40時間の正規の労働時間中の時間加重平均濃度（TWA：Time Weighted Average Concentration）として表され、大多数の労働者はその条件に連日繰り返し暴露されても健康に悪影響を受けない値とされている⁴⁾。なお、上記モニタリング対象物質のうち、ベンゼン、トリクロロエチレンおよびテトラクロロエチレンの3物質については、優先的に対策を講じるべき物質として、最近、環境庁より大気汚染に係わる「環境基準」が告示されたので、第2表にその基準値と指定された分析方法を示す⁵⁾。

2. 分析方法の概要

一般に環境分野の分析は、ある調査目的のもとに、対象とする現地の環境下で試料採取をおこない、試料中の汚染物質の分析は離れた場所にある分析室でおこなう場合が多いので、分析方法の一連の操作は「試料採取」と狭義の「分析」とに分けて考えることができる。この場合、大気中の多種の汚染物質を極微量濃度まで正確に分析するためには、「試料採取」では大量の大気試料を代表性よく吸引・捕集することが、また、「分析」では感度や分解能、選択性にすぐれた検出手法をもちいることが重要となる。

有害大気汚染物質の分析では、対象物質は有機および

第1表 化学物質の閾値（TLV）の例

Table 1 Threshold limit values (TLV) of some chemical substances

Chemical Substance	TWA (Time Weighted Average Concentration for 8 h) mg/m ³
Dichloromethane	174 Suspicion of Cancer-causing
Chloroform	49 Suspicion of Cancer-causing
Vinyl Chloride	13 Cancer-causing
Benzene	32 Suspicion of Cancer-causing
Tetrachloroethylene	170 Cancer-causing to Animal
Trichloroethylene	269 Not Cancer-causing
Arsenic	0.01 Cancer-causing
Nickel	0.1

第2表 VOCsの大気環境基準

Table 2 Environmental standards of VOCs in atmosphere

VOCs	Standard Value*)	Analytical Method
Benzene	0.003 mg/m ³	Sampling : canister or collecting tube method Analysis : GC/MS method or equivalents
Trichloroethylene	0.2 mg/m ³	
Tetrachloroethylene	0.2 mg/m ³	

*) Averaged value for one year

GC : Gas Chromatograph
MS : Mass Spectrometer

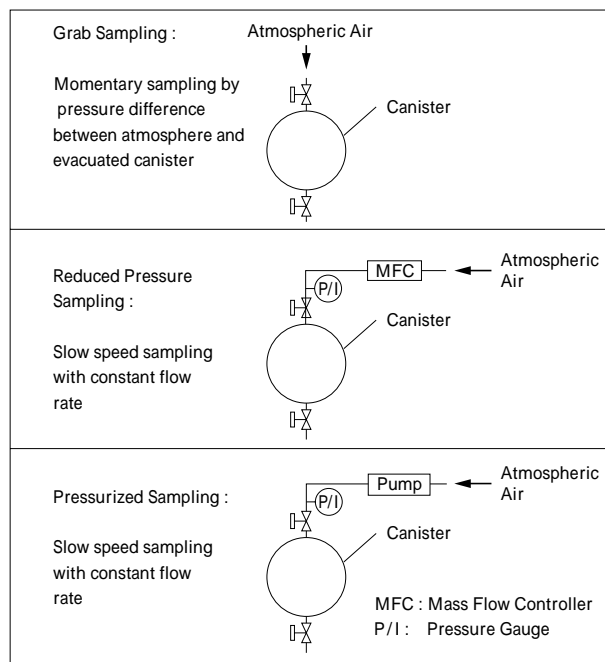
無機化合物合わせて数百種にもものぼるので、それぞれの物理的、化学的特性とくに揮発性の程度や気体、液体、固体の区別を考慮し、最適の試料採取および分析方法の組合せを選択することが重要である。わが国では、これら対象物質の一部に対してはモニタリングのための標準的な分析方法が提案されている³⁾。第3表にそれらモニタリング対象物質の試料採取および分析方法の代表的なものを示した。

3. 試料採取方法の現状と問題点

3.1 VOCsの試料採取方法

有害大気汚染物質のうち、VOCsは大気中に低濃度の気体の状態で存在するので、それらの分析用試料の採取には、微量成分に適した方法として、真空容器をもちいるキャニスター法と吸着剤をもちいるチューブ法が適用される。

キャニスター法は、第1図に示すように、数lのステンレス容器に試料大気を導入し、そのまま持ちかえり、分析室で濃縮および分析をおこなう方法で、容器の内面はVOCs成分の吸着、変質を防ぐために不活性化処理されている。



第1図 キャニスター法による試料採取方法

Fig. 1 Sampling methods by use of canisters

試料大気の導入には、真空容器の採取口を一度に開放する方法、減圧状態でマスフローコントローラをもちいて一定流量で吸引・採取する方法、および加圧ポンプをもちいて容器内が大気圧以上になるまで採取する方法の3種があり、それぞれ、瞬時の大気成分の変化を観測したり、長時間の平均化値を測定するためにもちいられる。

これらのキャニスター法は、微量成分や揮発性の高い成分の捕集にすぐれ、また1回の試料採取で複数回の成分分析ができる、などの特長をもっている。その反面、高沸点化合物の回収率が低く、また共存成分によっては

第3表 有害大気汚染物質の分析方法

Table 3 Analytical methods for harmful atmospheric pollutants

Pollutant	Sampling Method	Analytical Method
Benzene Trichloroethane Tetrachloroethane Dichloromethane	Collection of air sample by evacuated stainless steel canister	Concentration at low temperature followed by GC/MS analysis
Vinyl Chloride Acrylonitrile Chloroform 1,2-dichloromethane 1,3-butadiene	Suction of air sample by a pump through collecting tube packed with suitable adsorbents	Desorption by heating followed by GC/MS analysis
Benzene Trichloroethane Tetrachloroethane Dichloromethane Acrylonitrile	Suction of air sample by a pump through collecting tube packed with suitable adsorbents	Solvent extraction followed by GC/MS analysis
Acetaldehyde Formaldehyde	Suction of air sample by a pump through collection tube packed with a chemical reactant	Solvent extraction followed by GC/MS, HPLC or GC (FTD) analysis
Nickel & Its Compounds Arsenic & Its Compounds	Collection of particulate substances on a filter by use of high-volume or low-volume air sample	Acid extraction or hydride generation followed by AAS, ICP/AES or ICP/MS analysis

HPLC : High Performance Liquid Chromatography
AAS : Atomic Absorption Spectrometry
AES : Atomic Emission Spectroscopy

FTD : Flame Thermionic Detector
ICP : Inductively Coupled Plasma

再使用のためのクリーニングが困難となるなどの問題を有している。

チューブ法は、その一例を第2図に示すように、大気試料を定流量のポンプで吸引し、VOCs成分をチューブに充填した吸着剤（TENAXと呼ばれるポリマーや活性炭がよくもちいられる）に吸着捕集し、そのあとで対象成分を加熱脱着して分析に供する方法である。

チューブ法は捕集管が小型軽量で運搬に便利であり、低揮発性から中揮発性の成分に対応できる。しかし、揮発性の高い成分では、採取時間などの条件によっては吸着層の破過の問題があり、また、熱的に不安定な成分は加熱脱着時に回収率が低くなるので、適用対象成分および吸着剤の選定には十分な検討が必要である。

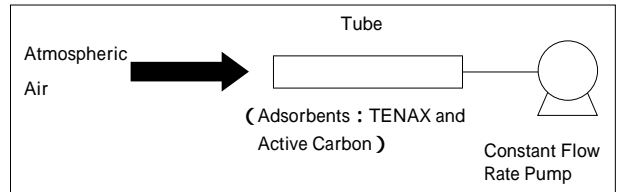
両採取法に共通する問題点としては、共存水分の影響があげられ、湿度の高い環境下では極性化合物の回収が困難になること、また、反応性の高い成分が経時変化する可能性があることである。

VOCsの試料採取における今後の課題は、上記問題点の解決、とくに水分の影響や経時変化のある対象成分の回収率向上と、新規追加を予想される規制成分を含めた採取技術の確立である。

3.2 重金属類の試料採取方法

優先取組み物質にはニッケルとひ素があり、これらを含めた重金属類は、大気中では粒子状物質として存在している。したがって、分析用試料は、従来から粒子状物質に常用されている方法として、それぞれ所定の流量で大気を吸引し、その浮遊粉じんをフィルタ上に捕集するハイボリュームエアサンプラまたはローボリュームエアサンプラにより採取される。

捕集用フィルタは、粒径 $0.3\mu\text{m}$ の粒子状物質に対して99%以上の捕集率を有し、圧力損失および吸湿性が低く、ガス状物質の吸着も少なく、分析の妨害となる物質を含まないものがよい。石英繊維、ふっ素樹脂、ニトロセルロースなどのフィルタがよくもちいられる。



第2図 チューブ法による試料採取方法
Fig. 2 Sampling method by use of collecting tube

ハイボリュームエアサンプラの場合は24時間採取が原則であり、ローボリュームエアサンプラは、必要に応じて1週間あるいは1カ月間の連続採取により、期間中の粒子状物質の平均濃度を求めるときにもちいられる。

重金属類の試料採取には、現状ではとくに大きな問題はないが、今後、分析の定量下限を極微量域まで下げたり、新規に微量成分が追加される場合には、フィルタ材の不純物の管理と低減が重要な問題となりうる。

4. 分析方法の現状と問題点

4.1 VOCsの分析方法

微量濃度の多成分を対象とするVOCsの分析には、もっぱら感度と分解能にすぐれているガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）がもちいられ、一部アルデヒド類について高速液体クロマトグラフ（HPLC）や熱イオン化検出（FTD）型ガスクロマトグラフ（GC）がもちいられる。

GC/MSへの大気試料の導入は、第3図に示すような構造の装置がもちいられる。本装置をもちいる一連の分析操作は以下の手順によりおこなわれる。すなわち、

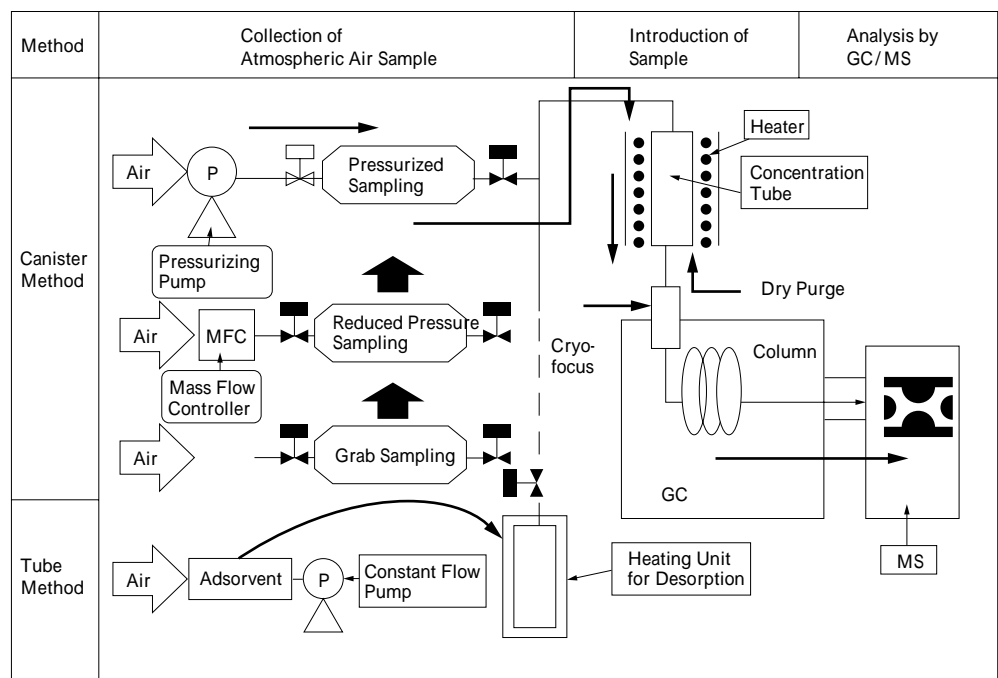
大気試料の捕集

キャニスターまたはチューブから濃縮管への試料導入
濃縮管のドライパージによる水分除去

濃縮管の加熱によるVOCs成分のクライオフォーカスへの導入

液体窒素で冷却したクライオフォーカスによるVOCs成分のトラップ

第3図 VOCs分析における試料導入装置の例
Fig. 3 Example of sample introduction device for VOCs analysis



クライオフォーカスの加熱による VOCs 成分の GC 分離カラム (GC/MS) への導入の順におこなわれる。

VOCs の分析は、今後とも GC/MS をもちいる方法が主流と考えられるが、課題としては、定量精度の一層の向上と、将来大幅に増えると予測される規制化合物を含めた分析技術の効率化、最適化があげられる。

4.2 重金属類の分析方法

重金属類は、適切な混酸で粒子状物質を分解するなどの前処理をおこなって試験溶液を調製したのち、各種の高感度元素分析法により定量する。第 4 表にニッケル分析の各種方法を、第 5 表にヒ素分析の各種方法を示す。重金属類の分析では、試料採取およびその前処理時に多成分を同時処理できる場合が多いので、今後、有害物質が追加されてもこれらの分析方法で十分に対応可能と考えられる。

しかしながら、成分によっては、その環境下での挙動や毒性の観点から、微量濃度域での存在形態別の分析ニーズも予想される。その場合には新たな分析手法による対応が求められよう。

4.3 分析精度の管理

環境のモニタリングで分析対象となる VOCs や金属成分などの有害大気汚染物質は、多種多様な化学形態と

濃度レベルで存在する。したがって、それらの分析において、一定の精度を確保するためには、試料採取から前処理、同定、定量に至るまでの全分析操作について、誤差要因を把握し、厳密な精度管理をおこなう必要がある。とくに、標準作業手順、使用器具、装置などの評価と維持管理および標準物質などをもちいた測定値の信頼性評価を日常的に実施することが重要であり、フィールドのモニタリングでは、事前にそれらの妥当性を検証しておく必要がある。

これらの検証には、たとえば、ダイオキシン類の分析の場合のように、試料採取から前処理・定量操作に至るまでの対象成分の回収率を、標準物質（同位体で標識したスパイクなど⁶⁾）をもちいて測定するのも有力な方法である。

5. 当社の取り組み

当社の分析技術部門は、技術主導型の複合企業である神戸製鋼グループの技術開発をはじめ、環境管理、生産管理、品質保証などに関連するあらゆる分析ニーズに対応してきた経緯がある。したがって、その特長は、多様な分析技術・設備と豊富な分析経験を有し、また、新分野、先端分野からの新しい分析ニーズへの即応体制も備えていることである。

第 4 表 ニッケル分析の各種方法
Table 4 Methods for nickel analysis

Method	Atomic Absorption (Flame)	Atomic Absorption (Flameless)	ICP Atomic Emission (ICP-AES)	ICP Mass Spectrometry (ICP-MS)
Determination Range ($\mu\text{g}/\text{ml}$) ^{*1}	0.3 ~ 6	0.005 ~ 0.05	0.04 ~ 2	0.001 ~ 0.1
Preparation of Sample Solution ^{*2}	A, B, C, D, F	A, B, C, D, F	A, B, C, D, F	B ^{*3}
Possible Elements for Simultaneous Determination	Cu, Zn, Pb, Cd, Mn, Fe, Co, etc.	Cu, Zn, Pb, Cd, Mn, Fe, Co, Be, etc.	Cu, Zn, Pb, Cd, Mn, Fe, Co, Be, etc.	Cu, Zn, Pb, Cd, Mn, Fe, etc.

*1 An example of range shown as concentration in sample solution

*2 A : Dissolution by HF·HNO₃·HC/O₄ solution
B : Dissolution in pressurized vessel
C : Dissolution by HF·H₂O₂ solution
D : Dissolution by HNO₃·HC/ solution
F : Solvent extraction

*3 Other methods can be applicable but B method is the basic one.

第 5 表 ヒ素分析の各種方法
Table 5 Methods for arsenic analysis

Method	Hydride Generation & Atomic Absorption	Hydride Generation & ICP-AES	ICP-MS (Direct Analysis)
Determination Range ($\mu\text{g}/\text{ml}$) ^{*1}	0.005 ~ 0.05	0.005 ~ 0.05	0.001 ~ 0.1
Preparation of Sample Solution ^{*2}	B, E	B, E	B
Possible Elements for Simultaneous Determination	Se	Se	Cu, Zn, Pb, Cd, Mn, Co, etc.

*1 An example of range shown as concentration in sample solution

*2 B : Dissolution in pressurized vessel
E : Dissolution by HNO₃·H₂SO₄ solution

第6表 微量有害大気汚染物質分析用の装置（神鋼グループ）

Table 6 Apparatus used for analysis of small amounts of harmful air pollutants (in Kobe Steel Group)

Substance Analyzed	Main Apparatus Used
VOCs	GC/MS (MS: Quadrupole), HPLC, GC (Detector: FTD)
Ni, Cr and Their Compounds	AAS (Flame & Flameless Methods), ICP/AES, ICP/MS (MS: Quadrupole)
Asbestos	EDX/SEM, TEM
Dioxin	GC/MS (MS: Magnetic Sector)

EDX: Energy Dispersive X-ray Spectrometer
TEM: Transmission Electron Microscope

SEM: Scanning Electron Microscope

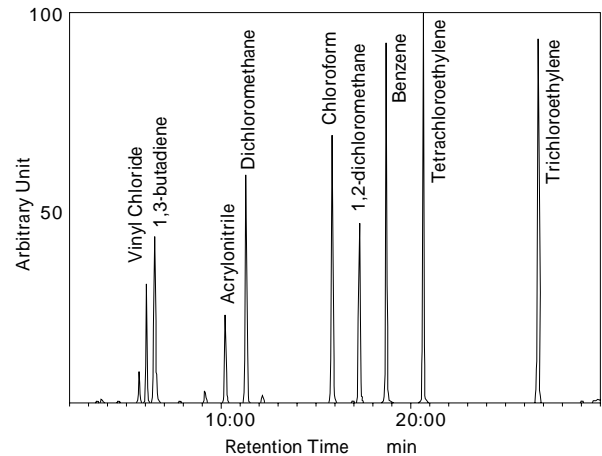
当社は、環境分野の分析には古くから積極的に取り組んできており、これまでもアスベストやPCB、農薬、ダイオキシン類など、新たな環境汚染問題が顕在化するつど、必要な分析技術をいち早く確立してきた。とくに従来より極微量の有害大気汚染物質として注目されているダイオキシン類や石綿（アスベスト）のサンプリングおよび分析については、発生源調査をはじめ環境の実態調査に多くの実績をもっている。

したがって、本年度より全国各地でモニタリングが開始された新規の有害大気汚染物質についても、当社はすでに上記の特長を活かして十分に対応可能な技術体制を維持している。さらにこれらの体制のより一層の強化と技術の向上を図るべく、最近GC/MSや試料採取装置などの関連設備の整備・強化も進めてきた。すでに発生源や環境大気について調査実績をもち、今後積極的に取り組むたいと考えている。

当社は、本稿で取上げた13物質にアスベストやダイオキシン類を含めた“微量有害大気汚染物質”の分析に必要な分析装置はすべて備えており、それらをまとめて第6表に示す。また第4図に当社で実施したVOCs分析におけるGC/MSのクロマトグラム（混合標準ガスの分析結果）を示す。関連する付帯設備としては、特殊有害物質取扱いのための専用の実験室や超微量濃度の試料を外部汚染のない状態で取扱うためのクリーンルームなども備えている。

なお、有害大気汚染物質の分析技術については、現在「環境分析技術協議会（関西地区の産・官・学関係の個人および法人会員数約50）」が、試料採取および分析法の問題解決と技術向上を図るため、共同研究活動を推進中であり、当社も幹事会社として参画している。

むすび = 最近健康リスクにかかわる環境汚染物質として注目され、わが国でも新たな規制措置と防止策への取り組みが進められつつある有害大気汚染物質について、その分析方法の現状を紹介した。優先取り組み物質として選択された有害物質の成分数は、当初に検討された数にくら



第4図 VOCs標準ガスのGC/MS分析結果（クロマトグラム）の例

Fig. 4 An analytical result (chromatogram) of mixed standard VOCs obtained by GC/MS method

べてまだごく少数であるが、今後は、欧米諸国なみの成分数に見直しされていくものと予想され、それにともなつて、分析技術の向上に対する要求もますます高まるものと考えられる。当社もその総合力を活かしてこれらの新しい分析ニーズには積極的に対応し、環境改善に寄与していきたいと考えている。

参考文献

- 1) 環境庁：環境基本計画（1994年）。
- 2) 環境庁大気保全局：「大気中の有害物質の現状と今後の対策」（環境庁有害大気汚染物質対策検討会報告および関連資料）、日本環境衛生センター（1995）。
- 3) 環境庁大気保全局大気規制課：有害大気汚染物質測定方法マニュアル（1997年2月）。
- 4) 日本作業環境測定協会資料：ACGIH化学物質と物理因子のTLV、化学物質のBEI（1995～1996年度用）。
- 5) 環境庁告示第4号：「ベンゼン、トリクロロエタンおよびトリクロロエチレンによる大気汚染に係わる環境基準」（1997年2月4日）。
- 6) 厚生省生活衛生局水道環境部環境整備課：「廃棄物処理におけるダイオキシン類標準測定分析マニュアル」（1997年2月）。