

Selected Article

一般論文

エアロゾルフィルタを通過する大気中の金属成分分析法の開発及び周辺大気の測定

伊藤 正義

エアロゾルフィルタを通過する大気試料の揮発性金属成分及び微小粒子に含まれる金属成分 (Non-filterable metal:NFM) の濃度を測定するため、独自のサンプリング方法 (Mist-UV法) を開発した。Mist-UV法は、フィルタを通過した空気試料と硝酸溶液でミストを石英チャンバ内で生成させ、これに紫外線を照射することで金属成分を酸化金属として硝酸溶液に溶解させるもので、回収した硝酸溶液の金属濃度を定量することで大気中の濃度に換算することができる。この方法を用いて大気中のNFM濃度を測定した結果、マグネシウム、アルミニウム、バリウム、ストロンチウム、銅が検出された。NFMがエアロゾル粒子とは別に、高い濃度で大気中に存在していることを確認した。

はじめに

大気中の金属成分は一般的に、大気中に漂うエアロゾル粒子¹と呼ばれる粒子を構成する、あるいはその粒子に付着する金属を測定することで、その濃度を求めている。エアロゾル粒子は、鉱物・土壌・海水の塩分から発生する数 μm 以上の比較的大きい粒子と、周辺ガスが光酸化プロセス等を経て凝集してできた粒径の小さい二次粒子に分類される。大気中金属の発生源としては、前者が大きな役割を占めていると考えられるため、フィルタや慣性インパクト²等で捕捉したエアロゾル粒子の金属濃度・組成が大気中濃度・組成を反映しているという前提で、大気を含めた地球上の金属元素の挙動・循環が研究されてきた。

1980年代から南極やグリーンランド等の極地雪氷の元素濃度や組成が相次いで報告され、更に金属組成がエアロゾル中の金属組成と大きく異なることが判明した。極地雪氷は人為的な金属汚染を受けていないと考えられるため、自然大気が主な流入経路であるが、大気エアロゾル以外の支配要因が示唆された。

また外洋での大気観測結果から、エアロゾルフィルタでは捕捉できない粒径の小さい粒子 ($0.5 \mu\text{m}$ 以下) から抽出した金属濃度が、それより大きい粒子の濃度に比

べて極めて高いことがわかった。人為的な金属汚染を受けていない極地や外洋の大気金属濃度や組成が、エアロゾル中金属組成と大きく異なるという事実から、フィルタを通過するサブミクロン粒子 ($1 \mu\text{m}$ 以下) の金属が地球上の大気金属をコントロールしていると考えられる。

本研究では、エアロゾルフィルタを通過する金属成分 (Non-filterable metal:NFM) を測定する新しい技術を開発し、周辺大気中の金属濃度を観測し、その季節変動・日変動を求め、発生源を推定した。またエアロゾル金属濃度との比較を行い、サブミクロン粒子の金属あるいは揮発性金属の大気中での存在の重要性を明らかにすることを目的とした。

*1: 気体中に浮遊する微小な液体または固体の粒子をエアロゾル (aerosol) という。エアロゾルは、その生成過程の違いから粉じん (dust) とかフューム (fume)、ミスト (mist)、ばいじん (smokedust) などと呼ばれ、また気象学的には、視程や色の違いなどから、霧 (fog)、もや (mist)、煙霧 (haze)、スモッグ (smog) などと呼ばれることもある (日本エアロゾル学会Webサイトより)。

*2: 粒子の慣性力を利用する方法で、流体の流れを急変させて、粒子を流体から分離する。粒子は流速に対向する捕集板に捕捉される (粉体工学便覧 (日刊工業新聞社) より)。

Mist-UV法の開発

フィルタを通過する大気試料は粒子とガスが混在していると考えられるため、表面を不活性処理した容器等で大気試料を捕集する簡易法、あるいは大気を直接分析装置にかけて定量する方法が有効である。しかし濃度が極めて低いため、分析装置に導入する前に目的成分を濃縮する操作が欠かせない。例えば、ヒ素やセレン等のメチル化合物に代表される揮発性金属成分の分析は、液体窒素等を用いるコールドトラップ(冷媒捕集)法により濃縮し、ガスクロマトグラフィー質量分析法(GC-MS)法により分離して濃度定量しているのが一般的で、報告例も多い。しかし冷媒の取り扱いの難しさ、水蒸気の凝結による捕集管の詰まり、また特定金属の化学種分析にしか適用できないといった問題がある。これとは別に、洗気ピンやインピンジャー等を用いた気液接触法も適用されているが、溶媒での気液接触効率や溶解速度を最適化するには限界があるため、高い効率でNFMを捕集できるとは言い難い。本研究においては、NFMを効率的に捕集する目的で新しいサンプリング方法(Mist-UV法)を考案し、開発した。Mist-UV装置の概略を図1に示す。

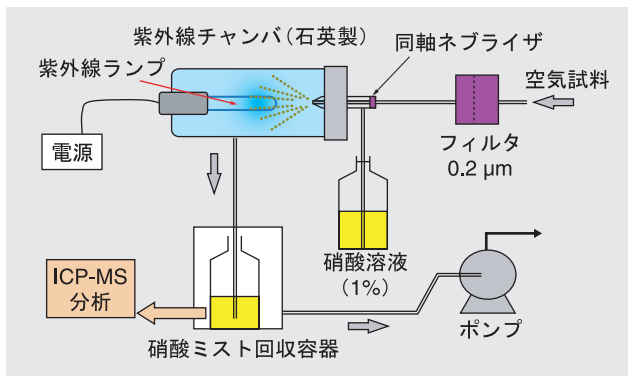


図1 Mist-UV装置

ポンプを動作させることで、フィルタ(テフロン製、孔径 $0.2\ \mu\text{m}$)を通過した大気試料と1%硝酸溶液が同軸ネブライザに導入され、石英製チャンバ内で硝酸溶液ミストを連続的に発生させる。生成したミストに紫外線を照射することで、NFMを酸化させると同時に硝酸ミストに生成した金属酸化物を溶解させて、NFMを安定した状態で捕集する。回収した硝酸溶液中の金属濃度を誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)で測定し、その結果とMist-UV装置に通した大気試料の体積と硝酸溶液の体積比から大気中のNFM濃度に換算することができる。また紫外線照射を省いた場合に検出される硝酸溶解性の金属(Metals dissolved in acid: MDA)の濃度は、鉱物・土壌・海塩粒子に由来する酸化金属を反映している。

すなわち、NFMとMDAの濃度差は、紫外線酸化を受けやすい金属成分、例えば還元性あるいは有機態金属であると推定され、その濃度差が大きいほど、鉱物・土壌・海塩粒子以外の発生源に影響されていると推測される。Mist-UV法の利点は、フィルタで捕捉されないNFMの酸化と硝酸溶液への溶解が外的要因による汚染を受けることなく同時にできること、冷媒を使わないため捕集作業が安全かつ容易であること、捕集した硝酸溶液を前処理することなくICP-MS等の分析装置に直接導入できること、金属別にほぼすべての化学種を網羅して検出できることが挙げられる。

この装置を用いて周辺大気中のNFMを測定したところ、主にマグネシウム、アルミニウム、ストロンチウム、バリウム、銅を検出した。これらの検出された金属について、液体窒素を用いたコールドトラップ法と比較することでMist-UV法の捕集効率を調べたところ、コールドトラップ法の70%以上の捕集効率を得られることを確認した。定量下限値はマグネシウム: $0.1\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、アルミニウム・バリウム: $0.05\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、銅: $0.01\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、ストロンチウム: $0.005\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

周辺大気の測定結果

季節変動

大気中NFMの観測は、オークランド(Auckland, New Zealand)郊外にて実施した。2000年9月から翌年8月まで、毎月4~7回サンプリングを実施してNFM濃度を測定し、季節変動を求めた。マグネシウム、アルミニウム、ストロンチウム、バリウムの観測結果を図2に示す。

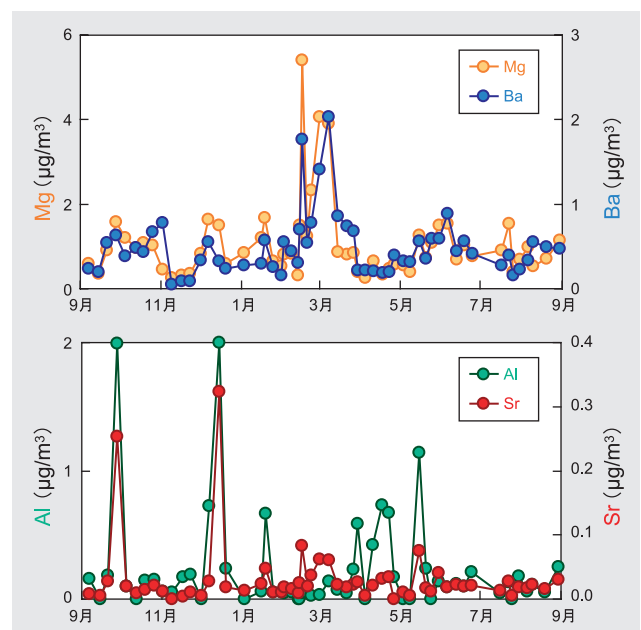


図2 NFM濃度の季節変動

マグネシウムとバリウムは夏季(2~3月)に高い濃度を示し、2つの金属濃度の挙動は高い相関関係を示した。MDA濃度と比較してNFMは約2倍高い濃度を確認したことから、これらのNFMは、気温の上昇に伴う生物活動によって放出された還元性あるいは有機態の金属が高い割合で含まれていると考えられる。それとは対照的に、アルミニウムとストロンチウムは突発的なピークを検出し、アルミニウムは $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ まで達する極めて高い濃度ピークを示した。これらはMDA濃度との差があまり見られなかったことから、フィルタを通過した微小鉱物粒子($<0.2 \mu\text{m}$)が大部分を占めていると思われる。銅の濃度は、NFMとして夏季(1月~2月)に集中して検出されるという極めて特異的なトレンドを示し、翌年の観測でも同じ傾向を確認した。またどのサンプルからもMDAとしての濃度は観測されなかったことから、ほぼすべてのNFMの銅が還元性・有機態で大気中に存在していたと推定される。これまで鉱物・土壌・海水の塩分が大気中の銅の発生源であると議論されていたが、この結果は今まで考えられてきた発生源以外の特定の発生源が存在し、しかもNFM成分として短期間に大気中に放出されたことを裏付けている。春から初夏にかけて、海洋プランクトンの急激な増殖や陸上植物の活発な開花などに代表される生物のブルーム現象が知られているが、今回の銅の観測結果がそれらの生物活動に関連していることも容易に想像される。

PM₁₀との比較

上記の年間観測と同時に、PM₁₀(粒径 $<10 \mu\text{m}$)をハイボリュームサンプラーで捕集して金属成分を分析した。NFMとPM₁₀の分析結果から平均濃度を求め、表1に比較してまとめた。アルミニウムを除いて他の4種の金属は、PM₁₀の濃度に比べてNFM濃度が顕著に高い濃度を示した。Mist-UV法で検出しているNFMの粒径の領域($<0.2 \mu\text{m}$)が、フィルタを使ったPM₁₀観測による検出領域($<10 \mu\text{m}$)より狭いため、NFM濃度はPM₁₀濃度より低くなることが予想されたが、今回はその予想に反する結果を得た。このことは、フィルタでは捕捉できない金属成分、すなわちサブミクロン粒子の金属あるいはUV酸化を受ける還元性・有機態金属化合物が、揮発成分として非常に高い濃度で大気中に存在していることを示唆する。

表1 NFM濃度とPM₁₀サンプルの金属濃度の比較 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

金属	平均濃度(範囲)	
	NFM($<0.2 \mu\text{m}$) (n=12)	PM ₁₀ ($<10 \mu\text{m}$) (n=10)
マグネシウム	1.1 (0.3 ~ 4.9)	0.4 (0.1 ~ 0.7)
アルミニウム	0.06 (<0.05 ~ 0.65)	0.08 (0.01 ~ 0.17)
銅	0.12 (<0.02 ~ 0.20)	0.006 (<0.003 ~ 0.017)
ストロンチウム	0.020 (0.010 ~ 0.080)	0.003 (0.002 ~ 0.006)
バリウム	0.45 (0.15 ~ 1.7)	<0.03

日変動

年間観測中に、各季節で4~6日間、夜間のサンプリングを同時に実施することで、昼夜でNFMの濃度差がみられるか検討した。マグネシウム、ストロンチウム、バリウムは、夏(2月)と秋(5月)に夜間より日中の濃度が高かった。これらの金属は、日射とそれに伴う気温の上昇により、NFMとして大気への放出が促進されていた可能性がある。これと対照的にアルミニウムは、冬(8月)と春(11月)の夜間に高い濃度が観測されている。観測地域周辺には、暖房に木材等を燃やす暖炉を使用している住宅が多いため、冬季の夜間の大気は煤煙の影響を受けていると考えられ、煤などに付着したアルミニウムがNFMとして検出されたと思われる。鉱物粒子が大気中アルミニウムの発生源と考えられてきたが、木材を燃料とする燃焼ガスや煤煙も発生源になっていることは、地球化学的見地だけでなく人体への健康被害を議論する上でも興味深い。

NFM発生源の推定

上記の観測結果から、NFMに関して以下の事実が判明した。

マグネシウム、バリウム、ストロンチウム、銅は日射や気温の上昇が大気への放出を促進する特定の発生源があり、それらは高い割合でUV酸化を受けやすい還元性・有機態の金属を含む。

アルミニウム・ストロンチウムは、微小粒子の酸化金属として検出されている可能性が高い。

観測地周辺の状況からNFM発生源として海塩粒子、自動車排気ガス、土壌が考えられた。海塩粒子は海水のしぶきや気泡の破裂によって生成し、アルカリ金属・アルカリ土類金属を高濃度で含むため、NFMの主要発生源である可能性があった。しかし海水を通した空気試料のNFM濃度を測定しても、大気中濃度を説明できるほど高い値は検出されなかった。また海塩粒子生成過程からNFMとして検出される微小粒子が発生しているとは考えにくく、組成比も海水中の溶存組成とは大きく異なるため、NFMの直接の原因ではないと判断した。

年間を通じた燃焼ガスの最大発生源として自動車の排気ガスが挙げられ、市販乗用車(ガソリン・ディーゼル)の排気ガス採取してNFMを分析した。結果を図3に示す。

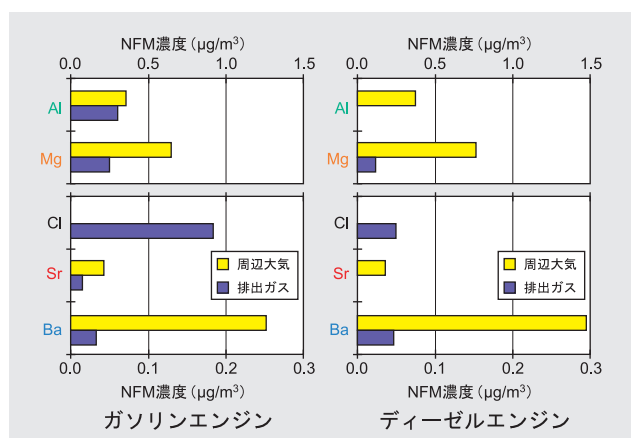


図3 自動車エンジン排ガス中のNFM濃度

予想に反して、エンジンの排気ガスからは周辺大気で検出された濃度より低い濃度のNFMが検出された。エンジン内部での燃焼過程でNFMが酸化され、フィルタに捕捉される比較的大きい煤などの粒子に吸着されたものと推測した。とりわけ興味深いのは、大気中にNFMとして検出されなかったクロムが、ガソリンエンジンの排気ガスから高い濃度で検出されたことである。クロム発生の原因やメカニズムは解明できていない。土壌もNFMの自然発生源として注目し、土壌ガスに含まれるNFM濃度を測定したところ、周辺大気より明らかに高い濃度が検出された。特に湿った状態の土壌からは周辺大気の2~4倍高い濃度のマグネシウムとバリウムが検出され、大気中NFMの主要な自然発生源である可能性が高い。土壌中の微生物が水分によって活動を促進し、その代謝ガスがNFMとして大気中に拡散していることが考えられる。また乾燥した土壌中の空気からは、アルミニウムとストロンチウムが周辺空気より約10倍高い濃度で検出された。物理的な要因で空气中に巻き上がった微小土壌粒子が、これらの金属のNFM発生源であると考えられる。

おわりに

本研究で、NFMが粒子状金属と同程度またはそれ以上に高い濃度で大気中に存在していることを確認した。NFMが地球上どこでも高い濃度で検出されるならば、これまでの測定方法では金属濃度を過小評価している可能性があり、大気中の金属の定量方法を見直し、更にその存在状態を議論する必要があるだろう。このように、地球規模の金属循環を考慮する際には大気中のNFMの存在は無視することができないことは明らかである。またNFMは、大気中で光化学反応等を経て粒子状金属の前駆体になると考えられ、大気エアロゾルとその粒径分布にも深く関わっている可能性もある。Mist-UV法を改良することで、クリーンルームの空気質(ケミカル汚染物質・分子状汚染物質)の評価や作業環境における有害金属成分の測定手法など、幅広い応用ができるものと期待する。

参考文献

- [1] Masayoshi Ito and David Shooter, Detection and determination of volatile metal compounds in the atmosphere by a Mist-UV sampling system, *Atmospheric Environment*, **36**, 1499-1508(2002).
- [2] Masayoshi Ito and David Shooter, Seasonal variations in the atmospheric concentration of non-filterable metals (NFM) and possible emission sources, *Atmospheric Environment*, **38**, 899-907(2004).
- [3] Masayoshi Ito, Non-filterable metals (NFM) in the atmosphere, *Ph.D. Thesis, University of Auckland, Auckland, New Zealand*, (2004).



伊藤 正義
Masayoshi Ito
水質計測開発部
Waterチーム
Ph.D.