

【研究報告】

大気中微量元素の分析法に関する研究

Study on the analysis of trace metallic element in atmospheric aerosol samples

加藤昌彦*、根津豊彦*、山本重一*
Masahiko KATO, Toyohiko NEZU and Shigekazu YAMAMOTO

キーワード：大気粉じん、ICP-MS、多元素一斉分析、室内汚染、健康影響

1. 目的

大気中に浮遊する重金属類は、土壤や海塩などの自然発生源を起源とするものと、工場、焼却場、自動車などの人為的発生源を起源とするものが混在している。そして、それらはごく一部の揮発性化合物を除き、種々の粒径の粒子として存在している。大気中に浮遊する粒子の総濃度は、都市地域の比較的濃度の高い場所であっても空気1立方メートルあたり数100 μg以下であり、個々の金属成分の濃度はそれより更に数百倍～数十万倍も低濃度となる。また、異なる発生源を持つ粒子はそれぞれ特有の粒径分布を示すことが多いことから、粒径別の濃度情報も重要となる。しかし、粒径別に測定を行う場合、個々の金属成分の濃度は更に低くなるため、大気中の重金属の測定にあたっては、高感度な測定方法が必要となる。また、測定においては、単一の操作で多元素の情報を得られる多元素一斉分析法を適用することが望ましいが、この場合、大気粉じん中の個々の金属成分の濃度差が非常に大きい等の問題がある。

本研究では、大気粉じん中の金属元素についての分解方法を含めた多元素一斉分析法を確立することを目的とした。また、本法を用いて日本環境衛生センター(川崎市)の屋上と屋内においてローボリウム・エアサンプラーで捕集した試料の測定を行い、大気中の浮遊粒子のキャラクタリゼーションを行うことも目的とした。

2. 研究の概要

多元素の超高感度一斉分析が可能であるICP質量分析法(ICP-MS法)を測定法として用

いた。本法においては試料の湿式分解が必要となるが、これには加圧容器による酸分解法(マイクロウェーブ分解法)を用いた。検討には都市大気標準試料(Certified Reference Material)を用い、マイクロウェーブ分解法による分解効率の測定を行って、各元素の大気試料分析への適用性を検討した。

また、ローボリウム・エアサンプラーを用いて屋外及び屋内の10 μm以下の大気粉じんを捕集した試料と、比較的大量の空気を吸引するハイボリウム・アンダーセン・エアサンプラーを用いて大気粉じんを粒径別に捕集した試料について上記分析法を適用して、浮遊粒子のキャラクタリゼーションを行った。

3. マイクロウェーブ分解ICP-MS法による高感度多元素一斉分析方法の検討

3.1. 検討内容

大気浮遊粉じん中の金属成分分析は、通常、試料を湿式分解して溶液化した後に機器による濃度測定を行う。湿式分解は、分析目的とする元素毎に最適な方法を選択する事になるが、多元素を対象とした場合には目的元素毎に、少なくとも数種の分解方法を用いて個別に処理する必要が出てくる。

本研究では、マイクロウェーブ分解法について、大気粉じんを対象とした多元素一斉分析の適用性について検討を行った。

また、分解後の試料分析では、従来より広く使用されている原子吸光法、ICP-AES法とICP-MS法による比較を行い、ICP-MS法の適用性についての検討を行った。

この研究は、当センターの研究奨励金により実施した。

*(財)日本環境衛生センター東日本支局環境科学部

Department of Environmental Science, East Branch,

Japan Environmental Sanitation Center

3.2.方法

3.2.1 器具及び試薬

(1) 分析装置

HEWLETT PACKARD社製 ICP-MS
HP-4500

(2) マイクロウェーブ分解装置

MILESTONE社製 マイクロウェーブ分解装置
MLS-1200 MEGA

(3) 器具類

四ふっ化エチレン樹脂製またはポリプロピレン製

(4) 試薬

1) 都市大気標準試料

Urban Particulate Matter, NIST SRM1648

2) 標準原液

SPEX社製 金属混合標準液2種類(10 μg/ml)

XSTC-331..... Th, Ag, Al, As, Ba, Be, Bi,
Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga,
K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb,
Rb, Se, Sr, Tl, V, Zn, U, Hg
29元素

XSTC-1 Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La,
Lu, Nd, Pr, Sm, Sc, Tb, Tm,
Yb, Y 16元素

3) 内標準物質標準原液

SPEX社製 In標準液 (1000 μg/ml)

4) 硝酸

多摩化学工業社製 超高純度硝酸
68% (TAMAPURE-AA-100)

5) ふっ化水素酸

多摩化学工業社製 超高純度ふっ化水素酸
38% (TAMAPURE-AA-100)

6) 水

日本ミリポア MILL-Q Water purification systemにより蒸留水をイオン交換処理した水

なお、器具及び試薬等は米国環境保護庁 (EPA) の環境試料の ICP-MS 分析に関する Method-200.8¹⁾、Method-6020²⁾ に示されているものと同等のものを使用した。

3.2.2 ICP-MSによる分析条件の検討

大気粉じん中に存在している金属元素は多岐にわたっている。

一般に、大気中に存在する浮遊粉じん中の金属成分の濃度は、地殻中の元素の存在度（クラーク数）に類似している。Ca、Na、Mg等のように比較的高濃度で存在する元素と、Co、Asのように微量に存在する元素では、存在する濃度レベルが1万倍以上の広範囲に及んでおり、それらを一斉に分析する場合には機器の測定ダイナミックレンジと選択性が非常に重要になってくる。

ここでは、ICP-MS法により大気粉じん中のできるだけ多くの金属元素についての一斉分析の可能性を検討するため、既存のデータを参考として、それぞれの元素毎に実際の大気濃度レベルの範囲で検量線を作成した。

測定は、標準原液を高純度硝酸(2+98)で希釈し、内標準物質であるInが50ppbになるように添加した標準系列を作成して行った。ICP-MSによる測定条件は、様々な検討結果から以下の条件で行った。

ICP-MS測定条件

R Fパワー : 1200W

ガス : アルゴン

(プラズマ 15 l/min、

補助 1.0 l/min、

キャリヤー 1.2 l/min)

積分時間 : 質量数毎 0.34秒

繰り返し測定回数 : 3回

測定対象元素と測定質量数 :

Li:7, Be:9, Na:23, Mg:24, Al:27,
K:39, Ca:43, Sc:45, V:51, Cr:52,
Mn:55, Fe:57, Co:59, Ni:60, Cu:63,
Zn:66, Ga:69, As:75, Se:82, Rb:85,
Sr:88, Y:89, Ag:107, Cd:115, Cs:
133, Ba:137, La:139, Ce:140, Pr:
141, Nd:146, Sm:147, Eu:153, Gd:
157, Tb:159, Dy:163, Ho:165, Er:
166, Tm:169, Yb:172, Lu:175, Tl:

205, Pb:208, Bi:209, Th:232,
U:238, In:115

3.2.3 マイクロウェーブ分解法の検討

現在、長期的な曝露により健康を害する物質(有害大気汚染物質)が問題となっている。その中でも、特に有害性が認められている物質や、大気環境濃度からみて健康リスクが高いと考えられる優先取組物質として、Ni、Mn、As、Crがリストアップされており、これらの成分の測定の重要性が増してきている。

大気粉じん中の上記の4成分を測定する際には、従来法ではNi、Mn測定用、As測定用、Cr測定用と個別の前処理方法が適用されてきた。ここでは、従来法とマイクロウェーブ分解法による一斉分解法について比較検討を行った。

(1) Ni、Mn測定のための前処理

従来法として一般的に用いられている1. ふつ化水素酸・硝酸・過塩素酸、2. 塩酸・過酸化水素水、3. 硝酸・塩酸、4. 硝酸・過酸化水素水による分解法と、硝酸を用いたマイクロウェーブ分解法との比較を行った。

(2) As測定のための前処理

従来法として一般的に用いられている硝酸・硫酸法による分解法と、硝酸を用いたマイクロウェーブ分解法との比較を行った。

(3) Cr測定のための前処理

従来法として一般的に用いられているアルカリ融解による分解法と、硝酸及びふつ化水素酸を用いたマイクロウェーブ分解法との比較を行った。

3.2.4 ICP-MS分析法の検討

湿式分解により調製した試料溶液のNi、Mn、As、Crについて従来から適用されている分析法と、ICP-MS分析法を比較した。Ni、Mnについては原子吸光法、電気加熱原子吸光法、ICP-AES法、Asについては原子吸光-水素化物発生法、電気加熱原子吸光-標準添加・絶対検量線法、ICP-AES-水素化物発生法、Crについては原子吸光法、電気加熱原子吸光法、ICP-AES法、吸光光度法と比較した。この比較は、それぞれの分解方法で調製し

た試料を分取し、複数の測定機関に配布して行った。

3.2.5 都市大気標準試料を用いた検討

都市大気標準試料10mg程度を精粹し、これにふつ化水素酸5mL及び硝酸6mLを加えてマイクロウェーブ分解した後、ICP-MSで分析し、保証値及び参考値との比較を行うことにより、本測定方法の多元素一斉分析への適用性について検討を行った。

3.3 実大気試料の分析

3.3.1 ローポリウム・エアサンプラー捕集試料の分析

日本環境衛生センターの屋上と屋内で、平成9年5月から8月の期間ローポリウム・エアサンプラーを用いて大気粉じんを2週間捕集し試料とした。標準的な吸引量は毎分20Lである。

分解は表1の条件で行った。フィルターの1/2をマイクロウェーブ分解容器に入れ、ふつ化水素酸3mL及び硝酸5mLを加え、マイクロウェーブ分解を行った後、砂浴上で一滴程度まで蒸発させた。これに硝酸(2+98)を加え加温して溶解した後、冷却し、内標準物質としてInが50ppbになるように添加し、硝酸(2+98)で50mLに定容したものを分析用試料溶液とした。

検出下限値及び定量下限値は、試料と同様に処理したブランクフィルターの測定を5回以上行い、その標準偏差の3倍を検出下限値、10倍を機器分析定量下限値とした。なお、検出下限値、定量下限値は、標準的な条件で試料捕集・分析操作を行った場合の大気1m³あたりの重量濃度として表示した。

表1 分析条件

ステップ	時間 (分)	出力 (W)
1	2	250
2	1	0
3	6	250
4	6	400
5	10	650
6	3	400

3.3.2 ハイボリウム・アンダーセン・エアサンプラー捕集試料の分析への応用

日本環境衛生センター屋上で、平成9年12月中旬から下旬の期間ハイボリウム・アンダーセン・エアサンプラーを用いて大気粉じんの1週間捕集を3回行い、分解・分析を行った。標準的な吸引量は毎分566 mlである。なお、バックアップフィルターは1週間の連続捕集を行うと圧損が高くなり吸引量の減少を引き起こすため毎日交換した。

試料は、各ステージごとに分析を行った。1ステージから4ステージまで捕集した試料は、各フィルターの1/16をマイクロウェーブ分解容器に入れ、3.3.1と同様の操作で分析用試料溶液を調製した。

バックアップフィルターで捕集した試料は、フィルター1枚から直径1cmの円形を4枚打ち抜き、一週間分の打ち抜きフィルターを合わせ

てマイクロウェーブ分解容器に入れ、ハイボリウム・アンダーセン・エアサンプラー試料と同様に分析した。

4. 分解・分析法についての結果と考察

4.1. ICP-MSによる分析条件の検討結果

標準液を用いて実際の大気濃度に近い範囲となるように標準原液を希釈し、標準濃度系列についてICP-MSにより検量線を作成したところ、標準液に含まれている45元素についてはすべて良好な直線性を示すことが確認できた。

また、45元素を一齊に測定するのに必要な試料は5ml程度と少量で済み、かつ1試料の分析時間も数分と短いものであるという特性は、試料量の限られた大気粉じんを対象とする多元素一齊分析法として充分な基本性能を持つといえる。

表2 都市大気標準試料におけるNi及びMn分析結果

成分名 前処理方法	測定装置の種類		分析機関数	Ni	Mn
				分析値／保証値	
マイクロウェーブ法・硝酸	フレーム原子吸光		4	0.95	0.97
	電気加熱原子吸光	標準添加	4(3)	0.92	1.00
		絶対検量	4(5)	1.05	0.92
	ICP-AES		6	0.95	0.90
	ICP-MS		6	0.99	0.94
ふっ酸・硝酸・過塩素酸	フレーム原子吸光		4	0.93	0.92
	電気加熱原子吸光	標準添加	4(3)	1.05	1.02
		絶対検量	4(5)	0.92	0.92
	ICP-AES		6	0.99	0.92
	ICP-MS		6	1.06	0.97
塩酸・過酸化水素	フレーム原子吸光		4	0.92	0.87
	電気加熱原子吸光	標準添加	4(3)	0.90	1.01
		絶対検量	4(5)	0.83	0.86
	ICP-AES		6	0.92	0.86
	ICP-MS		6	1.01	0.86
硝酸・塩酸	フレーム原子吸光		4	0.87	0.88
	電気加熱原子吸光	標準添加	4(3)	0.80	0.98
		絶対検量	4(5)	0.78	0.85
	ICP-AES		6	0.86	0.83
	ICP-MS		6	0.99	0.88
硝酸・過酸化水素	フレーム原子吸光		4	0.76	0.81
	電気加熱原子吸光	標準添加	4(3)	0.78	0.94
		絶対検量	4(5)	0.72	0.79
	ICP-AES		6	0.76	0.79
	ICP-MS		6	0.84	0.81

注) Mnは、保証値ではなく参考値

() はMn

表3 都市大気標準試料におけるAs分析結果

成分名 前処理方法	測定装置の種類		分析機関数	As 分析値／保証値
マイクロウェーブ法・硝酸	フレーム原子吸光	水素化物発生	3	0.93
	ICP-AES	水素化物発生	4	0.97
	ICP-MS		6	1.03
	電気加熱原子吸光	標準添加	2	0.96
		絶対検量	4	0.84
硝酸・硫酸	フレーム原子吸光	水素化物発生	3	1.03
	ICP-AES	水素化物発生	4	0.97
硝酸・塩酸・過塩素酸・ふっ化水素酸	ICP-MS		1	0.91

表4 都市大気標準試料におけるCr分析結果

成分名 前処理方法	測定装置の種類		分析機関数	Cr 分析値／保証値
マイクロウェーブ法 硝酸・ふっ化水素酸	ICP、MIP-MS		5	0.95
	ICP-AES		4	0.93
	フレーム原子吸光		3	0.96
	電気加熱原子吸光		4	0.95
	吸光光度計		1	1.03
アルカリ融解	ICP、MIP-MS		5	0.93
	ICP-AES		4	0.90
	フレーム原子吸光		3	1.00
	電気加熱原子吸光		4	0.95
	吸光光度計		1	0.96
硝酸・塩酸・過塩素酸 ふっ化水素酸	ICP、MIP-MS		5	0.38
	ICP-AES		4	0.37
	フレーム原子吸光		3	0.40
	電気加熱原子吸光		4	0.40
	吸光光度計		1	0.51

4.2. マイクロウェーブ分解法 ICP-MS 分析法

検討結果

Cr、Mn、Ni、Asについて、いくつかの分解方法を用いて、都市大気標準試料を前処理した結果と、マイクロウェーブ分解法を用いて分解したときの結果を表3～表4に示した。

なお、この数値は、共通試料をいくつかの測定機関に配布して得た各測定機関の測定値の平均を示したものであり、ICP-MS 及び通常使用されている各種測定機器を用いて測定した結果も併せて示している。

4.2.1 マイクロウェーブ分解法

大気粉じん試料中のCr、Mn、Ni、Asを分析対象として湿式分解処理する際のMn、Niは比較的処理が容易であるが、Crは通常の酸処理では分解が困難であり、表4に示したような酸処理では30～50%程度の回収率しか得られなかった。しかし、ふっ化水素酸-硝酸という系でマイクロウェーブ分解法を用いることにより、酸のみでは分解処理不能であったCrにおいても、アルカリ融解法と同様にほぼ100%近い分解効率を得ることが確認できた。

Asを対象とした場合、Asは揮発しやすい成分であることから、これを防ぐために硫酸を使用する必要があり、ICP-MS分析への適用が難しい成分の1つであった。しかし、マイクロウェーブ分解法では、硝酸のみでほぼ100%の回収を行えることが明らかになった。

このように、マイクロウェーブ分解法は硝酸のみ、あるいは、ふつ化水素酸-硝酸といったICP-MSをはじめICP-AES法、原子吸光度法に対しても妨害の少ない酸のみで、従来は処理の困難であったCr、Asをほぼ完全に分解し得ることが明らかとなり、同一の前処理方法で、より多元素の測定を行える分解方法として非常に有効な手段となることが分かった。

分解処理に要する時間は約30分程度と短く、ほぼ1日をかけて酸処理を行っていた従来法に比べて大幅な時間の短縮化が得られる等のメリットを持つことも併せて確認できた。

4.2.2 ICP-MS分析法（性能）

ICP-MS分析法の性能を評価するために、共通の試料を用いてICP-AES法、フレーム原子吸光法、電気加熱原子吸光法等との比較を行った結果、ICP-MS法による分析値は従来より確立している手法と比べ、同等以上の性能を有することが確認できた。特にAs分析においては、従来法では試料溶液を直接分析することが困難であることから、水素化物を発生させた後に測定機器に導入する必要があり、分析操作が煩雑であるばかりでなく、多元素一斉分析を行うことができない元素であったが、ICP-MS法では直接試料溶液のまま測定が可能となり、多元素一斉分析を行うという点でも他の機器と比べて大きな優位性を持つ分析法であることが確認できた。

4.2.3 ICP-MS分析法（干渉）

ICP-MSによる定量では、試料溶液中に含まれている様々なマトリックスがイオン化した場合、測定質量数の重なりによる干渉が最も大きな問題となる。

今回対象としたCrを質量数53で定量した場合、Cl₁₀、ArClによる妨害が知られているが、実用上問題はなかった。

また、As分析においてはArClが妨害となることが知られている。Cl₁は海塩粒子等を発生起源

として大気粉じん中にも多く含まれているが、硝酸分解を行う際に揮散すると考えられ、実用上の問題はないことが確認できた。

さらに、従来法で前処理を行った場合、塩酸を使用することが多いが、塩酸はICP-MS分析において大きな妨害を引き起こす。このような場合の処理法として、試料液をICP-MS法に適用するために試料溶液の蒸発乾固を行い、硝酸に溶解し測定を行った。表3に示したとおり保証値とよく一致していた。このことから、塩酸を前処理の段階で使用した試料であっても、通常行っている蒸発乾固のような操作で塩酸を揮散させれば分析に問題がないことも確認できた。

Ni、Mn分析における干渉についてはNi60では、CaO、SiO₂、TiN、NaCl、MgCl等、Mn55では、K₂O、Na₂O、ArN等があるが実用上問題はなかった。

4.3. 都市大気標準試料の検討結果

表5に都市大気標準試料をマイクロウェーブ分解処理し、ICP-MSによる多元素一斉分析を行った際の保証値及び参考値と比較した結果を示す。

保証値及び参考値が示された29元素のうちV、Cr、Mn、Asをはじめとする21元素が保証値及び参考値と10%以内で一致した。一方、Sb、Csの2元素については±10~20%の差が認められた。大気粉じん中の重金属類で、この表に示されていない保証値及び参考値が示されていない18元素を含めると、マイクロウェーブ分解処理を行いICP-MSで定量できる可能性があるものは40元素程度となる。

従来の前処理方法では、元素によって様々な手法を併用する必要があったが、マイクロウェーブ分解法では、ふつ化水素酸と硝酸のみを用いた1回の分解方法によって処理が可能であった。ICP-MSを適用することにより、少なくとも20元素以上を一斉にかつ短時間に同時分析できたことから、大気粉じんを対象とした多元素一斉分析法として十分な能力があることが確認された。

表5 都市大気標準試料分解回収率

元素	Na	Mg	Al	K	V	Cr	Mn	Fe
回収率(%)	95	99	90	110	91	97	100	104

元素	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Rb	Cd
回収率(%)	110	91	100	99	109	102	102	104

元素	Sb	Cs	Ba	La	Ce	Sm	Pb
回収率(%)	120	118	100	97	110	110	90

5. 実大気試料測定についての結果と考察

表6に、ローポリウム・エアサンプラーで捕集した屋外と屋内の測定結果を示す。

粉じん濃度を比較すると、同等の濃度レベルであった。しかしながら、土壤起源であるNa、Mg、Al、Ca等は屋外が高い結果を示した。捕集日毎の濃度変化は、屋外と屋内でほぼ同じ動きを示していた。

有害大気汚染物質の優先取組物質であるCr、Mn、Ni、Asを比較すると、いずれの元素も屋外と屋内の差はほとんど見られず、よく一致した。

一般的に、人は多くの時間を室内で生活することから、室内の汚染状況を把握することは極めて重要である。データ数は少ないが、今回の結果では、屋内においても屋外とほぼ同程度の汚染レベルにある元素と、屋外の濃度が高い傾向を示す元素が存在していた。

表6 屋外及び屋内の重金属測定結果

捕集期間	5/2~5/16		5/16~5/30		5/30~6/13		6/13~6/27		6/27~7/11		7/11~7/25		7/25~8/8		濃度(ng/m ³)
	屋外	屋内	屋外	屋内	屋外	屋内	屋外	屋内	屋外	屋内	屋外	屋内	屋外	屋内	
総通気量(m ³)	403	396	404	395	403	397	395	406	342	345	395	396	382	395	
粉じん濃度	28	41	24	28	22	21	25	26	28	25	25	28	27	31	
Li	(0.34)	(0.34)	(0.18)	(0.18)	(0.19)	(0.34)	(0.33)	(0.46)	(0.39)	(0.24)	(0.17)	(0.25)	(0.22)		
Be	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
Na	1200	900	630	470	640	340	890	460	1300	800	570	230	1300	810	
Mg	170	120	98	69	92	57	120	70	200	93	82	37	160	89	
Al	370	290	210	150	150	87	180	97	280	110	150	65	160	71	
K	280	310	210	230	170	200	210	200	250	220	230	220	240	210	
Ca	770	620	540	550	640	280	650	350	1300	570	780	240	710	290	
Sc	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
V	11	11	6.6	7.1	7.6	8.4	14	15	17	17	9.8	9.7	13	12	
Cr	20	17	17	13	42	31	15	12	27	19	17	8.5	32	18	
Mn	48	42	50	49	47	42	65	58	49	29	61	49	60	34	
Fe	1200	930	790	630	870	610	1200	760	1600	810	860	460	1200	620	
Co	0.42	0.39	0.70	0.66	0.34	(0.25)	0.78	0.69	0.38	(0.24)	0.58	0.35	0.80	0.50	
Ni	11	11	10	9.3	9.0	8.2	17	15	10	9.6	11	7.3	10	8.9	
Cu	18	19	17	20	16	15	18	16	17	14	20	15	16	12	
Zn	110	140	100	130	120	120	110	100	110	110	120	100	110	97	
Ga	1.5	1.2	1.4	1.2	1.3	0.89	1.6	1.1	1.3	0.90	2.1	1.2	1.5	1.0	
As	1.7	2.1	1.5	2.2	1.3	1.4	1.4	1.4	1.1	1.1	1.9	1.8	1.9	1.8	
Se	1.3	1.3	1.5	1.3	1.0	0.87	1.3	1.3	0.90	0.71	1.0	0.79	1.2	(0.26)	
Rh	1.2	1.2	0.83	0.87	0.62	0.63	0.70	0.63	0.91	0.78	0.64	0.58	0.72	0.60	
Sr	3.7	3.0	3.0	2.6	2.5	1.5	4.3	3.5	4.7	2.7	4.4	2.8	4.2	2.7	
Y	0.16	0.11	(0.093)	(0.065)	(0.063)	N.D.	(0.087)	(0.031)	0.17	(0.035)	(0.061)	N.D.	(0.081)	N.D.	
Ag	0.28	0.42	0.34	0.37	0.36	0.40	0.34	0.34	0.21	0.24	0.31	0.25	0.27	0.26	
Cd	0.91	1.1	0.94	1.3	1.0	1.1	0.71	0.80	1.2	4.2	0.86	3.8	0.72	2.1	
Cs	(0.14)	(0.15)	(0.10)	(0.11)	(0.086)	(0.083)	(0.092)	(0.083)	(0.12)	(0.10)	(0.093)	(0.083)	(0.10)	(0.096)	
Ba	10	8.0	11	8.4	10	6.1	12	7.7	9.4	5.6	17	9.1	11	6.9	
Lu	1.2	0.97	0.31	0.47	0.26	0.33	0.22	0.26	0.28	0.22	0.33	0.29	0.27	0.22	
Ce	2.0	1.7	0.72	0.89	0.58	0.77	0.79	0.69	0.65	0.55	0.74	0.70	0.71	0.55	
Pr	0.23	0.20	(0.068)	(0.082)	N.D.	(0.068)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(0.069)	(0.064)	N.D.	N.D.	
Nd	0.77	0.64	0.23	0.26	(0.18)	(0.21)	(0.15)	(0.18)	(0.19)	(0.13)	(0.20)	(0.18)	(0.19)	(0.15)	
Sm	(0.076)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
Gd	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
Tb	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
Dy	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
Ho	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
Er	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
Tm	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
Yb	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
Lu	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
Tl	(0.12)	(0.14)	(0.076)	(0.088)	(0.067)	(0.071)	(0.080)	(0.091)	(0.10)	(0.12)	(0.079)	(0.078)	(0.087)	(0.082)	
Pb	31	35	29	34	27	29	27	27	26	27	27	26	27	25	
Bi	1.3	1.5	1.0	1.1	0.94	0.95	0.84	0.88	0.72	0.79	0.84	0.80	0.96	1.0	

*粉じん濃度(μg/m³)

*検出下限値以上、定量下限値未満は()内表示、検出下限値未満はN.D.で表示。

図1に、ハイポリウム・アンダーセン・エアサンプラーで捕集した試料のいくつかの元素について、粒径別の濃度分布を示す。

粗大粒子を捕集している第1ステージ(粒径7 μm以上)が最も高く、それより粒径が小さくなると濃度が減少している元素としてMg、Ca、Fe、

Co等があげられる。これらの元素は主に、土壤などの自然界にもともと存在したものに起因していると考えられる。一方、Cr、As、Se、Cd、Pb等の元素は、粒子径1.1 μm以下のバックアップフィルターの濃度が最も高かった。これらの元素は微小な粒子として存在し、燃焼過程などの人工発生

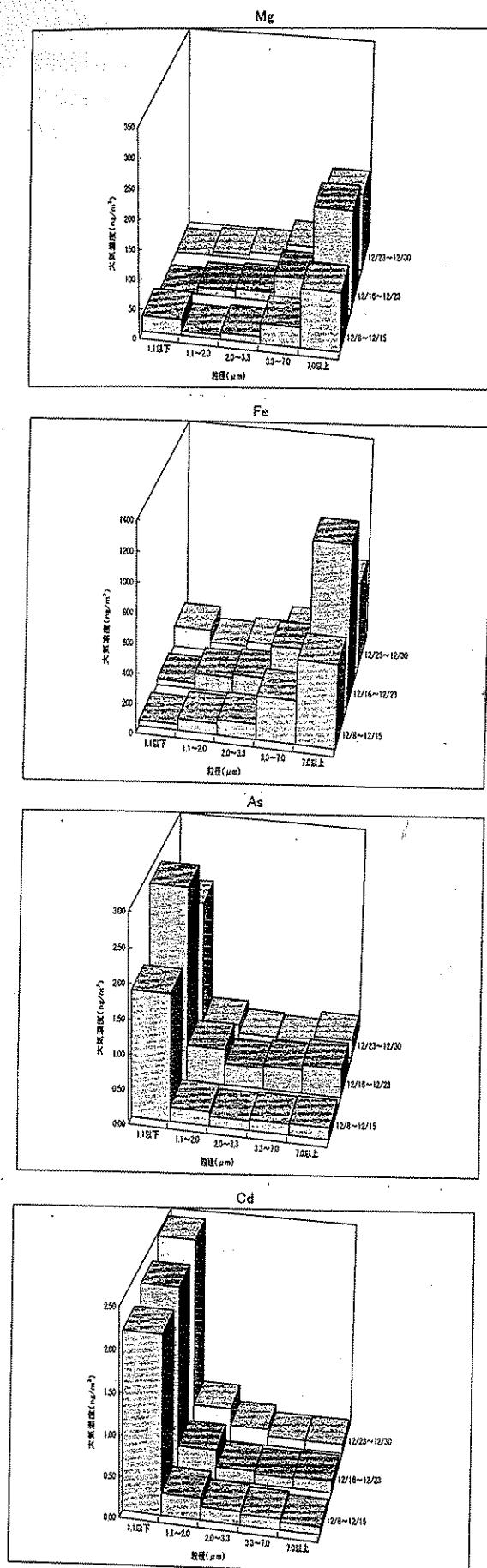


図1 粒径別濃度分布

源の寄与が大きいものと推測される。

微小粒子として大気中に存在している割合が高い元素は、先に屋外と屋内の結果の中で記した、屋外と同等の汚染を受けている元素とよく一致した。微小粒子は、粗大粒子と比較して呼吸等により比較的容易に肺内部へ取り込まれる可能性があり、人体への健康影響が大きいと考えられる。よって、このような健康影響に大きく関係すると考えられる元素濃度を把握することは大変重要になり、今回の結果からは微小粒子側に存在している元素については屋外とほぼ同等の濃度と考えられることが分かった。

また、Mn、Zn等の元素は、第1ステージ及びバックアップフィルターの両方が高くなり、その間は低くなっているため、自然及び人工発生源の両方の影響を受けているものと考えられる。

川崎は工業地帯であるため、工場等の影響の大きいCr、Pb等の元素濃度が高くなっている。他には、Ni、Se等が高かった。

有害大気汚染物質の優先取組物質である、Cr、Mn、Ni、Asに注目すると、各元素の粒径 2 μm 以下 (ステージ4及びバックアップフィルター) の全粒径濃度に対する割合を算出すると、Crは24%～31%、Mnは34%～46%、Niは24%～53%、Asは76%～81%であった。土壌起源の元素と比較すると、微小粒子側に多く含まれることが分かった。微小粒子が、より体内に取り込まれるという健康影響の面から考えて、このように粒径別の内容成分を明らかにすることは大変重要となる。

6. まとめ

- マイクロウェーブ分解法とICP-MS法を組み合わせることにより、20元素程度の多元素を精度良く、一斉分析することが可能となった。保証値の示されていない元素を合わせると、40元素程度の一斉分析が可能と考えられる。
- 屋内と屋外の濃度を比較すると、自然の土壤にもともと存在するNa、Mg、Al、Ca、Sc等は、屋外がやや高い傾向を示した。
- 屋外と屋内の濃度変化に同じ動きが見られた。
- 微小域に存在する元素は、屋内においても屋外と同等の濃度レベルであった。
- 本法を粒径別濃度分析に応用できた。

- ・有害大気汚染物質の元素は、全粒径濃度の50%程度が微小粒子側に含まれていた。

7. 今後の課題

分析方法については、試料の分解を多くの元素について更に効率よく、しかも安定して行なえるような前処理方法の検討が必要となる。また、多種類標準試料などにより定量値の確認を行うことが重要となる。また、分析感度を向上させることにより、室内の空気試料などの低濃度試料に対応することが必要となる。

Na、Al等は自然界に多く存在する元素であり、フィルターにも含まれることから、これらを低減させることによる分析精度の向上が必要となる。

重金属類の測定を行うことにより、大気中の自然発生源及び人工発生源の影響をそれぞれ検討することができ、粒子状物質の健康への影響を考えていく上で重要な指針とすることができる。

要 約

多元素一斉分析法として有効な ICP-MS の、大気粉じん中の微量元素測定への適用性について検討を行った。

硝酸を用いたマイクロウェーブ分解法と ICP-MS の組み合わせにより、40元素程度を測定できた。本法は、従来の酸分解では測定が困難であったCr、Asに対しても有効であり、かつ酸の使用量を少なくでき、処理時間の短縮などのメリット

を持つ優れた手法であることが確認できた。

この分解・分析方法を用いて、川崎の屋内と屋外でローポリウム・エアサンプラーを用いて捕集した実大気試料を測定した結果、土壤起源であるNa、Mg、Al、Ca、Sc等は屋外が高い結果を示したが、他の元素では大きな差は見られなかった。

同じく、川崎でハイポリウム・アンダーセン・エアサンプラーを用いて得た粒径別測定の結果、主に、土壤などの自然界にもともと存在したものに起因する元素は粒径が大きく、人工発生源の寄与が大きい元素は小さいという傾向が見られた。

ローポリウム・エアサンプラーの結果と合わせると、粗大粒子は屋内への侵入がやや少なく、微小粒子はほぼ大気濃度と同レベルであると考えられる。微小粒子は健康影響の面で重要な要素であるので、一般的の屋外調査により、生活空間である屋内の情報を得る指標とできる可能性があることは重要と考えられる。

引用文献

- 1) Stephen E.Long, Theodore D.Martin : Method 200.8 Determination of Trace Elements in Waters and Wastes by Inductively Coupled Plasma Spectrometry : U.S. Environmental Protection Agency, (1990.8).
- 2) Laing G.Stephen Metal : Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer Method 6020 CLP-M Version 7.0 : ICP information Newsletter, Vol.18, No.9584, (1993.2).