

金属成分の高感度分析

鎌滝裕輝[○](東京都環境科学研究所)

はじめに：大気中に浮遊する微小粒子状物質は、1970年代から実施されている米国の大規模な疫学調査結果¹⁾²⁾から、死亡率との因果関係があることが報告されている³⁾。それ以前から微小粒子状物質の肺の各部位への沈着は知られており³⁾⁴⁾、人への健康影響も懸念されていた。ようやく米国では従来からのPM₁₀の環境基準に対し、1997年にPM_{2.5}の環境基準が追加された。日本でも微小粒子状物質濃度の測定法の暫定マニュアル(環境省)が作られ、微小粒子状物質に焦点をあてた議論が深まってきた。さらに微小粒子状物質中の成分分析法が検討されている。多数成分のうち金属成分は、含有量は数%程度であるが、そこから得られる情報は有害金属の濃度レベルや季節変動の他、各種発生源からの負荷率など多くのことを求めることができる。ここでは、微小粒子状物質中の金属成分の高感度分析について考察を行う。

試料採取：微小粒子状物質中の成分を分析するための採取する方法は、ろ紙上に捕集することが基本である。粒径の小さい微小粒子状物質を分級することができ、日本で多く使用されている手法としてアンダーセンサンプラー法がある。アンダーセンサンプラー法のカット特性では、PM_{2.5}にもっとも近いのは4段目のカット特性が2.1 μm である。PM_{2.5}サンプラーとしては例えばFRM-2000がU.S.EPAの認定を受けている。分析手法によって、ろ紙の材質を選択する必要がある。ただし、PM_{2.5}の採取ではU.S.EPAの認定を受けているろ紙(例えばサポートリング付きテフロン製ろ紙)のみの使用であるため、その分析法は限定される。

PM₁₀として実際のろ紙上に採取された粒子状物質の走査型電子顕微鏡写真(SEM像)⁵⁾を図1に示す。ろ紙上に捕集された粒子状物質の成分は大気中に浮遊していたものと異なり、様々な反応等を経た後の生成物となっていることが多い。また、PM_{2.5}のSEM像⁵⁾(図2)では、微小粒子が凝集したものや単独のものが観察できる(ろ紙はメンブランフィルタを使用)。

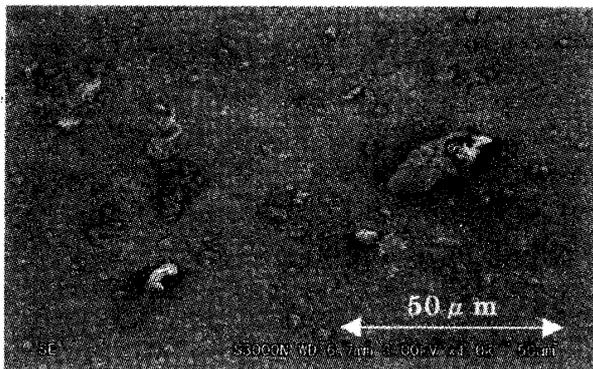


図1 PM₁₀(1000倍)のSEM像(50 μm)

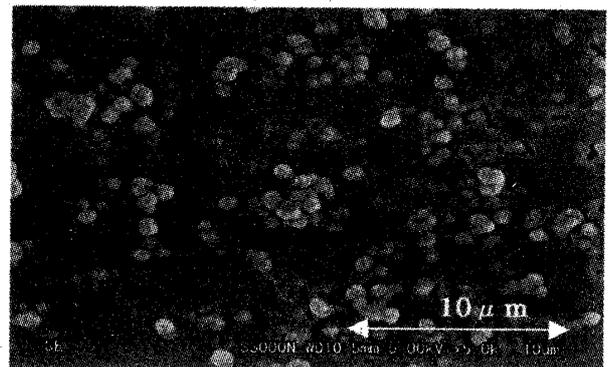


図2 PM_{2.5}(5000倍)のSEM像(10 μm)

高感度分析：成分の分析を行うための前処理操作別に分析法を分類すると(1)ろ紙に捕集された粒子状物質を酸分解等で抽出した試料の分析手法は①ICP-MS法、②フレイムレス原子吸光法、(2)ろ紙に捕集された粒子状物質を非破壊で全体分析する方法は③熱中性子放射化分析法、④PIXE法、(3)ろ紙に捕集された粒子状物質を個々に分析する方法⑤SEM-EDX法(EPMA法)、⑥SIMS法が適している。

①ICP-MS法は、試料溶液に対してppt(10^{-12}g/ml)まで測定ができる。原理は高周波をかけてアルゴンガスを電離状態にして発生したプラズマ中に試料溶液を導入して、 M^+ の一価イオンを質量別に測

定する方法である。ただし、Fe, As, Hg などキャリアガスから生成される分子と同じ質量数のものは測定精度がわるい。②フレイムレス原子吸光法は、試料溶液に対して ppb(10^{-9}g/ml)まで測定ができる。試料溶液を高電圧で原子化し、その吸光量より測定するためほとんどの金属成分について測定が可能である。③熱中性子放射化分析法は、測定する粒子状物質試料に対して μg 程度以下まで測定ができる。試料に熱中性子を照射し、各金属成分からエネルギー別に放出する γ 線量をカウントして測定する。④PIXE 法も測定する試料に対して μg 程度まで測定ができる。試料にプロトンを照射して各金属成分からエネルギー別に放出する特性 X 線量をカウントして測定する。⑤SEM-EDX 法(EPMA 法)は相対量として割合(0.01%程度)を測定することと SEM により視野範囲を狭めて 1 個の粒子状物質に照射して測定することもできる。試料に照射する電子線の視野範囲に対する各金属成分の割合を測定する。⑥SIMS 法はイオンビームを 1 個の粒子状物質に照射して試料表面のスパッタ現象から放出される 2 次イオンを質量分析する方法である。固体の微量分析に用いられる方法であり、ng 程度まで測定が可能。

測定例： 都内の微小粒子状物質をトータルに分析(ICP-MS 法)した結果、Pb(0.20-0.99mg/g), V(43-201 $\mu\text{g/g}$), Sb(14-126 $\mu\text{g/g}$)など採取した期間でばらつきが大きい。これに対して、SEM-EDX 法で微小粒子状物質を個々に観測した結果⁶⁾、粒径が 0.06-0.08 μm のエイトケン粒子(組成カーボン)、1.5-1.9 μm の凝集状粒子(組成カーボン)、0.7-2.6 μm (組成酸化鉄、酸化カルシウム、ケイ酸カルシウムなど)他、組成が明確である粒子を特定することが可能であった。さらに凝集状、球状、結晶状など形状の情報も得ることができた。このため、通常のトータル分析に対して、より多くの情報を得ることができ、その起源の推定などの精度向上が期待される⁶⁾。

まとめ： 今後は微小粒子状物質の素性を明確にするために、個々の微小粒子状物質中の各成分を迅速に測定する必要性も高くなる。そのためには様々な分析法を用いて、多角的な捉え方をしていくことが重要となる。しかし、反応性の高い微小粒子状物質は大気中とろ紙上では異なっている。そのため、大気中の存在していたときの微小粒子状物質を分析結果から予測し、さらにその粒子の起源を考察して発生源を押さえていくことが求められるであろう。

引用文献

- 1) Dockery, D.W., Pope, C.A. III, Xu, X., Spengler, J.H., Fay, M.E., Ferris, B.G. Jr., Speizer, F.E.: An association between air pollution and mortality in six U.S. cities, *New England J. Med.* 329, pp1753-1759, 1993.
- 2) Pope, C.A. III, Thun, M.J., Namboodiri, M.M., Dockery, D.W., Evans, J.S., Speizer, F.E., Heath, C.W., Jr.: Particulate air pollution as a predictor of mortality in a prospective study of U.S. adults, *Am. J. Respir. Crit. Care* 151, pp669-674, 1995.
- 3) 横山栄二、内山巖雄 編: 入門 大気中微小粒子の環境・健康影響 - SPM わが国の現状と諸外国の取組み状況 -, 日本環境衛生センター, 平成 12 年 12 月 12 日.
- 4) Dhew, U.S.: Air quality for Particulate matter, pp1-189, National Air Pollution Control Administration, Publication No. AP-49, 1969.
- 5) 白井清嗣、三好康彦、鎌滝裕輝、中村 優: 微小粒子状物質に関する研究(その 1) - PM2.5 と PM10 とについて -, 東京都環境科学研究所年報 2001, pp24-29.
- 6) 白井清嗣、三好康彦、鎌滝裕輝、中村 優: 微小粒子状物質に関する研究(その 2) - パーティクル分析の検討 -, 東京都環境科学研究所年報 2001, pp30-38.