

緊急時等における大気中水銀の簡易測定法の検討

Study on Simplified Measurement of Mercury in the Atmosphere in Emergency Situations

藤田 麻梨子
Fujita MARIKO

要 旨

緊急時等において大気中の有害物質による健康被害を回避し、的確な避難誘導や事故処理を実施するためには、大気中の有害物質の濃度を迅速に把握する必要がある。しかし環境省の有害大気汚染物質測定方法マニュアルの方法では、測定結果を出すのに最短でも 2 日かかり、採取機器の運搬性も悪い。そこで緊急時に適する、簡易測定法について検討した。

検討の結果、可搬性に優れた小型のポンプを使用し、吸引流速 0.5L/min、採取時間 30 分において水銀の指針値である 40ng/m³の測定が精度的に十分可能であるとわかった。またサンプリングバッグを使用することで更なる時間短縮にも繋がる。

Abstract

In emergency situations, it is necessary to promptly confirm the safety of harmful substances in the air in order to avoid health hazards, carry out appropriate evacuation procedures and accident management. However, using the “Manual of Measurement Method of Hazardous Air Pollutants” provided by Japan’s Ministry of the Environment, it takes at least two days to produce a result, and the portability of the sampling device is poor. Therefore, we examined a simple measurement method suitable for emergency situations.

As a result of the examination, we discovered that it is possible to sufficiently measure the guideline value of mercury, 40 ng / m³, with a suction flow rate of 0.5 L / min and a sampling time of 30 minutes using a small pump with excellent portability. In addition, using a sampling bag will lead to further time reduction.

キーワード：水銀 地震 災害 緊急時 サンプリングバッグ

I はじめに

水銀は、常温で液体の唯一の金属で揮発性が高く、様々な排出源から環境中に排出されている。また火山などの自然発生源以外にも石炭燃焼や産業廃棄物焼却施設、零細小規模金採掘といった人為的発生源があり¹⁾、一度環境中に排出された水銀は、分解されず大気や海洋を通じて世界中を循環している。

災害発生時、地震や津波により底質が陸上に打ち上げられ²⁾、底質の中の水銀が揮発し大気中に拡散することが考えられる。また地震、火災による廃棄物焼却施設の事故等により大気中への想定外の水銀の放出が懸念される。こういった緊急時等においては、簡便で迅速な方法による大気中水銀濃度の測定が求められるが、環境省の有害汚染物質測定方法マニュアル³⁾ (以下環境省マニ

アル) の方法では試料採取時間は 24 時間になっており、測定結果を出すのに最短でも 2 日かかる。また、試料採取のためにポンプ、流量調節装置、ガスメーターといった複数の機材が必要であり、運搬性も悪く、それらを現場でチューブを使用して連結させる必要もある。更にポンプを稼働させる為の電源を確保する必要があり、緊急時等には適していない。

そこで今回、緊急時等における高濃度の大気中水銀の簡便で迅速な採取方法の検討を行った。

II 方法

ポンプは、緊急時を想定し乾電池で使用可能で、小さく持ち運びやすく、流量調節装置、ガスメーターの役割も担うことができる(株)ガステック製の自動ガス採取装

置GSP-400FT（以下小型ポンプ）を使用した。

水銀濃度は、環境省マニュアルに従い、金アマルガム捕集加熱気化冷原子吸光法で測定し、測定機器は、日本インスツルメンツ（株）製の気中水銀測定装置WA-5Aを使用した。

池田らの研究から、環境省マニュアルで規定する吸引流速0.5L/minを超える場合、捕集管1本では水銀が破過するため捕集管2本直列で連結させる必要があるが³⁾、小型ポンプに2本直列で捕集管を繋ぐと抵抗が大きいため、捕集管は1本とし、吸引流速は環境省マニュアルで規定する最大流速の0.5L/minとした。

本研究においては大気中水銀濃度の指針値である40ng/m³を水銀が十分に測定できることを目的とした。装置の定量下限値は0.074ngであることから、採取時間30分では大気中濃度が約5ng/m³以上水銀を定量できることになるため採取時間は30分とした。

以下、小型ポンプで、捕集管1本、吸引流速0.5L/min、採取時間30分を短時間採取法とする。

また、短時間採取法において必要な通気量は15Lであり、サンプリングバッグに採取可能な量である。サンプリングバッグを使用した短時間採取法を行う際に適した、サンプリングバッグの確認を行った。

1 高濃度試料の短時間採取法の妥当性評価

大気中水銀濃度の指針値である40ng/m³のほか指針値の50、25、12.5%の水銀濃度（20、10、5 ng/m³）においても評価を行った。

模擬試料はサンプリングバッグに高純度窒素ガスを満たし、水銀標準ガスを添加し作成した。各水銀濃度の模擬試料において短時間採取法で検査員1名が同一日に5併行試験と検査員1名が1日2併行、5日間試験とを行った。

2 サンプリングバッグの種類の検討

短時間採取法において4種類の異なる素材のサンプリングバッグを使用し、水銀（20ng/m³）の保存性を確認した。サンプリングバッグ（各100L）は、ポリフッ化ビニル（PVF）、多層構造フィルム、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）の素材のものを使用した。

Ⅲ 結果及び考察

1 高濃度試料の短時間採取条件の妥当性評価

表1に短時間採取法で各水銀濃度において検査員1名

が同一日に5併行試験を行った、平均値、真度（回収率）、併行精度（RSD）の結果を示す。表2に各水銀濃度において検査員1名が1日2併行、5日間試験の平均値、真度（回収率）、併行精度（RSD）、室内精度（RSD）の結果を示す。なお妥当性評価については厚生労働省通知「食品中に残留する農薬等に関する試験方法の妥当性ガイドラインについて」の真度（回収率）及び精度の目標値（以下目標値）を参考に表3の値を用いた。⁵⁾

各濃度において平均値、真度（回収率）、併行精度（RSD%）、室内精度（RSD%）が目標値を満たしており、短時間採取法が妥当であると確認できた。

表1 検査員1名が同一日に5併行試験

試料濃度 (ng/m ³)	平均値 (ng/m ³)	真度 (回収率) (%)	併行精度 (RSD%)
40	41.1	102	5.80
20	19.4	97	14.9
10	11.6	116	9.15
5	4.85	97	4.16

表2 検査員1名が1日2併行、5日間試験

試料濃度 (ng/m ³)	平均値 (ng/m ³)	真度 (回収率) (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)
40	38.3	95	6.05	10.5
20	20.1	100	11.6	11.6
10	9.9	99	10.3	11.5
5	4.92	98	1.12	4.64

表3 真度及び精度の目標

濃度 (ppb)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)
10<~≤100	70~130	<15	<20

2 サンプリングバッグの種類の検討

4種類のサンプリングバッグに水銀模擬試料を作成し、作成直後、73時間後、162時間後に捕集管への捕集を行い、測定した結果を図1に示す。なお、サンプリングバッグごとに模擬試料を作成したため、作成直後の水銀濃

度を100%として示しているが、何れのサンプリングバッグも作成直後はほぼ計算通りの測定値であった。PVF、多層構造フィルム、PVDF製のサンプリングバッグはほぼ同程度の水銀の保存性を示した。PET製のものは73時間後において他のサンプリングバッグと比較して4~7%、163時間後には8~10%低い値となり、上記3種類のサンプリングバッグより水銀の保存性が劣る結果となった。しかし災害時の測定を行う場合、採取後数時間で捕集管へ捕集、測定となるため、4種類のどのサンプリングバッグを使用しても問題はないと考えられる。

なお、現場で緊急時にサンプリングバッグでの試料採取を行う場合、ポンプを使用する必要があるが、その吸引流速が20L/min程度の場合50Lのサンプリングバッグを2分ほどで満たすことできる。そのため、2分間ほどの瞬間的な水銀濃度の評価になるが、緊急時等においては迅速な対応が求められるため本研究においては問題視しないものとした。

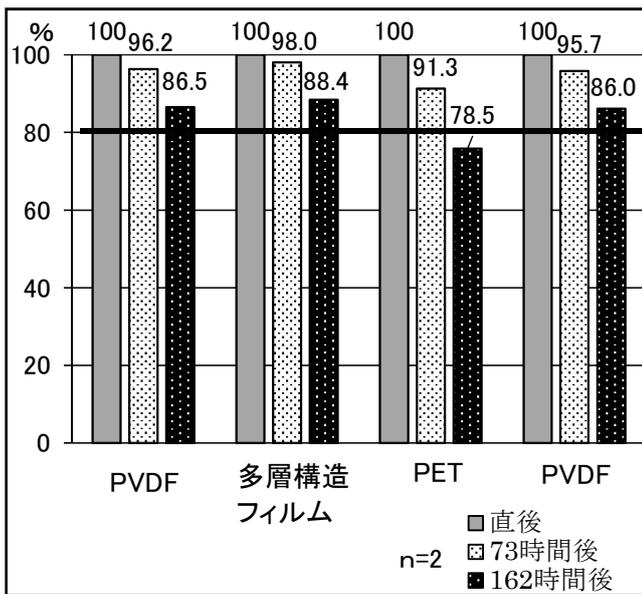


図1 サンプリングバッグ中の水銀濃度の変化

IV まとめ

本研究によって、小型ポンプを使用し捕集管1本、吸引流速0.5L/min、採取時間30分で大気中水銀濃度の指針値の濃度の水銀測定が十分に可能であることがわかった。環境省マニュアル法と比較して短時間採取法では小型ポンプを使用するため、現場へ持って行く機材を減らすことができ、電源確保をする必要がない。

また、必要な通気量は15Lでサンプリングバッグに採

取可能な量であり、サンプリングバッグに現場の大気を入れて持ち帰ることもできる。緊急時等においては大気をサンプリングバッグに採取後、数時間で捕集管への捕集、測定となるためPVF、多層構造フィルム、PET、PVDF製のどのサンプリングバッグを使用しても水銀の保存性については問題にはならないと考えられる。なお、サンプリングバッグを使用する場合、測定結果は数分間の大気の瞬間的な水銀濃度となるが、緊急時においては問題視しないものとした。

災害、工場事故時の現場は水銀をはじめとした有害物質で汚染されている可能性が否定できない。サンプリングバッグを使用する方法であれば現場での滞在時間をより短くすることが出来るため、作業員の安全確保にも役立つ。加えて移動中の車内において捕集管への捕集を行うことも可能であり、更なる時間短縮にも繋がる。

今後、緊急時に備えて短時間採取法でこういった場所で何地点のサンプリングを行う必要があるか、といった具体的なサンプリング条件の事前検討を行いたい。

文献

- 1) UNEP:Global Mercury Assessment 2013
- 2) 環境省：東日本大震災津波堆積物処理指針(平成23年7月13日)
- 3) 環境省：有害大気汚染物質測定方法マニュアル(平成31年3月改訂)
- 4) 池田光広, 本田雄一：環境中水銀の採取法の検討, 香川県環境保健研究センター所報, 15, 39-41(2016)
- 5) 厚生労働省：食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドラインについて, 安発第1115001号(平成19年11月15日)