

重金属降下量計測における基礎的検討 (第1報)

小野塚 春吉 渡辺 武春 伊瀬 洋昭
朝来野 國彦 横井 雅彦
(日本大学理工学部)

1 はじめに

降下ばいじんの測定は、大気汚染の指標として古くから計測されており、東京都では1954年12月から都立衛生研究所において測定が開始され¹⁾現在に至っている。

降下ばいじんの測定法に関する研究は、1960年前後を中心におこなわれいくつかの報告が見られる^{2), 3), 4), 5)}。

筆者らは、大気降下物による地表面への重金属負荷量に関する基礎データを得るため、ガラス製簡易降下ばいじんびんを用い捕集物中の重金属を測定している^{6), 7), 8)}。

測定手法は、降下ばいじんの測定と基本的に同一であり概ね確立されているが、まだ若干検討を要する部分も残っている。

測定上検討を必要とする事項を列記すると、

- ① 捕集時の異物(昆虫類、木の葉、鳥の糞など)の混入。
- ② 捕集時における藻の発生及び冬期における凍結。
- ③ 捕集時の大量降雨による試料の溢れ損失。
- ④ 土砂の直接的舞い上がりによる影響。(捕集器の設置高さ)
- ⑤ 捕集時及び前処理操作時に揮散等による損失が懸念される元素(水銀、ヒ素等)の測定法。
- ⑥ 捕集物の前処理法。(分解に用いる酸の種類等)
- ⑦ 原子吸光法により定量する場合のバックグラウンドの影響。

などで、現在それぞれについて改良を含めた検討をおこなっており、本報は、これらのうち②と⑦に関連して検討した結果について報告する。

2 検討項目

検討項目及び検討の目的は次のとおりである。

(1) 捕集器の材質の違いによる測定値の比較(捕集器の材質)

筆者らは、捕集器として衛生試験法に定められている「簡易ばいじんびん」⁹⁾(ガラス製)を用いて試料を捕集している。

ガラス製捕集容器は、冬期、容器中の水が凍結し容器を破損する危険性があり、これに替る材質としては、プラスチック材が有効である。

比較用の容器として、①安価、②輸送時における試料管理の利便性などを考慮し、市販広口ポリエチレンビンを選び「簡易ばいじんびん」との比較試験をおこなった。

(2) 再飛散防止液に酸添加有無による測定値の比較(酸添加試験)

捕集物が再飛散することを防止するため、あらかじめ蒸留水を2ℓ入れ試料の捕集をおこなっている。

冬期を除き、藻の発生が市街地の測定点を含め随時見られる。金属元素の量を測定するうえでは、藻の発生事態は障害とならないが、降下物中の金属含有率を求める場合、降下物総量(「不溶性物質」と「溶解性物質」を含めたもの)にプラスの誤差を与え、正確な含有率を求めることができない。

酸を加えることによって藻の発生を抑制することができ、かつ、捕集された金属が捕集容器の壁面に吸着され、マイナスの誤差を与えることを防止できるなどの効果が期待できる。

(3) 原子吸光分析におけるバックグラウンドの影響
分析波長2,100 Å~2,300 Å付近の元素(Cd, Ni, Pb, Zn)では、分子吸収等によるバックグラウンドの影響が一般的に大きい。

長期捕集試料(1か年連続捕集)を用い、補正の有無による差異試験をおこなった。

3 実 験

(1) 捕集器の材質による差異

ア 試験に用いた捕集器

簡易降下ばいじんびん (ガラス製) 口径 15.4 cm 図 1

市販広口ポリエチレンビン 口径 10 cm 図 2

イ 捕集方法

それぞれの捕集器を無作為に 6 個ずつとり出し、高さ約 50 cm のスタンドを 2 列に並べ、あらかじめ蒸留水 2 ℓ を入れスタンド上に交互に設置した。

(東京都公害研究所屋上で 1982 年 9 月 21 日から 11 月 22 日まで捕集)

ウ 分析方法

捕集物を蒸発乾固させた後秤量し、降下物総量を求めた後、 $\text{HNO}_3 - \text{HClO}_4$ 分解をおこない原子吸光

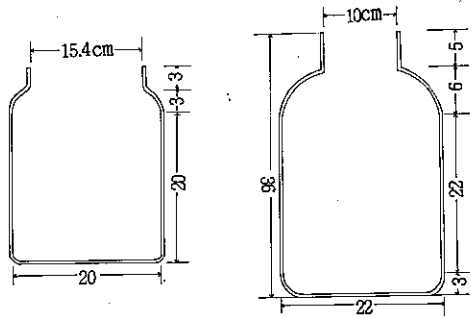


図 1 簡易降下ばいじんびん 図 2 市販ポリエチレンビン

法 (直接噴霧法) で定量した。

分析操作のフローシートを図 3 に示した。

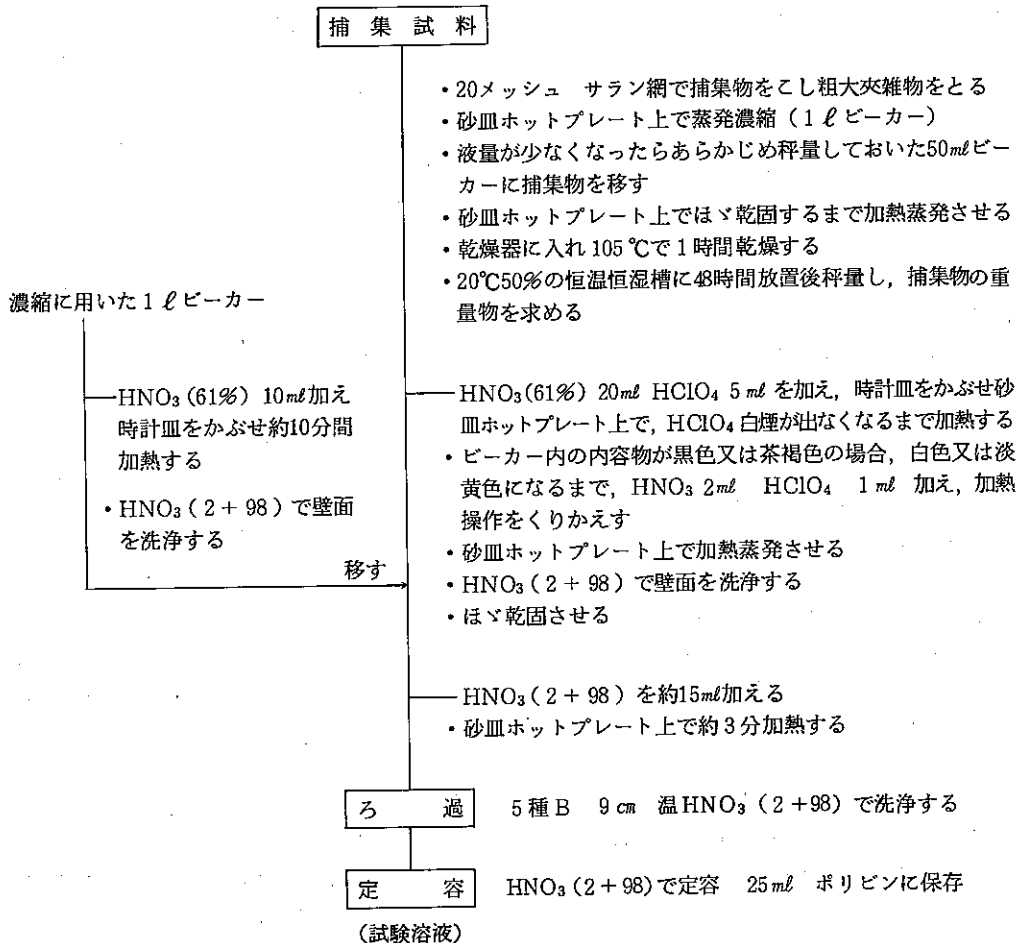


図 3 大気降下物分析前処理操作フローシート

(2) 酸添加試験

ア 試験に用いた捕集器

簡易降下ばいじんびん (ガラス製) 口径 15.4 cm

イ 再飛散防止液の種類

- ・蒸留水 2ℓ
- ・0.5N HNO₃液(蒸留水 2ℓ + HNO₃ 100 ml)

ウ 捕集方法

捕集器を無作為に10個とり出し、これを5個ずつに分け、一方には蒸留水を入れ、もう一方には0.5N HNO₃液を入れ、高さ約50cmのスタンド上に、交互に2列に設置した。(東京都公害研究所屋上で、1983年7月18日から8月20日まで捕集)

エ 分析方法

3, (1), ウに準じて分析した。

(3) 原子吸光分析におけるバックグラウンドの影響

ア 試験に用いた試料

次の場所で1982年8月から1983年8月まで1か年捕集(連続屋外放置)した試料を用いた。

東京都公害研究所屋上 (千代田区有楽町)

西伊興児童館屋上 (足立区西伊興町)

石神井図書館屋上 (練馬区石神井台)

前処理操作は、3, (1), ウに準じた。但し、試験溶

液量は50mlである。

イ 装置及び分析条件

<装置>

日本ジャーレルアッシュ社製 原子吸光光度計 (AA-1 MK II型)

<分析条件>

元素	分析波長 A	ランプ電流 mA		使用ガス流量 ℓ/min		バーナ
		元素	重水素	C ₂ H ₂	air	
Cd	2288	5	30	2.1	10	10cmストリットバーナ
Ni	2320	10	30	2.1	10	"
Pb	2170	10	30	2.1	10	"
Zn	2139	7	30	2.1	10	"

<バックグラウンドの補正方法>

重水素ランプによるバックグラウンド補正。

4 結果及び考察

(1) 捕集器の材質による差異

ガラス製簡易降下ばいじんびんと市販広口ポリエチレンビンについて比較した結果を表1に示した。

ガラス製降下ばいじんびんの測定値に対する広口ポ

表1 捕集器材の違いによる測定値の比較

kg/km²/30日

項目 捕集器	検体番号	降下ばいじん総量 t/km ² /30日	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
			(A)	364	5.31	85.1	0.043	0.74	9.64	170	3.97
ガラス製 簡易ばいじんびん (口径 15.4 cm)	365	5.82	86.1	0.035	0.74	7.27	176	3.90	0.439	2.75	12.7
	366	5.01	90.9	0.033	0.72	6.66	179	3.74	0.475	2.10	12.2
	367	5.38	89.3	0.028	0.66	6.66	165	3.68	0.382	2.15	11.9
	368	5.27	90.9	0.038	0.66	7.27	182	4.00	0.439	2.20	12.3
	369	5.10	87.7	0.025	0.60	7.18	162	3.68	0.448	2.49	12.4
\bar{x}_A		5.32	88.3	0.034	0.69	7.45	172	3.83	0.462	2.32	12.4
S_A		0.28	2.4	0.007	0.06	1.11	8	0.15	0.069	0.25	0.4
$\frac{S_A}{\bar{x}_A} \times 100$		5.3	2.7	20.6	8.7	14.9	4.7	3.9	14.9	10.8	3.2
(B)	370	4.79	94.8	0.040	0.74	6.85	203	3.94	0.409	2.93	12.5
市販広口 ポリエチレンビン (口径 10 cm)	371	4.53	80.9	0.039	0.65	6.55	173	3.94	0.417	2.85	13.3
	372	4.23	83.2	0.029	0.47	7.08	165	3.56	0.425	2.62	12.8
	373	3.86	83.2	0.020	0.62	5.54	159	3.17	0.235	2.40	10.4
	374	4.44	80.9	0.023	0.73	7.08	161	3.56	0.370	2.01	12.4
	375	3.44	70.8	0.028	1.05	6.55	134	3.17	0.590	2.27	11.5
\bar{x}_B		4.22	82.3	0.030	0.71	6.61	166	3.56	0.408	2.51	12.2
S_B		0.49	7.7	0.008	0.19	0.57	22	0.34	0.114	0.35	1.0
$\frac{S_B}{\bar{x}_B} \times 100$		11.6	9.4	26.7	26.8	8.6	13.3	9.6	27.9	13.9	8.2

捕集: 東京都公害研究所屋上 1982.9.21 ~ 11.22

分析方法: HNO₃-HClO₄ 分解 直接原子吸光法

リビンの測定値の比(平均値)は、降下ばいじん総量の0.79を除き、0.88~1.08で良く一致していた。

それぞれの項目毎に平均値の差について検定したところ、降下ばいじん総量が1%、Mnが5%の危険率で有意の差が見られ、そのほかの元素については有意差がなかった。

これらのことから、広口ポリビンもガラス製降下ばいじんびんと同等なものとして使用が可能なものと思われる。

(2) 酸添加試験

再飛散防止液として、蒸留水と0.5N HNO₃液について比較した結果を表2に示した。

蒸留水を入れて測定した値に対する0.5N HNO₃

の測定値の比(平均値)は、Alの1.27、Crの0.73を除き0.93~1.09で良く一致していた。Al及びCrについてはそれぞれ1%及び5%の危険率で平均値に有意差が認められた。

酸を添加した場合Alは高く測定され、Crは逆に低く測定された。Alは酸を添加することによって、捕集器の壁面への吸着が抑制され、Crについては硝酸により不動態が生じ測定値が低くなったことも考えられるが、現在のところ原因は不明である。

(3) 原子吸光分析におけるバックグラウンドの影響

重水素ランプによる補正をおこなったものと、おこなわなかったものとを比較した結果を表3に示す。

表2 再飛散防止液(蒸留水)に酸添加有無による測定値の比較

kg/km²/30日

項目 捕集方法	検体番号	降下ばいじん総量 t/km ² /30日	測定値								
			Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
(C) 酸無添加 〔蒸留水2ℓ〕	428	6.95	131	0.041	1.04	5.90	302	6.37	0.805	3.20	15.4
	429	6.51	122	0.038	0.93	5.49	269	5.70	0.716	2.87	13.3
	430	5.97	122	0.038	0.95	5.54	287	5.78	0.838	4.24	14.4
	431	6.77	118	0.038	0.78	5.13	257	5.52	0.693	2.49	15.4
	432	5.93	121	0.038	0.83	5.29	272	5.38	0.704	2.49	15.4
\bar{x}_C		6.43	123	0.039	0.91	5.47	277	5.75	0.751	3.06	14.8
S_C		0.46	5	0.001	0.10	0.29	17	0.38	0.066	0.72	0.9
$\frac{S_C}{\bar{x}_C} \times 100$		7.2	4.1	2.6	11.0	5.3	6.1	6.6	8.8	23.5	6.1
(D) 酸添加 〔蒸留水2ℓ 60% HNO ₃ 100ml〕	433	7.32	155	0.043	0.76	5.95	314	6.42	0.716	3.53	16.5
	434	6.64	168	0.043	0.62	6.20	320	6.19	0.760	3.76	16.5
	435	6.78	143	0.036	0.46	5.24	266	5.18	0.604	3.11	17.0
	436	7.89	164	0.041	0.83	5.79	308	6.24	0.738	3.62	16.0
	437	5.54	150	0.034	0.62	5.09	263	5.42	0.660	2.73	13.7
\bar{x}_D		6.83	156	0.039	0.66	5.65	294	5.89	0.696	3.35	15.9
S_D		0.88	10	0.004	0.14	0.47	27	0.55	0.063	0.42	1.3
$\frac{S_D}{\bar{x}_D} \times 100$		12.9	6.4	10.3	21.2	8.3	9.2	9.3	9.1	12.5	8.2

捕集：ガラス製簡易降下ばいじんびん(口径15.4cm) 東京都公害研究所屋上1983.7.18~8.20
分析方法：HNO₃-HClO₄分解 直接原子吸光法

表3 バックグラウンド補正の有無による測定値の比較

元素 (分析波長)	検体番号	採集場所	未補正, 補正の別		分析検液濃度 (μg/ml)		降下量 (kg/km ² /30日)		a'/b'
			a	b	a'	b'	a'	b'	
			未補正	補正	未補正	補正	未補正	補正	
Cd (2288 Å)	347	都公害研(千代田区)	0.198	0.167	0.043	0.036	0.043	0.036	1.19
	426	西伊興児童館(足立区)	0.182	0.153	0.040	0.033	0.040	0.033	1.21
	427	石神井図書館(練馬区)	0.101	0.089	0.022	0.019	0.022	0.019	1.16
Ni (2320 Å)	347	都公害研	3.39	3.18	0.720	0.674	0.720	0.674	1.07
	426	西伊興児童館	2.75	2.57	0.578	0.538	0.578	0.538	1.07
	427	石神井図書館	1.05	0.95	0.203	0.183	0.203	0.183	1.11
Pb (2170 Å)	347	都公害研	12.7	12.3	2.79	2.68	2.79	2.68	1.04
	426	西伊興児童館	4.59	4.20	1.002	0.917	1.002	0.917	1.09
	427	石神井図書館	2.31	2.16	0.497	0.464	0.497	0.464	1.07
Zn (2139 Å)	347	都公害研	69.6	69.5	15.2	15.2	15.2	15.2	1.00
	426	西伊興児童館	39.4	39.3	8.59	8.57	8.59	8.57	1.00
	427	石神井図書館	19.4	19.3	4.16	4.15	4.16	4.15	1.00

捕集：簡易降下ばいじんびん 1982.8~1983.8(12か月捕集)
分析方法：HNO₃-HClO₄分解 直接原子吸光法 D₂補正

Znについては、降下量が多いため試験溶液の濃度が高くバックグラウンドの影響は無視できる。

Ni, Pbについては、概ね10%以下、Cdについては15~20%程度バックグラウンドの影響をうけている。

5 ま と め

① 従来から使用しているガラス製簡易降下ばいじんびんと、広口ポリエチレンビンについて、測定値の比較をおこなったところ、金属各元素については良い一致を見た。このことから、ポリエチレンの材質による捕集器も、ガラス製のものと同等のものとして使用が可能である。

冬期、凍結により捕集器が破損するおそれのあるところでは、この対策としてポリエチレン製捕集器の使用が有効なものと判断される。

② 再飛散防止液として蒸留水と0.5N HNO₃液について比較検討したところ、Al, Crを除き両者の測定値は良い一致を見た。

藻の発生を防止するうえで、酸を添加する方法は有効であり、酸の種類、濃度等について引き続き検討を継続する予定である。

③ 原子吸光分析におけるバックグラウンドの影響について検討したところ、Cd 16~21%, Ni 7~11%, Pb 4~9%の影響をうけていた。Znについては、ほとんど影響がなかった。

参 考 文 献

- 1) 東京都首都整備局都市公害部：降下ばいじん量測定結果報告（昭和29年12月～昭和40年12月），都市公害部資料2-1-36，（1966）。
- 2) 永見康二ほか：煤塵による京浜工業地帯の大気汚染（第3報），デポジットゲージによる降下煤塵量測定の再現性，公衆衛生，23，647～653，（1959）。
- 3) 鈴木武夫，大喜多敏一：降下煤塵計の測定上の諸問題，大気汚染研究全国協議会第4回総会抄録集，20，（1963）。
- 4) 斉藤功ほか：降下ばいじん量の測器の差異に関する総合的研究，第1～3報，分析化学，12，1046～1057，（1963）。
- 5) 財団法人公衆衛生協会：大気汚染測定法研究報告書，第1報，降下煤塵計，（1962）。
- 6) 東京都公害研究所：浮遊粒子状物質等調査報告書，公害研究所資料1-2-5，（1979）。
- 7) 東京都公害研究所：浮遊粒子状物質等測定データ集，公害研究所資料1-2-6，（1980）。
- 8) 東京都公害研究所：浮遊粒子状物質等測定データ集，公害研究所資料1-2-7，（1982）。
- 9) 日本薬学会編：衛生試験法注解，金原出版，1128，（1973）。