

大気浮遊粉じん中の金属分析について

吉牟田 博子、中山 秀幸、関本 順之

要 旨

当所では環境大気中の有害大気汚染物質である粉じん中の金属類を、平成13年度から石英繊維ろ紙にハイボリュームエアサンプラで捕集後、ろ紙を圧力容器に入れてマイクロウェーブ分解装置を用いて分解したのち、誘導結合プラズマ質量分析計（ICP-MS）で分析を行っている。

しかし、石英繊維ろ紙のブランク値が高い、ICP-MS分析では共存イオンの妨害がある等の問題点が指摘されていた。このため、この分析方法の問題点の検討を行った。また、大気中有害大気汚染物質の詳細調査としてアンダーセンエアサンプラを用いて粒径毎の金属多成分分析と黄砂時の金属分析を実施した。その結果、次のことが明らかとなった。

ICP-MS分析においては、器具等からのコンタミ防止に十分注意する必要がある。石英繊維ろ紙のブランク値が高いので、ろ紙のブランク値を確認する必要がある。大気中のヒ素（As）分析においては、ICP-MSは適応できる。黄砂時には、クロム（Cr）、マンガン（Mn）が高く検出された。鉛（Pb）とアンチモン（Sb）は、鍋島局（沿道周辺）で人為発生源の少ない森林学習館と比較して、粒子の小さい方に高く検出された。

キーワード：有害大気汚染モニタリング、大気中金属、ICP MS

はじめに

調査方法

近年、発がん性等の有害性が問題とされる物質が、低濃度ではあるが環境大気中から検出されて、その長期暴露による健康影響が懸念されていたが、平成8年5月に大気汚染防止法が改正され、有害大気汚染物質対策として位置付けられた。これを受けて、当所では平成9年10月から県内4ヶ所で有害大気汚染物質モニタリングを実施している。平成13年3月にはICP-MSを導入し、金属の多成分一斉分析ができるようになった。そこで、ICP-MS装置の問題点の検討や粒径毎の金属濃度の詳細調査を実施したので報告する。

1 調査地点

有害大気汚染物質モニタリング調査は、佐賀市、鳥栖市、唐津市及び伊万里市の県内4ヶ所で実施している。試料採取の頻度は、平成9年～14年度は年6回、平成15年度からは年12回で実施している。粒径毎の詳細調査についての試料採取地点及び調査期間を表1に示す。沿道周辺として鍋島局、一般環境として県庁の隣に立地している図書館、人為発生源の少ない所として県北部北山ダム湖畔の森林学習館を選定した。3地点はそれぞれ別の日時に試料採取を行った。

表 - 1 粒径毎の詳細調査 調査地点・調査期間

調査地点	調査場所	調査期間	流量(l/min)	吸引総量(m ³)
鍋島局	沿道周辺	H14.2.18 10:00 ~ H14.2.22 16:10	566	3661.68
図書館	一般環境	H14.3.1 10:00 ~ H14.3.6 15:15	566	4400.05
森林学習館	バックグラウンド	H14.3.7 10:30 ~ H14.3.12 11:00	566	4237.95

2 試料採取方法及び測定方法等

結果と考察

2.1 試料採取方法：有害大気汚染物質モニタリングはハイボリュームエアサンプラで大気吸引量 700 l/min で 24 時間、粒径毎の試料採取方法はアンダーセンエアサンプラで大気吸引量 556 l/min で 4~5 日 5 段階粒径毎にろ紙に採取した。

水：超純水 (Waters 製、MilliQ element)

酸：関東化学製ウルトラピュアのフッ化水素酸・硝酸・過酸化水素酸

標準液：メルク社製 金属 30 成分の MULTI-ELEMENTSTANDARD 10ug/ml

石英繊維ろ紙：PALLFLEX 2500QAT-UP

アンダーセンろ紙：PALLFLE2500QAST-穴あき 300

マイクロウェーブ分解装置：パーキンエルマー社製 MULTIWAVE

ICP-MS：パーキンエルマー社製 ELAN6100

ハイボリュームエアサンプラ、アンダーセンエアサンプラ：SIBATA 700F、SIBATA AH-600

2.2 ろ紙の分解操作方法：有害大気汚染物質測定方法マニュアルの大気中の Be、Mn および Cr の測定方法第 2 節 (2) B 法 (圧力容器法)

測定方法：誘導結合プラズマ質量分析法

1 ICP-MS による金属多成分分析の直線性及び回収率

5 段階の金属標準溶液と試料溶液には内部標準としてイットリウム (Y)、インジウム (In) を添加した。5 段階標準溶液の相対感度係数 (RRF) の変動係数とろ紙に標準溶液を添加した回収試験結果を表 2 に示す。

当所の ICP-MS 装置は、コルージュンセルが開発される以前の型式のためアルゴンガスや塩類等の影響を受けており、カルシウム (Ca)、鉄 (Fe)、アルミニウム (Al)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn) の変動係数が大きく、また回収率も悪かった。Al、Zn については、超純水に内部標準を添加した溶液の値が高く、器具等からのコンタミがあった。Cu については、選択した質量数 63 はアルゴンナトリウム (ArNa) の影響が示唆された。その他の金属では変動係数が 0.5 ~ 7.5%、回収率が 78.2 ~ 102.2% を示しており、有害大気汚染物質対象金属 (Be, Ni, Cr, As, Mn) は良好であった。後述する粒径毎の濃度については、Al, Ca, Fe, Cu, Zn は分析不能として除いた。

ICP-MS は高感度で、多金属が一斉に分析できるのが利点である。ICP-MS の有効性を発揮するために、この分析について、金属毎に選択する最適な質量数、器具等からのコン

タミ防止対策など今後十分な検討が必要である。

2 ろ紙のブランク

添加回収試験及びアンダーセンエアサンプラに使用したそれぞれのろ紙のブランク値を表2に示す。ブランク値が高い項目はAl、Ca、Cr、Fe、Mn、マグネシウム(Mg)、モリブデン(Mo)、バリウム(Ba)であった。Crの目標定量下限値(六価クロムの基準値から算出された目標定量下限値のため低値)は達成できない場合がある。

有害大気汚染物質測定方法マニュアルには、「石英繊維ろ紙」のほかに「ふっ素樹脂ろ紙」「ニトロセルロースろ紙」等が指定されている。

「ふっ素樹脂ろ紙」「ニトロセルロースろ紙」は吸入圧損が大きく、目詰まりして十分サンプリングできないので、現状ではブランク値が高くても石英繊維ろ紙を使用している。石英繊維ろ紙以外を用いた報告例もほとんどない。

また石英繊維ろ紙は分解に、有害で腐食性が高いふっ化水素酸を用いるため、薬品管理や操作等に十分な配慮が必要となり、定量用分析機器への影響防止のため、ふっ化水素酸を完全に気散させるなど、操作が煩雑になる。またロットの違いによりブランク値に差があるため、ブランク値が低く、吸入抵抗の少ない素材の開発が待たれる。

表-2 変動係数、回収率、ブランク

元素	質量	CV%	回収率 %	ろ紙ブランク(ng/m ³)		元素	質量	CV%	回収率 %	ろ紙ブランク(ng/m ³)	
				アンダーセン	石英繊維					アンダーセン	石英繊維
Be	9	0.9	97.5	0.007	0.005	Se	82	5.1	84.5	0.023	0.023
Mg	24	3.6	94.6	16.332	10.069	Mo	95	4.8	96.4	14.129	11.014
Al	27	18.9	178.2	146.495	119.992	Mo	98	5.2	93.7	16.853	10.702
Ca	43	44.8	200.6	49.225	40.848	Ag	107	7.5	78.2	0.053	0.117
V	51	2.0	94.0	0.070	0.035	Cd	111	1.4	96.7	0.053	0.041
Cr	53	7.4	93.1	2.112	1.326	Cd	114	0.5	96.5	0.043	0.026
Mn	55	8.3	87.7	1.320	1.053	Sb	121	1.3	93.3	0.018	0.018
Fe	57	83.5	32.0	10.211	11.121	Ba	137	1.6	90.3	4.080	3.189
Co	59	1.4	93.1	0.039	0.019	Ba	138	3.1	102.2	4.835	3.129
Ni	60	2.3	98.4	1.044	0.636	Tl	205	2.5	84.0	0.001	0.000
Cu	63	97.4	36.6	0.554	0.317	Pb	208	2.8	89.1	0.521	0.257
Zn	66	-	-	-	-	Th	232	3.1	89.3	0.175	0.115
As	75	1.5	90.9	0.026	0.014	U	238	2.6	88.4	0.307	0.232

注1: 添加回収 Mg, Al, Fe, Moはn=2、他はn=4

注2: 大気吸引量 4100m³

注3: Znはコンタミにより検量線不可

3 Asの分析検討

平成14年9月の有害大気汚染物質モニタリ

ングの中で唐津市と伊万里市において、As濃度が経年の値より高値で検出された。I C P -

MS分析では、Asは塩化アルゴン(ArCl)と質量数が重なるため妨害を受けると報告されている当所のICP-MS装置は、干渉補正式により測定カウント数を補正している。更にはろ紙を分解した検液について、多段階希釈法、標準添加法で濃度を確定した。その結果を表3に示す。表より、検液濃度では、希釈倍率の高いほど濃度が低くなる傾向が

若干観察されるが、大気中濃度に換算したものは標準添加法と比較しても差異が認められない。有害大気汚染物質測定マニュアルのろ紙を圧力容器に入れて、マイクロウェーブ分解装置で分解し、ICP-MSで分析する方法は、大気中のAs分析に適応できることを検証した。

表-3 Asの分析値検討結果

区分	地点名	多段階希釈法			標準添加法
		等倍	2倍希釈	10倍希釈	
溶液濃度(μg/L)	唐津	23.6	23.6	22.4	22.3
	伊万里	17.0	16.9	16.1	17.3
大気濃度換算値(μg/m ³)	唐津	0.014	0.014	0.013	0.013
	伊万里	0.011	0.011	0.010	0.011

4 黄砂飛来時の結果

黄砂は中国大陸の砂漠で発生した砂あらしにより、巻き上げられた砂塵が風により朝鮮半島や日本を越えて太平洋上まで長距離輸送されたものである。平成14年11月12日 秋には珍しい黄砂が飛来した。この時、佐賀市と鳥栖市において有害大気汚染物質モニタリング調査を実施した。ICP-MSで分析を開始した平成13年度～平成15年度までの最大、最小と比較した結果を表4及び図1に示す。表及び図より、過去の最大値と比較すると両

市のニッケル(Ni)と佐賀市のAsは最大値内であるが、鳥栖市のAsと両市のMn、Crは最大値より高濃度であった。黄砂由来としてはCaがよく知られているが、これら金属も含有されていることが解った。

黄砂は砂塵が長距離輸送される間に、粒子が物理的、化学的变化を受けて、粒子は小さくなり、ガスの粒子転換等も起こっている。今後、黄砂について金属等の成分分析を実施する必要がある。

表 - 4 黄砂の濃度比較(13年度～平成15年度期間統計値)

単位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$

地点名		ニッケル	ひ素	ベリリウム	全クロム	マンガン
佐賀	最大	0.00819	0.00637	0.00013	0.00839	0.06668
	平均	0.00360	0.00183	0.00004	0.00323	0.02057
	最小	0.00110	0.00033	0.00000	0.00000	0.00441
	黄砂時	0.00754	0.00498	0.00040	0.01240	0.16812
鳥栖	最大	0.01186	0.00620	0.00007	0.01300	0.05637
	平均	0.00485	0.00208	0.00003	0.00417	0.01800
	最小	0.00158	0.00023	0.00000	0.00031	0.00417
	黄砂時	0.00861	0.01455	0.00038	0.01402	0.16904

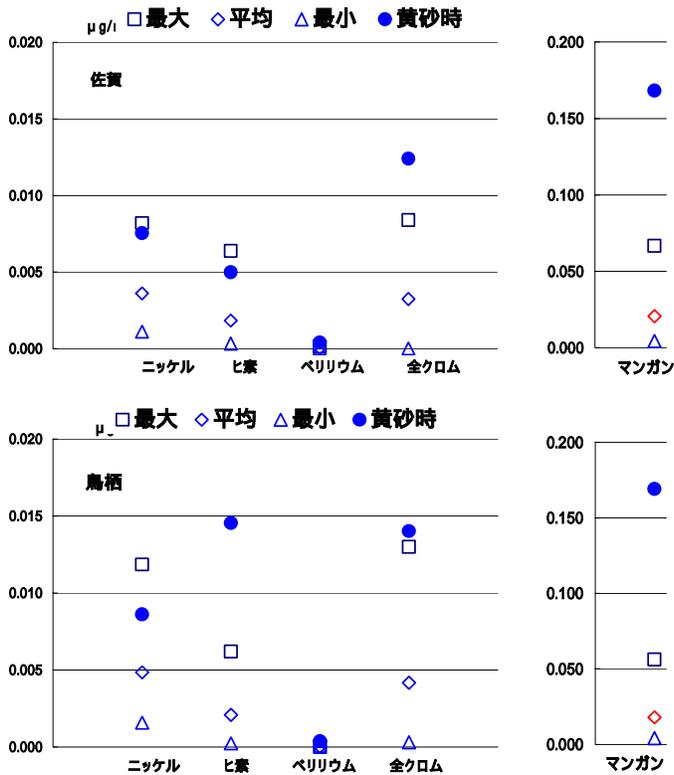


図 - 1 黄砂時の濃度比較

5 粒径毎の金属濃度

粒径毎の金属濃度を、図 2 に示す。図より、粒径毎の金属濃度は4パターンに分類された。

粒径が小さいほど濃度が高い: Pb, Sb, As, カドミウム (Cd) セレン (Se)

粒径毎濃度の変動が少ない: Be, Ni, 銀 (Ag), トリウム (Th), タリウム (Tl), コバルト (Co), パナジウム (V)

粒径が大きいほど濃度が高い: マグネシウム (Mg), バリウム (Ba), Mn

Crは 1.1~2 μm と 3.3~7 μm の2つのピークを示した。

大気中の粒子は 10 μm 付近と 0.5 μm 付近に2つのピークの粒径分布を持つことが多く、しかも、それぞれのピークを構成する物質の化学組成についてもかなり異なることが知られており、各

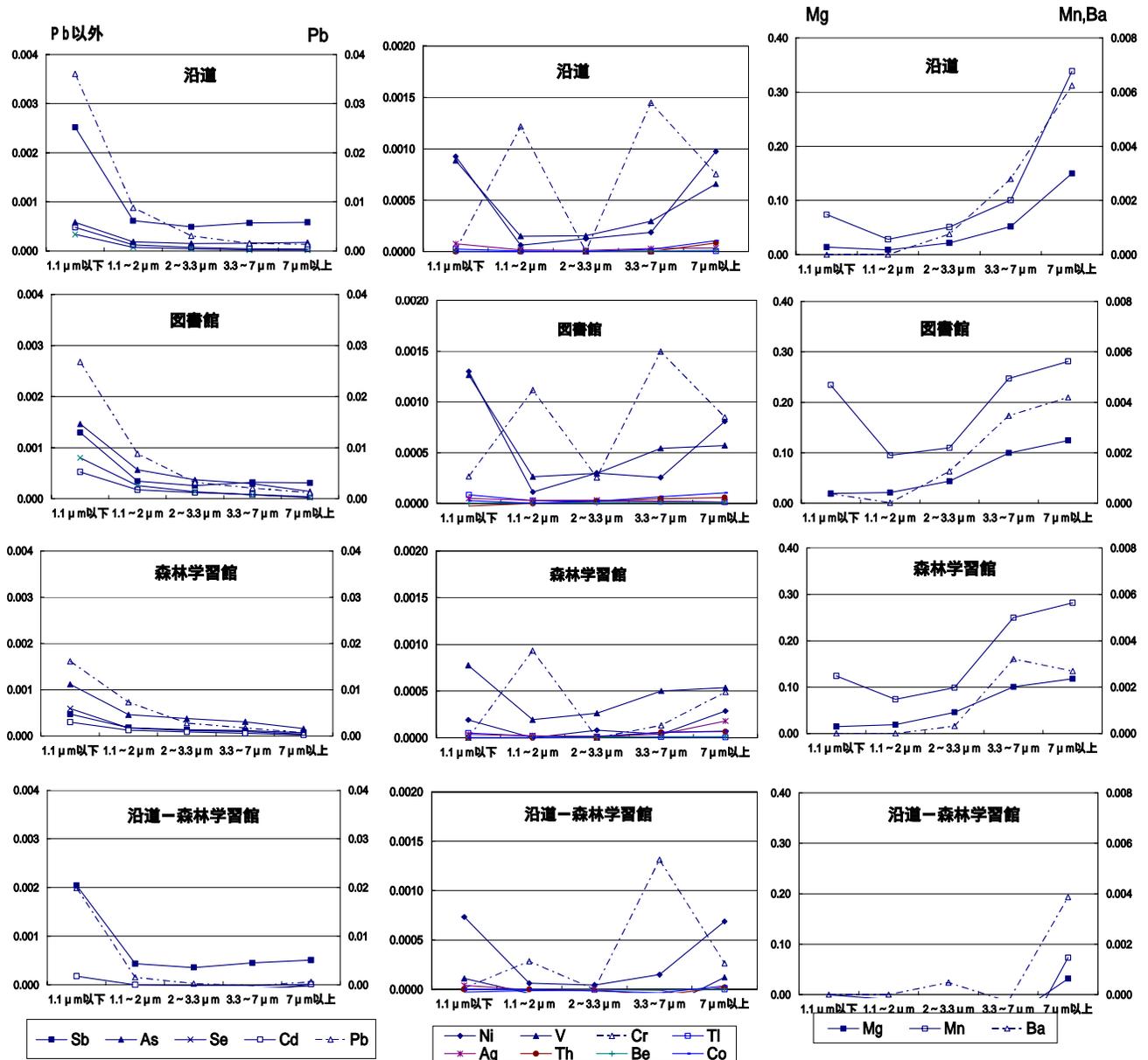
ピークに含まれる代表的な元素あるいは物質も知られている。

粗大粒径側(10 μ m)にピークをもつ粒子には、地殻起源及び海塩起源の元素が含まれ、これは表層土壌や海水飛沫が風で飛散して生ずる粒子が、10 μ m近辺の粒径であるためと説明されている。

一方、微小粒径側(2 μ m以下)のピークには、大気中における化学反応によって生成する物質(SO₄²⁻、NO₃⁻等)や燃焼に伴って高温のガス

とともに排出される物質(C、V、Pb等)が含まれることが知られている。³⁾

今回の調査では、概ね知見のとおりであったが、Vにピークがなかったこと、Crが2ピークを示したことが特異であった。また沿道と森林学習館との比較では、1.1 μ m以下の粒径でPb、Sbが、3.3~7 μ mの粒径でCrが、7 μ m以上の粒径でBaが沿道で濃度が高くなっていた。



注:濃度単位は $\mu\text{g}/\text{m}^3$

図-2 粒径毎の金属濃度

まとめ

当所で採用している環境大気粉じん中の金属分析方法について問題点を検討した。また粒径毎の金属多成分分析や黄砂時の金属分析を実施した結果を解析した結果、次のことが解った。

1 当所のICP-MS分析では、Al、Ca、Fe、Cu、Znの変動係数は大きく、また回収率も悪かった。Al、Znについては、器具等からのコンタミがあった。Cuについては、質量数63ではアルゴンナトリウム(ArNa)の影響が示唆された。ICP-MSの多成分一斉分析について、今後十分検討を行い、ICP

- MSの有効性を発揮させる。

- 2 ろ紙のブランク値が高い項目はAl、Ca、Cr、Fe、Mn、Mg、Mo、Baであった。目標定量下限値を達成できない場合があり、ブランク値が低く、吸入抵抗の少ない素材の開発が待たれる。
- 3 有害大気汚染物質測定マニュアルのろ紙を圧力容器に入れて、マイクロウェーブ分解装置で分解し、ICP-MSで分析する方法は、多段階希釈法、標準添加法で濃度を確定した結果及び前項での変動係数及び回収率も良好であり、大気中のAs分析に適應できることを検証した。
- 4 黄砂時の粉じん中の金属分析結果からMn、Crが最大値より高い値が検出された。黄砂由来としてはCaがよく知られているが、これら金属も含有されていることが解った。今後、黄砂について金属等の成分分析を実施する必要がある。
- 5 粒径毎の金属濃度は4パターンに分類された。

粒径が小さいほど濃度が高い: Pb, Sb, As, カドミウム(Cd), セレン(Se)

粒径毎濃度の変動が少ない : Be, Ni, 銀(Ag), トリウム(Th), タリウム(Tl), コバルト(Co), バナジウム(V)

粒径が大きいほど濃度が高い: マグネシウム(Mg), バリウム(Ba), Mn

Crは1.1~2 μ mと3.3~7 μ mの2つのピークを示した。

この結果は既知の文献等を概ね裏付けるものであったが、沿道と森林学習館との比較では、1.1 μ m以下の粒径でPb、Sbが、3.3~7 μ mの粒径でCrが、7 μ m以上の粒径でBaが沿道で濃度が高くなっていた。

引用文献

- 1) 有害大気汚染物質マニュアル: 環境庁大気保全局大気規制課 平成9年8月
- 2) 吉永 淳: 金属分析の現状と進歩 ICP-MS分析法による新展望、水環境学会誌 Vol. 22、No. 5 p2~7、1999
- 3) 浮遊粒子状物質汚染予測マニュアル: 環境庁大気保全局大気規制課監修 平成9年12月