

蛍光 X線分析法による浮遊粒子状物質中の 重金属成分測定標準化の検討および濃度挙動*

松本光弘**・市川博**・市村國俊**
上田栄次**・板野龍光**

1. 緒言

浮遊粒子状物質中に含まれる重金属成分については、その人体影響あるいは汚染指標としての意義などに関心を集めている。浮遊粒子状物質中の重金属成分の分析は、これまで、原子吸光分析法¹⁾を主体としてきたが、試料の酸分解および抽出などの前処理を必要とし、また前処理による誤差などに問題が残されている。

蛍光 X線分析法は、前処理を必要とせず、しかも非破壊的で、多元素同時測定も可能なことから、すでに本法を用いて浮遊粒子状物質中の重金属測定も^{2, 3)}試み^{2,3)}られているが普及するまでにいたっていない。著者らもこの問題につき種々検討を加え、原子吸光分析法に比べ遜色のない線にまで標準化することができた。以下、その検討の内容と、奈良市における測定結果について報告する。

2. 測定方法

2.1 標準試料の作製

標準試料の作製は、大気中の重金属成分濃度を考慮し、Table 1 に示すように各種金属元素を調合し、共沈剤として Co を用いて、通常の Na-DDTC キレート沈殿法⁴⁾に準じて行なった。つまり、調合した試料 (ST-1 ~ ST-6) に緩衝液として 10 wt/vol% のクエン酸ニアン

モニウム溶液を 5 ml ずつ加えたのち、水で液量を 60 ml とした。ニュートラルレッド指示薬を添加し、指示薬の色が淡赤色から淡黄色に変化 (pH 7.5) するまで、アンモニア水 (1+10) を加え、pH を調整した。次いで、キレート剤として 5 wt/vol % のジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム (Na-DDTC) 溶液を 5 ml ずつ加え、マグネチック・スターラーでゆっくり 2 分間攪拌して一昼夜冷蔵庫で放置したのち、濾過装置 (理学電機工業製、プレコンセット) でメンブランフィルター (ミリポア HAWP 4700) 上に、直径 35 mmφ の沈殿物として捕集し、デシケーターで乾燥したのち、標準試料として、以下の測定に用いた。

Table 2 Measuring conditions of X-rays intensities

X-rays tube	Mo-target
Voltage and current	50kV, 50mA
Crystal	LiF
Detector	Scintillation counter (high voltage: 850V)
Path of X-rays	Vacuum
Measurement of X-rays intensities	Fixed time method
Pulse height analyser	Differential, linking on 2θ Base line=80/1000 Channel width=240/1000 Diff./Int.=95.1%

Table 3 Peak 2θ angle (P) and background 2θ angles (B₁, B₂) of each spectrum.

Fluorescent X-ray	B ₁ (°)	P (°)	B ₂ (°)
Fe-Kα	P-1.30	57.52	P+1.30
Zn-Kα	P-0.80	41.80	P+0.80
Pb-Lα	P-0.80	33.93	P+0.80
Mn-Kα	P-0.80	62.97	P+0.80
Cu-Kα	P-0.80	45.03	P+0.80

Table 1 Standard samples (unit: μg)

Element	ST-1	ST-2	ST-3	ST-4	ST-5
Fe	5	10	20	50	100
Zn	3	5	10	20	50
Pb	3	5	10	20	50
Mn	0.5	1	3	5	10
Cu	1	3	5	10	20
Co	500	500	500	500	500

** Studies on the Standard Method for Determination by X-ray Fluorescence Analysis and the Behavior of Heavy Metal elements in Atmospheric Aerosole.

** Mitsuhiro MATSUMOTO, Hiroshi ICHIKAWA, Kunitoshi ICHIMURA, Eiji UEDA, Tatsumitsu ITANO (奈良県衛生研究所環境公害課) Nara Prefectural Institute of Public Health.

2・2 蛍光X線分析法

蛍光X線分析装置は、理学電機工業製、ガイガーフレックス 3063 P を用い、Table 2 に示した測定条件で行なった。測定中は、一次X線を均一に照射させるために試料面を回転させ、また、バックグラウンドのX線強度を低下させるための中空のアルミニウム製試料ホルダーを用いた。そして、試料室を真空にするために、試料面にポリエステル製のマイラー箔をかぶせ、試料が試料室内で飛散しないようにした。

各元素のスペクトルの強度測定は、バックグラウンド補正をするために、Table 3 に示すように、各元素のスペクトルのピークの 2θ 角およびバックグラウンドの 2θ 角を定時計数法（ピークの 2θ 角：200秒、バックグラウンドの 2θ 角：100秒）により行ない、蛍光X線強度 I は、 $I = I_p - (B_1 + B_2)$ (I_p ：ピークの 2θ 角のX線強度； B_1, B_2 ：バックグラウンドの 2θ 角のX線強度)より求めた。バックグラウンドの 2θ 角は、ピークの 2θ 角の前後の 0.80° とし、ただし、Feの場合は、Fe-K α 線 ($2\theta = 57.52^\circ$) の付近に Mn-K β 線 ($2\theta = 56.64^\circ$) が出現するので、ピークの 2θ 角の前後の 1.30° とした。

2・3 試料の採取

試料採取は、奈良市街地の当所屋上にて行なった。当所の位置の概要は、既報³⁾に示した。

浮遊粒子状物質の試料は、昭和55年4月より翌年3月まで毎月3回、ハイボリウム・エア・サンプラー（紀本電子工業製、MODEL 121-A）を用い、流量 $1.5 \text{ m}^3/$

分で24時間連続採光して、石英繊維フィルター（ゲルマン・マイクロオトルツ 66100）上に採取した。

浮遊粒子状物質の粒度分布の試料は、昭和56年2月に、アンダーセン・エア・サンプラー（高立機器製、MODEL KA-200）を用い、流量 28.3 l/分 で14日間連続採気して、ガラス板上のメンブランフィルター（東洋 TM-80D, $80 \text{ mm } \phi$ ）上に8段階の粒度別に分級採取した。

3. 結果および考察

3・1 標準試料作製の最適 pH および捕集率

標準試料作製において最も重要なことは、溶液中に存在している各重金属元素すべてを100%キレート沈殿物として捕集する必要がある。そこで、Fe, Zn, Pb, Mn, Cu を各 $10 \mu\text{g}$ と Co を $500 \mu\text{g}$ 含む溶液に、塩酸とアンモニア水を用いて pH を $4.0 \sim 10.0$ に変化させたのち、2・1で述べた方法により、メンブランフィルター上にキレート沈殿物を捕集し、蛍光X線分析法で測定し、その結果を Fig. 1 に示した。Fig. 1 より、すべての重金属元素を捕集できる最適 pH 範囲は、pH 7~8 であった。

上記で作製した pH 7 と 8 の試料に (1+10) の硝酸 20 ml を加え、 90°C の湯浴上でフィルターごと沈殿物を溶解したのち、 25 ml に定容してフレイム原子吸光分光光度計（島津製作所製、MODEL AA-640-13）を用いて捕集率の測定を行なった。Table 4 に示したように、pH 7 と 8 では、ほぼ完全な{(95~100)%}捕集率が得

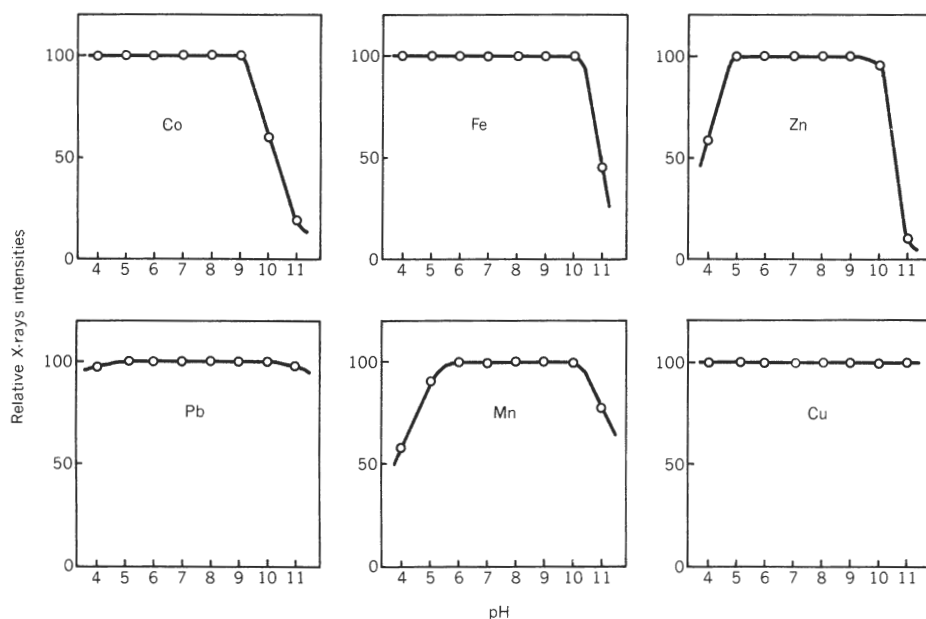


Fig. 1 Effect of pH on the formation of DDTC precipitates.

られた。

3・2 各元素の検出限界

各元素の検出限界の推定は、3・1においてpH8で作製した試料を用い、2・2の方法で測定した各元素のスペクトル強度の計数誤差^① $\sqrt{I_p+B_1+B_2}$ の3倍に見積って試算した。Fig. 2 および Table 5 に、定時計数法による各元素のスペクトルピークの測定時間 $t(I_p)$, 20, 40, 80, 100, 200, 400秒における検出限界 ($\mu\text{g}/35\text{mm}\phi$) を示した。ここで、バックグラウンドの測定時

間 $t(B_1)$, $t(B_2)$ は、 $t(I_p)$ の1/2である。

Fig. 2 の測定時間と検出限界の関係より、各元素の検出限界は、測定時間を長くしてもある一定の所で大きく変わらないことより、比較的短時間で高検出限界の条件は、 $t(I_p)$ が200秒で最適であると思われた。

そこで、 $t(I_p)$ を200秒とした時の各元素の検出限界より、ハイポリウムおよびアンダーセン・エアー・サンプラーで捕集して測定可能な大気中の各元素の濃度を試算し、Table 6 に示した。つまり、ハイポリウム・エアー・サンプラーで1.5 m³/分の吸引速度で24時間連続採気した時、約2200 m³ 採気するので、22.5 cm×17.5 cm のハイポリウム濾紙で捕集すれば、浮遊粒子状物質中の重金属成分濃度が、Fe, Zn, Cu では0.001 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Mn では0.002 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Pb では0.004 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上であれば十分測定可能である。また、アンダーセン・エアー・サンプラーで28.3 l/分の吸引速度で2週間連続採気した

Table 4 Recovery of each element of samples collected by Na-DDTC method on pH 7 and 8.

Element	Recovery (%)		Element	Recovery (%)	
	pH7	pH8		pH7	pH8
Fe	99.8	98.5	Zn	100.1	99.5
Pb	99.4	99.0	Mn	96.2	97.2
Cu	95.7	98.0			

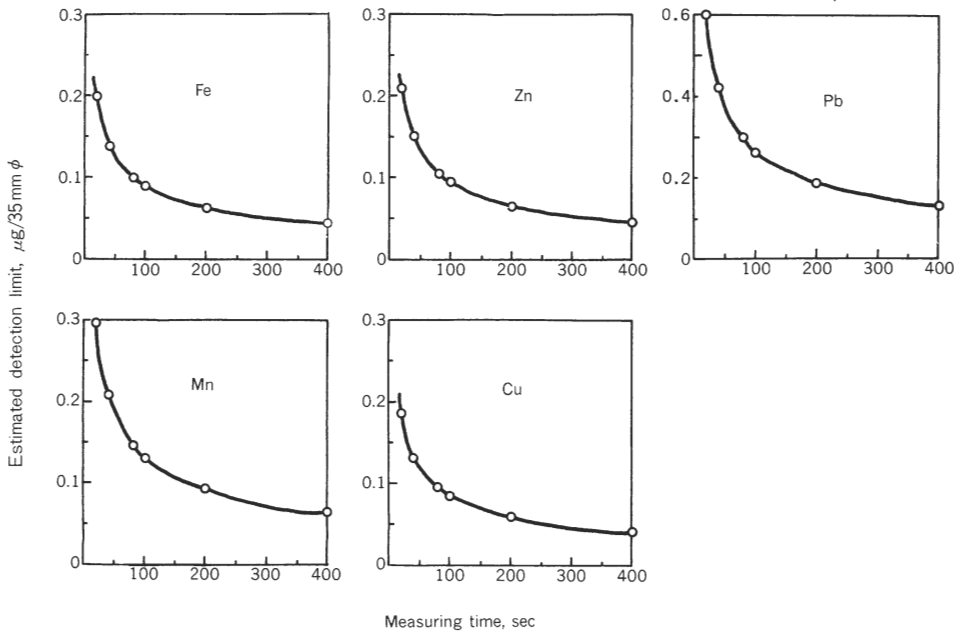


Fig. 2 Estimation of the detection limit for each element in the range from 20 sec to 400 sec of fixed time method.

Table 5 Estimation of the detection limit ($\mu\text{g}/35\text{mm}\phi$) for each element in the range from 20 sec to 400 sec of fixed time method.

Element	Measuring time (sec)					
	20	40	80	100	200	400
Fe	0.201	0.141	0.101	0.089	0.063	0.045
Zn	0.209	0.149	0.105	0.094	0.066	0.047
Pb	0.600	0.422	0.298	0.267	0.189	0.134
Mn	0.299	0.208	0.147	0.132	0.093	0.066
Cu	0.187	0.132	0.094	0.084	0.059	0.042

Table 6 Estimation of the detection limit for each element at 200 sec of fixed time method for sample collected by High volume and Andersen air sampler.

Element	Standard sample		High volume sampler	Andersen sampler
	$\mu\text{g}/35\text{mm}\phi$	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Fe	0.063	0.0066	0.0012	0.0006
Zn	0.066	0.0069	0.0013	0.0006
Pb	0.189	0.0197	0.0036	0.0017
Mn	0.093	0.0097	0.0018	0.0009
Cu	0.059	0.0061	0.0011	0.0005

時、約 600 m³ 採気するので、9 段階の 80 mm ϕ のアンダーセン汚紙で捕集すれば、各段階の粒度分布における重金属成分濃度が、Fe, Zn, Mn, Cu では 0.001 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Pb では 0.002 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上であれば測定可能である。

3.3 加重最小二乗法による検量線

蛍光X線分析法は、定量分析として標準試料を必要とする。そのため、細心の注意を払って標準試料を作製するが、キレート沈殿物生成時と、キレート沈殿物捕集時には、ある程度の誤差が必然的に生じる。そこで、最小二乗法で検量線を決定するとき、各測定値はあるばらつき（ガウス分布）をしているので、ばらつきの小さい（標準偏差の小さい）測定値に加重を大きくし、ばらつきの大きい（標準偏差の大きい）測定値に加重を小さくすることにより正確な検量線が得られるので、標準偏差の逆数を加重値とした。

まず、標準試料の各測定値のばらつきを調べるために同一条件で同じ濃度成分の標準試料を 2・1 の方法で 3 個作り、2・2 の方法で測定し、各測定値の標準偏差の逆数を加重値 W とし、最小二乗法で各元素の検量線 ($Y = aX + b$) の係数 a, b を決定した。

検量線 ($Y = aX + b$) の観測方程式は、

$$\begin{pmatrix} r_1 \\ \vdots \\ r_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_1 & 1 \\ \vdots & \vdots \\ x_n & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} Y_1 \\ \vdots \\ Y_n \end{pmatrix} \text{ となり、これをマ}$$

トリックス表現すると、

$$r = (M)X - \Delta \text{ と表わせる。}$$

したがって、正規方程式は、

$$(\tilde{M})(M)X = (\tilde{M})\Delta \text{ と表わせる。}$$

ここで、 (\tilde{M}) は (M) の転置マトリックスである。次いで、加重値 (W) を導入した正規方程式は、

Table 7 Coefficients a, b and Wa, Wb of each calibration curve.

Coefficient	Fe	Zn	Pb	Mn	Cu
a	4.566	8.845	4.494	3.261	7.779
b	0.660	3.273	-1.235	0.783	-1.109
Wb	4.586	8.923	4.494	3.264	7.831
Wa	0.350	1.163	-0.680	0.356	-0.661

(unit: a & Wa = K count/ μg , b & Wb = K count, 1K = 1000)

$$(\tilde{M})(W)(M)X = (\tilde{M})(W)\Delta \text{ と表わ}$$

せる。

$$\text{ここで、}(W) = \begin{pmatrix} W_1 & 0 \\ & \ddots \\ 0 & W_n \end{pmatrix} \quad W_i = \frac{1}{\sigma(Y_i)} \text{ である。}$$

$$\begin{aligned} (\tilde{M})(W)(M) &= \begin{pmatrix} X_1 \cdots X_n \\ \vdots \\ 1 \cdots 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} W_1 & 0 \\ & \ddots \\ 0 & W_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_1 \\ \vdots \\ X_n \\ 1 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \sum W_n X_n^2 & \sum W_n X_n \\ \sum W_n X_n & \sum W_n \end{pmatrix} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\tilde{M})(W)\Delta &= \begin{pmatrix} X_1 \cdots X_n \\ \vdots \\ 1 \cdots 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} W_1 & 0 \\ & \ddots \\ 0 & W_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Y_1 \\ \vdots \\ Y_n \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \sum W_n X_n Y_n \\ \sum W_n Y_n \end{pmatrix} \text{ であるので、} \end{aligned}$$

$$X = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum W_n X_n^2 & \sum W_n X_n \\ \sum W_n X_n & \sum W_n \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \sum W_n X_n Y_n \\ \sum W_n Y_n \end{pmatrix}$$

となる。

検量線を決定する時に、最小二乗法に加重を考慮して求めた係数 Wa, Wb と、加重を考慮しない通常の最小二乗法で求めた係数 a, b を Table 7 に示し比較するとともに、各元素の加重を考慮した検量線を Fig. 3 に示した。Table 7 より、係数 a と Wa はほぼ一致しており、検量線の傾きには顕著な差異はなかった。係数 b と Wb について、加重を考慮した検量線はすべて切片が原点に近づくように改善された。

3.4 マトリックス効果による影響

フィルター上に捕集された分析対象物の厚さが薄い場合（一次X線が完全に試料を通過する場合）には、フィルター上の a 元素の蛍光X線強度 I_a は、次式で示される。

$$\begin{aligned} I_a &= \int_0^a dI_a = I_1 K_a W_a S \rho \int_0^a e^{-\mu(\lambda_1)\rho x_1} \cdot e^{-\mu(\lambda_2)\rho x_2} dx \\ &= I_1 K_a W_a S \rho \int_0^a e^{-\left\{ \frac{\mu(\lambda_1)}{\sin\theta_1} + \frac{\mu(\lambda_2)}{\sin\theta_2} \right\} \rho x} dx \\ \int_0^a e^{-\left\{ \frac{\mu(\lambda_1)}{\sin\theta_1} + \frac{\mu(\lambda_2)}{\sin\theta_2} \right\} \rho x} dx &= \frac{1 - e^{-\left\{ \frac{\mu(\lambda_1)}{\sin\theta_1} + \frac{\mu(\lambda_2)}{\sin\theta_2} \right\} \rho a}}{\left[\frac{\mu(\lambda_1)}{\sin\theta_1} + \frac{\mu(\lambda_2)}{\sin\theta_2} \right] \rho} \end{aligned}$$

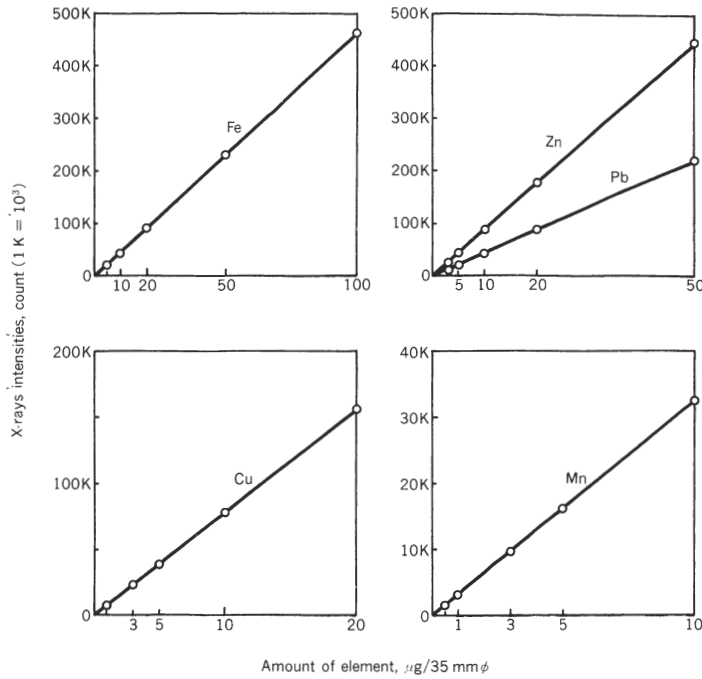


Fig. 3 Calibration curves for each element

ただし、 $\mu(\lambda) = \sum_j (\mu/\rho)_j W_j$,

$(\mu/\rho)_j$ は波長 λ に対する元素 j の質量吸収係数、 Σ は試料中の全元素について行なう。ここで、 I : 一次 X 線強度、 K_a : 一次 X 線に対する元素 a の蛍光 X 線を放出する割合、 W_a : 元素 a の重量分率、 S : 試料の面積、 θ_1 : 一次 X 線の入射角、 θ_2 : 蛍光 X 線の取り出し角、 ρ : 試料の密度、 d : 試料の厚さ、 λ_i : 一次 X 線の波長、 λ_f : 蛍光 X 線の波長である。

上式中の $\left\{ \frac{\mu(\lambda_i)}{\sin \theta_1} + \frac{\mu(\lambda_f)}{\sin \theta_2} \right\} \rho d$ を x と置き、 e^{-x} をテイラー展開すれば、

$$e^{-x} = 1 - x + \frac{x^2}{2!} - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^4}{4!} - \dots \text{と表わせる。}$$

ここで、3 項以下を 1% 誤差、0.1% 誤差、0.05% 誤差 $\{(x^2/2!)/(1-x)\} < 0.01, 0.001, 0.0005, x < 0.132, x < 0.046, x < 0.033\}$ で無視すれば、

$$e^{-x} \approx 1 - x \text{ と近似できる。}$$

つまり、 $\left\{ \frac{\mu(\lambda_i)}{\sin \theta_1} + \frac{\mu(\lambda_f)}{\sin \theta_2} \right\} \rho d$ が 0.132 以下なら、1% 誤差をもって、

$$I_a \approx I_i K_a W_a S \rho d = I_i K_a (m_a/m_g) S (m_g/V) d = I_i K_a m_a$$

となり、マトリックス効果の影響は無視できる。ただし、 m_a : フィルター上の元素 a の重量、 m_g : フィルター上の試料の重量、 V : 試料の体積である。

Table 8 に、各標準試料 (ST-1~ST-6) から生じる蛍光 X 線 (Fe-K α , Zn-K α , Pb-L α , Mn-K α ,

Cu-K α) の $\left\{ \frac{\mu(\lambda_i)}{\sin \theta_1} + \frac{\mu(\lambda_f)}{\sin \theta_2} \right\} \rho d$ の値を示した。なお、

$\theta_1 = 60^\circ, \theta_2 = 35^\circ$, 質量吸収係数 (μ/ρ) は、Liebhafsky⁷⁾らの表を用いて計算した。この結果、用いた標準試料は 0.05% 誤差でマトリックス効果は無視できた。

3.5 フィルターの部位による各元素の濃度差

Table 8 The values of $\left\{ \frac{\mu(\lambda_i)}{\sin \theta_1} + \frac{\mu(\lambda_f)}{\sin \theta_2} \right\} \rho d$ for each standard sample.

Standard sample	Fe-K α	Zn-K α	Pb-L α	Mn-K α	Cu-K α
ST-1	0.010	0.028	0.018	0.012	0.031
ST-2	0.007	0.017	0.011	0.008	0.019
ST-3	0.007	0.018	0.012	0.008	0.020
ST-4	0.008	0.019	0.013	0.010	0.022
ST-5	0.011	0.022	0.016	0.013	0.025

ハイボリウム・エア・サンプラーで捕集した試料のフィルター面での均一性を調べるために、Fig. 4に示すように、フィルター面の5カ所を直径47 mmφの円形に切り抜き、2・2の方法で測定し、各元素についてその平均値に対する各部位の濃度比をTable 9に示した。

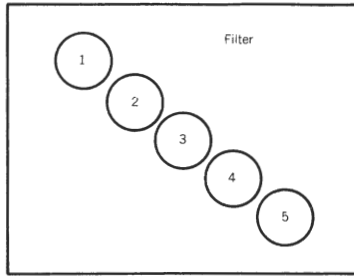


Fig. 4 The site of measurement by X-ray fluorescence analysis on the filter collected by High volume air sampler.

この結果、各元素について特異な分布は見られず、そのばらつきは最大5%以内であった。

3・6 原子吸光分析法との比較

ハイボリウム・エア・サンプラーで捕集した試料について、Fig. 4のフィルターの部位3を2・2で示した蛍光X線分析法で測定し、一方、同じ試料を既報⁹⁾で示した原子吸光分析法で測定し、得られた測定値をFig. 5に示し比較した。この結果、すべての元素に関して測定値の相関は良好($r=0.960\sim 0.995$)であったが、原子吸光分析法による測定値の方が蛍光X線分析法に比べて低く、その比率は測定値の回帰式より、Fe:0.92, Zn:0.83, Pb:0.87, Mn:0.87, Cu:0.84であった。このことは、野上ら⁹⁾も指摘しているように、原子吸光分析法の前処理における抽出割合が低いこと、あるいは、蛍光X線分析法の標準試料作製時の経過捕集誤差、または、試料のフィルター面上での不均一性が考えられるが、標準試料作製時の経過捕集率は各元素について{(95~

Table 9 The distribution of each element on the filter collected by High volume air sampler.

Element	Site of filter in Fig. 4					Max	Min
	1	2	3	4	5		
Fe	0.96	1.00	0.99	1.04	1.01	1.04	0.96
Zn	0.95	0.99	1.05	1.03	0.99	1.05	0.95
Pb	1.00	1.00	1.00	0.98	1.02	1.02	0.98
Mn	0.97	0.97	1.03	1.05	0.98	1.05	0.97
Cu	0.99	0.96	1.01	1.04	1.00	1.04	0.96

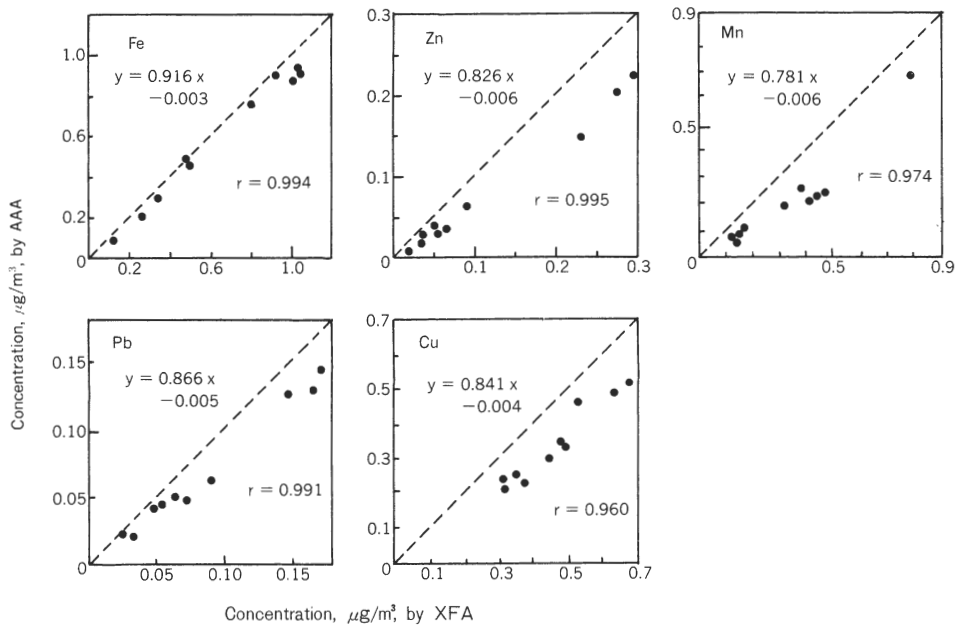


Fig. 5 Comparison of each element in the actual samples measured by X-ray fluorescence analysis (XFA) vs. atomic absorption analysis (AAA)

100%)であり(3・1), 捕集誤差を最小限にするために加重検量線を用いており(3・3), そして, 標準試料のマトリックス効果も認められず(3・4), フィルター面での各元素の不均一性も5%以内である(3・5)ことより, この差異は主に原子吸光分析法の前処理における抽出誤差によるものと考えられた。

3・7 実際試料への適用

浮遊粒子状物質中の重金属成分濃度および重金属成分の粒度分布の測定は, ハイボリウムおよびアンダーセン・エアー・サンプラーで捕集したフィルターの中心部付近を直径47mmφの円形に切り抜き, 2・2で示した蛍光X線分析法により行なった。

3・7・1 大気中の重金属濃度

当所屋上における浮遊粒子状物質中の重金属成分濃度の年平均値, 標準偏差, 最高値, 最低値をTable 10に示した。その結果, Feが最も多く, 以下, Pb, Zn, Cu, Mnの順であった。これらの値を, 昭和55年度における国設大気汚染測定網(NASN)の測定結果¹⁰⁾(年平均値)

と比較すると, 一般都市である東京, 大阪, 名古屋におけるFe(0.7~1.3 μg/m³, 以下 μg/m³を略), Zn(0.04~0.06), Pb(0.09~0.25), Mn(0.04~0.06), Cu(0.02~0.04)の値に比較して, Fe, Zn, Mnは低濃度であったが, Pb, Cuは同程度の濃度であった。また, 工業都市である川崎, 尼崎におけるFe(1.7, 1.3 μg/m³, 以下 μg/m³を略), Zn(0.5, 0.28), Pb(0.14, 0.13), Mn(0.09, 0.06), Cu(0.16, 0.04)の値に比較して, Fe, Zn, Mn, Cuは低濃度であったが, Pbは同程度の濃度であった。そして, 地方都市である新潟, 松江, 倉敷におけるFe(0.43~0.74 μg/m³, 以下 μg/m³を略), Zn(0.045~0.35), Pb(0.02~0.12), Mn(0.015~0.09), Cu(0.008~0.023)の値に比較して, Feは低濃度であったが, Pb, Cuは高濃度, Zn, Mnは同程度の濃度であった。

昭和55年4月から翌年3月までの当所屋上における浮遊粒子状物質中の各重金属成分濃度の経月変化(月平均値)をFig. 6に示した。

Table 10 Concentrations (μg/m³) of aerosol and its components at Nara.

Components	N	Concentration (S.D.)	MAX. (Month)	Min. (Month)
Aerosol	36	55.54 (23.35)	134.60 (Jan.)	17.28 (Dec.)
Fe	36	0.333 (0.304)	1.489 (Mar.)	0.039 (Aug.)
Zn	36	0.136 (0.092)	0.490 (Jul.)	0.019 (May)
Pb	36	0.145 (0.216)	1.140 (Aug.)	0.020 (May)
Mn	36	0.024 (0.015)	0.067 (Apr.)	0.003 (Aug.)
Cu	36	0.035 (0.025)	0.120 (Jan.)	0.005 (Apr.)

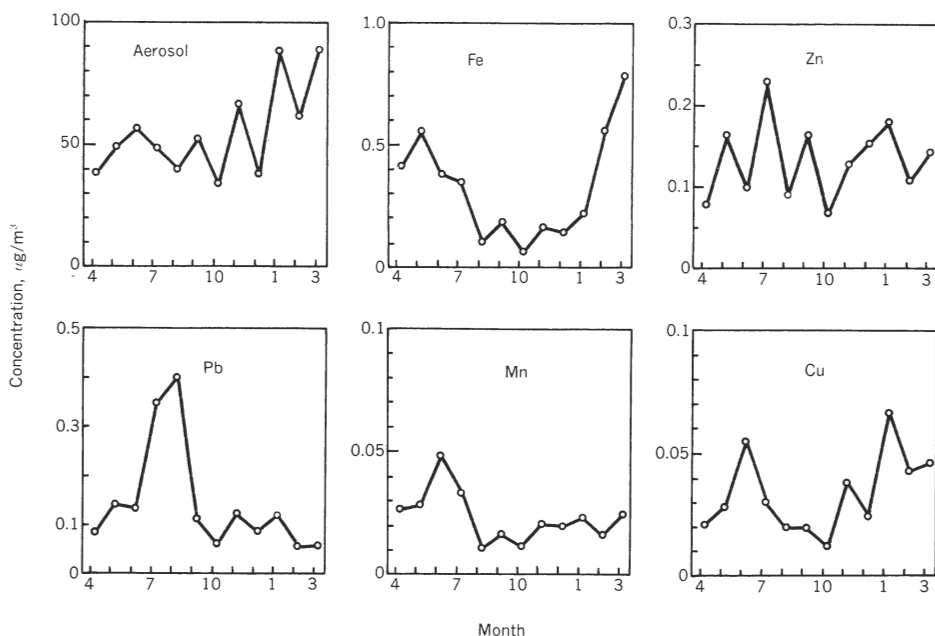


Fig. 6 Monthly variations of aerosol and its components.

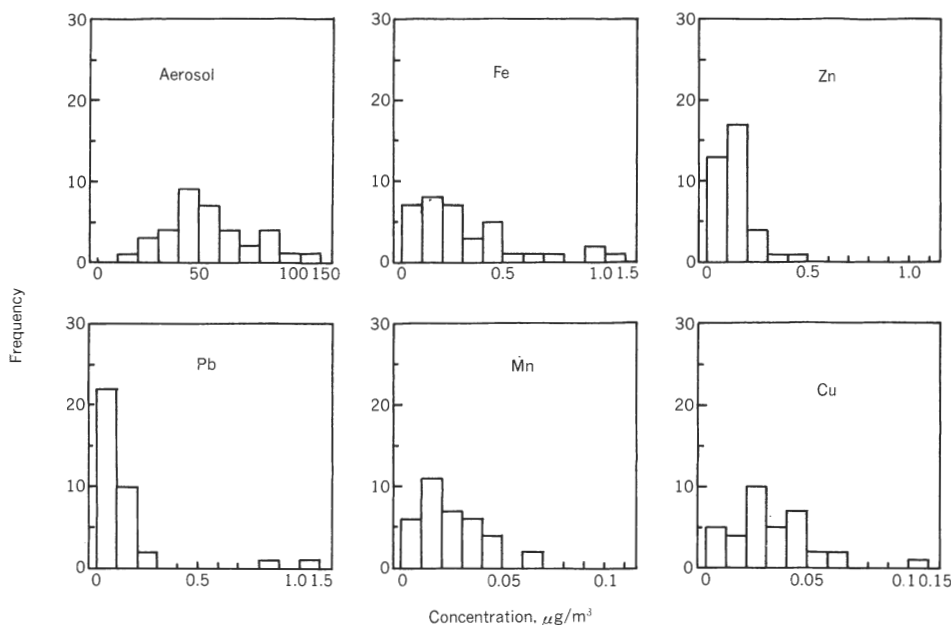


Fig. 7 Frequency distribution of aerosol and its components.

Table 11 Correlation matrix of aerosol and its components.

	Aerosol	Fe	Zn	Pb	Mn	Cu
Aerosol	1.00					
Fe	0.267	1.000				
Zn	0.361*	0.032	1.000			
Pb	0.019	-0.040	0.552**	1.000		
Mn	0.300	0.457**	0.316	0.273	1.000	
Cu	0.650**	0.264	0.298	0.173	0.022	1.00

*, **: Denotes significant level at $p=0.05$, 0.01 , respectively; $N=36$.

浮遊粒子状物質は、冬から春にかけて多くなった。このことは、土壌成分であるFeも同様に多くなることより、“木枯し”や“春一番”などによる土壌からの巻き上げによるものと考えられた。また、Pbは夏に異常に多くなり、これは後で述べる粒度分布より、Pbが微小粒子に属するため、夏に大阪方面より光化学スモッグとともに流入してくる可能性が考えられた。

Fig. 7に、各重金属成分濃度の頻度分布をヒストグラムで示した。この図より、最大頻度は、浮遊粒子状物質では $40\sim 50\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、Feでは $0.1\sim 0.2\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、Znでは $0.1\sim 0.2\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、Pbでは $0\sim 0.1\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、Mnでは $0.01\sim 0.02\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、Cuでは $0.02\sim 0.03\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

3・7・2 重金属成分の相関

Table 11に、浮遊粒子状物質中の重金属成分の相関を示した。浮遊粒子状物質とCuは1%の危険率で、また、Znは5%の危険率で相関があった。そして、Fe-Mn、Pb-Znに1%の危険率で相関があった。このことは、

両成分に寄与する発生源が同一であることを示唆している。また、次に述べる粒度分布より、PbとZnは微小粒子に属するために同じ挙動を示すと考えられた。

3・7・3 重金属成分の粒度分布

浮遊粒子状物質および重金属成分の各ステージの質量濃度をTable 12に、そして、質量分布関数による粒度分布をFig. 8に示した。この表示法として、既報⁹⁾に示したように、横軸に $\log D$ (D :粒径)、縦軸に $\Delta m/\Delta(\log D)$ (Δm :各ステージの質量濃度、 $\Delta(\log D)$:対数変換した粒径の幅)をプロットした。

Fig. 8の粒度分布図より、浮遊粒子状物質の粒度分布は、それぞれ $1\ \mu\text{m}$ と $5\ \mu\text{m}$ 付近にピークをもつ「二山型」^{11,12)}を示し、 $2\ \mu\text{m}$ を境として性質の異なる2種の粒子群より構成されていることがうかがえた。重金属成分の粒度分布のパターンは、Feのように粗大粒子側に分布が集中しているものと、Mn、Cuのように二山型でピークの大きさが同程度のものと、Zn、Pbのように微小

Table 12 Concentrations of aerosol and its components by Andersen sampler.

Stage	Size range (μm)	Aerosol	Concentration ($\Delta\text{m} : \mu\text{g}/\text{m}^3$)				
			Fe	Zn	Pb	Mn	Cu
0	11<	4.84	0.150	0.002	0.002	0.003	0.003
1	7 - 11	2.95	0.130	0.003	0.003	0.003	0.002
2	4.7 - 7	6.27	0.209	0.010	0.003	0.005	0.003
3	3.3 - 4.7	5.47	0.187	0.008	0.002	0.004	0.003
4	2.1 - 3.3	4.14	0.101	0.011	0.003	0.003	0.004
5	1.1 - 2.1	5.70	0.038	0.028	0.009	0.004	0.005
6	0.65 - 1.1	10.29	0.040	0.022	0.012	0.007	0.005
7	0.43 - 0.65	7.00	0.024	0.003	0.005	0.004	0.004
B.F.	< 0.43	15.19	0.000	0.021	0.004	0.002	0.002

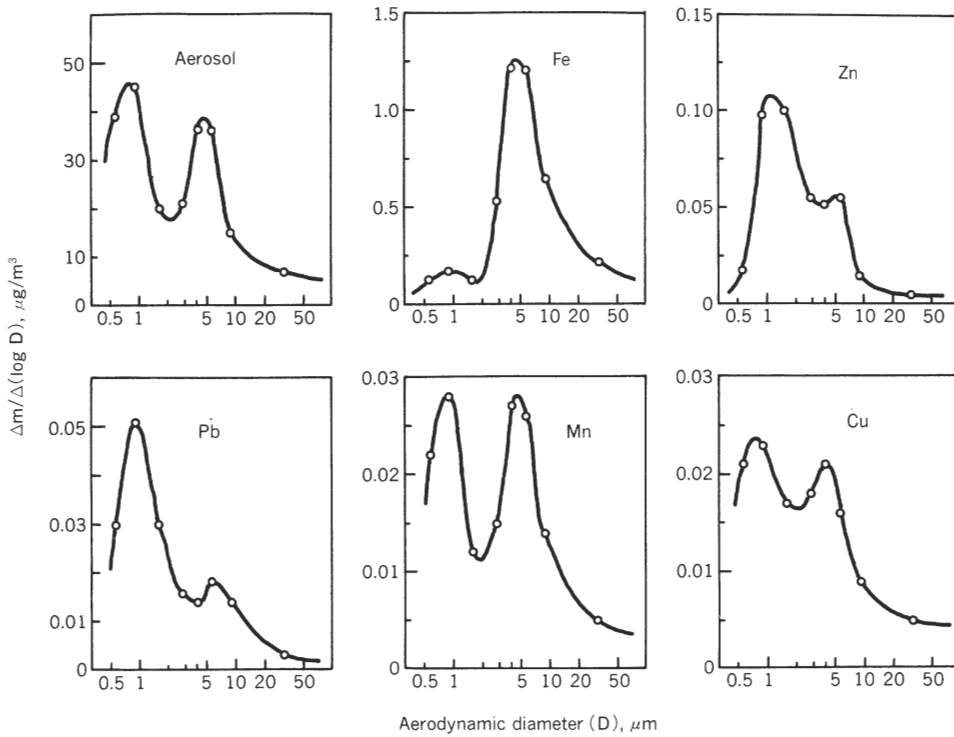


Fig. 8 Particle size distribution curves of aerosol and its components.

Table 13 The amount(mg) of inhalation to the lungs of each component in aerosol in a year.

Component	$\frac{1.1\mu\text{m}}{\text{Total}}$ (%)	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Amount(mg/Year)
Aerosol	52.5	55.54	122.47
Fe	7.3	0.333	0.102
Zn	43.4	0.136	0.248
Pb	49.4	0.145	0.301
Mn	36.8	0.024	0.037
Cu	36.8	0.035	0.054

粒子側に分布が集中しているものの3種類に大別でき、これらの結果は、藤村ら¹³⁾の報告とよく一致していた。

環境大気中の浮遊粒子状物質は、一般に、自然現象によって発生した微粒子と、人間活動によって発生した微粒子の混合系であることより、5 μm 付近をピークとする「粗大粒子」中に含有量の多いFeは、主に土壌粒子の寄与による自然発生と考えられ、一方、1 μm 付近をピークとする「微小粒子」中に含有量の多いZn, Pbは、主に燃焼過程を経た人為発生と考えられた。そして、Mn, Cuは、その粒度分布が典型的な二山型を示し、その発生源は自然発生と人為発生の両方に由来すると考えられた。

3・7・4 重金属成分の肺吸入に関する試算

浮遊粒子状物質中の1.1 μm 以下の微小粒子は肺胞まで達するとされており、それ以上の粒子は気道で捕捉される¹⁴⁾。そこで、粒度分布図より、重金属成分について、全粒子の濃度に対する1.1 μm 以下の粒子の濃度の割合を算出すると、Pbが最も多く(49.4%)、以下、Zn, Mn, Cu, Feの順であった。成人の安静時呼吸は1年間に4200 m^3 と推定⁵⁾できることより、1年間に肺胞に達する重金属成分の量(mg)を試算し、Table 13に示した。肺胞の中へはいる浮遊粒子状物質は1年間でおよそ100mgと試算でき、重金属成分ではPbが最も多く(0.3mg)、次いでZn, Cu, Mn, Feの順であった。

4. 結 言

蛍光X線分析法は、浮遊粒子状物質中の重金属成分の測定に適した特性を有しているにもかかわらず、今日まで、本格的な使用はされていなかった。本研究では、著者らは、蛍光X線分析法の本格的な実用化のために、浮遊粒子状物質中の重金属成分(Fe, Zn, Pb, Mn, Cu)を精度よく定量する方法の標準化を検討した。

まず、標準試料作製において、Na-DDTC法の最適pHは7~8で、フィルターの捕集率はほぼ完全であり、さらに、加重検量線を用いて捕集誤差を最小限にすることができた。測定は、ピーク測定時間が200秒の定時計数法で精度よく定量が可能である。また、測定において、標準試料のマトリックス効果は認められず、ハイボリウムのフィルター面での各元素の不均一性も認められなかった。そして、原子吸光分析法との比較では、すべての元素について原子吸光分析法の値の方がやや低く、これは、原子吸光分析法の前処理の抽出誤差によると考えられた。このように、蛍光X線分析法は前処理がいらぬことより、当然、前処理に伴う誤差ならびに汚染も少なくなるので、大気中の重金属成分濃度を迅速にかつ多元素を精度よく定量できることより、大気中の重金属成分

濃度の監視に適した方法であるといえる。

なお、本法を用いた奈良市における浮遊粒子状物質中の重金属成分濃度(年平均値)は、Fe(0.333 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、以下 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を略)、Zn(0.136)、Pb(0.145)、Mn(0.024)、Cu(0.035)であり、Pb-Zn, Fe-Mnに相関が見られた。浮遊粒子状物質中の重金属成分の粒度分布のパターンは、Feのように粗大粒子側に分布が集中しているものと、Mn, Cuのように二山型のもの、Zn, Pbのように微小粒子側に分布が集中しているものの3種類に大別できた。

一 引 用 文 献 一

- 1) 「大気汚染物測定法指針(I)」, 環境庁大気保全局編, p. 4~15, 1979.
- 2) 熊沢安正, 野上義典: 蛍光X線分析法による大気中重金属の測定, 大阪府公害監視センター研究報告, Vol. 1, pp. 1~8, 1970.
- 3) 大野勝美, 貴家恕夫, 村松富美雄, 安野モモ子, 河辺安男, 及川紀久雄: 大気浮遊粒子状物質の蛍光X線分析の標準化への検討, 公害と対策, Vol. 13, pp. 144~151, 1976.
- 4) 森山暢考, 木股久美子, 安藤 暉: 蛍光X線分析による水中の微量元素の定量法, X線分析の進歩, Vol. 5, pp. 93~96, 1973.
- 5) 松本光弘, 市川 博, 市村國俊, 上田栄次, 板野龍光: 大気中エロゾル成分のイオンクロマトグラフィーによる測定と挙動, 全国公害研会誌, Vol. 6, pp. 15~21, 1981.
- 6) E. F. Kaelble "Handbook of X-rays for diffraction, emission, absorption, and microscopy", 33-2, McGraw-Hill, Inc., New York, 1967
- 7) H. A. Liebhafsky, H. G. Pfeiffer, E. H. Winslow, P. D. Zemany "X-ray Absorption and Emission in Analytical Chemistry," p. 313, John Wiley and sons, Inc., New York, 1960.
- 8) 松本光弘, 市川 博, 市村國俊, 上田栄次, 板野龍光: 奈良県における大気中のベンゾ(a)ピレンについて, 全国公害研会誌, Vol. 6, pp. 77~82, 1981
- 9) 野上祐作, 俣野顕憲, 藤沢甲子雄: ガラス繊維フィルターに捕集された浮遊粒子状物質の蛍光X線分析法に関する考察, 岡山県公害防止センター研究報告, Vol. 3, No. 1, pp. 1~6, 1976.
- 10) 「昭和55年度一般環境大気測定局測定結果報告」, 環境庁大気保全局編, p. 2137~2149, 1981
- 11) S. Kadowaki Size Distribution of Atmospheric Total Aerosols, Sulfate, Ammonium and Nitrate Particulates in the Nagoya Area, Atmos. Environ., Vol. 10, pp. 39~43, 1976.
- 12) 藤村 満, 橋本芳一: アンダーセンサンプラーによるエアロゾルの粒度分布の解析, 分析化学, Vol. 24, pp. 36~41, 1976.
- 13) 藤村 満, 橋本芳一, 野上祐作, 石井邦彦: 粒子状物質および微量元素の粒度別挙動, 大気汚染学会誌, Vol. 13, pp. 22~30, 1978.
- 14) 近藤次郎: 「大気汚染」, p. 57, コロナ社, 1975.