

大気環境中に存在する微量元素成分について(2)

鎌滝裕輝 櫛島智恵子

要 旨

都内における大気環境中微量元素成分の分析方法の検討を行った。また、要管理化学物質のうち、主に無機成分について、その濃度レベルの把握と分析精度の管理を行った。その結果、次のことが明らかとなった。実験室レベルでのICP-MS法の測定可能な成分は、26元素であった。また、TSPに対する濃度で規格化した各成分の平均濃度レベルは、Cu>Ba>Zn>Ti>Pb>Ga>Cr>Sr>Ni>Sn>V>Sb>Ce>Ag>Rb>Co>Se>U>Cd>Bi>Tl>Cs>Pd>Pt>Rh>Ruであった。さらに、都内(区部)のTSPの濃度差は地点別で異なるが、TSPの組成はほとんど変わらないことがわかった。

キーワード： 大気環境、微量元素成分、ICP-MS法、TSP

1 はじめに

東京都では、「都民の健康と安全を確保する環境に関する条例(環境確保条例と略す)」が一部を除いて平成13年4月1日より施行され、従来の「東京都公害防止条例」が全面改正となり現在の環境問題への対応が行われた。この条例には、環境汚染につながる適正管理化学物質が掲げられている。また、東京都有害化学物質対策基本方針にも要管理物質が示されており、管理すべき化学物質が具体的に示され、環境汚染を防止すべき対象物質が明らかとなっている。大気環境の分野でも、そこに存在する管理すべき化学物質等の微量化学成分の探求が行われはじめ、分析手法の比較検討¹⁾²⁾や報告³⁾⁴⁾が行われつつある。

そこで、都内における大気環境中微量元素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するために、要管理化学物質のうち、主に無機成分について検討した結果を報告する。

一昨年の「大気環境中に存在する微量元素成分について(1)」では、主に高周波誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)法を利用した室内環境で測定可能な36元素について、検出下限値、ブランク試験を実施した。

本報告では、引き続きICP-MS法により、環境試料

である大気中に存在する無機成分のうち、全浮遊粒子状物質(大気中に浮遊する粒子径がおよそ30 μ m以下の粒子状物質:TSP [Total Suspended Particulate Matters])について成分分析を行った結果を示す。

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を用いて、1000L \cdot min⁻¹で24時間通気して大気環境中のTSPを採取した。採取に使用したろ紙は、無機成分のブランク値が比較的低い石英繊維ろ紙(2500QAT-UP)を用いた(採取面積:7 \times 9inch²)。

(2) 調査地点

調査地点は、新宿御苑(図1-1)、八幡山測定局(図1-2)及び環境科学研究所(図1-3)の3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、環状8号線の沿道環境である。環境科学研究所は、工業地域に近い環境である。

また、調査は1998~2000年度の夏期(7~9月のうちの2回)、冬期(12~2月のうちの2回)のそれぞれ中旬に各地点で24時間採取を行った。

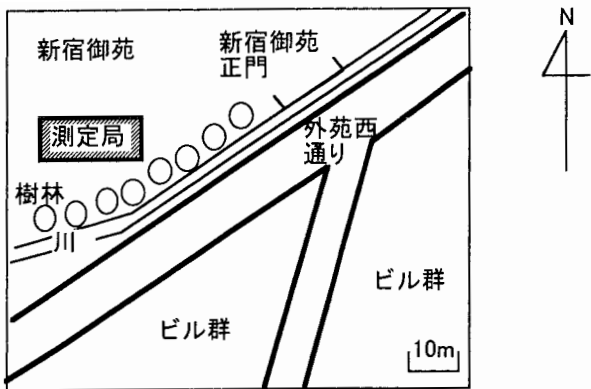


図 1-1 新宿御苑測定局

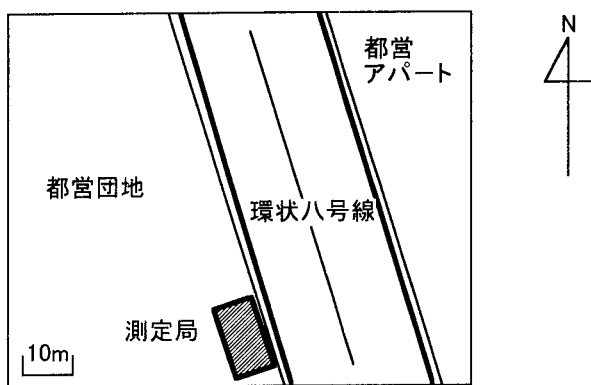


図 1-2 八幡山測定局

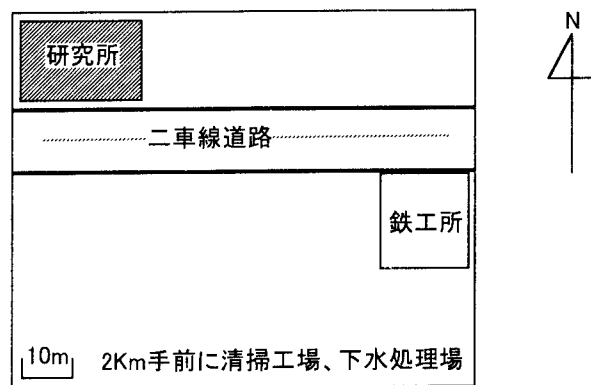


図 1-3 環境科学研究所

3 前処理方法

試料は、採取したろ紙からポンチ (30mm φ) で抜き取った。ポンチ抜きしたろ紙、4、8 または 12 枚を 1 組として前処理用に用いた。抜き取ったろ紙をテフロン容器に入れ、マイクロウェーブ分解装置 (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

する無機成分の種類に応じて、2つの条件 (条件 1、条件 2) で行った。

条件 1 は、ろ紙の全分解を基本にして、硝酸-フッ化水素酸-過塩素酸 (5 : 1 : 1) 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、次にケイ酸塩等をフッ化水素酸で分解し、さらに過塩素酸により元素状炭素成分等を分解した。この前処理条件で分析した元素は、銅 (Cu)、バリウム (Ba)、亜鉛 (Zn)、チタン (Ti)、鉛 (Pb)、ガリウム (Ga)、クロ

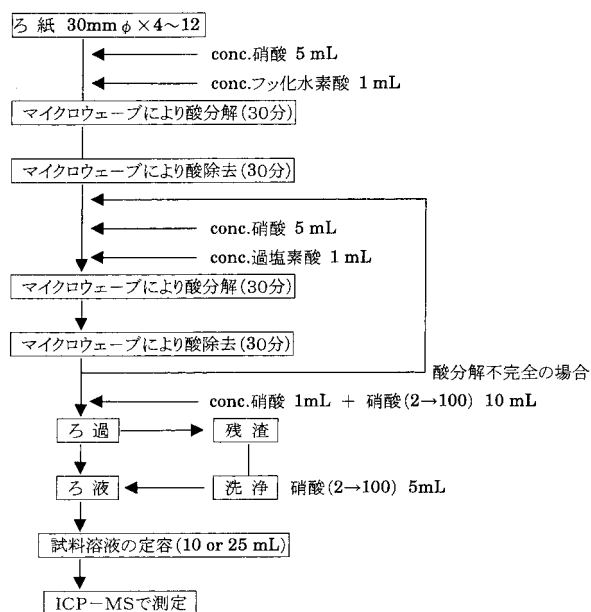


図 2-1 試料の前処理フロー (条件 1)

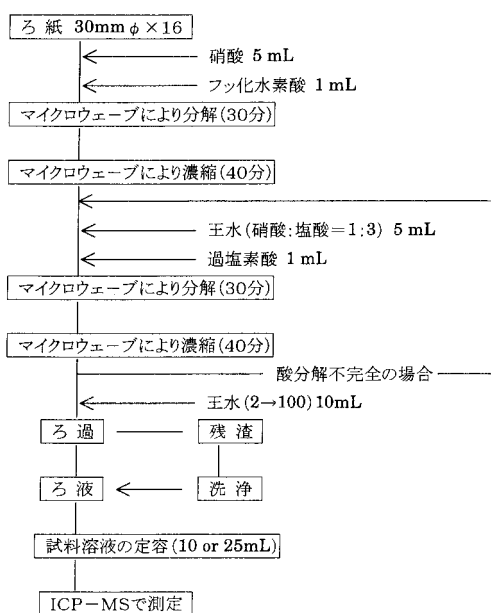


図 2-2 試料の前処理フロー (条件 2)

ム (Cr)、ストロンチウム (Sr)、ニッケル (Ni)、スズ (Sn)、バナジウム (V)、アンチモン (Sb)、セリウム (Ce)、銀 (Ag)、ルビジウム (Rb)、コバルト (Co)、セレン (Se)、ウラン (U)、カドミウム (Cd)、ビスマス (Bi)、タリウム (Tl)、セシウム (Cs) の22成分であり、操作の前処理フローを図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(前報告の改良)。分解後のろ液を10mLまたは25mLに定容したものを試料溶液とした。

条件2は、パラジウム (Pd)、白金 (Pt)、ロジウム (Rh)、ルテニウム (Ru) の4成分であり、硝酸では分解しにくい成分に対して王水を用いて酸分解を行った。その前処理フローを図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と同様とした。

4 分析方法

分析は、微量元素に対して超低濃度分析(濃度単位ppb以下)が可能であるICP-MS法(装置:HP4500)により、外部標準比較法を利用して定量を行った。

分析をした成分と検出に利用した質量数は、Cu:63、Ba:135,136,137、Zn:66、Ti:47、Pb:206,207,208、Ga:69、Cr:53、Sr:88、Ni:60,62、Sn:119、V:51、Sb:121、Ce:140、Ag:107、Rb:85、Co:59、Se:82、U:238、Cd:111、Bi:209、Tl:205、Cs:133、Pd:105、Pt:195、Rh:103、Ru:101の26成分である。

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・min⁻¹)、試料流入速度:0.1(rps)、スプレーチャンバ冷却温度:2(°C)として行った。定量分析をする前にマススペクトルが安定度(変動率5%以内)であることを確認するため、チューニング液(Ce, Li, Tl, Yの10ppb標準液)による精度管理のレポートを試料測定するごとに作成した。

5 結果及び考察

(1) 前処理方法に関して

前報告のマイクロウェーブ酸処理法について、検討を行った結果、前回の方法に対して、さらに細かくエネルギーを段階的に上げていく方が分解しやすく、突沸しにくいことがわかった。

表1に示したマイクロウェーブ酸分解・濃縮条件は、前報告²⁾の分解条件をさらに段階的に設定した。各分解

時間やエネルギーを増加しても分解能力に差はほとんどないが、安全を見込んだ条件で分解し、不完全と判断される場合には繰り返しの操作を入れた。

マイクロウェーブ酸処理法を利用することによって、従来のホットプレート上での酸分解法に比較してほとんどコンタミネーションが無い。しかし、その前処理を操作している場所は通常は無機実験室であるため、ろ過操作や希釈、定容時にわずかなコンタミネーションが考えられる。例えば、Znではブランク値がカウント数で数100程度であった。また、他の微量成分では、ほとんどのブランク値で100以下であり、高純度試薬も有効であることがわかった。

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	1	250	3
	2	0	2
	3	250	5
	4	400	3
	5	650	7
	(クーリング)	6	0
2 マイクロウェーブによる濃縮	1	250	5
	2	400	5
	3	650	5
	4	800	5
	5	0	10
	(クーリング)		
Total			60

(2) 分析方法に関して

近年開発が進み、普及してきた高周波誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)法を利用して行った。ICP-MS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⁾。

しかし、ICP-MS法は微量元素を分析するため、測定周囲からの汚染、キャリアガスの純度及び試料溶媒の純度によってコンタミネーションの度合いが決まる。そのため、測定はクリーンルーム等の測定環境、高純度のキャリアガスや試薬等が必要である。

現実的には、目的とする分析項目の精度に対して準備することとなり、通常は無機実験室程度(1m³当たりの塵個数=10⁶~10⁸個・m⁻³)²⁾の汚染状況で分析をすることが多い。本報告においても測定機器実験室に設置したICP-MS分析装置を用いて分析を行った。試薬では、高純度の酸類、超純水、99.99%のアルゴンガスを用い、測定実験室以外はコンタミネーションのもつとも少ないと考えられるものを用いた。

各成分の定量下限値は、Cu, Zn, Pbで10ppb以上、Se,

表2 東京都におけるTSP濃度とTSP中の成分濃度の平均値

1998-2000	TSP	Cu	Ba	Zn	Ti	Pb	Ga	Cr	Sr
	$\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$
Average	62	13.9	3.40	2.94	1.54	0.479	0.207	196	114
Maximum	137	35.6	6.29	4.13	2.40	0.992	0.382	298	208
Minimum	23	2.3	1.92	1.72	0.96	0.201	0.115	128	81

1998-2000	Ni	Sn	V	Sb	Ce	Ag	Rb	Co	Se
	$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$
Average	102	101	93	66	32.9	24.6	17.3	11.5	11.0
Maximum	156	149	201	126	41.5	51.8	28.1	19.2	20.8
Minimum	64	69	43	14	24.8	1.8	9.2	7.9	4.5

1998-2000	U	Cd	Bi	Tl	Cs	Pd	Pt	Rh	Ru
	$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$
Average	10.1	9.0	4.2	2.58	1.52	1.45	0.94	0.49	0.095
Maximum	18.0	18.3	12.2	4.27	2.28	3.82	1.52	1.30	0.245
Minimum	5.1	2.8	1.0	1.71	0.46	0.29	0.23	0.08	0.008

Ti, Ba, Srでは0.5ppb以上、その他の成分では0.1ppb以下であった。大気環境中に存在する濃度が高いほど定量下限値も上がる結果となった。また、実験室レベルの測定環境でICP-MS法を用いて測定可能な成分は、今回測定した成分を含め36元素程度である²⁾。その理由として、大気環境中で濃度が高いもの(例えば、Al, Na, Ca, K等)はICP-MS法では検量線に直線性がないことや濃度が測定範囲をオーバーするため、ICP-MS法の測定には不向きである。高濃度の場合は希釈すれば測定可能であるが、通常は感度の落ちるフレームを用いた原子吸光光度法等が用いられる。また、キャリアガスに用いているアルゴンガス(Ar)や空気中のガス成分(N, O)等によって生成する分子成分と同量の質量数を持つ成分(例えば、Fe, As等)は測定する質量数が重なるため測定できない。さらに、試料溶液中に存在する濃度が極端に小さい成分(検出下限値以下)も測定できないが、濃縮して検出下限値以上であれば、測定することができる。大気環境の試料の場合、採取するろ紙にコンタミネーションがあるため分析が困難な成分もある。

(3) 大気環境中の濃度レベルについて

採取した期間は、夏期と冬期の2季節に相当するが、この2季節は一般に粒子状物質が高い時期となることが環境局の常時監視測定から知られているため採用した。

TSP中の各元素成分の濃度レベルを表2に示す。また、地点別、年度別のTSP濃度変化を図3に示す。さらに、各成分の濃度レベルを図4-1~4-7に示す。

表2には、1998~2000年度におけるTSPの平均値と最大値、最小値及び各成分のTSPに対する濃度平均値と最大値、最小値を示した。3地点の範囲は東京都の区部

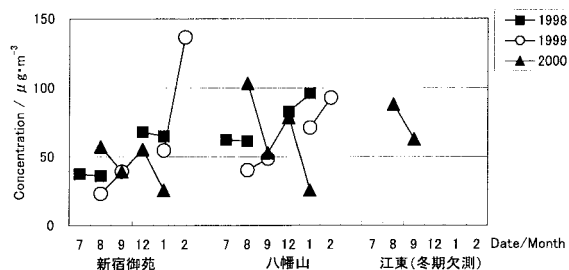


図3 都内におけるTSP濃度レベル

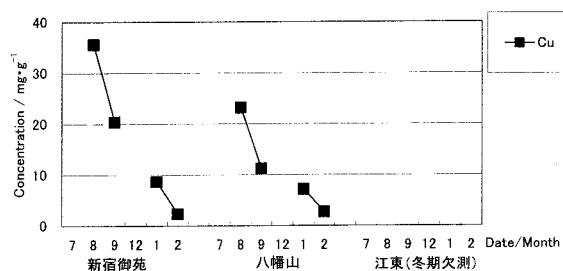


図4-1 東京都におけるTSP中のCu濃度

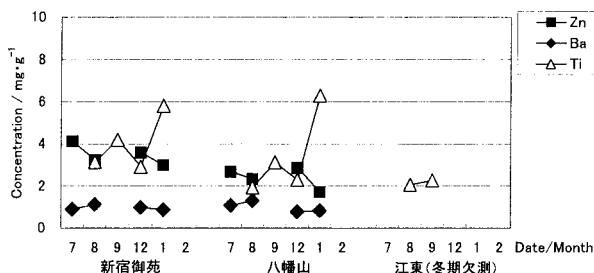


図4-2 東京都におけるTSP中の成分濃度

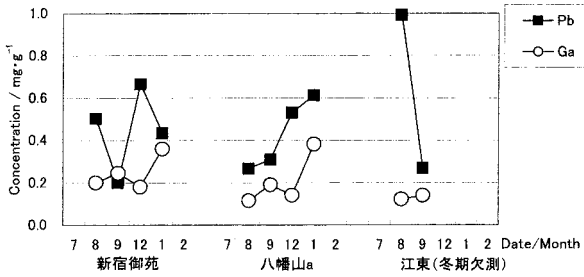


図4-3 東京都におけるTSP中の成分濃度

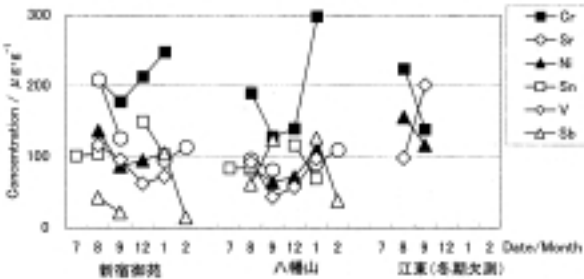


図4-4 東京都におけるTSP中の成分濃度

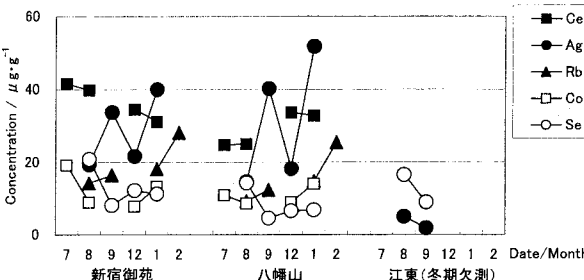


図4-5 東京都におけるTSP中の成分濃度

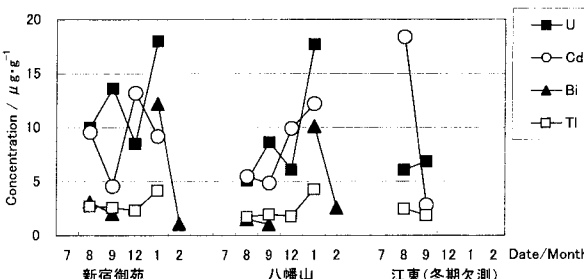


図4-6 東京都におけるTSP中の成分濃度

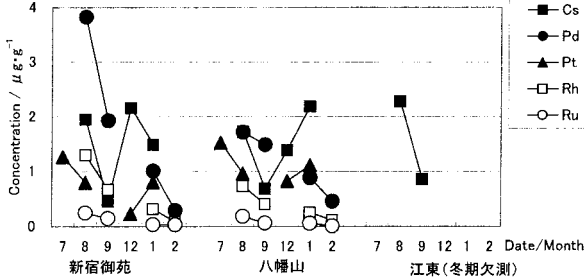


図4-7 東京都におけるTSP中の成分濃度

を代表する地点と仮定すると、平均値 $62 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ であり、その範囲は $23 \sim 137 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ であった。図3では最大値を除くと平均して新宿御苑よりも八幡山測定局の方が濃度は高く、道路からの影響が大きいと考えられる。

また、大気環境中の各元素成分をTSPに対する濃度で示した理由として、年度によって測定した成分が異なるため、規格化してそれぞれ比較できるようにした。

図4-1~4-7に示された各成分の平均濃度レベルは、 $\text{Cu} > \text{Ba} > \text{Zn} > \text{Ti} > \text{Pb} > \text{Ga} > \text{Cr} > \text{Sr} > \text{Ni} > \text{Sn} > \text{V} > \text{Sb} > \text{Ce} > \text{Ag} > \text{Rb} > \text{Co} > \text{Se} > \text{U} > \text{Cd} > \text{Bi} > \text{Tl} > \text{Cs} > \text{Pd} > \text{Pt} > \text{Rh} > \text{Ru}$ の順に高いことがわかった。しかし、TSP中の各成分の濃度として見た場合、都内3地点のTSPの成分組成は図4-1~4-7に示されたように、各成分でTSP中の濃度差はほとんどない。そのため、都内のTSPに大気中の濃度差は地点別で異なるが、TSPの組成はほとんど変わらないことがわかった。

このことは、各成分の起源が都内（区部）では同一であることが示唆される。今後は、残された成分や多摩地域における試料によって、区部との比較検討し、有害な成分や管理すべき成分の検討も行う必要がある。

6 まとめ

- この研究から以下のことがわかった。
- (1) 前報告のマイクロウェーブ酸処理法の検討を行った結果、さらに細かくエネルギーを段階的に上げていくことが有効であること。
 - (2) 前処理操作は通常の無機実験室であるため、ろ過操作や希釈、定容時にわずかなコンタミネーションが考えられるが、高純度試薬、超純水等の使用が有効であること。
 - (3) 実験室レベルでのICP-MS法の測定可能な成分は、26元素であったこと。測定できないものは、大気環境中で濃度が高いもの（例えば、Al, Na, Ca, K等）、アルゴンガス（Ar）や空気中のガス成分（N, O）等によって生成する分子成分と同量の質量数を持つ成分（例えば、Fe, As等）、濃度が極端に少ない成分（検出下限値以下）があること。
 - (4) TSPに対する濃度で規格化した各成分の平均濃度レベルは、 $\text{Cu} > \text{Ba} > \text{Zn} > \text{Ti} > \text{Pb} > \text{Ga} > \text{Cr} > \text{Sr} > \text{Ni} > \text{Sn} > \text{V} > \text{Sb} > \text{Ce} > \text{Ag} > \text{Rb} > \text{Co} > \text{Se} > \text{U} > \text{Cd} > \text{Bi} > \text{Tl} > \text{Cs} > \text{Pd} > \text{Pt} > \text{Rh} > \text{Ru}$ であったこと。
 - (5) 都内の大気中のTSP濃度差は地点別で異なるが、TSP

の組成はほとんど変わらないこと。

今後は、ICP-MS法と他の分析法との検討を行うとともに、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。

最後に、この報告の調査の一部は、平成11年度環境庁有害物質調査委託によるものであり、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。ここに協力を頂いた各担当の方々に感謝致します。

参考文献

- 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) 鎌滝裕輝、櫛島智恵子：大気環境中に存在する微量元素成分について(1)、東京都環境科学研究所年報**1999**、pp.241-246.
- 3) R.E.Clement and P.W.Yang : Environmental Analysis, Analytical Chemistry, **71**, pp.257R-292 R (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).

Study of Trace Amount Elements in Atmospheric Environment

Hiroki Kamataki, Chieko Nudajima

Summary

An analysis method for the small quantity components was tried to examine in atmosphere in Tokyo. Mainly inorganic components of requisite control chemical substances for atmospheric environment were grasped of the concentration level and also controlled analysis accuracy of the examination. As a result, the following became clear. The numbers of measurement possible component by the ICP-MS method in the normal laboratory condition were 26 elements. The average concentration level of each component where was standardized with the concentration for Cu>Ba>Zn>Ti>Pb>Ga>Cr>Sr>Ni>Sn>V>Sb>Ce>Ag>Rb>Co>Se>U>Cd>Bi>Tl>Cs>Pd>Pt>Rh>Ru in TSP. Although the several TSP concentrations in Tokyo (ward departments) were different to every sampling site, the ratio of components for TSP concentrations hardly changed.

KeyWord: atmosphere, trace amounts elements, ICP-MS method, total suspended particulate matter