

大気環境中に存在する微量元素成分について(1)

鎌 滝 裕 輝 棚 島 智 恵 子

要 旨

環境中の微量成分物質の定性や定量についての分析手法の比較検討や報告が行われつつある。当研究所でも、最近始められた大気環境中に存在する微量無機成分についての検討を行った。

前処理方法において、従来の酸分解法と最近開発されたマイクロウェーブ酸処理法の比較を行った。その結果、ほとんど同様な分析結果を得たが、その前処理時間は、マイクロウェーブ酸分解法の方が、数倍の効率化が計られた。

分析結果の検出下限値は、クリーンルームでは、ppt (10^{-12} g/ml) のレベルまでの検出下限値が示されているが、実験室レベルでは、ppb (10^{-9} g/ml) のレベルであり、3桁の低下であった。この比は、実験室の粉じん濃度に対するクリーンルームの粉じん濃度との比率に合致していた。

大気環境中の各微量元素濃度は、ほとんどの場合において、新宿御苑よりも八幡山測定局の方が高く、自動車からの影響が大きいと考えられた。その影響は新宿御苑に対して1.2~1.7倍であった。各元素成分では、Zn、Sn、Tl、Ce、Tiで夏期よりも冬期の方が濃度レベルは高くなり、その他は変動が小さかった。さらに、各期間中の濃度レベルの類似性から、元素の性質や発生源の相違等の影響と密接に関係ある2グループに分類することができた。

キーワード：ICP-MS、浮遊粒子状物質、マイクロウェーブ、酸分解、微量元素、大気環境

Study of Trace Amount Elements in Atmospheric Environment (1)

Hiroki Kamataki and Chieko Nudajima

Summary

Qualitative and quantitative microanalyses have been performed for trace elements in atmospheric environments. The conventional acid decomposition assessment method was compared with the recently developed microwave method.

Though both methods yielded similar results, the latter was several times faster. For clean rooms versus ordinary laboratories, the lower limit values are, respectively, in ppt (10^{-12} g/ml) and ppb (10^{-9} g/ml), a ratio of 1:1000.

Measured trace element concentrations in the atmosphere at Hachimanyama were 1.2 - 1.7 times as high as those at Shinjuku-gyoen, probably due to vehicular emissions. Among elements, the concentration of Zn, Sn, Tl, Ce, and Ti were higher during winter than during summer while that of other elements was less fluctuated. The elements may be conveniently divided into two groups, according to their similarities in concentration level and emission sources.

Keywords : ICP-MS, suspended particulate matter, microwave, Acid Decomposed Method, trace element, atmospheric environment

1 はじめに

ここ数年、外因性内分泌攪乱化学物質等の社会問題を発端に、環境中にどのような微量化学物質が存在しているのかということが注目されてきた。直接人体に影響を与える水道水や食器等からの溶出調査は数多く検討が行われてきている。

また、大気環境の分野では、最近になって微量化学成分の探求についての分析手法の比較検討^{1) 2)}や報告^{3) 4)}が行われはじめた。当研究所においては、都内における大気環境中に存在する微量無機成分の濃度レベルの把握、データの蓄積及び分析精度の確認を目的として検討を行ったので報告する。

さらに、大気中に存在する無機成分は、大別して浮遊粒子状物質（大気中に浮遊する粒子径が約 $30\mu\text{m}$ 以下の粒子状物質：TSP）、大気降下物（浮遊粒子状物質よりも大きく重力により地上等に沈着するもの）及びガス状物質に含まれていることが知られている。

本報告では、固体及び液体として大気環境中に存在する浮遊粒子状物質中の微量無機成分をターゲットとした。

2 調査方法

(1) 試料採取

試料の採取方法は、ハイボリュームエアサンプラーを用いて、 $1000\text{ l}/\text{分}$ で24時間通気して大気環境中の浮遊粒子状物質を採取した。採取に使用したろ紙は、微量無機成分のブランク値の低い石英繊維ろ紙（2500QAT-UP）を用いた。

(2) 調査地点

調査は、図1-1の新宿御苑と図1-2の八幡山測定局の2地点で行った。新宿御苑は、国設東京測定局であり、樹木で道路と仕切られた環境である。八幡山測定局は、自動車排出ガス測定局であり、環八通りに面した道路沿道の環境である。

また、調査は1998年7月、8月、12月、1999年1月のそれぞれ中旬に各地点で1回ずつ行った。

(3) 前処理方法

採取したろ紙からポンチ（ $30\text{mm}\phi$ ）で抜き取った。ポンチ抜きしたろ紙、4または8枚を1組として前処理用に用いた。

ろ紙をテフロン容器に入れ、マイクロウェーブ分解装

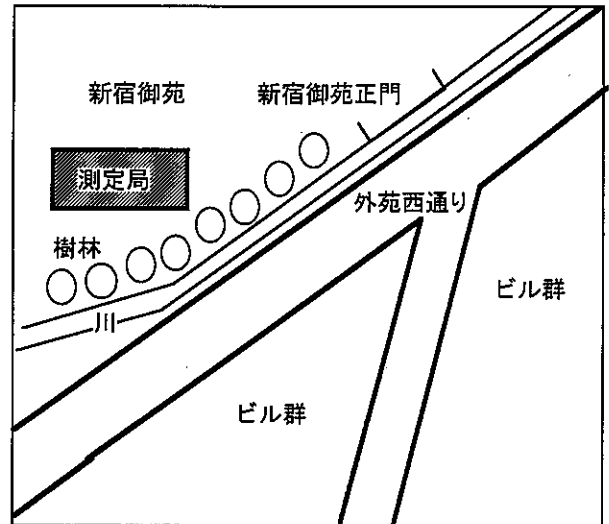


図1-1 国設東京測定局

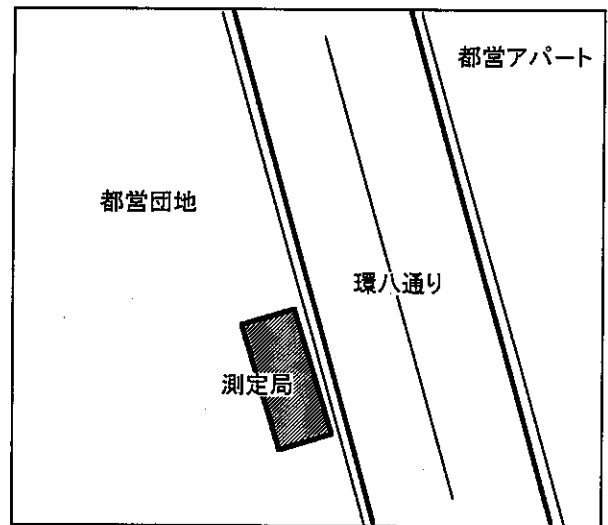


図1-2 八幡山測定局

置（マイルストーン社製）により、酸分解、濃縮、溶媒交換を行った。

マイクロウェーブ分解装置による前処理は、分析する元素成分の種類に応じて、2つの条件（条件1、2）で行った。

条件1は、従来の硝酸-過塩素酸-フッ化水素酸系の酸分解法により行った。すなわち、硝酸により有機物を分解し、過塩素酸により元素状炭素成分などを分解し、さらに、ケイ酸塩等をフッ化水素酸で分解を行った。この前処理条件で分析した元素は、亜鉛（Zn）、スズ（Sn）、コバルト（Co）、セリウム（Ce）、セレン（Se）、タリウム（Tl）、チタン（Ti）、バナジウム（V）、バリウム

(Ba) 等であり、操作の詳細な分析フロー図を図2-1に示した。このときのマイクロウェーブ酸分解・濃縮条件を表1に示した。

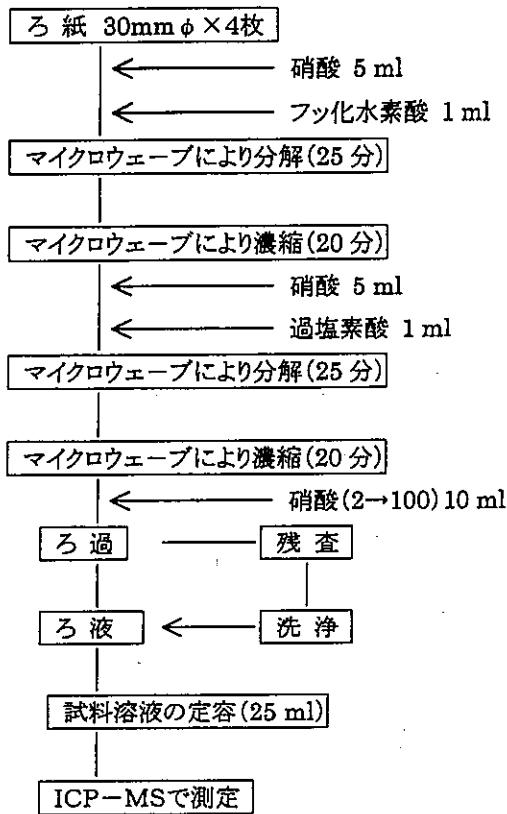


図2-1 条件1 (Zn他8元素) の分析フロー図

表1 マイクロウェーブ分解装置を利用した操作条件

操作条件	ステップ	出力(W)	時間(分)
1 マイクロウェーブによる分解 (クーリング)	1	250	2
	2	0	2
	3	250	6
	4	400	5
	5	650	5
	6	0	5
2 マイクロウェーブによる濃縮 (クーリング)	1	800	20
	2	0	5

条件2は、白金 (Pt) 等の元素成分であり、王水による酸分解を行った。その分析フロー図を図2-2に示した。そのときのマイクロウェーブ酸分解・濃縮は条件1と同様である。

(4) 分析方法

それぞれの試料溶液は、微量元素に対して超低濃度分析を可能とした高周波誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS) 法により、外部標準比較法を利用して定量

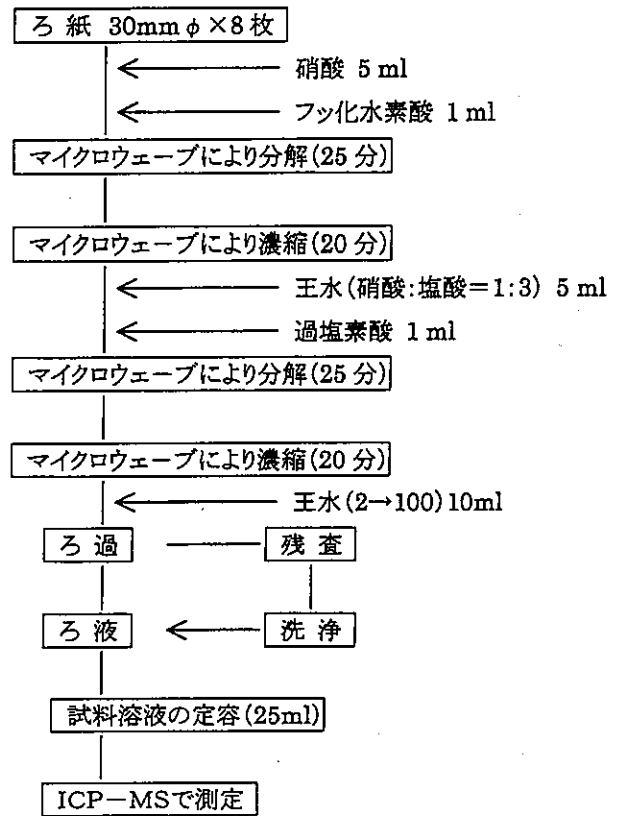


図2-2 条件2 (Pt元素等) の分析フロー図

を行った。

分析を行った成分と検出に利用した質量数は、Zn : 66、Sn : 119、Co : 59、Ce : 140、Se : 82、Tl : 205、Ti : 47、V : 51、Ba : 137、Pt : 195の10種類である。

ICP-MS法による測定条件は、高周波出力：1200(W)、キャリアガス流量：1.13 (ℓ / 分)、試料流入速度：0.1(rps)、スプレーチャンバ冷却温度：2 (℃)として行った。

3 結果及び考察

(1) 前処理方法

従来のホットプレート等を使用した酸分解法と最近開発されたマイクロウェーブ酸処理法の両方について検討を行った。

表1に示したマイクロウェーブ酸分解・濃縮条件は、マイクロウェーブ分解装置を製造したマイルストーン社のEP灰 (電気集塵器によって集められた灰) 分解例を応用して設定した。各分解時間や出力数を増加しても分解能力に差はほとんどないため、表1の条件で分解を完了したものとして採用した。

通常の酸分解法との比較においては、ほとんど同様な分析結果を得た。しかし、その前処理時間は数日に対して、マイクロウェーブ酸分解では最大でも半日であるため、数倍の効率化が計られた。

ここでは、表1の条件により処理された試料の分析結果を表4に示した。

(2) 分析法

近年開発され普及してきた高周波誘導結合プラズマ質量 (ICP-MS) 分析法を利用して行った。ICP-MS分析法は、溶液試料中の微量元素の分析に最適な方法であると各方面で認識されている²⁾。

ただし、ICP-MS分析法は微量元素を分析できるため、周囲からの各元素の汚染が考えられる。そのため、クリーンルーム等の閉鎖された測定室が必要であると思われる。

しかし現実には、そのような施設を必要とするかどうかは分析項目に対する目的により異なるため、通常の実験室程度 (1 m³当たりの塵個数=10⁶~10⁸個/m³) の汚染状況で分析をすることが多い。今回の分析においても実験室に設置したICP-MS分析装置 (ヒューレッドパックカード、HP4500) を用いて行った。

クリーンルーム (クラス1000の場合、1 m³当たりの塵個数=10³個/m³) 等汚染の少ない条件における標準物質の定量下限値を表2⁵⁾に示す。表2⁵⁾では、ppt (10⁻¹² g/ml) のレベルまでの検出下限値が示されているが、通常の実験室レベルでの標準物質の定量下限値は、表3に示すようにppb (10⁻⁹ g/ml) のレベルであり、3桁程度検出下限値が低下した。

この比率は、まさに測定周囲の条件の比率とほぼ一致する (通常実験室の1 m³当たりの塵個数=10⁶~10⁸個/m³に対して、クリーンルーム [クラス1000] 1 m³当たりの塵個数=10³個/m³)。

(3) 大気環境濃度

大気環境中の微量元素成分の濃度を表4に示す。また、それらの期間ごとの濃度変化を図3-1~11に示す。

表4の各元素の試料溶液に対する定量下限値は、Zn>10ppb、Sn>0.5ppb、Co>0.01ppb、Ce>0.02ppb、Se>2ppb、Tl>0.2ppb、Ti>0.5ppb、V>0.02ppb、Ba>0.2ppb、Pt>0.02ppbであった。

図3-1~11に示した各微量元素は、それぞれの傾向をみると、ほとんどの場合において、新宿御苑よりも

表2 ICP-MSによる分析元素⁵⁾

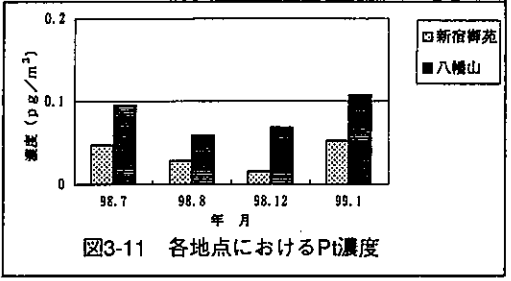
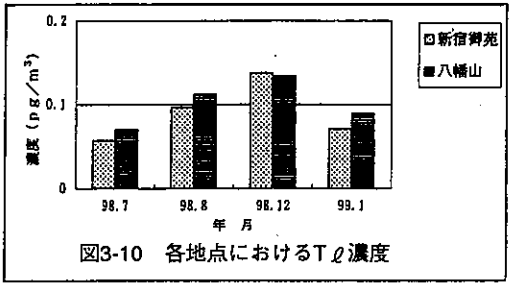
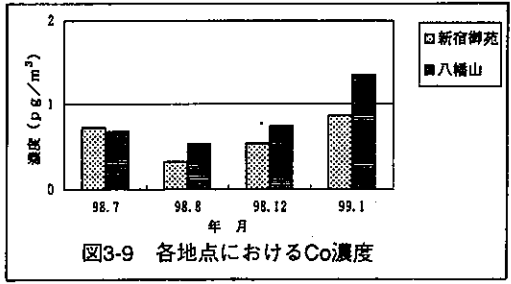
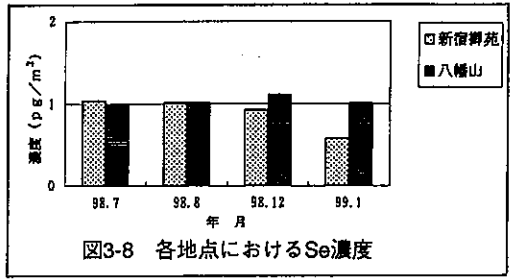
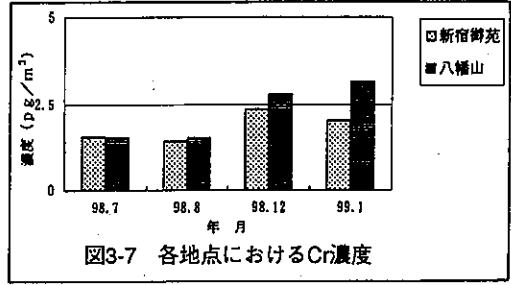
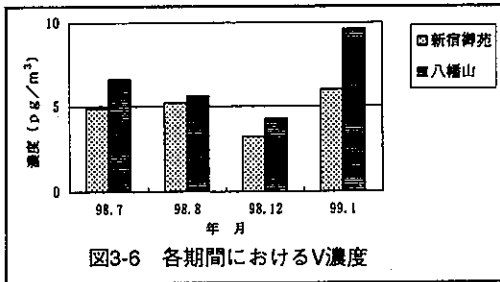
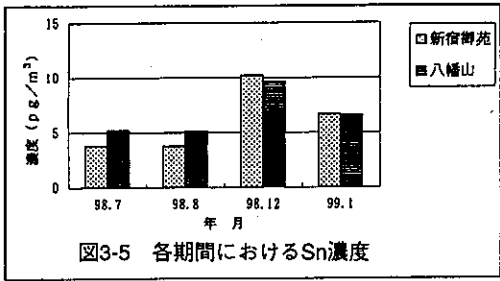
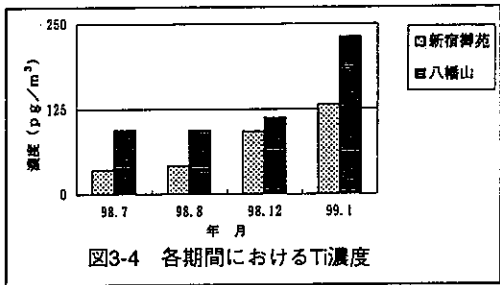
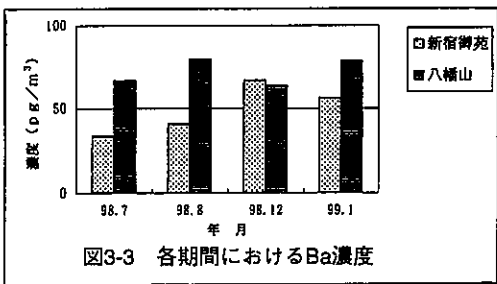
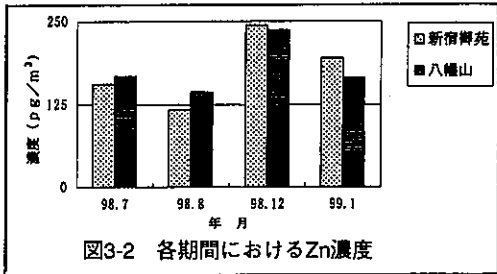
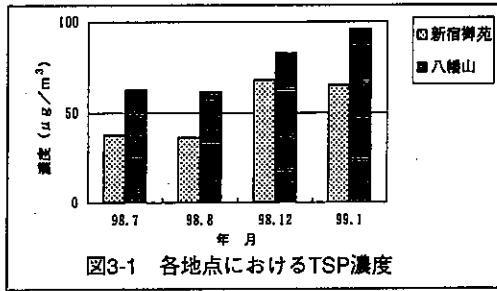
Ele.	No.	Mass	濃度レベル				備考
			0.01~0.1ppt	0.1~1ppt	1~10ppt	10~100ppt	
Li	3	7	×	○	○	○	
Be	4	9	×	○	○	○	
Al	13	27	○	○	○	○	
Ti	22	47	×	×	○	○	
V	23	51	×	○	○	○	
Cr	24	53	○	○	○	○	
Mn	25	55	×	○	○	○	
Co	27	59	×	○	○	○	
Ni	28	60	×	○	○	○	
Cu	29	63	○	○	○	○	
Zn	30	66	×	○	○	○	
Ga	31	69	×	○	○	○	
Se	34	82	×	×	×	○	
Rb	37	85	○	○	○	○	
Sr	38	88	○	○	○	○	
Ru	44	101	-	-	-	-	
Rh	45	103	○	○	○	○	
Pd	46	105	×	○	○	○	
Ag	47	107	○	○	○	○	
Cd	48	111	×	○	○	○	
In	49	115	○	○	○	○	
Sn	50	118	×	○	○	○	
Sb	51	121	×	○	○	○	
Te	52	125	×	○	○	○	
Cs	55	133	○	○	○	○	
Ba	56	137	×	○	○	○	
Ce	58	140	○	○	○	○	
Hf	72	178	×	○	○	○	
Ir	77	193	×	○	○	○	
Pt	78	195	×	○	○	○	
Au	79	197	×	○	○	○	
Tl	81	205	○	○	○	○	
Pb	82	208	×	○	○	○	
Bi	83	209	○	○	○	○	
Th	90	232	○	○	○	○	
U	92	238	○	○	○	○	

注) ×: 測定不可
 △: 測定困難
 ○: 測定可能
 1ppt=10⁻¹²g/ml
 -: 測定結果なし

表3 ICP-MSによる分析可能な元素

Ele.	No.	Mass	濃度レベル				備考
			0.01~0.1ppb	0.1~1ppb	1~10ppb	10~100ppb	
Li	3	7	×	○	○	○	
Be	4	9	×	○	○	○	
Al	13	27	×	×	×	○	
Ti	22	47	○	○	○	○	
V	23	51	△	○	○	○	Clの影響あり
Cr	24	53	△	○	○	○	Clの影響あり
Mn	25	55	○	○	○	○	
Co	27	59	○	○	○	○	
Ni	28	60	○	○	○	○	
Cu	29	63	○	○	○	○	
Zn	30	66	×	×	×	○	
Ga	31	69	△	○	○	○	Clの影響あり
Se	34	82	×	×	○	○	Znの影響あり
Rb	37	85	○	○	○	○	
Sr	38	88	△	○	○	○	Feの影響あり
Ru	44	101	△	○	○	○	Rbの影響あり
Rh	45	103	△	○	○	○	Rbの影響あり
Pd	46	105	×	×	○	○	
Ag	47	107	△	○	○	○	
Cd	48	111	○	○	○	○	
In	49	115	○	○	○	○	
Sn	50	118	×	○	○	○	
Sb	51	121	×	○	○	○	
Te	52	125	×	○	○	○	
Cs	55	133	△	○	○	○	Snの影響あり
Ba	56	137	×	○	○	○	
Ce	58	140	△	○	○	○	
Hf	72	178	△	○	○	○	
Ir	77	193	△	○	○	○	
Pt	78	195	△	○	○	○	
Au	79	197	×	○	○	○	
Tl	81	205	○	○	○	○	
Pb	82	208	×	○	○	○	
Bi	83	209	○	○	○	○	
Th	90	232	△	○	○	○	
U	92	238	△	○	○	○	

注) ×: 測定不可
 △: 測定困難
 ○: 測定可能
 1ppb=10⁻⁹g/ml



八幡山測定局の方の濃度が高く、自動車からの影響が大きいと考えられる。

その影響は、新宿御苑に対して1.2~1.7倍であった。

また、大気環境中の各元素成分における状況では、図3-2~11に示された各期間中の濃度レベルの類似性から、2グループに分類することができる。

表 4 都内2地点の微量元素濃度

地点	期間	流量	TSP	Zn	Sn	Co	Ce	Se	Tl	Ti	V	Ba	Pt
		m ³	μg/m ³	pg/m ³	pg/m ³	pg/m ³	pg/m ³	pg/m ³	pg/m ³	pg/m ³	pg/m ³	pg/m ³	pg/m ³
新宿御苑	1998年07月15-16日	1373	37.6	155	3.79	0.72	1.56	1.04	0.06	36	4.85	33.5	0.05
新宿御苑	1998年08月17-18日	1355	36.2	117	3.76	0.32	1.44	1.01	0.10	42	5.19	40.7	0.03
新宿御苑	1998年12月16-17日	1398	68.0	244	10.17	0.54	2.35	0.93	0.14	92	3.21	66.7	0.02
新宿御苑	1999年01月20-21日	1409	65.0	195	6.66	0.86	2.02	0.58	0.07	131	5.99	56.3	0.05
八幡山	1998年07月15-16日	1418	62.4	167	5.20	0.68	1.54	0.98	0.07	95	6.60	66.7	0.10
八幡山	1998年08月17-18日	1403	61.3	143	5.13	0.53	1.53	1.01	0.11	94	5.60	79.5	0.06
八幡山	1998年12月16-17日	1402	82.7	237	9.61	0.74	2.78	1.11	0.13	112	4.25	63.9	0.07
八幡山	1999年01月20-21日	1426	95.9	165	6.58	1.34	3.15	1.01	0.09	230	9.60	78.6	0.11
	試料溶液の検出下限			>10ppb	>0.5ppb	>0.01ppb	>0.02ppb	>2ppb	>0.2ppb	>0.5ppb	>0.02ppb	>0.2ppb	>0.02ppb

注) 1μg = 10⁻⁶g.
 1pg = 10⁻¹²g
 1ppb = 10⁻⁹g/ml

- ①Zn、Sn、Tl、Ce、Tiは、夏期よりも冬期の方が濃度レベルの高いグループ。
 ②V、Co、Se、Ba、Ptは、夏期と冬期であまり濃度レベルが変わらないグループ。
 このことは、季節による影響のある元素とそうでない元素があることを示唆するものであった。
 そのため、元素の性質や発生源の相違等の影響と密接に関係ある結果が得られたと思われる。

4 まとめ

前処理方法の検討では、マイクロウェーブ酸分解法は従来の酸分解法とほとんど同様な分析結果を得た。さらに、その前処理時間の比率をとると、マイクロウェーブ酸分解法の方が数倍の効率化を計ることができた。
 標準物質の定量下限値は、測定周囲の環境に影響しており、クリーンルーム（クラス1000）の定量下限値がppt（10⁻¹²g/ml）に対し、通常の実験室の定量下限値はppb（10⁻⁹g/ml）のレベルであり、3桁程度定量下限値が低下した。この低下は、測定周囲の条件となる1m³当たりの塵個数の比率とほぼ一致した。すなわち、通常の実験室1m³当たりの塵個数=10⁶~10⁸個/m³に対して、クリーンルーム（クラス1000）の1m³当たりの塵個数=10³個/m³であることに依存していた。
 また、大気環境中の各元素成分における状況では、各期間中の濃度レベルの類似性から、2グループに分類することができた。

- ①Zn、Sn、Tl、Ce、Tiは、夏期よりも冬期の方が濃度レベルの高いグループ。
 ②V、Co、Se、Ba、Ptは、夏期と冬期であまり濃度レベ

ルが変わらないグループ。
 このことは、季節による影響のある元素とそうでない元素があることを示唆するものであった。
 今後は、さらに、精度確認のためのデータ蓄積や発生源の微量元素成分の調査も必要であると思われる。
 最後に、この報告の調査の一部は、平成10年度環境庁有害物質調査委託によるものである。
 また、調査に際しては、大気監視課調査係の協力により、行われた調査であり、協力を頂いた各担当の方に感謝致します。

引用文献

- 1) 環境庁編：有害化学物質の前処理・分析法の比較検討に関する報告書 平成9年3月、pp.19-22、pp.38-48（1997）
- 2) 東京都環境保全局編：平成9年度有害大気汚染物質モニタリング実施報告書 平成10年3月、pp.3-32（1998）
- 3) R.E.Clement and P.W.Yang：Environmental Analysis, Analytical Chemistry, 71, pp. 257R-292R（1999）.
- 4) 鎌滝裕輝ら、大気粒子状物質中の微量元素成分について、第39回大気環境学会年会要旨集、pp. 386（1998）.
- 5) A.Montaser, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Wiley-VCH, pp. 503-564（1998）.