

国立環境研究所特別研究報告

Report of Special Research from the National Institute for Environmental Studies, Japan

SR - 87 - 2009

化学物質の動態解明のための同位体計測技術  
に関する研究  
(特別研究)

Sensitive and precise measurement of isotope ratios  
for chemodynamics researches

平成 18 ~ 20 年度

FY2006 ~ 2008

NIES



独立行政法人 国立環境研究所

NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES

<http://www.nies.go.jp/>

化学物質の動態解明のための同位体計測技術  
に関する研究  
(特別研究)

Sensitive and precise measurement of isotope ratios  
for chemodynamics researches

平成 18 ~ 20 年度

FY2006 ~ 2008

特別研究「化学物質の動態解明のための同位体計測技術に関する研究」  
(期間 平成 18 ～ 20 年度)

特別研究責任者：瀬山春彦  
特別研究幹事：瀬山春彦  
特別研究報告書編集担当：瀬山春彦

## 序

本報告書は、平成18～20年度の3年間にわたって実施した特別研究「化学物質の動態解明のための同位体計測技術に関する研究」の研究成果を取りまとめたものです。

21世紀の便利で快適な社会を維持して行く上で、様々な化学物質は必要不可欠なものとなっています。化学物質の使用量が年々増えると共に、生産される化学物質の種類も急激に増加している現在、我々の快適な生活環境を安全に維持し続けて行くためには、有害な化学物質を特定すると共にその発生起源を明らかにし、的確な発生源対策を行うことにより、環境中の有害物質濃度の低減を図る必要があります。

化学物質の環境中における動態解明や発生源推定の方法の一つとして、同位体分析は有効な手段です。この特別研究では、有機物の放射性炭素から、無機元素の安定同位体まで、いろいろな環境試料に応用できる、試料前処理法を含めた高精度な同位体計測システムの確立を目指して研究を進めました。残念ながら、環境中にある無機、有機有害化学物質は多種多様であり、その全てに対応できる普遍的な同位体分析手法を作り上げることは困難ですが、本研究で確立されたアルデヒドの放射性炭素や鉛の同位体分析技術は、今後、水銀などの有害金属の同位体分析や多環芳香族炭化水素などの有害有機物の放射性炭素測定に応用できます。また、他の微量分析法や状態分析法などと組み合わせることにより、こうした有害物質の起源推定と環境中におけるその濃度低減対策に役立つことが期待されます。さらに、多くの環境試料についてこの同位体分析手法を応用していく中で、より高度な同位体計測技術が蓄積され、将来問題となってくる有害物質の環境問題解決、リスク低減へも貢献できるものと考えています。

本特別研究は、東京大学との共同研究として進められました。また、研究所外の多くの方々にご協力、ご助言を頂きました。ここに深く感謝の意を表しますと共に、本研究の成果が、これから環境分析の分野において有効に活用されていくことを願ってやみません。

平成21年9月

独立行政法人 国立環境研究所  
理事長 大垣 眞一郎

## 目 次

1 研究の目的と経緯	1
1.1 研究の目的	1
1.2 研究の構成	1
2 研究の成果	3
2.1 金属元素の同位体計測に関する研究	3
2.1.1 分析試料前処理法の検討	3
2.1.2 同位体測定用誘導結合プラズマ質量分析装置による鉛同位体測定	10
2.2 有機化合物の放射性炭素同位体計測に関する研究	17
2.2.1 加速器質量分析装置の改良	17
2.2.2 空気中アルデヒドの放射性炭素同位体測定	22
2.3 室内環境中の有害金属とアルデヒドの動態解明	28
2.3.1 室内空気中のアルデヒドの発生源解析	28
2.3.2 小児の血液中鉛の起源推定	35
2.3.3 室内塵の元素組成	38
2.3.4 室内塵構成粒子と鉛含有物質	42
2.4 まとめ	47
引用文献	49
[資料]	
I 研究の組織と研究課題の構成	53
1 研究の組織	53
2 研究課題と担当者	53
II 研究成果発表一覧	54
1 誌上発表	54
2 口頭発表	55

# 1 研究の目的と経緯

## 1.1 研究の目的

我々が日々暮らしている生活環境中には、膨大な数の化学物質が溢れかえっている。ケミカルアブストラクト (Chemical Abstracts) 誌に登録されている無機、有機化学物質の総数は4,600万を超えており、現在も増え続けている。これはエレクトロニクス技術、新素材開発、バイオテクノロジー、ナノテクノロジーなど先端産業技術の進歩とともに、化学製品の多様化、高度化が進み、多種多様な化学物質が開発、生産、利用されていることによる。現代の便利で快適な社会を維持して行く上で不可欠なものとなっている一方、化学物質の中には、直接あるいは間接に我々の健康や自然環境に影響を与えているものもある。従って、今後我々が長期間にわたって安全で快適な生活環境を保持していくためには、問題となる有害化学物質の主要な発生源を明らかにし、環境中へのその放出を抑制する方策をとることにより、有害化学物質の環境中における濃度レベルを引き下げる必要がある。しかしながら、有害な化学物質の中にはその発生由来が明確なものもある一方、天然の発生源と人間活動に伴う人為的発生源が考えられたり、複数の発生源が想定されたりして、主要なその発生源が分からない化学物質もある。そこで本研究においては、発生源により元素の同位体存在度のパターンが異なることを利用した化学物質の発生源推定方法の確立を目的として、元素の精密かつ化合物選択的な同位体計測技術の開発、改良を行い、実際の環境分析にその方法を応用することを目指した。

環境研究所には、同位体測定用分析機器として加速器質量分析装置 (AMS)、同位体測定用誘導結合プラズマ質量分析装置 (MC-ICPMS) など分析対象核種が異なるいくつかの質量分析装置が保有されており、また、微量成分などの精密な化学分析を行うための試料前処理用クリーンルームも設置されている。本研究では、これらの分析装置及び設備に、さらに化学物質別の同位体精密分析用の化合物分離、精製システムを構築、導入し、同位体測定用質量分析装置と組み合わせることにより、環境試料中に含まれる多種多様な有機、無機化学物質の同位体存在度の高精度、高感度な計測技術の確立を目指した。同位体分析では、特定の化学物質の分離など試料の

前処理において、同位体分別が起きないシステムを作ることが特に重要であり、クロマトグラフなど様々な方法を利用した化学物質の分離、精製法を検討し、分析対象物質ごとに最も適した試料前処理システムを作り上げることを進めた。また、微量な試料に対してより高精度な同位体計測ができるように、同位体測定用質量分析装置についても改良を加え、最適な分析条件を確立することを目指して研究を行った。

さらに、確立された同位体計測技術を応用して、室内環境中の鉛やアルデヒドなどの汚染物質の同位体分析を行い、実際の環境試料中の金属や化学物質の同位体精密測定から、本研究で確立された同位体計測法の測定精度、応用範囲など分析性能や技術的特性を明らかにした。また、同位体存在度の変動を用いた化学物質の発生源の推定など、同位体分析による化学物質の動態解明への応用 (同位体環境化学) の有効性について、他の分析手法 (局所分析、状態分析など) との組み合わせも含め検討を進めた。

## 1.2 研究の構成

本特別研究は、以下の三つのサブテーマに分かれて進められた。

### (1) 金属元素の同位体計測に関する研究

同位体測定用誘導結合プラズマ質量分析装置 (MC-ICPMS) を用いて、多種多様な環境試料中のわずかな元素同位体比の変動を検出することにより、有害元素の発生源の推定などその環境中での動態を明らかにするための計測手法を確立することを目的とした。水、大気粒子、土壌、食品、生物試料など種々の媒体中の異なる変動幅を持つ同位体を正確に計測するためには、各々の測定対象に即した試料の前処理調製法、同位体検出手法を策定する必要がある。そのためには、同位体を高濃度マトリクスから分離するクリーンルーム・クリーンアナリシスの技術やイオン交換のような通常の実験操作によって生じる同位体比の人為的変動を抑える分離技術などが求められる。本サブテーマでは、これらの問題を解決して、実用的な同位体ケモメトリクスのための計測手法の確立を行った。

(2) 有機化合物の放射性炭素同位体計測に関する研究  
加速器質量分析装置 (AMS) を用いて、環境試料中に含まれる有機化合物の放射性炭素同位体比 ( $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ ) を測定することにより、環境中の有害化学物質の動態を調べること (発生源の推定など) を目標に、微量の分析試料 (炭素量  $10\mu\text{g}$ ) で測定精度 1% の放射性炭素同位体比分析を行う計測方法の確立を進めた。さらに、環境中に存在する多種類の有機化合物の中から、問題となっている特定の化学物質だけを選択的に分離して、その放射性炭素同位体比分析を行う方法の確立を目指した。特に、大気試料中の有害化学物質成分の分析では、分取液体クロマトグラフ (PLC)・分取キャピラリーガスクロマトグラフ (PCGC) システムを用いた特定化合物 (アルデヒド類) の分離、精製法を確立し、化合物選択的な放射性炭素同位体比測定技術の開発を進めた。

### (3) 室内環境中の有害金属とアルデヒドの動態解明

サブテーマ (1), (2) で開発を行った同位体計測技術を、実際の環境試料分析に応用し、我々の身近な生活環境である一般家庭の室内中の汚染物質 (室内空気中のアルデヒド類と室内の埃 (室内塵) に含まれる鉛) の動態解析を目指した。

アルデヒド類 (ホルムアルデヒド, アセトアルデヒ

ド) は室内空気中に比較的高濃度 (約  $20\mu\text{g}/\text{m}^3$  程度) で検出される例が多い化学物質であり、接着剤など人工化学物質に使用されている一方で、建材や家具など木材からの放散やストーブでの燃焼などによっても発生してくる。そこで放射性炭素同位体比 ( $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ ) からアルデヒド類の発生源の解明を試み、室内空気中のホルムアルデヒド, アセトアルデヒドの発生源の違いについて検討を進めた。

鉛は、その安定同位体 ( $^{204}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ) の存在比が発生源推定に非常に有効な金属である。そこで、室内塵中の鉛と室外の周辺土壌や大気粉塵などの鉛の同位体比測定を行い、その家屋で暮らしている小児の血液中の鉛同位体比と比較検討することにより、小児の体内への鉛取り込みに対する室内塵の影響について調べた。

室内の埃は様々な物質から構成されており、その化学組成は不均一である。そこで、局所分析や状態分析 (顕微蛍光 X 線法, 粉末 X 線回折法, 電子顕微鏡法など) により、室内塵粒子の識別と各粒子の元素分布状態について調べ (室内塵のキャラクタリゼーション), 同位体分析と組み合わせることにより、室内塵中の鉛汚染物質の特定とその起源推定を試みた。

## 2 研究の成果

### 2.1 金属元素の同位体計測に関する研究

#### 2.1.1 分析試料前処理法の検討

自然環境中の多くの元素は、その質量が異なる同位体を持っている。複数の安定同位体もしくは長寿命放射性同位体を持つ元素について調べるうえで、その同位体同士の比を利用する計測・研究分野がある。特定の同位体が濃縮されたスパイクを利用したトレーサー実験や、同位体希釈法とよばれる定量法のほか、同位体比の自然の変動を利用した元素の動態や分配、年代測定、環境分野においては起源解析などの応用が行われている。試料によって同位体比が変動する要因には、放射性元素の壊変による変化、地球内部や地表、大気における種々の同位体分別過程、生物体内での同位体分別、特定の同位体の人為的利用による変化などがある。一般に、同位体間の質量差が大きいほど同位体分別の程度は大きい。水素の安定同位体（質量数1と2で100%の差）と水銀（質量数198と199で0.5%の差）では、同じ質量数1の違いではあるが、同位体分別の程度は全く違う。そのため、水素、炭素、窒素といった軽元素の同位体比は大きく変動し、水文学や食物連鎖の解析に広く利用されてきている。例えば、一般の植物体（C3植物）を構成するセルロースの炭素同位体比は、光合成に用いられた二酸化炭素の炭素同位体比よりも2%程度質量数13の炭素が減少している。一方、先ほど例にあげた水銀のような重い元素については、自然の同位体分別はない、もしくは検出できないと考えられていたが、近年の質量分析法、特に本研究に用いられた同位体測定用誘導結合プラズマ質量分析法の発展により、鉄、亜鉛といった中程度の質量数の金属元素<sup>1)</sup>から、水銀のような大きい質量数の金属元素<sup>2)</sup>まで、0.01%程度の同位体比の変化があることが知られるようになった。

Pbは、融点が低く比重が大きいこと、合金を作り、加工が容易であることなどから、古くから人間に利用されてきた金属元素である。特に、鉛蓄電池、ハンダ、鉛白塗料、有鉛ガソリン、鉛管水道管といった人間活動に密接に関連した用途があり、環境中への放出、ヒトへの曝露も大きい元素である。Pbの摂取により、神経機能への悪影響があることはよく知られている。日本では早くからPb曝露を低減する努力が払われており、製品か

らのPbの排除も進んでいる。その結果、ヒト血中Pb濃度は明らかに減少しているが、一方、低濃度のPb曝露によって、特に発達段階にある小児の知能への影響があることも指摘されている。また、日本国内からの環境中へのPb放出量が減るにつれ、国外から大気経由で輸送されてくるPbの国内への沈着割合が増加しており、現在でも環境問題としての関心が高い。Pbは多くの元素の中でも同位体比の変動が大きく、また、Pb鉱石の産出地及び発生源ごとに同位体比が異なることを利用して、発生源や曝露源の推定ができる元素である。この十数年間では、アルゴンプラズマをイオン源とする誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)を用いた研究も多い<sup>3)</sup>。しかしながら、激的な汚染が少なくなり、同位体変動が小さくなりつつある現在、より微少な同位体変化を正確に測定する技術の確立と同位体比の値付けされた基準となる試料が求められてきている。そこで本研究では、同位体測定用誘導結合プラズマ質量分析装置(MC-ICPMS)を用いた環境試料中の同位体測定のターゲットとしてPbを取り上げ、Pb同位体比の実用的な分析方法の設計と、室内環境からの人へのPb曝露をはじめとする環境問題への利用に資するための分析化学的な研究について報告する。

#### (1) 各種環境試料に対する分析前処理法の概観

ここでは、環境中のPbの挙動、特に室内環境におけるPbの起源やヒトへの曝露を考える上で、各種環境試料中のPb同位体比を高精度に測定するための手法設計を行うことを目標とする。試料の種類としては、食品、水、毛髪・尿・血液などの生体試料、土壌、大気中の浮遊粒子、固体廃棄物を想定した。その他、プラスチックやセラミックス、合金、化学薬品などの媒体も考えられるが、試料溶解法が特殊であることや、ヒトへの曝露及び環境への放出先となりにくい点から、これらのタイプの試料については検討しなかった。それぞれのタイプの試料を代表するものとして、国立環境研究所が調製・発行した一連の環境標準試料(RM)を対象とし、産業技術総合研究所(AIST)、米国国立標準技術研究所(NIST)、欧州標準物質計測研究所(IRMM)が発行した認証標準物質(CRM)も適宜補充した(表1)。すべ

表1 Pb 同位体比を測定した標準物質とその特徴

標準物質名	試料の特徴			認証対象	Pb濃度 (mg/kg) <sup>1)</sup>	
	タイプ	採取年	採取地			
NIES 1	リョウブ	植物	1975	足尾 (栃木県)	元素	5.5±0.8
NIES 2	池底質	土壌	1977	東京 (東京都)	元素	105±6
NIES 3	クロレラ	植物	1978	市販用	元素	0.60
NIES 6	ムラサキガイ	動物	1981	的矢湾 (三重県)	元素	0.91±0.04
NIES 8	自動車排出粒子	粉じん	—	非開示	元素	219±9
NIES 9	ホンダワラ	植物	1984	下田湾 (静岡県)	元素	1.35±0.05
NIES 11	魚肉粉末	動物	1988	東京湾	有機スズ	—
NIES 12	海底質	土壌	1989	東京湾	有機スズ	101
NIES 13	頭髮	生体	1980	東京・つくば	有機水銀	4.6±0.4
NIES 16	河川底質	土壌	1994	多摩川 (神奈川県)	多環芳香族炭化水素	48
NIES 18	ヒト尿	生体	1996	つくば (茨城県)	有機ヒ素	0.0011
NIES 19	フライアッシュ	粉じん	—	非開示	ダイオキシン類	—
NIES 23	茶葉	植物	2001	市販用	元素	—
NIES 24	フライアッシュII	粉じん	—	非開示	ダイオキシン類	—
NIES 27	日本人の食事	動物・植物	1997-98	日本各地29地点	元素	0.62
NIES 28	都市大気粉塵	粉じん	1996-2005	北京	元素	403±32
JCFA-1	コールフライアッシュ	粉じん	1996	磯子 (神奈川県)	元素	47.2±1.7
BCR-605	Urban Dust	粉じん	1994	英国バーミンガム	有機鉛	—
SRM2583	Indoor Dust	粉じん	—	米国各地	元素	85.9±7.2

1) : 誤差のついたデータは認証値と不確かさ, 他は参考値

での標準物質がPb等の元素濃度を認証するものではなく、有機汚染物質や特定の化学形態の物質の認証を目的に作られたものも含まれている。一部については、Pbの参考値が与えられているが、同位体に関する情報は無い。本研究により、同位体組成に関する認証値やデータのない国立環境研究所RMにPb同位体比の参考データを与えることにもなる。また、国立環境研究所RMの作成期間は1975年から最近にわたっており、この間、日本は有鉛ガソリンの廃止を経験しているため、試料の媒体、作成時期や地域に関連したPb同位体比の情報を与えてくれる可能性がある。

各試料のマトリックス組成とその濃度、含有するPb濃度によって、溶液化のための前処理とマトリックスからの分離法が異なってくる。試料の溶液化には、酸分解法と融解法があげられる。食品を含む植物、動物のマトリックスは、硝酸を基本とする酸分解法で溶液化できる。脂肪のような分解性の低い成分を分解するためには、過塩素酸や過酸化水素水のような酸化剤、もしくは硫酸-硝酸の混酸加熱が有効であろう。残留する酸の除去が難しい硫酸(沸点340℃)の使用は避けるようにした。ケイ酸塩鉱物を主体とする土壌はもちろんのこと、米のようにケイ酸を含む試料を分解する場合は、フッ化水素酸の添加が必要となる。この場合、残留するフッ化

物イオン除去のため、クリーンルーム内での開放系加熱処理を追加してほどこす必要がある。粉塵試料は酸分解しにくい黒色炭素を含有する。完全な溶液化には長時間の酸化分解、もしくは高温加熱による燃焼分解を要する。焼却灰のような廃棄物試料や土壌に含まれるジルコンのような難分解性鉱物を溶液化するには、融解法が用いられることもある。一般的に、高純度試薬が得にくい融解法は、Pbのブランクの問題と融解後の高マトリックスによる問題がある。

後述するように四重極型ICP質量分析計(ICP-QMS)による同位体測定ではマトリックスを共存させたまま同位体比を測定することが多いが、MC-ICPMSによる高精度な同位体測定では、共存マトリックスを除くことが求められる。そこで、前処理にかかる時間やコスト、得られるデータの精度などの実用的な面を考慮して、イオン交換法、カートリッジカラムを用いるキレート樹脂法、分子認識型のクラウンエーテル樹脂法の3つの分離法を検討した。古典的な溶媒抽出法については、廃液となる有機溶媒量の多さや操作の煩雑さ、錯形成を利用する原理がキレート樹脂法と類似していることから検討しなかった。Pbを白金電極上に酸化鉛として電着分離することも可能であるが、一般性に欠けること、Pb溶液に残留するPtが、MC-ICPMS測定時にPtO<sup>-</sup>(質量数

208など)を形成してPb同位体比測定妨害になることも予想されたため、本研究では検討しなかった。

### 1) 試薬など全般事項

試料の開放分解処理やPb同位体比の測定は、クラス1000のクリーンルーム内で行った。溶液の加熱処理はクリーンルームに設置されたクリーンドラフト中のホットプレート上で行った。ホットプレートはPFA樹脂バッグで包んで、直接加熱面と容器が接触しないようにした。適宜、HEPAフィルターを通した清浄空気を送り込むことができるフッ素樹脂製エバポレーションチャンバー(三愛科学)で試料液の入った容器を覆った状態で加熱した。用いた水は逆浸透水製造装置(Elix, 日本ミリポア)と超純水製造装置(Milli-Q Element, 日本ミリポア)とを組み合わせ精製した超純水を使用した。使用した酸、アルカリ等の試薬は、可能な限り高純度試薬を用いた。硝酸、酢酸、アンモニア水は関東化学製Ultrapurグレード、塩酸は多摩化学製AA-10グレード、アセトンは関東化学製電子工業用グレード、酢酸アンモニウムはFluka製99.995%を使用した。以下の試料調製手順における水と試薬は、断りのない限り上記の超純水と高純度試薬を指す。pH指示薬は0.001%メチルレッドのエタノール溶液を使用し、最終的なpHの確認はpHメーター(AS-212, 堀場製作所)を用い、pH調整後の液を数滴利用して測定した。実験に用いたプラスチック、フッ素樹脂容器はすべて希硝酸浸せきもしくは硝酸加熱によってあらかじめ洗浄したものを用いた。マイクロ波分解は、TFM樹脂容器を備えた専用分解装置(Multiwave, Anton Parr パーキンエルマージャパン)によって行った。Pbを含む元素濃度は、適宜希釈した分解液をICP発光分光法(ICAP 61E Trace, サーマフィッシャーサイエンティフィック)及びBiとInを内標準元素とするICP質量分析法(Agilent 7500 C, アジレントテクノロジー)などにより定量した。

### (2) キレート樹脂による生物、生体試料からのPb分離

生物、生体試料については有機物主体のマトリックスを持ち、酸化的な酸分解により比較的容易に溶液化できる。そこで、効率よい分解を図り、環境からのブランクを低減するために、マイクロ波加熱方式の密閉式分解法を検討した。また、分解液の主要マトリックスはNa, K, Ca, Mgのような第1族(アルカリ金属)、第2族

(アルカリ土類)及び陰イオンを形成するP, Sであり、土壤試料に含まれるようなFe, Alといった金属元素の含量は少ない。これらのマトリックス元素を除くには、イオン交換法もしくは錯形成法が適用できる。錯形成法は、錯体試薬と混合して生成する錯体を有機溶媒に抽出する溶媒抽出法と、キレート樹脂の配位子と金属元素とを錯形成させるキレート樹脂法に大別される。前者には先に述べたように、多量の有機溶媒を使用する点などのデメリットがあるため、後者のキレート樹脂法を検討した。市販のキレート樹脂には、従来から用いられているChelex 100のようなイミノ二酢酸基を配位子とする樹脂や紙状の基材にイミノ二酢酸基を担持させたディスクタイプのもの、固層抽出用カートリッジにキレート樹脂を充填させたものなどがある。

本法では、イミノ二酢酸基とエチレンジアミントリ酢酸基の両方を担持させたカートリッジ型キレート樹脂(ノビアスPA-1, 日立ハイテクノロジーズ)(図1)を使用した。この樹脂の充填量は240mg, 交換容量は0.06mmol Cu(II)/カートリッジであり、一般的な生物試料200mgの分解液を通液しても破過はしない。このタイプの樹脂は、イミノ二酢酸基のみを担持させた樹脂にくらべ、アルカリ土類元素の除去率が高い特徴を持つ<sup>4)</sup>。一方、白金属元素を除き広く遷移金属及び第13~15族の金属元素(Al, Sn, Pbなど)の多元素を保持する。そのため、海水中の微量元素の濃縮・定量などに使用されている。図2に数種の元素に対するpHと回収率の実測結果を示す。Al, U, Mnのような元素は、低いpH領域では回収率が低いが高pH5以上から回収率が高い。Pb, Fe, Cuのような元素は広い範囲で樹脂に保持される。一方、アルカリ土類金属の1つであるSrやTlは樹脂に保持されない。TlはPb同位体測定の際に、標準として添加する元素であるため、Tlが保持されないことは好都合である。

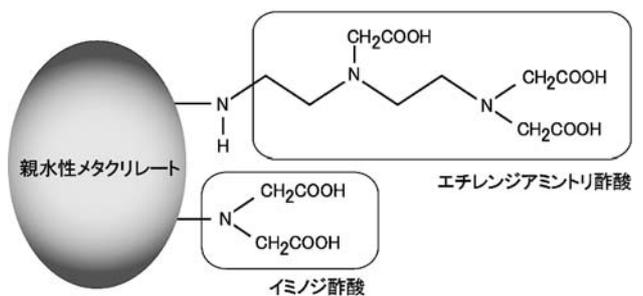


図1 キレート樹脂の模式的構造式

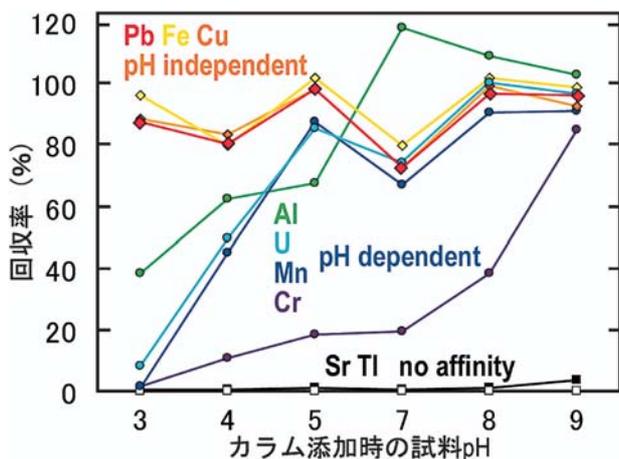


図2 キレート樹脂によるPbの回収率のpH依存性

Pbの同位体分析に限った場合、Pbの選択性が高い分離法が有利であるが、金属元素の含有率が低い生物、生体試料の場合には、ブランクや回収率をコントロールしやすい市販品を使うことにもメリットがある。また、Pbに関してはpH3~9程度の広い範囲で樹脂に保持されるため、酸分解液のpH調整の際の厳密さを必要としない点も有利である。一方、中性域のpH領域で加水分解するFeやAlを多量に含む土壌のような試料の場合、生じるゲル状の水酸化物への共沈やカラムの詰まりの問題があるため、多量のマスキング剤の添加などの操作が必要となる。この場合は、キレート樹脂よりイオン交換法の方がすぐれている。以下に、生物試料のPb同位体分析のための標準的なPb分離手順を記す。

#### 1) 生物試料からのPbの分離手順

生物試料は、マイクロ波分解装置を用いて酸分解する。本法で用いたマイクロ波分解装置 (Multiwave) に適した方法を記す。200 mg程度の生物試料を50 mL容のTFM分解容器に秤取する。硝酸3 mLと30%過酸化水素水0.5 mLを加える。脂肪分の少ない試料については過酸化水素水の添加を省いても十分に分解できる。酸による初期の発泡がある場合、それが収まるまで放置する。ブランクを含む6つの分解容器をローターにセットし、マイクロ波加熱分解を施す。マイクロ波加熱条件は、100 Wで5分、600 Wへ5分間で昇温、1000 Wへ5分間で昇温し、1000 Wで5分間保持、強制放冷のステップである。マイクロ波分解の際、250℃以下もしくは圧力75 Bar以下になるよう、自動的にマイクロ波出力が制御される。放冷後の分解液を7 mL容のPFAバイアルに移し、分解容器を少量の純水で洗い、バイアルに加

える。これをクリーンルームに移し、ホットプレート上120~140℃に昇温しながら、加熱乾固させる。ケイ酸塩を含む試料の場合(本報告では、「茶葉」及び「頭髮」)、加熱濃縮の前に0.2 mL程度のフッ化水素酸を添加しておく。残渣を0.14 M硝酸で溶解し、プラスチック試験管に移し、10 mLの分解液を得る。これを適宜希釈して別途元素濃度を測定する。分解液からPb量として20~100 ng程度になる液量を分取する。これを、メチルレッドエタノール溶液(変色域pH4.2~6.2)を指示薬として濃アンモニア水及び0.1 Mアンモニア水で赤色から黄色になるまで中和する。あらかじめノビアスキレート樹脂を通して精製した0.0125 M酢酸-0.1 M酢酸アンモニウム緩衝液(pH5.6)1 mLを添加する。中和液のpHをpHメーターで測定し、Pbの最適分離範囲であるpH5~8の範囲に入っていることを確認する。

ノビアスキレート樹脂カートリッジは、定法に従ってコンディショニングしておく。その手順は、アセトン10 mLで樹脂を1時間程度膨潤させ、純水5 mL、3M硝酸10 mL、純水10 mL、酢酸-酢酸アンモニウム緩衝液10 mLの順で通液する。その後、pH調整した試料液を樹脂にロードする。樹脂を5 mLの緩衝液で洗浄し、マトリックス元素を完全に洗い流す。10 mLの純水で緩衝液を完全に洗い流す。3M硝酸3 mLと純水2 mLでPbを溶離し、15 mL容のPFAバイアルに受ける。これをホットプレートで加熱し、蒸発乾固させる。これを0.14 M硝酸適量に溶解し、同位体測定用溶液を得る。この時のPb濃度としては20 ng/g程度であることが望ましいが、5 ng/gでも測定可能である。

この方法は、動植物マトリックスの生物・食品試料、毛髪などの生体試料、水試料に適用可能である。水試料の場合、分解操作は不要であり、中和操作も指示薬による確認ではなく、添加した酸からの計算による方がブランクが少なくなる。

#### (3) 陰イオン交換樹脂による土壌、粉塵試料からのPb分離

陰イオン交換によるPb分離は古典的な方法であり、本研究でも特段の改良は加えていない。希臭化水素酸に溶解した試料溶液中のPbは臭化物錯体( $PbBr_6^{4-}$ )を形成し、陽イオンで存在する大多数の金属イオンや一部の金属酸素酸陰イオンから分離される<sup>5)</sup>。この方法を適用する試料タイプは土壌や粉塵であり、マトリックス濃度

は10~20%に達する。Pb濃度も比較的高く、土壌でも20 mg/kg程度のPbを含有し、粉塵ではその10倍以上のPbを含有する。分解液に換算すると、1000 mg/Lのマトリックスに最低0.1 mg/LのPbが含まれていることになる。Pb含量の点では問題がないが、残留するマトリックスの影響を避けるためには分離操作に留意する必要があることが分かる。図3に50 mgの底質（Pb含量150 mg/kg）の酸分解液を陰イオン交換した際に残留するマトリックスの例を示した。臭化水素酸による陰イオン交換法では、Zn及びSnが臭化水素酸による洗浄のステップで完全に除くことが難しい元素である。底質土壌を構成する主成分は99.3~100%除去され、Znが7%、Tiが4%程度残留した。残留するマトリックスの総量としては、Pbの数倍程度になることが分かる。残留マトリックスによる同位体測定への影響については後述するが、Pbの数倍量では全く問題はない。また、使用するイオン交換樹脂量は、マトリックスに応じて変えることができる。しかし、標準的な方法の1/4の樹脂量としても、溶離に必要な塩酸量は6 mL程度で標準法とあまり差がなかった（図4）。

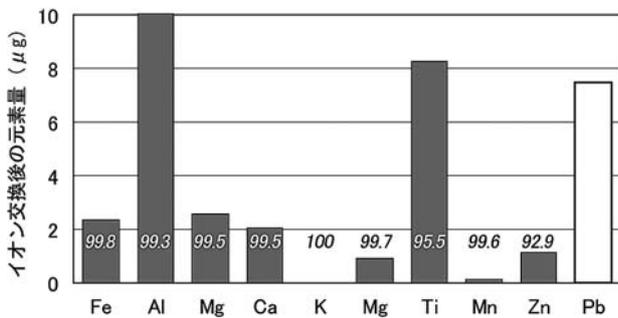


図3 底質試料50 mgの酸分解液を陰イオン交換樹脂で処理した後の残留マトリックス  
(図中の数字は、底質中の元素がイオン交換で除去される割合を百分率(%)で示したもの)

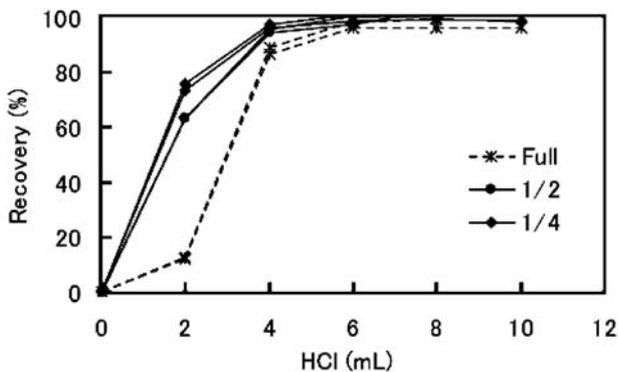


図4 陰イオン交換での樹脂量と回収率  
(\*: 約1 mL, ●: 約0.5 mL, ◆: 約0.25 mL 充填)

融解法は、白金るつぼ中に試料と融剤（炭酸ナトリウムやメタホウ酸リチウムなど）を混合し、バーナーや電気炉で800℃ないし1200℃の高温で加熱することにより、溶融した融剤に試料を溶かし込む方法である。強力な分解法ではあるが、クリーンな環境下での作業には不向きであり、ブランクや高塩濃度の問題をおこしやすい。融解法での共存元素濃度は、おおよそ以下ようになる。100 mgの粉塵試料を2 gの炭酸ナトリウムでアルカリ融解した場合、融成物を溶かした100 mLの液中には、約9000 mg/LのNaが存在し、Pb濃度は0.1 mg/L程度になると推定される。土壌の酸分解液（約1500:1）よりもはるかに高いマトリックス/Pb比（約90000:1）となることが分かる。4種の粉塵RMを酸分解、強酸抽出、アルカリ融解で溶液化し、(2)のキレート樹脂法及び陰イオン交換法により精製した試料溶液と、一部試料については粗抽出液のPb同位体比をMC-ICPMSで測定した結果を図5に示す。全体に融解法が酸分解法と異なるPb同位体比を示すことが多いが、前処理による系統的な差は説明できない。特に自動車排出粒子のPb同位体比が前処理によって変動するが、中ではICP-QMSの値と酸抽出法が近い値を示した。実際の粉塵試料の場合、フィルター上に試料が捕集されるため、融解法を適用することや、多量のフッ化水素酸を使用することが難しいケースがある。硝酸-過塩素酸分解後、フィルターを取り除いた試料を処理しても実用上の問題はない。酸分解もしくは酸抽出法で処理し、イオン交換によって精製することが実用的と考える。以下に、土壌試料のPb

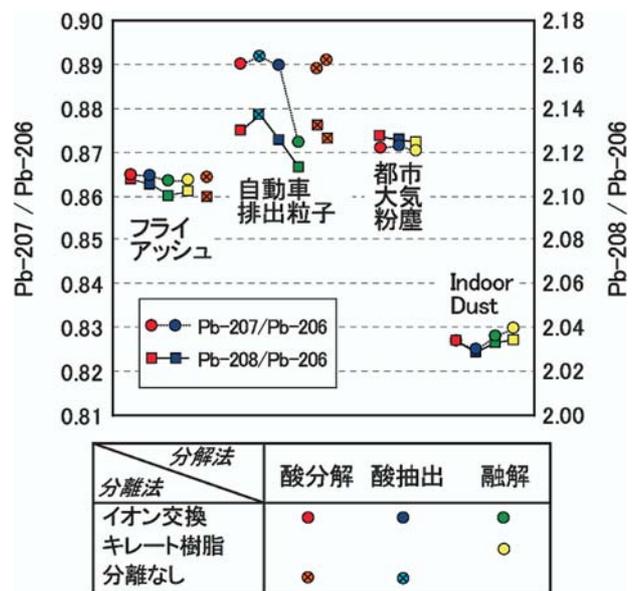


図5 前処理法による粉塵試料のPb同位体比の変化

同位体分析のための標準的な Pb 分離手順を記す。

#### 1) 土壌試料からの Pb の分離手順

土壌試料50 mg を 7 mL 容の PFA バイアルに秤取する。硝酸 2 mL を加え、PTFE 製の時計皿でフタをして、ホットプレート上120℃で30分間加熱する。過塩素酸0.5mL を加え、180℃で3時間程度加熱し、有機物をほぼ分解する。時計皿のフタをとり、200℃で加熱し、過塩素酸の白煙処理を行う。ほぼ乾固した残渣に硝酸 1 mL、過塩素酸0.2mL、フッ化水素酸0.5mL を添加し、180℃程度に加熱しながら、ケイ酸塩を溶解しフッ化ケイ素として蒸発除去する。分解操作が不十分なときは、硝酸と過塩素酸処理を適宜繰り返す。ほぼ乾固させ、残渣を 0.14 M 硝酸で溶解する。溶液をプラスチック試験管に移し、10 mL の分解液を得る。これを適宜希釈して元素濃度を測定する。この分解液から Pb 量として20~100 ng 程度になる量を PFA バイアルに分取し、ホットプレート上で加熱乾固させ、0.5M 臭化水素酸を加えて溶解する。

1 ml の陰イオン交換樹脂 (Bio-Rad AG1-X8, 100-200 mesh) を、ポリエチレンカラム (ムロマックス S, 室町化学) に気泡が残らないように流し込む。6 mL の 6M 塩酸に続き、2 mL の 0.5M 臭化水素酸で樹脂を洗浄し、コンディショニングする。臭化水素酸溶液とした土壌試料分解液の適量 (20~100 ng 程度の Pb を含む) を陰イオン交換樹脂カラムにロードする。樹脂を 3 mL の 0.5M 臭化水素酸で洗浄し、マトリックス元素を完全に洗い流す。6M 塩酸計 9 mL をカラムに通し、Pb を溶離する。塩酸での最初の 2 滴の流出液は臭化水素酸を含むので回収しない。残りを 15 mL 容の PFA バイアルに受ける。これをホットプレート上約 140℃で加熱し、完全に蒸発乾固させた後、0.14 M 硝酸適量に溶解し、同位体測定用溶液を得る。この時の Pb 濃度としては 20 ng/g 程度であることが望ましい。

この方法は、土壌、堆積物、粉塵、フライアッシュなどの廃棄物試料に適用可能である。粉塵の場合、試料を捕集していないフィルターを同様に処理したものを操作ブランクとする。

#### (4) クラウンエーテル樹脂による尿試料からの Pb 分離

尿試料については、Na, Cl, K, P, S, Ca, Mg などが主要なマトリックスであり、もっとも大量に含まれる NaCl で 1.5% 程度、上記元素の総和で 2% に達すること

がある。尿中の Pb 濃度は、1 μg/L かそれ以下である。Pb 同位体比の測定精度は Pb 濃度に依存し、0.05% 程度の測定精度を確保するためには、測定液中のマトリックス濃度を 1000 μg/L 以下、Pb 濃度として 5 μg/L 程度に濃縮することが必要となる。そのためには濃縮倍率を 5 以上で、かつ、マトリックスの除去率を 99.9% とするような選択性の高い前処理方法を必要とする。

想定される分離法の 1 つに、前述のイオン交換樹脂またはキレート樹脂による分離を複数回繰り返す方法があげられるが、溶離液を再びカラムにロードするのに適した化学形に換える操作の煩雑さと、それに伴うブランクの増加が懸念される。クラウンエーテル樹脂は、他の 2 法の樹脂にくらべて高価であるが、選択性にすぐれることが予想される。そこで、AnaLig Pb-04 (米国 IBC Advanced Technologies, GLサイエンス)、Pb resin 及び Sr resin (米国 Eichrom Technologies, 桑和貿易) の 3 種のクラウンエーテル素材を比較検討した。クラウンエーテルは図 6 に示した Pb resin (18-crown-6, イソデカノール希釈) の構造式のように、カゴ状の構造にサイズが合ったイオンを選択的に捕捉するものである。3 種のクラウンエーテル樹脂の特性を表 2 にまとめた。Sr resin は Sr 分離用に作成された樹脂であるが、Pb resin と同一の構造式を持っており、希釈剤がイソデカノールとオクタノールという点が異なっている。条件設定により Pb の分離にも使用できる<sup>6)</sup>。樹脂の巨視的な形態は数 10 μm 程度の球形をしている。AnaLig Pb-04 は構造式が明らかにされておらず、巨視的形態は 100 μm を超える破碎されて角ばった粒子状である。同系列の Pb 分離樹脂があるが、溶離条件などが異なっている。硝酸を溶離液とする Pb-04 は化学的な操作が容易であるが、EDTA を溶離液とするような他の系列は、分離後の EDTA の処理などの取り扱いが難しく、本研究の用途には適さない。

各樹脂の分離検討結果は以下の通りである。Pb-04 に試料をロードするため、尿試料をアンモニア水で中和す

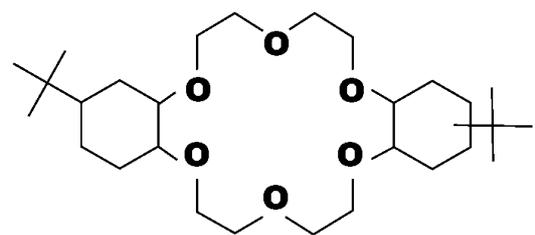


図 6 クラウンエーテル樹脂 (Pb resin) の構造式

る操作を行うが、その際、pHが高くなるとリン酸塩の沈殿が生じる。これを遠心分離で除き、Pbの回収率を調べたところ、pH8~9.5でPbが回収されていた。しかし、最大の回収率は、pH8.5での75%が限度であった。沈殿が生じること、回収率が高くないことから、尿試料への適用は難しいと判断した。Sr resinはPbの捕集能が高く、塩酸でPbを溶離する操作は同位体分析に適している。しかし、尿分解液を用いた回収実験では、通常の6M塩酸で添加したPbの3%未満しか回収できなかった。Pb resinは、同様の実験で90%以上の回収率が得られた。図7に、クラウンエーテル樹脂(Pb resin)で尿マトリックスを分離後の残留元素濃度の例を示す。最も多量に残留しているNaでも2 μg/L程度

であり、マトリックス濃度はPb同位体比測定に問題ないレベルまで低減できた。しかし、Pb resinは、クエン酸アンモニウムでPbを溶離するため、これ自体が残留マトリックスになる。同位体比既知のNIST SRM 981をPb resinに通した溶離液の同位体比を調べたところ、初めの数mLの溶離液の同位体比が認証値と異なっていた。これは樹脂カラム中の同位体分別効果によるものではなく、溶離液系のマトリックス効果と判断した。そこで、クラウンエーテル樹脂の分離後、クエン酸マトリックス等の未知の妨害要因を除くため、(1)に記したキレート樹脂による精製を追加することで、同位体比の変動の問題を解決した。1人の検体から実際の尿試料を毎日採取し、Pb濃度(図8)と同位体比(図9)を測定

表2 3種のPb分離用クラウンエーテル樹脂の分析化学的特性

樹脂名	Pb resin	Sr resin	AnaLig Pb-04
構造	18-crown-6	18-crown-6	非公開
通液条件	1M 硝酸	2M 塩酸	pH 7.0-9.5
溶離液	0.01M クエン酸アンモニウム	6M 塩酸	1M 硝酸
備考	Pbの回収率は高い 有機酸による溶離のため マトリックス効果が懸念	Pbの捕集能は高い 6M 塩酸でのPb回収は困難	尿試料のpH調製で沈殿形成 Pbの回収率は75%程度

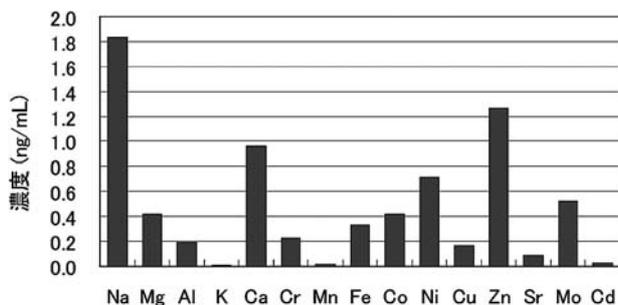


図7 尿試料をクラウンエーテル樹脂(Pb resin)で処理した後の残留マトリックス

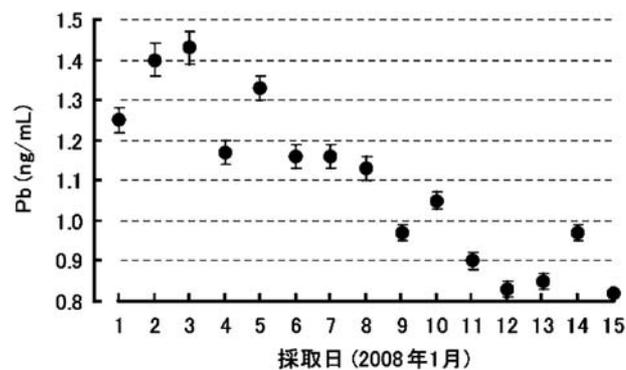


図8 尿試料中のPb濃度

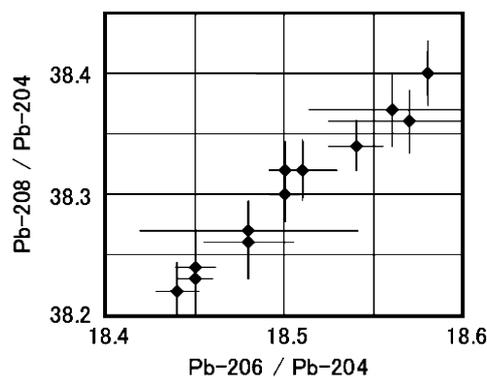
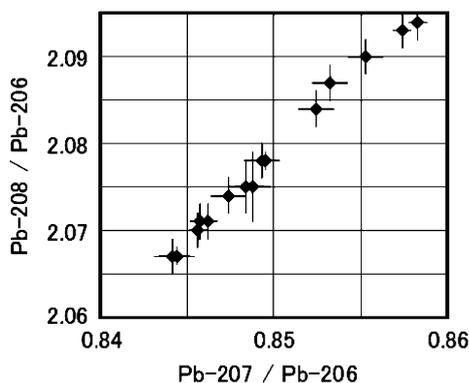


図9 尿試料中のPb同位体比

した結果を示す。Pb濃度は0.8~1.5ng/mLの範囲にあり、10倍濃縮により同位体測定には十分な濃度へ濃縮可能であった。同位体測定精度 ( $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) は、0.05~0.2%であり、他の媒体にくらべてやや劣っていた。しかし、15日間の観測期間で、Pb同位体比 ( $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) が1%以上変化しており、その変化を検出するには十分な精度であった。また、Pbの摂取・排出といった循環を考えると、この変化はかなり大きいと思われる。この原因等については、さらに検討を要する。以下に、ヒト尿試料中のPb同位体分析のための標準的なPb分離手順を記す。

#### 1) ヒト尿試料からのPbの分離手順

ヒト尿試料(起床後の初尿が望ましい)を清浄なプラスチック容器に採取し、その場で15mLずつ3本のプラスチック遠沈管(50mL)へ分注する。硝酸10mLを添加してクリーンルームに運ぶ。これを100mL容のPTFEビーカーへ移し、PTFE時計皿をしてホットプレートで加熱する。蒸発によるこげつきに注意しながら、80℃で2時間、120℃で4時間加熱し、放冷後、硝酸が残っている分解液に過塩素酸5mLを添加する。再び180℃で6時間加熱する。時計皿をはずして200℃で加熱し、過塩素酸白煙処理をほどこし、最終的には乾固する。生じた塩類を1M硝酸5mLで溶解し、尿分解液を得る。

0.2gのクラウンエーテル樹脂(Pb resin)を、1M硝酸を用いてポリエチレンカラム(ムロマックS)に流し込む。5mLの1M硝酸で3回樹脂を洗浄し、コンディショニングする。ノビアスキレート樹脂カラムは、生物試料のコンディショニング法(アセトン→純水→3M硝酸→純水)に引き続き、クラウンエーテル樹脂を通して精製した10mMクエン酸アンモニウム溶液10mLを通してコンディショニングしておく。

尿分解液全量をクラウンエーテル樹脂カラムにロードし、分解液の入ったビーカーを5mLの1M硝酸で洗い、すべてカラムにロードする。樹脂を5mLの1M硝酸で4回洗浄し、さらに5mLの0.1M硝酸で4回洗浄し、マトリックス元素を完全に洗い流す。このカラムの下にコンディショニング済みのノビアスキレート樹脂カラムをセットし、2連のカラムを作る。10mMクエン酸アンモニウム溶液5mLを4回カラムに通し、Pbをクラウンエーテル樹脂から溶離する。溶離液は直接キレート樹脂

カラムにロードされる。10mMクエン酸アンモニウムのpHはおよそ5.5~5.7であり、キレート樹脂にPbを保持できるpH条件にある。この後は、キレート樹脂カラムだけを使用する。カラムを10mLの純水で洗浄する。3M硝酸3mLと純水2mLでPbを溶離し、7ml容のPFAバイアルに受ける。PFAバイアルをホットプレートで加熱し、蒸発乾固する。これを1%硝酸1.5mLに溶解し、同位体測定用溶液を得る。

この一部(例えば0.5mL)を適宜希釈して、Pb濃度を定量する。残りの液約1mLを用いて、MC-ICPMSにより鉛同位体比を測定する。この手順での濃縮倍率は10となる。

#### 2.1.2 同位体測定用誘導結合プラズマ質量分析装置による鉛同位体測定

Pbを含む金属元素の同位体測定には、熱イオン化を利用した表面電離型質量分析計(TIMMS, Thermal Ionization Mass Spectrometer)が使われることが多かった。TIMMSは試料調製やイオン化技術の熟練を要し<sup>7)</sup>、少数の試料を正確に測定するために用いられることが多く、地球化学的側面からの利用が主であった。ICP-QMSは、1検体あたりの測定時間が短く、マトリックス分離を必ずしも必要としないこと、TIMMSでイオン化しにくい元素を測定できることから、地球化学分野や環境化学分野で、1980年代後半から広く利用されるようになった。MC-ICPMSは両者の中間的な性格を持ち、多数の試料を比較的高精度で測定可能であり、同じプラズマ質量分析法であるICP-QMSの基準データとなるような役割を果たす。ここでは、2.1.1で調製した種々の環境試料中のPb同位体比をMC-ICPMSで測定する際の誤差要因、及び得られたPb同位体比の特徴について述べる。

##### (1) 同位体測定用誘導結合プラズマ質量分析装置の概要

同位体測定用誘導結合プラズマ質量分析装置には、多数の検出器が備えられているため、一般にはマルチコレクターICP質量分析装置(MC-ICPMS, Multi Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer)と呼ばれる。本研究で使用したMC-ICPMS(IsoProbe, 英国GV Instruments社製、サーモフィッシャーサイエンティフィック)には3種類、合計17個の検出器が備えられている(図10)。3種類の検出器のうち、チャンネルトロン検出器、及びDaly検出器は測定対象イオンを1

つずつ計数できるタイプのもので、高感度である。もう1つのファラデー検出器は、検出器に到達したイオン総量を電流として計測するもので、感度は前者には劣るが、計測の安定性にすぐれている。現在、環境試料中のPb同位体比の分析ではICP-QMSが使われることが多い。ICP-QMSには、チャンネルトロン検出器と同様の原理に基づくイオン計数型の検出器（二次電子増倍管など）が1個備えられている。従って、ICP-QMSはPbイオンを高感度に検出できるが、複数の同位体を同時に計測することはできない。この点が、Pbに限らずICP-QMSで同位体比を測定する上で、測定精度の限界となっている。すでに述べたように、ICP-MSのイオン源であるアルゴンプラズマは短時間に揺らいでおり、そこで生成されるイオンの強度も刻々と変化している。生成するイオンのエネルギーも10 eVものエネルギー幅を持っている。一方、TIMSでは試料を塗布したフィラ

メント（もしくは複数のフィラメント）に電流を流すことで発生する熱によって穏やかにイオン化するため、生成するイオンのエネルギー幅は0.2eV程度と小さく、揺らぎの少ない安定したイオンビームを作り出すことができる。複数の同位体を同時検出することができないICP-QMSでは、各質量を最大100 $\mu$ 秒程度で高速掃引し、その信号を積分することで同位体比の高精度化を図っている。しかし、質量ごとに信号の安定化時間が必要であり、鉛の場合のように4つの同位体を各々3点ずつ測定するような一般的な方法では、1つの信号は12回に1回しか測定できないことになる。一方、MC-ICPMSではTIMSと同様に複数のイオンを同時に、かつ連続して計測しており、プラズマ部分における信号の揺らぎ（図11）をキャンセルできるだけでなく、ICP-QMSにくらべて効率よく（鉛の場合12倍以上）測定していることになる。

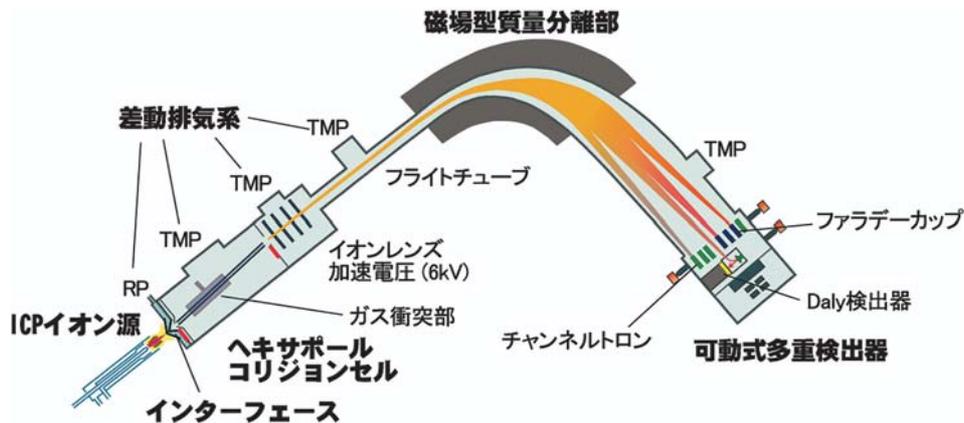


図10 同位体測定用誘導結合プラズマ質量分析装置（MC-ICPMS）の構成図  
 (RP：ロータリーポンプ、TMP：ターボ分子ポンプ)

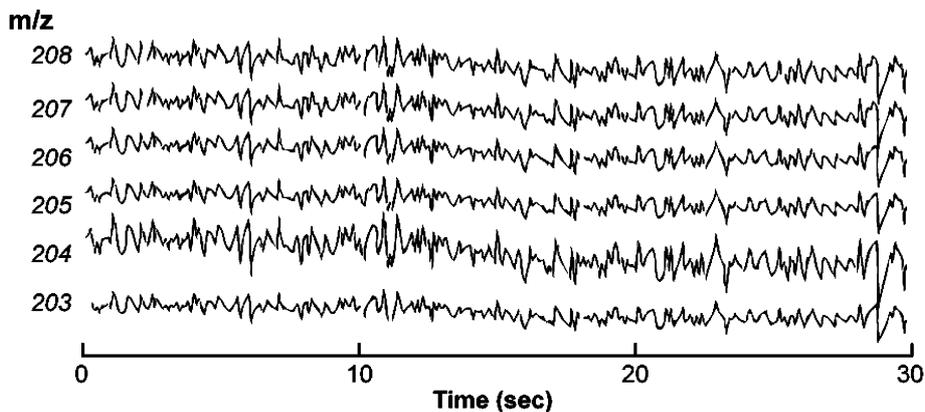


図11 MC-ICPMS が与えるノイズの時間変化

(2) 同位体測定用誘導結合プラズマ質量分析装置の誤差要因

環境試料中のPb同位体比をMC-ICPMSで測定する際の誤差要因を、試料導入から検出器側へいくつかあげると、マトリックス分離における同位体分別効果、測定元素濃度、試料導入における元素間分別効果、ブランク濃度、導入系等のメモリー効果、インターフェースでの分子イオンの生成、同重体、マトリックス効果による質量分別、質量分析計における質量差別効果、アバundance感度、装置分解能、検出器のピークの平坦さの安定性、検出器のゲインの安定性、信号の直線性、計数誤差などが考えられる。そのうち、環境試料分析にとって重要な部分についての検討結果を記す。

Bのような軽元素では加熱処理によって同位体分別が起きる。一方、重元素のPbでは前処理段階での同位体分別は無視できるほど小さいが、本研究では2.1.1で検討した方法で90%以上の回収率をうることを目標としている。測定元素濃度と同位体比測定精度の関係は明らかである。図12にPb濃度を0.1~20 ng/mLまで変化させたときのMC-ICPMSでの同位体比測定精度を例示した。図にはあわせてICP-QMSでの同位体比測定で大きな問題となる計数の統計誤差と検出器の不感時間の計算値について示してある。ICP-QMSは高感度であるが、Pb濃度が1 ng/mLでの統計誤差(理論上の最善な測定誤差)が、同位体存在度の大きい $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ で0.4%、同位体存在度の小さい $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ では1%以上になることが分かる。一方、MC-ICPMSでは濃度低下とともに誤差は大きくな

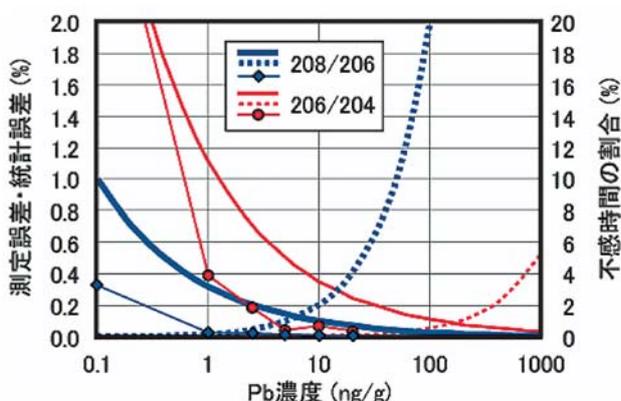


図12 MC-ICPMSにおける同位体測定精度(青菱形： $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 、赤丸： $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ )、及びICP-QMSにおけるPb同位体比測定で想定される統計誤差(左側軸。青実線： $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 、赤実線： $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ )と不感時間の割合(右側軸。青破線： $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 、赤破線： $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ )

るが、1 ngPb/mLでの $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ の誤差は0.03%に過ぎない。しかし、 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ では0.4%に達しており、 $^{204}\text{Pb}$ を含む同位体比を精度よく測定するには、2 ngPb/mL(誤差0.2%)以上、20 ngPb/mL(誤差0.03%)程度が望ましい。また、ICP-QMSの場合、元素濃度が増すと不感時間が増加し、20 ngPb/mLではその割合は4%に達する。不感時間の補正が不相当であると、信号の直線性が劣り、大きな誤差要因になる。これは、同位体標準溶液との比較では補正できない。脱溶媒ネブライザーを用いた場合には、エアロゾルの加熱蒸発プロセスと膜分離を伴うため、試料導入における元素間の分別効果は大きくなることが予想される。しかし、環境試料の測定では、脱溶媒ネブライザーによる増感によって初めて測定可能なケースも多く、そのメリットは大である。そこで、陰イオン交換樹脂溶離液の乾固等の工夫によって、この効果を小さくするよう努めた。ブランクは試料調製の問題であるが、低濃度の試料を測定する際に最も注意すべき点である。ICP-MSの場合、ブランクだけでなく、装置内のメモリー効果が大きい。一定の洗浄によりメモリー効果をコントロールすること、同位体比既知の標準を定期的に測定し、メモリー効果の補正を含む総合的な同位体測定精度を確認することで、一定の効果があつた。

ICPプラズマから真空系へのインターフェースで分子イオンが生成し、マトリックス効果や同重体イオンの妨害が現れる。IsoProbeではコリジョン(イオンと分子の衝突)による分子イオンの除去、イオンの運動エネルギーの低減を行っているが、コリジョンによる新たな同位体分別が起きることも避けられない。他のMC-ICPMSでは、静電アナライザーによるエネルギー分離を行っており、コリジョンによって生じる問題を避けている。質量分析計における質量差別効果を含めて、Pb同位体分析の場合には、同位体比既知の外部標準を添加して同位体比補正を行っている。質量差別効果の補正には、この外部補正法のほか、標準液との交互測定による比較標準法、内部補正法(Pbでは適用不可)、ダブルスパイク法がある。最高の同位体比測定精度を目指すならば、ダブルスパイク法が望ましいが、放射性同位体もしくは特別な濃縮同位体を必要とするため、これを実際に用いる例はまれである<sup>8)</sup>。本報告でも、Tlによる外部補正法を適用し、 $^{204}\text{Hg}$ の同重体についても $^{202}\text{Hg}$ の強度から計算による補正を行っている。また、プラズマを作るArガス中の残留Hgについては、必要に応じてガスラインにもうけた吸着

カラム (T-700, VICI Metronics) を使って除去することが可能である。図13に10 ng/gの同位体標準液 (NIST SRM 981) を繰り返し測定した際の外部補正後の同位体比とその繰り返し精度を示した。24回の平均値は  $2.1678 \pm 0.0001$  (1SD) となり、認証値である  $2.1681 \pm 0.0008$  の範囲に全測定が入っている。これは、妨害物質を含まない理想的な状態での測定であるが、0.01 % 以下の変動を検出できることに相当する。Pb の場合は0.1% 程度の同位体の差異を正確に検出できれば多くの場合十分な精度といえる。しかし、実試料では標準液と異なり、Pb 分離後の酸濃度、イオン濃度、有機物含量によるマトリックス効果が生じる。環境試料の主要元素である Na, Ca, Fe, Al の各元素について、Pb 10 ng/g の同位体標準液に対するマトリックス効果を実測した (図14)。0 ~ 200  $\mu\text{g/g}$  までの広い濃度範囲にわたって元素を共存させ、マトリックス効果を見たところ、10  $\mu\text{g/g}$  (Pb の1000倍量) 以上で同位体比の変動が見られはじめた。Na, Ca, Fe については、外部標準である Tl と Pb の同位体変動のパターンが一致しており (図14左)、このような場合には、Tl による質量差別効果の補正が有効であろう。しかし、Al の場合は、Tl と Pb の挙動が異なることがあり

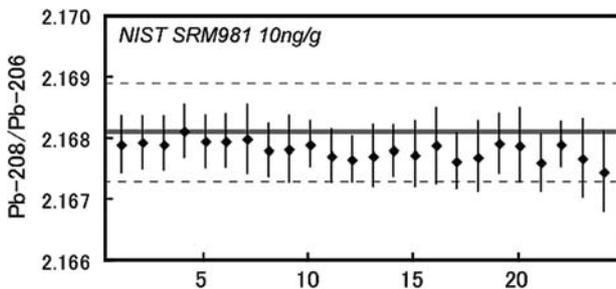


図13 Pb 同位体標準溶液 (NIST SRM 981 10 ng/g) の繰り返し測定精度 (図中の横線は認証値とその不確かさの範囲)

(図14右), Tl による質量差別効果の補正が逆効果となることがある。2.1.1に示したように、イオン交換法やクラウンエーテル法では、上記元素の除去率は高く、残留量は Pb の数倍にとどまる。しかし、キレート樹脂法の場合、Fe や Al が Pb と同時に回収されるため、これらの元素の総和が Pb の1000倍量、もしくは10  $\mu\text{g/g}$  の濃度を超える試料には Tl による外部補正法を用いない。陰イオンについてもマトリックス効果を生じるため、生物、生体試料ではリンによる影響について注意が必要であった。その他の項目である、検出器の安定性や直線性等については、装置調整することで、マトリックス効果を超えるような影響はなかった。表3に標準的な Pb 同位体比測定条件をまとめた。試料の消費量は0.1 mL/分、

表3 標準的な Pb 同位体比測定条件

脱溶媒ネブライザー (Aridus II)	
スプレーチャンバー	110°C
脱溶媒部	160°C
スイープガス (Ar)	2 L/分
窒素ガス	0 ~ 2 mL/分
質量分析計 (IsoProbe)	
プラズマ部	
RF出力	1.35 KW
プラズマガス	14 L/分
補助ガス	1.1 L/分
キャリアガス	0.7 L/分
コリジョン・質量分離部	
コリジョンガス (Ar)	2 mL/分
加速電圧	6 kV
検出部	
検出器	ファラデーカップ (10 <sup>11</sup> オーム抵抗) m/z 202 ~ 208の同時計測
ベースライン	$\pm 0.5\text{amu}$ における測定
積分時間	10秒
積分回数	30回
質量差別効果の補正	Tlによる外部補正 Exponential lawによる補正式を使用

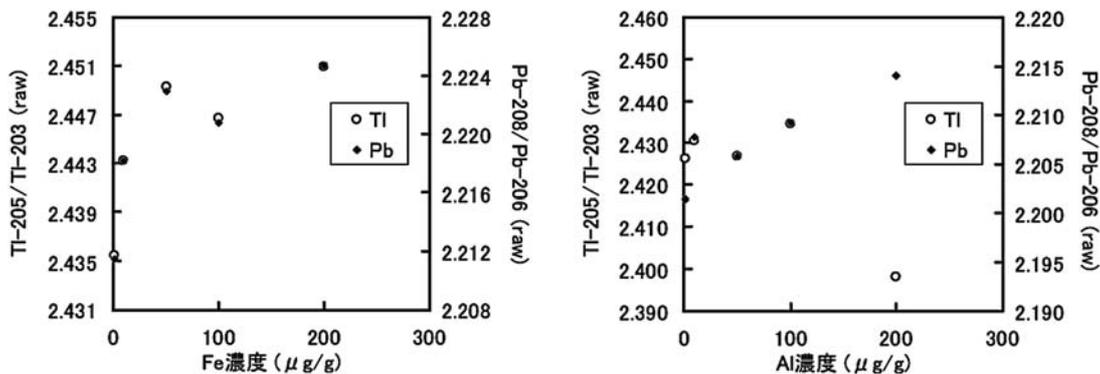


図14 共存元素濃度とMC-ICPMSによる同位体比測定値との関係から見られるマトリックス効果 (左図: 鉄, 右図: アルミニウム, プロットは得られた同位体比の質量差別効果を補正していない)

測定時間は7分程度であるため、必要な試料量は最低1 mLとなる。従って、5~20 ngのPbを含む試料が分析に必要な最低量となる。この時のブランクは信号として0.01 ng/mL程度に相当した。

### (3) 環境標準物質中のPb同位体比

測定した環境標準物質のPb同位体比は、表4のようにまとめられる。“ヒト尿”(NIES 18)を除き、3つの独立した試料を前処理、測定しており、その平均値と標準偏差を3種類の同位体比について示している。他の同位体比( $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ など)は数値を示していないが、表から

計算することができる。これらの結果のうち、極端な同位体比をとる2試料(Urban DustとIndoor Dust)を除いた結果を図15に示した。環境試料のPb同位体比の表示にしばしば使われる $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ と $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ との関係が左図、 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ と $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ との関係が右図である。放射性起源でない $^{204}\text{Pb}$ を分母とする表示は、鉱床学などの分野で使われることが多い。図には個別試料の値と2SDのエラーバーを付記している。左図では多くの測定はプロットの大きさよりもエラーバーが小さい。一例として“フライアッシュ”(NIES 19)では、 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比で $18.026 \pm 0.005(2SD)$  (0.026%),  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比で $0.8647 \pm$

表4 環境標準物質中のPb同位体比

	試料名	Pb-206/Pb-204 <sup>1)</sup>	Pb-207/Pb-206	Pb-208/Pb-206
NIES 1	リョウブ	18.310 ± 0.037	0.8519 ± 0.00005	2.0829 ± 0.0001
NIES 2	池底質	17.815 ± 0.012	0.8754 ± 0.0001	2.1225 ± 0.0003
NIES 3	クロレラ	18.056 ± 0.014	0.8670 ± 0.0002	2.1065 ± 0.0006
NIES 6	ムラサキイガイ	18.114 ± 0.016	0.8594 ± 0.00003	2.1037 ± 0.00008
NIES 8	自動車排出粒子	17.444 ± 0.002	0.8899 ± 0.00005	2.1296 ± 0.0001
NIES 9	ホンダワラ	18.225 ± 0.019	0.8603 ± 0.0003	2.1040 ± 0.0009
NIES 11	魚肉粉末	18.312 ± 0.023	0.8551 ± 0.00001	2.0968 ± 0.00006
NIES 12	海底質	18.181 ± 0.001	0.8596 ± 0.0001	2.1015 ± 0.0005
NIES 13	頭髮	18.125 ± 0.017	0.8583 ± 0.0005	2.0984 ± 0.0008
NIES 16	河川底質	18.235 ± 0.013	0.8582 ± 0.0005	2.1026 ± 0.0005
NIES 18	ヒト尿	17.96 ± 0.11	0.8590 ± 0.0005	2.0970 ± 0.00006
NIES 19	フライアッシュ	18.026 ± 0.001	0.8647 ± 0.00003	2.1079 ± 0.00004
NIES 23	茶葉	18.176 ± 0.020	0.8640 ± 0.0002	2.1117 ± 0.0006
NIES 24	フライアッシュII	18.024 ± 0.002	0.8647 ± 0.00003	2.1078 ± 0.0002
NIES 27	日本人の食事	18.224 ± 0.021	0.8554 ± 0.0003	2.0953 ± 0.0004
NIES 28	都市大気粉塵	17.844 ± 0.002	0.8711 ± 0.00003	2.1273 ± 0.0001
JCFA-1	コールフライアッシュ	18.383 ± 0.0004	0.8458 ± 0.00001	2.0888 ± 0.00002
BCR-605	Urban Dust	16.746 ± 0.007	0.9247 ± 0.0004	2.1792 ± 0.0005
SRM2583	Indoor Dust	18.94 ± 0.15	0.827 ± 0.006	2.033 ± 0.008

1) : 誤差は異なる試料 (n=3) の測定値の標準偏差 (NIES 18はn=2)

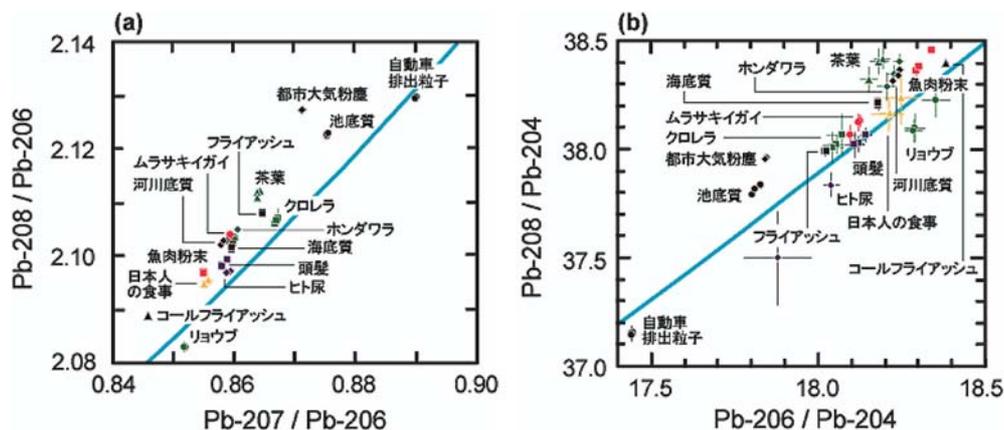


図15 環境標準物質中のPb同位体比  
(エラーバーは測定の数σ, 水色線は鉛鋅床の成長曲線)

0.0001 (0.010 %),  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  比で  $2.1079 \pm 0.0003$  (0.014 %) の値と精度となっていた。3連の“フライアッシュ”の分析再現性は、 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  比で  $2.1079 \pm 0.00004$  (1SD) (0.002 %) となった。典型的な測定精度は、 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  比で 0.08 % (2SD),  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  比で 0.015 % 程度であるが、試料によってその値は異なっていた。上記にあげた測定誤差原因のうち、残留マトリックスによる元素・同位体分別効果の寄与、補正の正確さが大きいと考える。

測定の正確さを確認するため、既報値<sup>9-11</sup>と比較したものが図16である。図16 a は、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  対  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  のプロットであり、底質1種 (“池底質” NIES 2), 生物1種 (“ムラサキイガイ” NIES 6), 粒子状物質3種 (“自動車排出粒子” NIES 8, “フライアッシュ” NIES 19, “コールフライアッシュ” JCF A-1) について比較している。NIES 2の1データを除き、未処理の酸分解液の ICP-QMS を用いた測定値である。図16 b は、同一の酸分解液を複数機関で測定した国際共同分析の結果であり、 $^{204}\text{Pb}$  を分母とする比を示している。こちらも1データを除き、ICP-QMS による測定値である。ICP-QMS の装置性能は日進月歩であり、この報告値の時点よりも感度が向上し、同位体比測定能力も改善されることが予想される。このデータを見る限り、ICP-QMS の測定精度、特に同位体存在度の低い  $^{204}\text{Pb}$  を用いたデータについては、MC-ICPMS と比較できるものではなかった。 $^{204}\text{Pb}$  以外の同位体比については、MC-ICPMS の測定値がおおむね ICP-QMS の誤差範囲に収

まっているが、例えば自動車排出粒子のように、誤差範囲からはずれものもあった。一方、MC-ICPMS 同士 (“池底質”) の一致度は高い。 $^{204}\text{Pb}$  を分母にした比は有意に異なった値となっているが、報告値がマトリックスを分離せず測定しているため、マトリックス効果が不確定要因である。以下、試料種別ごとの Pb 同位体比の傾向について概説する。

### 1) 生物試料

“リョウブ” (NIES 1) は足尾銅山付近の重金属汚染地帯で採取されたもので、重金属蓄積性のある植物として知られており、Co, Zn, Cd 濃度は通常の植物に比べて極めて高い<sup>12</sup>。“リョウブ”中の Pb 濃度は  $5.5\text{mg/kg}$  であり、その同位体比 ( $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) は他の生物 RM の中で最も小さい値を示した。図15に示した水色の線は、Cumming and Richards<sup>13</sup>によって示された鉛鉱床の成長曲線であり、図15左図では新しい鉱床ほど左下に、古く生成した鉱床ほど右上に位置する傾向がある。このほか、Pb 同位体の親核種であるウランやトリウム magma 中の含量、鉱床生成後の分化などにより、この曲線からずれが生じる。“リョウブ”の値は、日本の鉛鉱床の値の範囲に位置し<sup>14</sup>、土地固有の Pb 同位体比を示していると考えられる。“クロレラ” (NIES 3) や“茶葉” (NIES 23) は、商業製品を原料としており、微量分析を意識せず施肥、乾燥、焙煎などの処理を受けている可能性がある。従って、その Pb 同位体比は、日本固有の土壌 Pb だけでなく、大気降下物 Pb や金属製品との

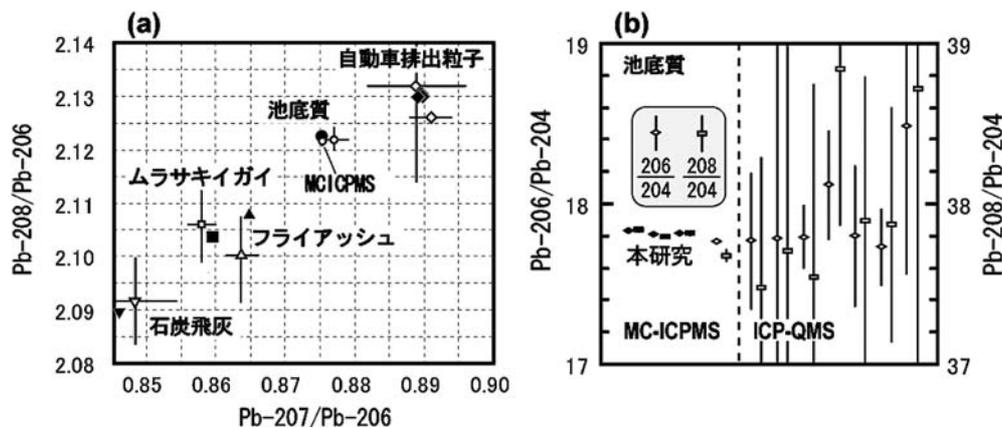


図16 環境標準物質中の Pb 同位体比の既報値<sup>9-11</sup>との比較  
 (a) 池底質 (●○), ムラサキイガイ (■□), 自動車排出粒子 (◆◇), フライアッシュ (▲△), コールフライアッシュ (▼▽)。塗りつぶしプロットが本研究の測定値, 白抜きプロットが既報値<sup>9-11</sup>  
 (b) 池底質 (◆◇: Pb-206/Pb-204, ■□: Pb-208/Pb-204)。塗りつぶしプロットが本研究の測定値, 白抜きプロットが既報値<sup>9</sup>

接触など他の同位体比を持つ物質と混合した結果であることも考えられ、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  同位体比は他の生物 RM に比べて、やや高め値を取っている。天然の海藻である“ホンダワラ” (NIES 9) は、同じく海産二枚貝の“ムラサキガイ” (NIES 6) と近い値を取っていた。“魚肉粉末” (NIES 11) の原料は、東京湾で採取されたスズキである。この魚は底生であるため、東京湾海底泥を原料とする“海底質” (NIES 12) と近い Pb 同位体比を取ることも期待されたが、その値 ( $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) はやや低く、“日本人の食事” (NIES 27) と近いものとなった。“魚肉粉末”の試料採取年は有鉛ガソリン禁止後10年以上を経た1988年であり、底泥の値よりは、その当時に首都圏で放出された Pb 同位体比に近くなったものと考えられる。 $^{204}\text{Pb}$  を分母とする同位体比では、“クロレラ”と“ムラサキガイ”が、他と異なる位置にプロットされることが目立つ。

## 2) 地質試料

3種の底質 RM はすべて東京付近で採取されたものである。東京大学三四郎池の底質を原料とする“池底質” (NIES 2) は、1977年に調製されたもの<sup>[15]</sup>で、日本で一般車の有鉛ガソリンが禁止された1970年代中期を含む古い試料である。三四郎池には流入河川がなく、局所的な影響をもっとも受けやすいと考えられる。その同位体比 ( $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) は最も高く、Urban Dust ほどではないにせよ、有鉛ガソリンの影響を強く受けている。“池底質”は、高い Pb 同位体比を持つ RM として、分析法の検討をする上でも有用な試料と思われる。“海底質” (NIES 12) は、1980年に東京湾でグラブ採泥器によって採取された底泥を原料とする。その採泥深さは30 cm あまりで、過去数十年の底質の平均化された値を示すと考えられる。東京湾底質中の Pb 同位体比は、Hirao ら<sup>[5]</sup>によって詳しく調べられている。“海底質”の同位体比は、Hirao らの測定した10-15 cm 深度の値 ( $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}=0.8593$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}=2.1016$ ) に近く、採泥深さの関係は一致している。“池底質”と異なり、首都圏で使用される平均的な Pb の値になっていると考えられる。“河川底質” (NIES 16) は、東京湾に面した多摩川河口域で1994年に採取された沿岸泥を原料とする。多摩川は関東平野西部に広い集水域を持ち、これらの地域で使用された Pb の平均的な値を示すと考えられる。

ただし、多摩川河口域は、京浜工業地帯に属しており、交通量も非常に激しい地域であるため、局所的な影響も免れないであろう。Pb 同位体比は、“海底質”とほとんど等しく、多摩川下流部の報告値<sup>[16]</sup>と類似の値を取っていた。 $^{204}\text{Pb}$  を分母とする比も同様の傾向を持っていた。

## 3) 生体・医学試料

“頭髮” (NIES 13) の原料は、東京とつくばの理髪店から1980年に集められた。また“ヒト尿” (NIES 18) は、つくばに勤務する男性の提供者から原料を得て、1996年に調製されたものである。尿については2.1.1の検討と同様に、濃度とマトリックスの問題から、特に $^{204}\text{Pb}$  を分母とする同位体比の測定精度が劣っていた。 $^{206}\text{Pb}$  を分母とする同位体比については、両者はよく一致していた。両者の同位体比は“日本人の食事” (NIES 27) と海産物などの食品の間に位置していた。“日本人の食事”については、その試料の性質上、この項に分類した。この原料は、日本各地から陰膳方式で食事試料の提供を受けたものであり、“頭髮”や“ヒト尿”との差は地域差によることも考えられる。なお、この RM の製作者は、試料調整時の Pb 汚染の可能性を述べている。米国 NIST の CRM (Typical Diet, SRM 1548 a) と比べても、Pb 濃度は10倍以上高い<sup>[17]</sup>。従って、“日本人の食事”がやや低めの Pb 同位体比 ( $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) を取っている可能性もある。ただし、2008年に採取した個人の尿中の Pb 同位体比の分布 (図9) は、3者の RM の分布にまたがっており、Pb 同位体比の個人差や変動幅は大きいと考えられる。

## 4) 粉塵試料

“自動車排出粒子” (NIES 8) は、1980年代に高速道路トンネルの換気フィルターから採取された粉塵を原料としている。その Pb 同位体比 ( $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) は、“池底質”よりも高い。“Urban Dust” (BCR-605) はトンネル内の道路粉塵を原料にした CRM で、トリメチル鉛濃度を認証している。その Pb 同位体比 ( $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) は、図15の枠内を超えはるか右上方に位置している。ほぼ、有鉛ガソリンの値の1つと見なせる領域にあたる<sup>[4]</sup>。“都市大気粉塵” (NIES 28) は、中国北京市内で長期間にわたって採取された粉塵を原料としており、その Pb 同位体比 ( $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) は、 $^{208}\text{Pb}$  に富んだ中国に特異な値を示して

いる。この傾向は、 $^{204}\text{Pb}$ を分母とするプロットでも同様で、他試料と区別できる。2つの“フライアッシュ”(NIES 19, 24)は、都市ゴミ焼却場のフライアッシュを原料としている。両者のPb同位体比は完全に一致しており、 $^{206}\text{Pb}$ を分母とする同位体比は“クロレラ”と近く、 $^{204}\text{Pb}$ を分母とする同位体比は“頭髮”や“ムラサキイガイ”とも近いものであった。首都圏の家庭で使用されている現在の鉛の使用状況を反映し、海外鉛を主体に、国産の鉛(例えば食品や木材)も含む混合状態を示しているらしい。フライアッシュ自体は煙道で捕集されるが、その値は現在の国内の大気粉塵の値の範囲にある<sup>[88]</sup>。“コールフライアッシュ”(JCEA-1)は、国内炭を利用した火力発電所で採取されたもので、国内鉛鉱床の値と類似している。“Indoor Dust”(SRM2583)は、米国内のモーターや家庭の掃除機ゴミから調製されたもので、得られたPb同位体比は試料間で差が非常に大きく、この試料の同位体的不均質性を示しているかもしれない。その値( $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ )は非常に低く、図15の枠内から外れている。欧州の“Urban Dust”と合わせることで、国内の平均的なPb同位体比を含み、7~13%の同位体変動幅を持つ各種試料がそろえられた。これらのRMが、そのまま各媒体の実試料のPb同位体比を示すわけではないが、広い同位体幅と多様な媒体のデータセット及び共通に利用できる均質化された試料が提供されることで、機関データの相互比較や、分析法の検証の役にも立つと考えられる。

#### (4) まとめとデータ利用

生物試料(動植物)、地質試料(底質土壌)、生体試料(髪、尿)、粒子状物質(粉塵、廃棄物)などの試料に対し、酸分解により溶液化し、試料マトリックスとPb含有量に応じて、キレート樹脂、イオン交換、クラウンエーテル樹脂の3種の前処理を使い分けることでPbを分離し、MC-ICPMSによりPb同位体比を高精度に測定する手順を作り上げた。これにより、同位体存在度が低いためICP-QMSでは測定が困難だった $^{204}\text{Pb}$ を含め、4つのPb安定同位体をすべて測定することが可能となった。これは、 $^{204}\text{Pb}$ を含む多軸の同位体比解析を可能にするだけでなく、後述する室内環境のPb汚染の起源を解析する際、起源物質の寄与割合の推定に有効である。各媒体のPbが混合して、ターゲットとなる媒体のPb同位体比が定められる多成分混合系を想定すると、

すべての安定同位体を測定することにより、Pb濃度(もしくは付加量、摂取量)と同位体比の組み合わせによる数値計算が可能となる。MC-ICPMSにより4種の安定同位体をすべて測定することにより、従来議論されていない新規データを提供するだけでなく、より正確なPbの汚染起源解析も可能となる。

## 2.2 有機化合物の放射性炭素同位体計測に関する研究

### 2.2.1 加速器質量分析装置の改良

放射性炭素( $^{14}\text{C}$ )の測定は、加速器質量分析の登場と前処理方法の確立によって1990年代には従来の $\beta$ 線計測法の1000分の1以下である約1~2 mgの炭素量で実施されるようになった。国立環境研究所では、加速器質量分析法(AMS)による放射線炭素分析の環境研究への活用を目指し、1996年から米国National Electrostatics Corp.(NEC社)製加速器を中心とした加速器分析施設を建設、運用してきた<sup>[19,20]</sup>。1997年2月からは、炭素量1 mgでの高精度放射性炭素測定を実現し、ひきつづき日本では唯一1 mgを下回る微量炭素試料における測定技術の開発に着手した。当初、気体供給型イオン源(MGF-SNICS)をNEC社と協同で設計・製作し、その微量測定特性を調べ、ガスクロマトグラフなどの前処理装置による自動化を検討した<sup>[21]</sup>。しかしながら、最終的に現状のMGF-SNICSでは、ルーティン測定として微量測定を実施することが困難であるとの結論に達した。グラフアイト化した炭素を測定する固体イオン源(MC-SNICS, NEC社製)を用いた微量測定について、試料調整と加速器運転条件の調整によって、300  $\mu\text{g}$ 程度までの炭素試料では通常の計測条件でも測定が可能であるが、それを下回ると試料量に応じ、測定された放射性炭素同位体比の逓減が無視できなくなることが明らかになった(図17)<sup>[22]</sup>。この減少には2つの側面がある。一つは、系統的に試薬や周辺の大気から混入してくる不純物の影響が、微量試料でより大きくなること。もうひとつは、発生するビーム量によって同位体ごとのトランスミッションが変化する減少である。図17では前者について、様々な量の $^{14}\text{C}$ を含まない死滅炭素の混入を想定した放射性炭素存在比測定曲線と、実際の測定値を比較した(図17 a)。また、炭素ビーム量を変化させるために、試料中の炭素に対する鉄の比率を増加させたところ、同様の測定値の減少が観測された(図17 b)。前者については専用の真空ラインを作製し、できるだけ不純物混入

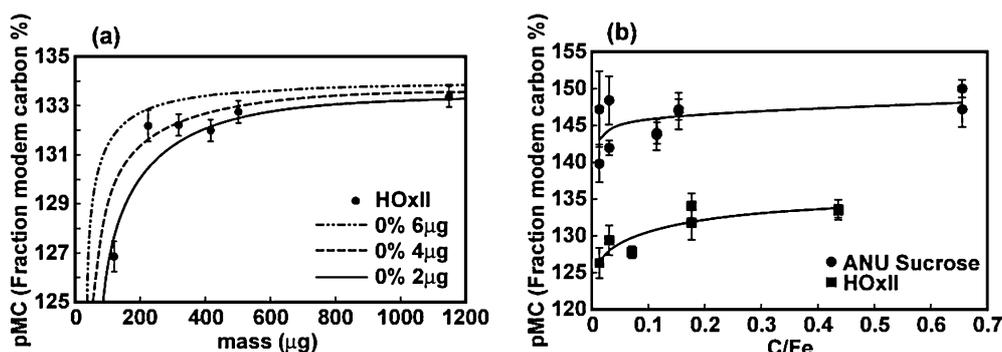


図17 微量試料で観測される (a) 放射性炭素存在比測定のスフトと (b) 炭素・鉄比を変化させてビーム電流を変化させたときの $^{14}\text{C}$ 存在比の変動 (HOxII (NBS-4933 c, シュウ酸), ANU (IAEA-C6, ショ糖) は $^{14}\text{C}$ 標準物質)

を防いでいるが、本研究では特に後者による変動を低減させることを目的として、微量の炭素からより多くのビームを発生させ、それを効率よく計測器に導入することで、有機化合物分画の測定を高精度化させることを行った。

通常の放射性炭素測定では1 mgの炭素を用いているが、300  $\mu\text{g}$ 程度までならば、測定結果には大きな変動が存在しない。それ以下の場合でも、変化の割合は系統的なので、測定標準を同程度の炭素量に調整することで、この効果のある程度補正することは可能である。しかし、100  $\mu\text{g}$ からそれ以下の試料における測定では、イオン源で発生させることができる炭素ビームが微弱であり、統計誤差を伴う放射性炭素の係数が不足しているのみならず、炭素ビーム量に依存する放射性炭素存在比測定値の変化も補正が困難であった。100  $\mu\text{g}$ 以下の試料の測定については、自動フラクションコレクターを備えた分取キャピラリ・ガスクロマトグラフィ (PCGC) を前処理装置として使用し、各分子種ごとに分取したサンプルでも放射線炭素を測定することに成功したが<sup>[23]</sup>、あわせて測定した極微量の標準物質の測定結果は試料間での違いが大きく、場合によっては数%から10%以上の測定誤差が観測される場合もあった。すなわち、放射性炭素を室内汚染有機物のトレーサーとして個別化合物の動態を明らかにするためには、微量の炭素量での正確な測定を確立する必要がある。そこで、主に加速器の機械的側面を改良することにより、最小10  $\mu\text{g}$ での放射性炭素存在比を1%以下の高精度で測定することを目標として研究を進めた。

### (1) 加速器質量分析の原理と改良点

加速器質量分析法は、従来放射壊変にともなう放射線の計測によっていた長寿命で存在比が極めて低い核種の計測に対して、高感度かつ高精度な分析法として、1970年代の終わりに考案された<sup>[24]</sup>。特に、それまで数グラムから数十グラムの試料を用いて、数日から数週間単位の $\beta$ 線の計測によって測定されていた $^{14}\text{C}$ 濃度について、AMSを用いることにより、わずか1 mgの炭素量と30分程度の測定時間で、0.5%の精度（放射性炭素年代に換算すると $\pm 40$ 年程度）での測定が可能となった。そのため、AMSの応用によって、従来測定することが困難であった大気中二酸化炭素やメタンなどの $^{14}\text{C}$ 濃度を、多数の試料について高精度に測定することが可能となり、環境科学の分野でもAMSは広く利用されるようになった<sup>[25]</sup>。

国立環境研究所に導入されている加速器質量分析装置 (NIES-TERRA) を図18に示す。AMSでは、固体炭素 (グラファイト) をセシウムイオンでスパッタリングすることによって、負の炭素イオン ( $\text{C}^-$ ) を生成する。それを加速器に導き、アルゴンガスを薄く循環させたストリップングチャンバーで電子をはぎ取り、正のイオン ( $\text{C}^{4+}$ ) へと荷電変換を行う。この作用によって、約5MVの加速電圧によって、2段階にイオンビームを加速することが可能となる。また、同重体として標的核種の測定を妨害する分子イオンを除去することも可能である。加速器によって高エネルギー化されたイオン粒子は、分析電磁石によってエネルギー解析され、安定同位体である $^{12}\text{C}$ と $^{13}\text{C}$ 、放射性同位体である $^{14}\text{C}$ のビーム経路を分離し、前二者をファラデーカップにおいて電流として計測し、後者を気体イオン化チャンバーにてイオン数として計数することができる<sup>[19]</sup>。しかし、実際には試料に含ま

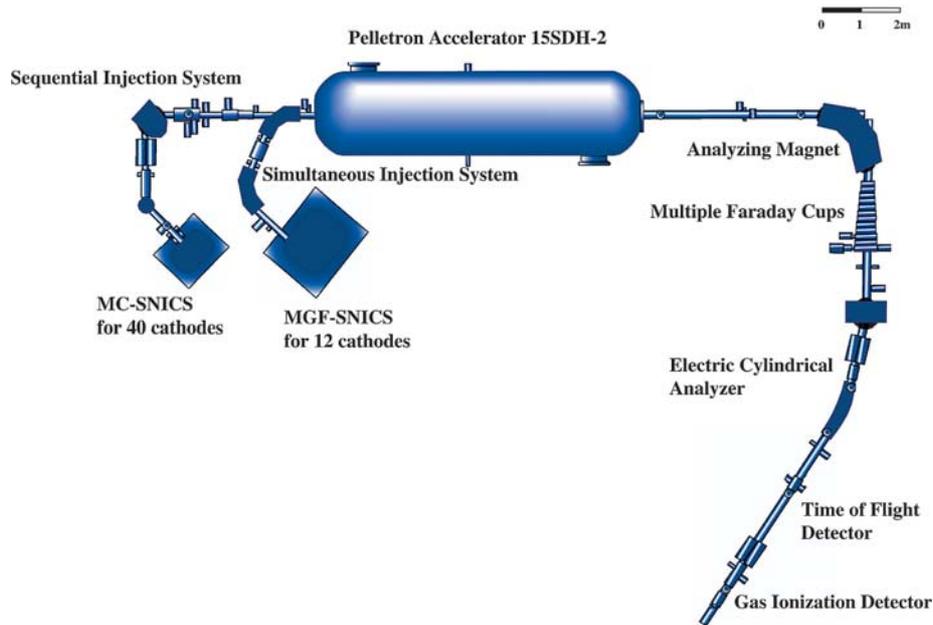


図18 加速器質量分析装置 (NIES-TERRA) の構成

れている炭素のうち計測に用いることができている割合はわずか数%程度である。

そこでAMSにおける $^{14}\text{C}$ 計測効率を向上させることを目的として、次のような装置改良を行った。

- ①イオン源の改良によるイオン引き出し効率の向上
- ②加速電圧の昇圧とアルゴンガス濃度の調整による荷電変換効率の改善

これによって、50%強である加速管でのイオン透過率を改良することが可能であると期待された。以下に、本研究で実際に実施した、加速器質量分析装置への改造点を示す。

## (2) セシウムイオン源の改造

イオン源において効率よい $\text{Cs}^+$ イオンによるスパッタリングを行うことによって、大電流の炭素イオンを発生させるために、イオン源におけるセシウム供給系の見直しを実施した(図19)。NEC社製MC-SNICSでは、外部に備え付けられたセシウムリザーバーを加熱し、得られたセシウム蒸気をイオン源内に導き、高温に加熱したイオン化装置に吹き付けることでセシウムイオンを発生させ、そのセシウムイオンによってスパッタリングされたグラファイトから炭素イオンが発生する仕組みである。従って、供給するセシウム蒸気の量を増やし、セシウムイオンビームを増加させることで、発生する炭素イオンビームも増大すると期待される。しかし、イオン源内では、炭素イオンをイオン源から加速管へと入射するため

に、7,000から10,000 Vの電荷勾配が発生しており、過剰なセシウム蒸気を供給することでセシウムがイオン源内に付着すると、そこでスパークが発生し、イオン源の安定的な運転が妨げられてしまうという問題がある。通常の1~2 mgの試料では、セシウム蒸気の供給量を抑えて運転することで、高精度な測定を実現してきた。そのためセシウム蒸気の供給量の微調整を行う必要はあまりなく、セシウムリザーバーのヒーターをリレー回路によってオン・オフすることでのみ制御を行っていた。

そこで最初に、セシウムリザーバーのヒーター電源に安定化電源を導入し、その温度制御をより高精度に行えるように改良した。しかし、実験の結果、リザーバー温度によってセシウム供給量を微調整することは容易ではなく、むしろイオン源外部にあるリザーバーから、イオン源内部のイオン化装置にまでセシウム蒸気を導入するセシウム供給パイプの温度コントロールが重要であることが示唆された。そこで、従来リレーによるオン・オフの制御のみで温度コントロールしていたセシウム供給パイプの電源に変抵抗器を導入し、その温度制御の高精度化を試みた。その結果、供給電流によってセシウム供給量を柔軟に変化させることが可能となり、炭素イオン発生効率を最大に調整することが可能となった。

次に、周辺へのセシウムの沈着を起こさず、より効率的にセシウム蒸気をイオン化装置表面に導くために、セシウム供給パイプの位置について検討した。従来のセシウム供給パイプはイオン化装置の外側に位置しており

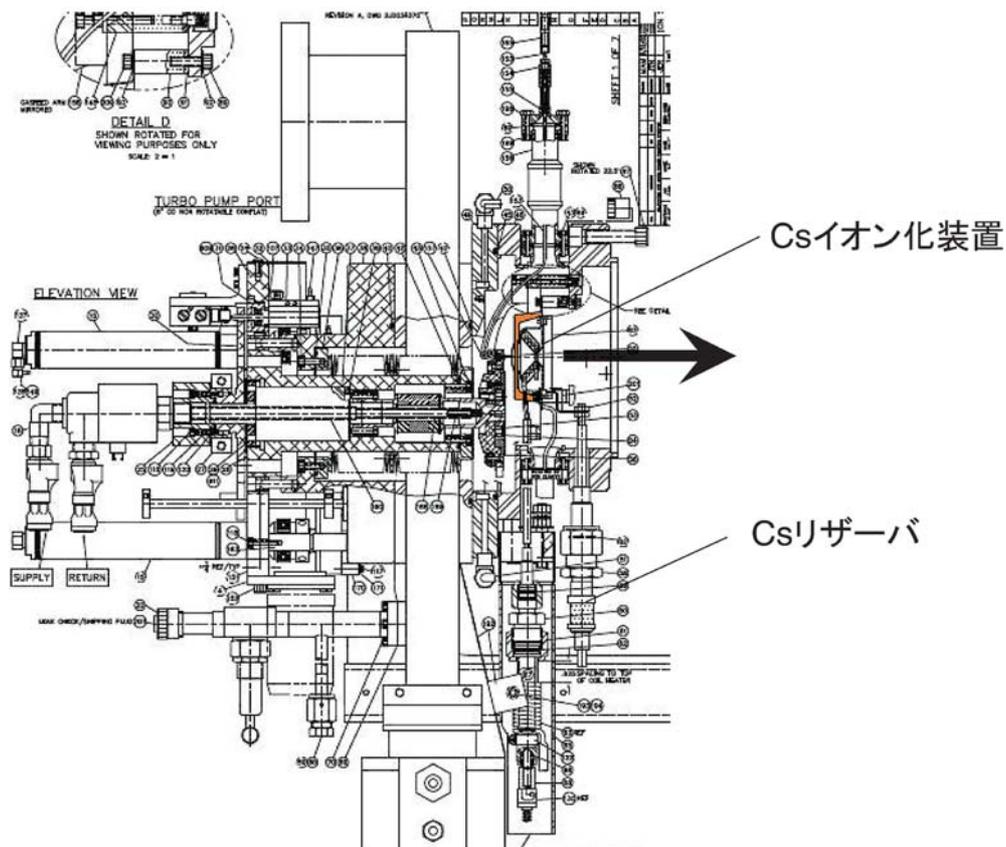


図19 固体イオン源 (MC-SNICS) 横断面  
 矢印はセシウムイオン化装置から炭素イオンビームが引き出される方向を示す

(図20)、周辺への蒸気の漏れが考えられた。そこで、セシウム供給パイプの吐き出し口の位置をイオン化装置内部表面近傍に調整した。さらに、周辺へのセシウム蒸気の漏洩とセシウム沈着を避けるために、イオン化装置の周囲を取り囲む形の新型シールドを導入した(図21)。従来型では、排気効率を優先していたため、3本の足に支えられた非常に間隙が多い形状であったが、より閉鎖的な形状でセシウム蒸気の周辺への拡散を押さえることを優先した新型シールドへと交換することとした。それによって、従来よりも多くのセシウム蒸気を導入しても、周辺への漏洩が少なく効率的なセシウムイオンビーム発生が可能となった。以上の改良の結果、イオン源から供給可能な炭素ビーム量は約10倍となり、本研究で目的としている $10\mu\text{g}$ 炭素の測定でも、発生するビーム量は大幅に増加した(表5)。また同時に、セシウム蒸気の漏洩によるスパークの発生を抑えることにも成功した。



図20 セシウム供給パイプ(赤矢印)の位置調整



図21 セシウムイオン化装置シールド  
 新型(左)と従来型(右)

### (3) 加速器の改良

前述したように、加速器質量分析では、イオン源で生成したC<sup>-</sup>ビームを加速電圧ターミナル部でC<sup>4+</sup>ビームに

表5 イオン源改良前後の測定値

Year	Carbon Weight	<sup>12</sup> C Current	<sup>14</sup> C % (IAEA-C6; 150.6 pMC)	RSD	Transmission
2004	1 mg	10-20 μA	150.8 ± 0.7 pMC	0.47 %	54 %
2008	1 mg	90-100 μA	150.1 ± 0.4 pMC	0.25 %	63 %
2008	10 μg	6-8 μA	150.9 ± 1.4 pMC	0.93 %	62 %

荷電変換することで、2段階の加速を行う。NIES-TERRAでは、アルゴンガスによるストリッピング（電子剥ぎ取り）でこの荷電変換を行っており、荷電変換効率は、5MV程度で最大となることが知られている。NIES-TERRAに設置されているNEC社製のペレトロン型静電加速器15 SDH-2は定格最大加速電圧が5MVであり、放電が起こらずに安定した電圧維持はこれまで4.5MV程度が限界であった<sup>[20,22]</sup>。そこで、荷電変換部でのトランスミッション効率を向上させるために、加速管を支える構造を従来のルーサイト板から、新設計のアルミ製スパークギャップに変更し、加速電圧の安定化を行った（図22）。旧タイプ支持板はルーサイト（アクリル樹脂）の一枚板であるが、新タイプの支持板はアルミ製のチューブサポートと片側5箇所スパークギャップをニッケル製のコネクタで連結したものである（図23）。従来のルーサイト製の支持板では、加速管内での放電が起きた時、加速管からカラム間の抵抗が殆んど無いため、サージをカラムに直接伝えてしまい、カラムから絶縁ガス中を浮遊するゴミなどを介してタンク壁面との間で放電を誘発したり、タンク内部での放電サージの影響が加速管に伝わり加速管内での放電を誘発するなど、一つのきっかけで雪崩的に放電を誘発させる現象があったと推測される。一方、新タイプの支持板では、放電時に起きたサージがカラムまたは加速管に伝達される前に、スパークギャップで極めて小さい放電を起こすことにより、吸収されてしまう。

本研究において新タイプの加速管支持板に交換したところ、加速管を導体とする放電は顕著に減少した。これまで、加速器質量分析装置のタンク開放後は4.5MV付近まで昇圧させると放電が頻発するため、それ以上の電圧で定常的な運転を行うことが困難であったが、新タイプの加速器支持板導入後の最初のコンディショニング（2007年2月）では、4.75MV付近まで一度の放電も無く順調に電圧を上げることができた（図24）。さらに徐々に昇圧を続けたところ4.85MV付近では加速管の放

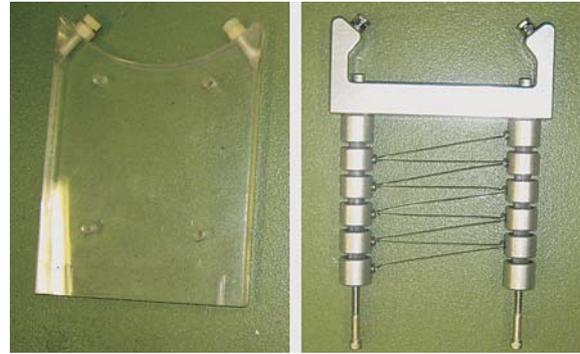


図22 加速管支持板の構造  
ルーサイト製旧タイプ（左）と新型のスパークギャップ（右）

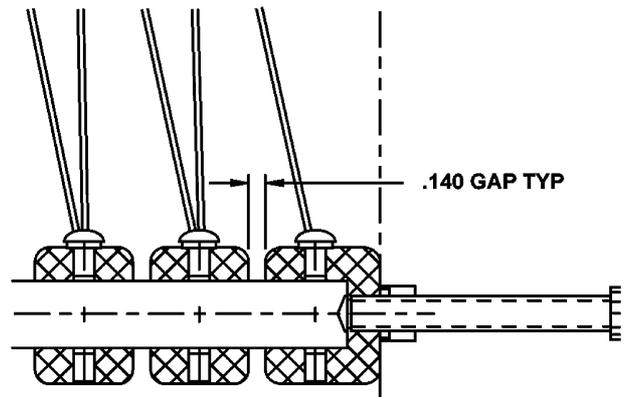


図23 スパークギャップの構造

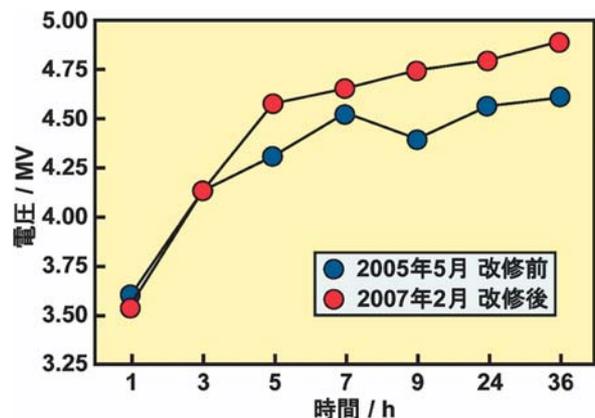


図24 加速管支持構造の改修による加速器のコンディショニングと到達電圧の改善

電が頻発したが、インターロックが掛かる程の真空の悪化を伴う大規模な放電は皆無であり、通常測定電圧の4.5MVでの安定性も大きく向上した。それまでは終夜運転の際に放電による真空悪化で測定が中断することがしばしば発生したが、支持板交換後には、同様の事故は発生しておらず、副次的な効果としてより効率的な測定実現に大きく寄与している。

以上のように、加速管を通じた放電を極力抑えることが可能になった結果、最終的な到達可能ターミナル電圧が5 MV程度まで上昇し、通常運転における加速電圧も4.7MVへと上げることができた。さらに、加速電圧4.7MVにおけるストリッピングが最大効率になるアルゴン濃度を検討、調整することにより、加速器導入前の<sup>12</sup>Cイオンビーム電流と加速器通過後の<sup>12</sup>Cイオンビーム電流で評価したイオンビーム透過率が、従来の54 %程度から約63 %に改善した。本研究の目標である10 $\mu$ g炭素量の測定でも、イオンビーム透過率は62 %であった(表5)。

#### (4) 研究成果と今後の展望

本研究において行った加速器質量分析装置の改良の結果、イオン源から引き出すことができる炭素ビーム電流が約10倍に増加し、10 $\mu$ g以下の極微量の炭素試料からも5~10 $\mu$ gの電流を発生させることに成功した。さらに、加速器トランスミッションを改良することに成功し、これまで数%から10%を超えるような誤差が存在していた10 $\mu$ g炭素における測定精度を1%以下にするという目標を達成した(表5)。この成果は、日本の加速器質量分析装置では唯一であり、世界の第一線級に肩を並べることができた。それによって、100 $\mu$ g以下の試料による応用研究(例えば、室内環境汚染物質)の測定数も2006年度の4.4%から2008年度には12%へと大幅に増加した(図25)。500 $\mu$ g以下の試料の測定数については、100 $\mu$ g以下のものを含めて2006年から2008年にかけて、24%、28%、35%と年ごとに確実な増加を示している。

また、従来の1 mgの炭素によるルーティン測定の時間がおよそ半分短縮したことにより、さらに効率的に大量の試料を測定することが可能となった。これは、例えば放射性炭素を用いた二酸化炭素動態のモニタリングなどの多数の試料を効率的に測定することが実現可能になったことを意味する。また、本研究において新たに導入した新型の気体・固体併用イオン源(MGF-SNICS)について、今回報告した微量グラファイトに関する測定

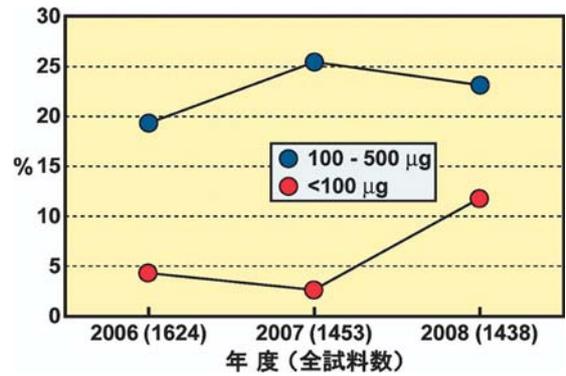


図25 微量試料(100~500 $\mu$ g)と極微量試料(<100 $\mu$ g)が測定数に占める割合

が可能であることを確認することができた。次のステップとしてガス試料を高感度に測定するための諸条件を検討することで、現在はPCGCなどを用いて多くの時間と手間を用いて分取している分子種について、ガスクロマトグラフや元素分析計などから、ヘリウムキャリアガスにのせた試料ガスを直接AMSへ導入、測定することができれば、さらに幅広い種類の化学物質で個別に放射性炭素を測定することが可能となり、環境汚染有機物質の化石燃料寄与率の推定などに活用できると期待できる。そのためには、前処理装置に関する技術開発はもちろん、それと平行して加速器質量分析装置各部のさらなる安定化とトランスミッション向上を目指して、つねに改良とメンテナンスを行うことが肝要である。

#### 2.2.2 空気中アルデヒドの放射性炭素同位体測定

加速器質量分析施設(NIES-TERRA)で放射性炭素同位体比を測定する際、測定に必要な炭素量は一般的には1 mgといわれている。実際にはこの1/10量でも測定可能ではあるが、空気中アルデヒド類の放射性炭素同位体分析用前処理法の開発にあたり、炭素量として1 mgを目標とした。また本稿でアルデヒド類とはホルムアルデヒド、アセトアルデヒドを念頭に置いている。

##### (1) 空気中アルデヒド類の捕集

一般に空気中アルデヒド類の捕集には、選択的な誘導体化試薬である2,4-dinitrophenyl hydrazine (DNPH)との反応(図26)を利用した方法が用いられる。この方法によりアルデヒド類を効率よく捕集できる、というだけでなく、空気中の化学物質のうちDNPHと反応するもののみを捕集することができ、それ以外の化学物質は取り除ける、という利点がある。従って、本研究でもこ

の原理に基づく方法で捕集することとした。

アルデヒド-DNPH 複合体の炭素原子数と、AMS による放射性炭素同位体比測定に必要な炭素量 (1 mg が理想的) から考えて、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドとしてそれぞれ 0.36 mg (12 μmol), 0.46 mg (10 μmol) 捕集する必要がある。これは室内空気中のホルムアルデヒド、アセトアルデヒドの一般的な濃度 (それぞれ 100 μg/m<sup>3</sup>, 20 μg/m<sup>3</sup>) をもとに計算すると、約 20 m<sup>3</sup> の空気を捕集しなければならないことを意味している。これだけ大量の空気の捕集には市販の DNPH サンプラーを使用することはできない。そこで、大型ガラスカラムに DNPH を担持したシリカゲルを充填し、シリカゲル層をプラスチック製フリッツで押さえる構造のサンプラー (図27) を作製した。このシリカゲルは 60-100 メッシュで、DNPH の担持量は 3 mg/350 mg であるので、計 20 μmol のホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドを捕集するのに十分な DNPH を供給するために 10 倍量の DNPH が必要として、6 g のシリカゲルを充填する必要があると算出した。

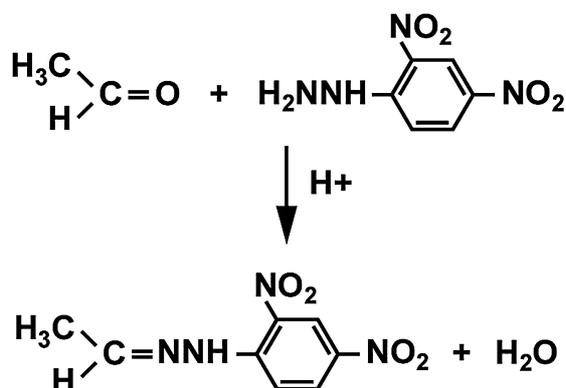


図26 アセトアルデヒドと DNPH との反応

20 m<sup>3</sup> の室内空気を捕集するのに十分な固体吸着剤量を計算した上で、捕集カラムの設計をおこなった。この捕集サンプラーの圧力損失は 2.25 kPa at 1.5 L/min (実測) であるため、室内空気を 10 L/min で吸引したとしても、用いるローボリュームエアサンプラーの最大吸引圧 30 kPa を考慮すると問題がないことが判明した。

## (2) 液体クロマトグラフィーによるアルデヒド-DNPH の分取

DNPH 誘導体として捕集し、アセトニトリルで溶出させたアルデヒド-DNPH を、まず分取液体クロマトグラフィー (Preparative Liquid Chromatography, PLC) によって分離する方法を検討した。用いた PLC は PLC 561 (GLサイエンス社製) である。カラムは Inertsil PREP-ODS (10 mm ID × 250 mm), 移動相はアセトニトリルと水の混合溶媒とし、ホルムアルデヒド-DNPH, アセトアルデヒド-DNPH 標準液 (1 mg/mL, シグマ・アルドリッチ) を使用して、最適なグラディエント条件を設定した (図28)。この分取条件にてホルムアルデヒド-

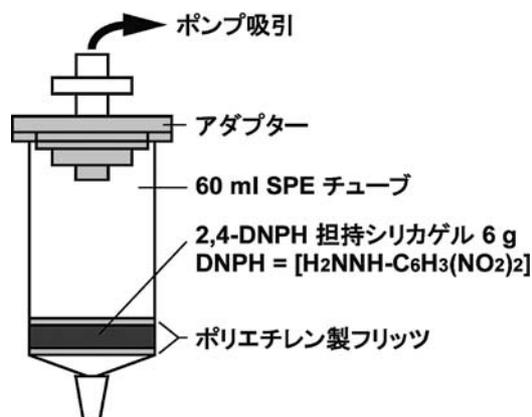


図27 空気中アルデヒド類の放射性炭素同位体分析用のサンプリング管

装置	: PLC561 (GLサイエンス 製)
カラム	: Inertsil PREP-ODS (10 I.D. × 250 mm, GLサイエンス 製)
検出器	: UV (360 nm)
移動相	: CH <sub>3</sub> CN/H <sub>2</sub> O
流速	: 5 mL/min
注入量	: 250 μL
分取時間	
HCHO-DNPH	: 5.35-6.35 min
CH <sub>3</sub> CHO-DNPH	: 6.70-7.70 min

Gradient Program	
Time	Acetonitrile (CH <sub>3</sub> CN)
0-10 min	65 %
12-18	100
20-30	65

図28 アルデヒド-DNPH 分離精製用に確立した分取液体クロマトグラフィー条件

DNPH, アセトアルデヒド-DNPH 混合標準溶液 (それぞれ1.10 mg/mL, 1.09 mg/mL) を4回繰り返し分取したところ回収率はそれぞれ94.8%, 96.6%と高い値が得られ, 実サンプルの分取もこの条件にて行うことにした。

分取液はアルデヒド-DNPH濃度を高めるために, ロータリーエバポレータによる乾固の後, 5 mL アセトニトリルに溶解するが, この乾固過程でもアルデヒド-DNPHの損失が起きることが考えられたため, 乾固における回収率を求めた。10.8 μg/mLホルムアルデヒド-DNPH水/アセトニトリル溶液 (35/65:分取液と同じ組成) ならびに11.0 μg/mLアセトアルデヒド-DNPH水/アセトニトリル溶液をそれぞれ100 mL調整し, ロータリーエバポレータによる乾固後, アセトニトリル溶液として5 mLにメスアップし濃度測定後, 回収率を求めた。回収率はホルムアルデヒド-DNPHで92.5%, アセトアルデヒド-DNPHで103.2%と高い値が得られた。このことから分取後の乾固過程を含めてもPLCによる単離は高い回収率が得られることが確認できた。

### (3) 分取液体クロマトグラフィーによって分離した室内空気試料中アルデヒド類の純度

DNPH サンプラーで捕集したアセトアルデヒド-DNPH分画の効果を検討するために, 実際の室内空気を市販のDNPH サンプラーで捕集し, 高速液体クロマト

グラフィー (HPLC, HP-1100シリーズ, Agilent社製) で分析した。用いたカラムはMightsil DNPH (4.6 mm ID×250 mm) であり, 移動相はアセトニトリル:水=65:35 (v/v), 流速1 mL/minであった。ダイオードアレイ検出器を用いて, 190~950 nmの波長範囲をスキャンした (図29)。図29の横軸は保持時間 (左5分, 右9分), 縦軸は検出波長 (下190 nm, 上500 nm) を表し, 吸光度を等高線表示したものである。上側は左からホルムアルデヒド, アセトアルデヒド, アクロレイン, アセトン, プロピオンアルデヒドそれぞれのDNPH誘導体標準液のクロマトグラム, 下側が実際の室内空気のクロマトグラムである。どのアルデヒド-DNPH誘導体も360 nm付近と220 nm付近に強い吸光度を示すことが分かる。室内空気からはホルムアルデヒド, アセトアルデヒド, アセトンが明確に検出され, プロピオンアルデヒドがごく弱く検出されていた。左から二番目のピークであるアセトアルデヒドのやや左側 (保持時間の短い側) の240 nm付近に弱いながらも吸光度のピークが見いだされている。この未同定化合物の保持時間はアセトアルデヒド-DNPHのそれにきわめて近いために, アセトアルデヒド-DNPHのみをLCだけを使用して単離することが困難であることを示している。

PLCにより分離したアセトアルデヒド-DNPH分画をGCMSで定性分析した結果を図30に示す。図の横軸は保持時間, 縦軸はトータルイオン強度である。図上側はア

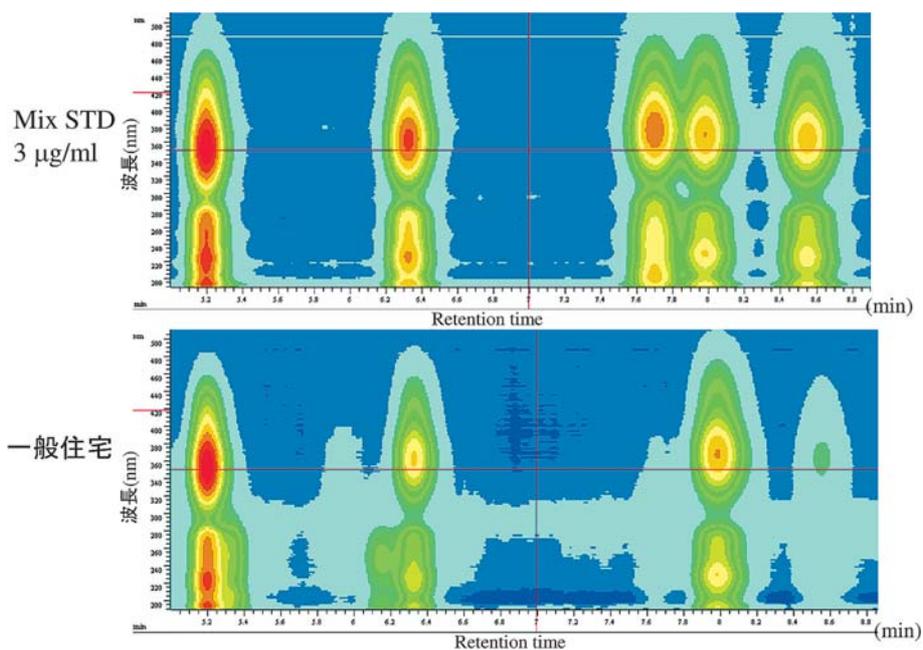


図29 標準溶液と室内空気から抽出した溶液中のアルデヒド類の3Dクロマトグラムの比較

セトアルデヒド-DNPH 標準液, 下側が室内空気を PLC で分離したアセトアルデヒド-DNPH 分画である。標準液のピークが二つに分かれるのは, アセトアルデヒドと DNPH が反応する際に syn-と anti-の二種類の異性体ができるためである。この GCMS クロマトグラムからも明らかなように, 分離した室内空気サンプルにはアセトアルデヒド-DNPH 以外にも複数の小さな不純物のピークが見られ, 図29とともに, PLCのみでアルデヒド-DNPH を単離することが不可能であることを示している。

#### (4) ガスクロマトグラフィーによるアルデヒド-DNPH の分取

以上の結果から, PLCによるアルデヒド-DNPH分画をさらに精製する必要がある。そのために PLCに続き,

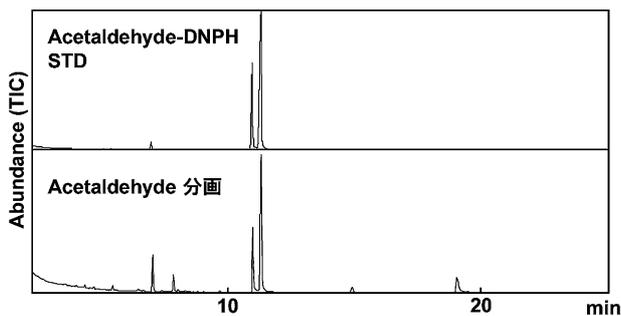


図30 分取液体クロマトグラフィーによって分離したアセトアルデヒド-DNPH分画のGCMSクロマトグラム  
(上, 標準溶液; 下, 分取した分画)

ガスクロマトグラフィー (GC) を用いた分画・精製法をさらに適用することとした。用いたのは分取キャピラリーガスクロマトグラフィーシステム (Preparative Capillary Gas Chromatography, PCGC) であり, 自動冷却注入システム (CIS3, Gerstel社製), 分取フラクションコレクター (PFC, Gerstel社製), FID検出器などからなる (図31)。単離されたアルデヒド-DNPHは, フラクションコレクター内の石英管内に低温トラップされる。

ホルムアルデヒド-DNPH, アセトアルデヒド-DNPH の分取時間を決定するために標準溶液 (それぞれ 4.08 mg/mL, 2.60 mg/mL, 酢酸エチル) を用いてピークの確認を行った。ピークの保持時間 (ホルムアルデヒド-DNPH = 13.94 min, アセトアルデヒド-DNPH = 15.60 min) から分取時間を決定した。PCGC の分取条件を図32に示す。

決定した分取条件にて4.08 mg/mLホルムアルデヒド-DNPH標準試料, 2.60 mg/mLアセトアルデヒド-DNPH標準試料の20回繰り返し分取を行った。PCGC分取による回収率はそれぞれ97.2%, 88.9%となった。ホルムアルデヒド-DNPHでは高い回収率が得られたが, アセトアルデヒド-DNPHでは若干回収率が低下した。この原因はガラストラップからサンプルを溶出する際に, 完全にサンプルを回収できなかったためと考えられた。単純な実験手順でのロスであることから同位体分別は引き起こされないものと推定できる。そこで実サンプルの分取もこの分取条件にて行うこととした。実サンプルの分取時には, 試料濃度を高くすることで一回の分取でより多

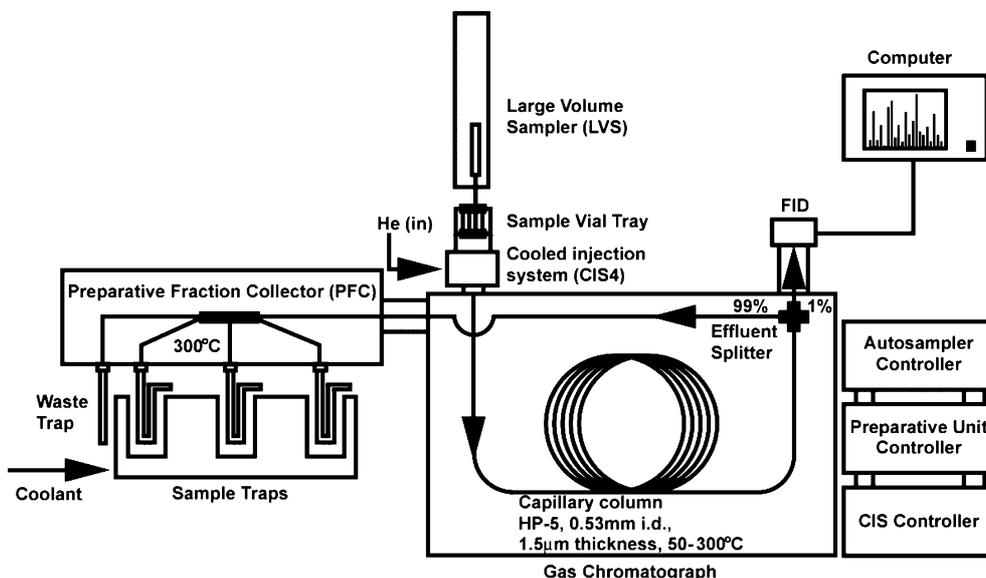


図31 PCGC システム概略図

**装置** : PCGCシステム (HP6890GC, GERSTEL 製)  
**カラム** : SPB-5 (fused silica capillary column, 60 m×0.53 mm×0.5 mm film thickness, Supelco 製)  
**キャリアー** : H<sub>2</sub> 6.1 mL/min  
**注入方法** : ソルベント ペント  
**注入口温度** : 45°C (0.08 min) → (12°C/sec) → 250°C (10 min)  
**検出** : FID  
**注入量** : 5 μL  
**分取時間**  
**HCHO-DNPH** : 13.94 minの前後30-60 sec  
**CH<sub>3</sub>CHO-DNPH** : 15.60 minの前後30-60 sec  
**カラムオープン温度** : 40°C → (50°C/min) → 170°C → (6°C/min) → 270°C

図32 アルデヒド-DNPH 精製用に確立した PCGC 条件

くのアルデヒド-DNPH を単離することができるため、PCGC 分取に要する時間を短縮することができる。しかしながら、試料濃度を高くした場合に GC 試料気化室においてアルデヒド-DNPH が完全に気化されなくなってしまふことや、PFC のガラストラップで完全に凝縮されなくなってしまふことによる回収率の低下が懸念される。そのため、実サンプルにおいても標準試料と同等のホルムアルデヒド-DNPH で4.08 mg/mL、アセトアルデヒド-DNPH で2.60 mg/mL 程度の濃度で PCGC 分取を行うことにした。

(5) PLC, PCGC によって単離したアルデヒド-DNPH の純度

(2)の PLC に引き続き、(4)の PCGC によって精製したホルムアルデヒド-DNPH、アセトアルデヒド-DNPH の純度を、GCMS によって検討した (図33)。アセトアルデヒド-DNPH はシス-トランス異性体があるため17.6min 前後に大きな2本のピークが見られるが (図33右)、それ以外には大きなピークは見られなかった。一方ホルムアルデヒド-DNPH では15.42 min に HCHO-DNPH と思われる大きなピークがあったが、保持時間 9-11 min にも比較的大きな数本のピークが見られた (図33左)。標準物質の測定でも同保持時間にピークが確認されたため、試料気化室でホルムアルデヒド-DNPH が分解してできた熱分解生成物だと判断した。そのためホルムアルデヒド-DNPH の純度はこの熱分解生成物のピークを考慮して算出することにした。さらに図34にはアセトアルデヒド-DNPH について、図33右に見られた2つの主要なピーク (anti- と syn- に対応) につい

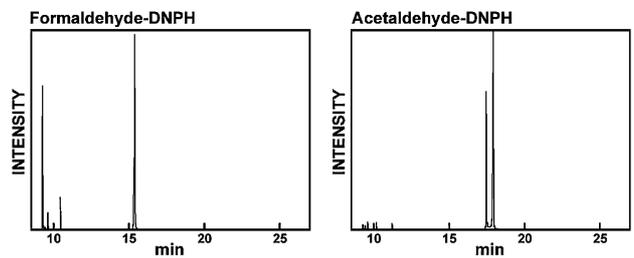


図33 PLC, PCGC により精製したホルムアルデヒド-DNPH (左)、アセトアルデヒド-DNPH (右) の GCMS トータルイオンクロマトグラム

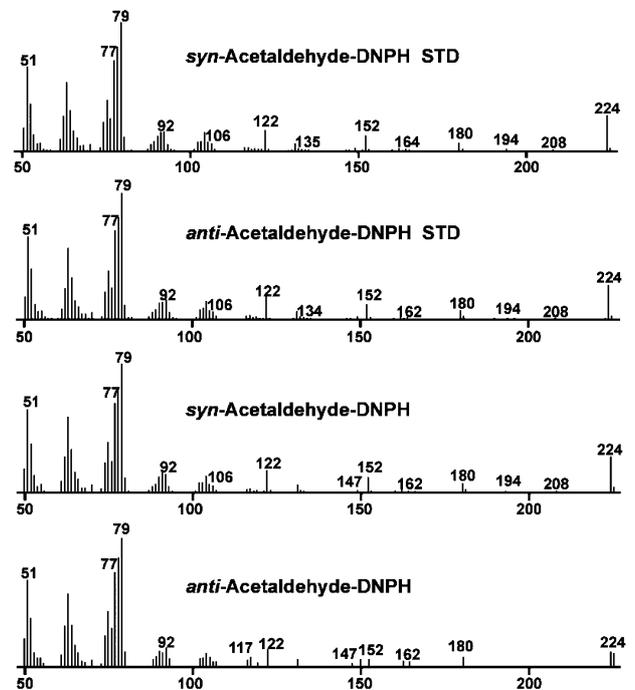


図34 アセトアルデヒド-DNPH 標準 (上2つ) と室内空気から PLC と PCGC で単離・精製後のアセトアルデヒド-DNPH (下2つ) の GCMS マススペクトルの比較

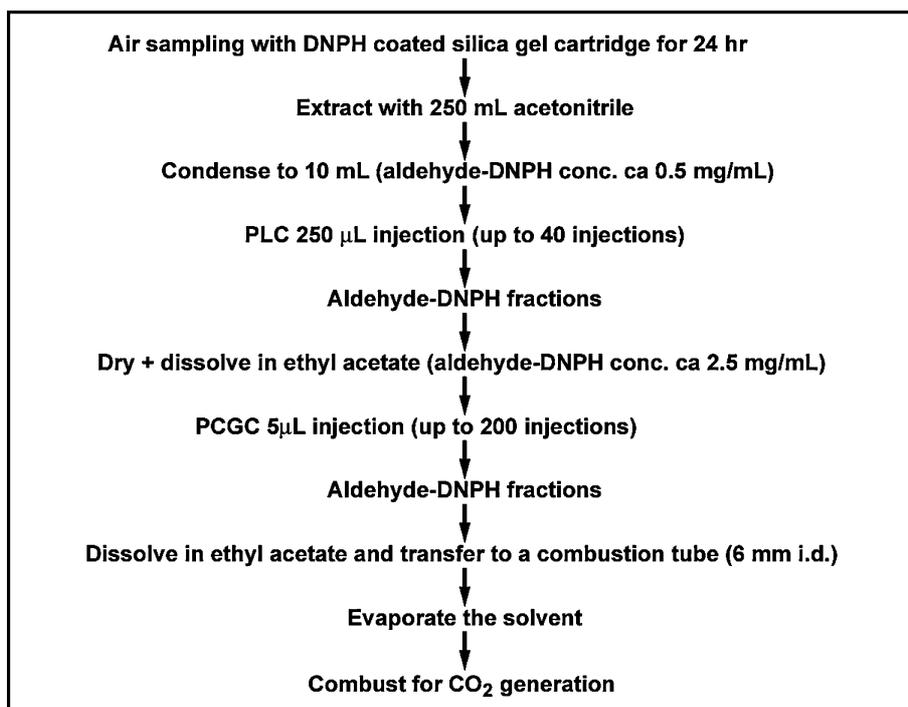


図35 空气中アルデヒド類の放射性炭素同位体分析のための前処理フロー

て、それぞれのマススペクトルを示した。双方とも標準とまったく同じピークパターンであり、アセトアルデヒド-DNPH がほぼ純粋な形で単離されていることが分かる。

実際の室内空気から分離したアセトアルデヒド-DNPH の PCGC 後の純度は93~99 % (n = 6) であり、ホルムアルデヒドの純度は96.2% (n = 1) であった。ホルムアルデヒドは PLC のみでも純度高く単離することができ、PCGC による追加精製が不要なケースが多かったため、n = 1 となっている。いずれにしてもアルデヒド類の PLC/PCGC による分取によって、高純度なアルデヒド-DNPH が単離できることが判明した。以上の前処理をまとめてフローとして図35に示す。

#### (6) アルデヒド類の放射性炭素同位体分析

以上のように、空气中的ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド-DNPH を純度高く単離することができ、実際の空気試料への適用が可能となった。ただし、捕集の際に形成されるアルデヒド-DNPH 複合体はきわめて安定な化合物であるために、分取・単離後、DNPH をはずして各アルデヒド単体に戻すことは困難であった。従って、単離・精製したアルデヒド-DNPH 複合体を、複合体ごと放射性炭素分析にかけることとなる。ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド-DNPH 複合体はそれぞれ

1分子内に7, 8個の炭素原子をもち、そのうち6個は DNPH 側に、残りがアルデヒド側に存在する (図36)。用いる DNPH 試薬の放射性炭素同位体比を予め測定しておき、アルデヒド-DNPH 複合体について測定した同位体比を補正してアルデヒド単体の放射性炭素同位体比を算出することとした。室内空気のサンプリングに使用する DNPH 試薬の放射性炭素同位体比を測定したところ、1.88 pMC という結果であり、この値を用い、以下

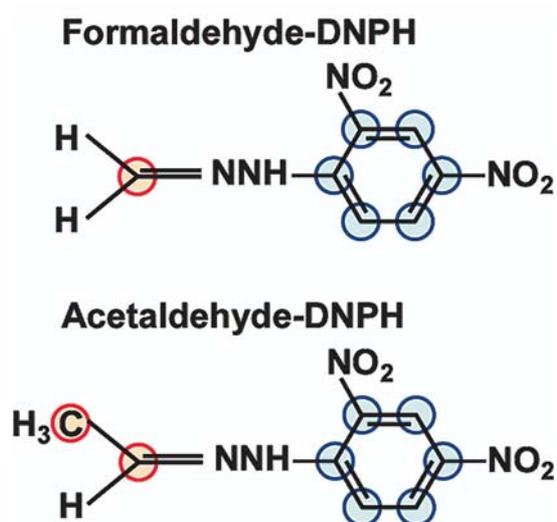


図36 ホルムアルデヒド-DNPH とアセトアルデヒド-DNPH の分子構造  
(赤丸：アルデヒドの炭素原子、青丸：DNPH の炭素原子)

の式でアルデヒド単体の放射性炭素同位体比を計算した。

$$pMC_{HCHO} = 7pMC_{HCHO-DNPH} - 11.28$$

(ホルムアルデヒド)

$$pMC_{CH_3CHO} = 4pMC_{CH_3CHO-DNPH} - 5.64$$

(アセトアルデヒド)

## 2.3 室内環境中の有害金属とアルデヒドの動態解明

### 2.3.1 室内空気中のアルデヒドの発生源解析

ホルムアルデヒド (HCHO)、アセトアルデヒド (CH<sub>3</sub>CHO) は揮発性の化合物で、室温ではガス状で存在するため、主に経気道曝露による健康影響が懸念されており、上部気道への刺激のほか、発がん性が問題となっている。これらの化合物はどちらも大気中よりも室内空气中に高濃度に存在することが知られており、室内に発生源があると考えられていて、シックハウス症候群の原因物質として疑われている。厚生労働省はホルムアルデヒド、アセトアルデヒドの室内濃度指針値をそれぞれ 80 ppbv (100 μg/m<sup>3</sup>)、30 ppbv (48 μg/m<sup>3</sup>) としている。

ホルムアルデヒドはメラミン樹脂系・ユリア樹脂系等の接着剤に未反応物として、またアセトアルデヒドは酢酸ビニル系接着剤に含まれており、これら接着剤が建材に豊富に使用されてきたことから、ホルムアルデヒドやアセトアルデヒドによる室内空気汚染が問題となった。また、暖房や喫煙など、有機物の燃焼の際にアルデヒド類が発生することも知られている。さらに、木材そのものやヒト（とくに飲酒後）もアルデヒド類の発生源となっている。ホルムアルデヒド発生量の多い建材の使用規制が建築基準法によって行われるなどの官民での対策の結果、わが国の新築住宅の室内空气中ホルムアルデヒド濃度は徐々に低下している。一方、アセトアルデヒドについてはホルムアルデヒドほど明確な対策がなされおらず、室内濃度はあまり変化なく推移している。

わが国の最近の室内空气中アルデヒド類濃度の代表値 (ホルムアルデヒド: 31 μg/m<sup>3</sup>; アセトアルデヒド: 27 μg/m<sup>3</sup>, どちらも2005年度新築住宅室内空气中濃度) と米国 EPA の発表しているユニットリスクから概算すると、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドに由来する発がんリスクはそれぞれ  $1.9 \sim 4.1 \times 10^{-4}$ 、 $6.0 \times 10^{-5}$  と推定される。とくに規制によって室内空气中濃度が低下したにもかかわらず、ホルムアルデヒドによる過剰リスクが依然として大きいことが問題となっている。従って、

今後よりいっそう健康リスクを低減化していくうえで、そもそも多様な潜在的室内発生源をもつホルムアルデヒドやアセトアルデヒドの発生源を明らかにすることはきわめて重要なことであり、放射性炭素同位体比を使用したアプローチの適用を考えるに至った。

#### (1) 室内空气中アルデヒド類の放射性炭素同位体分析

室内空气中のホルムアルデヒド、アセトアルデヒドの潜在的発生源とその放射性炭素同位体比の関連を表 6 に示す。アルデヒド類は、まず大きく分けて一次放散と二次生成がある。前者は発生源からアルデヒドのままの形で放散されるものである。後者は、トルエンやテルペンなどの揮発性有機化合物 (VOC) を前駆体とし、これらが光化学反応などによって酸化された結果として生成するアルデヒド類である。

放射性炭素同位体比を指標とすることで、対象物中炭素が化石燃料に由来するものか、現世植物に由来するものかの判別が可能になる。室内空气中アルデヒドに適用した場合、建材等に使用された接着剤や防腐剤などから放散される、あるいは暖房などで石油を燃やした結果発生するアルデヒド類は化石炭素の同位体比を、木材そのものやヒトなどから放散されたもの、タバコから生成するものは現世炭素の同位体比をそれぞれ持つはずである。大きく分ければ前者は人為起源であり、後者は天然起源と言い換えることができる。二次生成の結果として存在するアルデヒド類も、前駆物質が化石燃料由来か木材等由来かによって、人為起源と天然起源とに区別することが可能である。

#### (2) 二次生成による室内空气中アルデヒド類の存在度の調査

(1) で述べたように、室内空气中に存在するアルデヒド類のうち、二次生成に起因するものがどの程度あるかをまず調べた。アルデヒド類の二次生成は、光化学反応によって生成したオゾンや OH ラジカルによってトルエンやテルペンなどの VOC が酸化分解する過程で生じ

表 6 室内空气中アルデヒドの起源の分類

	一次放散	二次生成
化石炭素 (人為起源)	接着剤・防腐剤など 暖房器具	トルエン等 人為起源VOC
現代炭素 (天然起源)	木材	テルペン等 天然起源VOC

ると考えられている。昼間のほうが夜間より大気中アルデヒド類濃度が高いことが観測されており、これは二次生成によるものであると推定されている。同様の反応が室内でどの程度起こりうるのか、一般家庭の室内で検討した。

### 1) 対象住宅と方法

千葉県及び東京都内の非喫煙学生9名の住宅と千葉県内T大学の学生居室を対象に、2006年8月～11月に室内空気のサンプリングを合計13回行った。対象とした住宅を表7に一覧した。室内空気のサンプリングに際し、これらの住宅室内の気温はエアコンを用いて一定とし、湿度をチェックした。また、ガス器具などの燃焼によるアルデヒドの生成を防ぐために原則無人状態でサンプリングを行い、調理など生活による影響を極力排除した。表8にはサンプリング日時、エアコン設定温度等を示す。サンプリングは昼夜のアルデヒド濃度を測定するた

めに、日の出ている時間が長かった住宅A（1回目）、住宅B、住宅F（1回目）では日中13.5h、夜間10.5hとしたが、住宅A（2回目）、住宅Dでは12hずつ、その他の住宅では昼夜8hずつと昼夜のサンプリング時間を等しくして行った。

室内空気中のアルデヒド類はパッシブサンプラーDSD-DNPH（Supelco製）により捕集し、アセトニトリルで溶出後、HPLC法によってアルデヒド類を定量し、各部屋の昼間・夜間の空気中アルデヒド濃度を比較した。夜間の濃度は一次放散によるものと考え、昼間の濃度がもし上昇すれば、夜間からの増加分が光化学反応による二次生成成分とみなすこととした。

### 2) 室内空気中アルデヒド濃度の昼夜差

ホルムアルデヒドの一次放散は温度の関数であるので、エアコンで昼夜の温度を一定に保つよう試みたが、いくつかのサンプリングでは昼夜の温度が有意に異なってい

表7 アルデヒド類の二次生成の有無を調査した住宅

住宅	住所	建築種	建築構造	建築年
住宅A	千葉県流山市	集合住宅	軽量鉄骨造	1987
住宅B	千葉県流山市	集合住宅	軽量鉄骨造	1993
住宅C	千葉県流山市	集合住宅	鉄筋コンクリート	2006
住宅D	千葉県柏市	集合住宅	鉄筋コンクリート	2005
住宅E	千葉県柏市	集合住宅	RC鉄筋コンクリート	2003
住宅F	東京都文京区	戸建	鉄筋コンクリート&木造	1995
住宅G	千葉県流山市	戸建	木造	1998
住宅H	千葉県柏市	集合住宅	在来工法（木造）	1987
住宅I	東京都豊島区	戸建	鉄筋コンクリート	2006
T大学居室	千葉県柏市	特殊建築物	鉄骨鉄筋コンクリート	2006

表8 アルデヒド類の二次生成の有無の調査概要

住宅	サンプリング期間		対象部屋	設定温度 ℃
	日中	夜間		
住宅A, 1回目	8/4/5:00-8/4/18:30	8/4/18:30-8/5/5:00	2K (6畳)	25 (冷房)
	8/4/5:00-8/4/18:30	8/4/18:30-8/5/5:00	2K (4.5畳)	25 (冷房)
住宅A, 2回目	9/22/6:00-9/22/18:00	9/22/18:00-9/23/6:00	2K (6畳)	23 (冷房)
住宅B	8/22/5:00-8/22/18:30	8/21/18:30-8/22/5:00	1R	25 (冷房)
住宅C	10/17/10:00-10/17/18:00	10/17/22:00-10/18/6:00	1R	21 (冷房)
住宅D	10/4/8:00-10/4/20:00	10/4/20:00-10/5/8:00	1R	21 (冷房)
住宅E	10/26/10:00-10/26/18:00	10/26/22:00-10/27/6:00	1K (寝室)	21 (冷房)
住宅F, 1回目	9/3/5:00-9/3/18:30	9/3/18:30-9/4/5:00	寝室	25 (冷房)
住宅F, 2回目	10/7/10:00-10/7/18:00	10/7/22:00-10/8/6:00		21 (冷房)
住宅G	11/15/10:00-11/15/18:00	11/15/22:00-11/16/6:00	寝室	20 (冷房)
住宅H	11/17/10:00-11/17/18:00	11/16/22:00-11/17/6:00	1R	20 (暖房)
住宅I	11/18/10:00-11/18/18:00	11/18/22:00-11/19/6:00	寝室	20 (暖房)
T大学居室	10/15/10:00-10/15/18:00	10/15/22:00-10/16/6:00	部屋C	20 (冷房)

た。そこで以下の補正式を使用して室温の差を補正した。

$$C_r = 1.09^{\Delta T} \times C_0$$

$C_r$  : 補正後の夜間の HCHO 濃度 [ppbv]

$C_0$  : 夜間の HCHO 濃度の実測値 [ppbv]

$\Delta T$  : 昼夜の気温差 [°C]

表9に10箇所の室内の13回の昼夜測定値を比較して示した。住居によって日中の室内空気中アルデヒド濃度が高い住居もあれば夜間の濃度が高い住居もあったが、日中と夜間のアルデヒド濃度には有意な差は見られなかった(ホルムアルデヒド  $p = 0.063$ ; アセトアルデヒド,  $p = 0.127$ ; どちらも対応のある t 検定)。ホルムアルデヒドは  $p = 0.063$  とぎりぎり有意でない, という結果であったが, これはむしろ夜間のほうが高い傾向であったことに注意が必要である。図37にはこれをヒストグラムとして図示した。

このアルデヒド分析用のサンプリングとは異なる機会であるが, 室内のオゾン濃度の時間推移を調べたところ, やはり昼間のオゾン濃度が上昇することが明らかとなったので, 今回の対象住宅でも, 昼間にはアルデヒド類の二次生成が起る酸化的条件は整っていたものと推定される。それにもかかわらず昼夜でアルデヒド濃度に有意差がなかったことは, 一般住宅においてアルデヒド類の二次生成はあったとしてもそれほど大きな寄与はしていないと考えることができる。

実際, T 大学学生居室でアクティブサンプリング法 (1.5L/min) でより時間分解能の高い室内空気サンプリ

表9 昼夜の室内空気中アルデヒド濃度の比較

住宅	HCHO, ppbv (補正後濃度)		CH <sub>3</sub> CHO, ppbv	
	日中	夜間	日中	夜間
住宅 A, 6 畳, 1 回目	48.2	72.0	23.5	25.5
住宅 A, 4.5 畳, 1 回目	27.9	52.3	13.8	23.6
住宅 A, 6 畳, 2 回目	11.3	16.5	13.3	7.67
住宅 B	49.3	54.2	30.5	30.5
住宅 C	15.4	14.3	10.5	9.83
住宅 D	6.68	5.61	2.72	1.94
住宅 E	19.7	26.2	11.3	8.62
住宅 F, 1 回目	188	174	25.2	25.0
住宅 F, 2 回目	52.1	73.0	5.88	22.2
住宅 G	71.0	72.0 (75.2)	27.9	34.8
住宅 H	13.1	12.9 (11.1)	7.93	7.16
住宅 I	22.6	20.0 (18.7)	11.8	12.9
東京大学環境棟	2.35	2.38	1.42	1.23

ング (3 時間毎) を行い, アルデヒド類濃度の日内変動を検討したところ, 図38に示すように, 日中のある時間

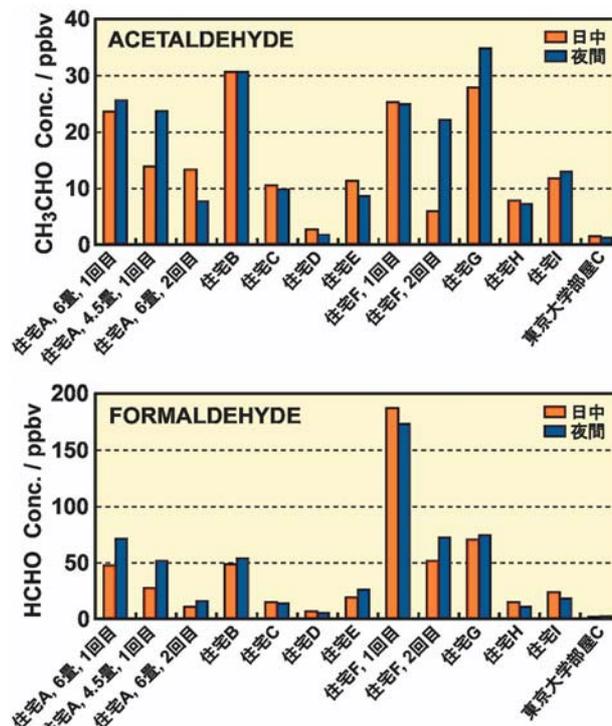


図37 室内アルデヒド類濃度の昼夜比較

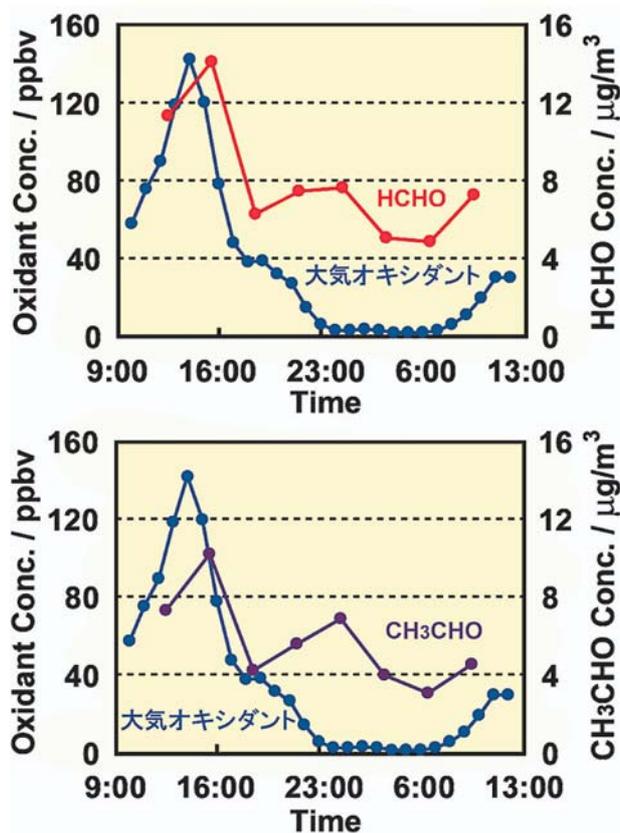


図38 室内アルデヒド類濃度と大気オキシダント濃度の時間推移 (1)

帯にアルデヒド濃度が高くなる場合があることが分かっている。ちなみにこの図にはT大近隣の大気測定局における大気オキシダント濃度を参考のために示してある。一方で図39に示すように必ずしもアルデヒド類濃度と大

気オキシダント濃度とが類似した動きをするわけではない。

以上のように、一般住宅の室内に於いても光化学反応によるアルデヒド類の二次生成は起こっているが、一過性であり、昼夜という粗い時間帯で比較するとその増分が検出できるほどではない、ということが明らかとなった。このことから、表6に示した室内空気中アルデヒドの起源分類枠組みの中で、「二次生成」にかかる部分は考慮に入れず、一次放散のみを放射性炭素同位体比で分類すればよいと考えた。

### (3) 放射性炭素同位体比による室内空気中アルデヒド類の起源推定

#### 1) サンプルング対象

2007年1～7月にかけて上記(2)で昼夜の室内アルデヒド濃度を測定した非喫煙者の学生宅9軒(表7)に住宅J(茨城県つくば市、戸建て)を加え合計10軒の住宅において計13回のサンプルングを行った。なお入居後の住宅Jにおいてのみ、居住者が生活している状態でサンプルングを行った。放射性炭素同位体比分析用サンプルングに併せ、パッシブサンプラーDSD-DNPHによるアルデヒド濃度測定用のサンプルングも行った。表10に示したように、サンプルングは同じ住宅で季節を替えたり(住宅B、F)、未入居状態と入居後を比較したり(住宅J)することを目的として計画した。

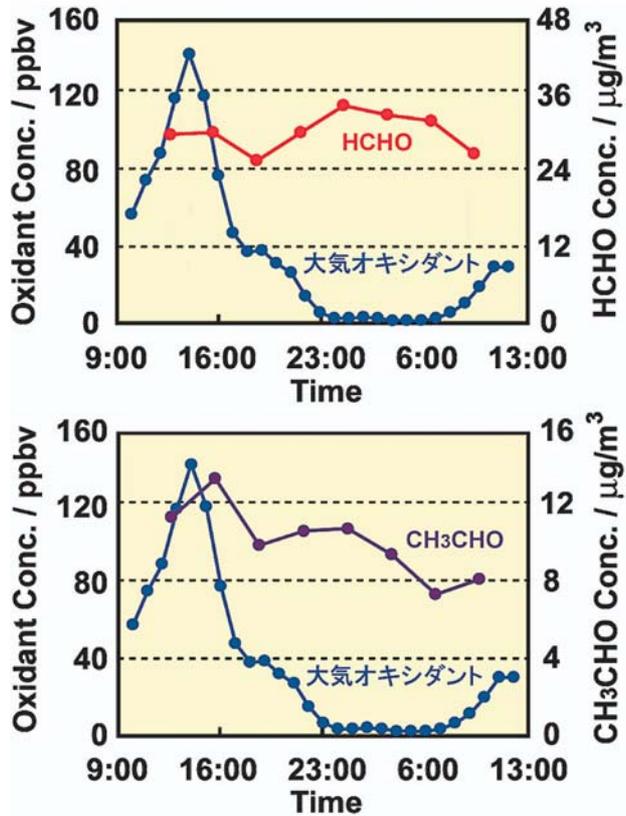


図39 室内アルデヒド類濃度と大気オキシダント濃度の時間推移(2)

表10 室内空気中アルデヒドの放射性炭素同位体分析の対象となった住居

住宅	サンプルング期間	対象部屋	床	床面積 m <sup>2</sup>
住宅A	2007/3/11/18:00 - 14/22:00	2K(4.5畳)	畳	7.5
住宅B, 冬期	2007/2/10/9:00 - 11/23:00	1R	フローリング	17.7
住宅B, 夏期	2007/7/6/20:00 - 8/20:00			
住宅C	2007/5/2/10:30 - 6/14:00	1R	フローリング	10.8
住宅D	2007/6/22/10:00 - 25/18:00	1R	フローリング	17.6
住宅E	2007/5/3/8:30 - 7/14:30	1K(寝室)	フローリング	12.4
住宅F, 冬期	2007/1/26/12:00 - 27/12:00	寝室	フローリング	7.5
	2007/1/27/12:00 - 28/12:00			
住宅F, 夏期	2007/7/1/19:00 - 2/7:00 2007/7/2/7:00 - 19:00			
住宅G	2007/6/11/9:00 - 12/9:00	寝室	フローリング	9.9
住宅H	2007/6/12/18:00 - 14/18:00	1R	フローリング	7.5
住宅I	2007/4/16/20:30 - 19/10:00	寝室	フローリング	9.2
住宅J, 未入居	2007/1/4/12:00 - 5/12:00 2007/1/5/12:00 - 11/12:00	リビング	フローリング	27.7
住宅J, 生活中	2007/4/20/10:00 - 24/10:00			

2) 対象住宅におけるアルデヒド類の室内空気中濃度  
各住居の室内空気中アルデヒド濃度、温湿度を表11に示す。住宅Bに関してホルムアルデヒド濃度、アセトアルデヒド濃度とも冬期に比べて夏期の方が濃度が高くなった。住宅Fは冬期に比べて夏期のホルムアルデヒド濃度が室内濃度指針値80 ppbvの2倍以上と非常に高い値となった。また住宅Gでも指針値以上のホルムアルデヒド濃度が測定された。一般的に高濃度のホルムアルデヒド濃度は接着剤などの放散源が多量に残っている新築住宅で検出されているが、住宅F、住宅Gの建築年はそれぞれ1995年、1998年とそれほど新しい住宅ではない。このように新築住宅でない住宅で高濃度のホルムアルデ

ヒド濃度が測定された要因としては、年月が経っても減少しないものが主要な放散源となっているか、入居後に持ち込んだ家具などが主放散源となっていることが考えられる。

### 3) 放射性炭素同位体比測定用サンプルの捕集とアルデヒド類の分取

表11に示した住宅で、2.2.2で述べたアルデヒド捕集管を用い、室内空気のサンプリングを行った。表12に各住居のアルデヒド-DNPH捕集量、捕集効率を示す。ホルムアルデヒド-DNPHは全ての住宅で放射性炭素同位体比測定に十分な量の炭素が得られたが、アセトアルデ

表11 対象とした住宅における室内空気中アルデヒド類濃度

住宅	気温±SD ℃	相対湿度±SD %	アルデヒド濃度, ppbv	
			HCHO	CH <sub>3</sub> CHO
住宅A	11.3±1.6	61±13	4.02	6.46
住宅B, 冬期	14.1±2.6	50±5	12.0	5.00
住宅B, 夏期	26.0±0.7	72±3	50.4	9.51
住宅C	24.6±1.7	54±6	24.2	8.96
住宅D	27.2±0.8	61±6	23.8	3.94
住宅E	23.0±0.9	55±6	25.0	4.87
住宅F, 冬期	13.1±1.4	59±3	37.0	16.9
	14.1±0.5	57±5	51.7	29.7
住宅F, 夏期	30.6±0.8	57±2	<b>191</b>	33.0
	32.3±1.3	50±3	<b>193</b>	23.9
住宅G	27.1±1.1	56±3	<b>113</b>	40.6
住宅H	24.2±1.2	62±6	36.6	16.1
住宅I	16.6±1.5	51±2	15.2	5.44
住宅J, 未入居	10.4±2.0	53±4	3.07	7.52
	10.3±1.8	50±5	5.54	6.40
住宅J, 生活中	—	—	29.3	15.4

表12 放射性炭素同位体比測定用に捕集したアルデヒド-DNPH量

サンプル	アルデヒド-DNPH捕集量 mg		捕集効率 %	
	HCHO-DNPH	CH <sub>3</sub> CHO-DNPH	HCHO	CH <sub>3</sub> CHO
住宅A	1.93	4.30	116.5	152.0
住宅B, 冬期	3.37	1.85	92.5	113.8
住宅B, 夏期	7.30	1.56	58.8	62.4
住宅C	4.14	<b>9.16×10<sup>-2</sup></b>	33.3	1.87
住宅D	4.49	<b>6.26×10<sup>-2</sup></b>	46.1	3.60
住宅E	4.47	<b>6.06×10<sup>-2</sup></b>	33.8	2.20
住宅F, 冬期	12.0	2.19	70.2	22.8
住宅F, 夏期	8.99	1.87	77.6	87.6
	9.02	1.24	77.3	80.5
住宅G	9.89	<b>0.897</b>	71.3	16.9
住宅H	4.59	4.12	50.6	96.7
住宅I	5.63	2.33	113.4	122.8
住宅J, 未入居	3.89	5.45	82.4	85.5
住宅J, 生活中	7.55	<b>0.137</b>	47.7	1.55

表13 分取液体クロマトグラフィーによる精製結果

サンプル	濃縮液量 mL	HCHO-DNPH			CH <sub>3</sub> CHO-DNPH		
		分取回数	回収量 mg	回収率 %	分取回数	回収量 mg	回収率 %
住宅 A	5	18	1.41	81.3	18	3.36	86.8
住宅 B, 冬期	5	18	2.66	87.8	18	1.46	87.9
住宅 B, 夏期	10	36	5.85	89.1	36	1.30	92.9
住宅 C	10	36	3.60	96.7			
住宅 D	10	36	3.64	90.2			
住宅 E	10	36	3.92	97.5			
住宅 F, 冬期	10	18	5.42	100.0	36	1.67	85.1
住宅 F, 夏期	10	35	7.14	90.7	35	1.54	94.1
	10	33	7.23	97.2	30	0.903	88.3
住宅 G	10	18	4.30	96.6			
住宅 H	10	36	3.49	84.6	36	3.31	89.2
住宅 I	10	36	4.41	87.0	36	2.02	96.5
住宅 J, 未入居	10	30	2.71	92.8	30	3.76	92.1
住宅 J, 生活中	10	24	4.22	93.2			

ヒド-DNPH では5サンプルで十分な量が得られなかった(表中斜体太字)。そのため、この住宅に関してはアセトアルデヒドの放射性炭素同位体比の測定は行わず、ホルムアルデヒドのみ測定を行うことにした。

表12のサンプルに対し、2.2.2に示した分取法を適用し、ホルムアルデヒド-DNPH、アセトアルデヒド-DNPHの単離・精製を行った。表13に、PLCによる精製結果を示す。これらの分画についてHPLC-PDAによる3D-クロマトグラム、GC-MSによる純度チェックの結果、ホルムアルデヒド-DNPHサンプルのうち住宅A、住宅D、住宅H、住宅J(未入居)で、アセトアルデヒド-DNPHについては住宅F(冬期)で、それぞれ純度がやや不十分だった。このうち、特に不純物の多かった住宅Hのホルムアルデヒド-DNPH、住宅F(冬期)アセトアルデヒド-DNPHについては、2.2.2に述べたPCGCにてさらに精製を行った。表14にPCGC単離結果を示す。住宅Hのホルムアルデヒドについては十分な回収量、回収率が得られたが、住宅F(冬期)アセトアルデヒド-DNPHは回収率が低く、そのため回収量も少なくなった。原因としては、GC部分でリークが起きていたことが考えられた。単離・精製を終えたアルデヒド-DNPH分画の純度をGC-MS測定に基づき算出したものを表15に示した。ほとんどのサンプルで高い純度が確認できたが、アセトアルデヒド-DNPHサンプルのうち住宅F(夏期)、住宅J(未入居)では純度がやや低かった。

表14 分取キャピラリーガスクロマトグラフィーによる精製結果

サンプル	種類	濃縮液量 mL	分取回数	回収量 mg	回収率 %
住宅 F, 冬	CH <sub>3</sub> CHO-DNPH	0.7	103	0.613	54.8
住宅 H	HCHO-DNPH	1.0	111	2.02	106.5

表15 室内空気中から単離・精製したアルデヒド-DNPH分画の純度

サンプル	純度 %	
	HCHO-DNPH	CH <sub>3</sub> CHO-DNPH
住宅 A		93.5
住宅 B, 冬期	98.0	93.1
住宅 B, 夏期	98.7	93.6
住宅 C	96.8	
住宅 D		
住宅 E	96.5	
住宅 F, 冬期	99.1	91.6
住宅 F, 夏期	98.6	89.4
住宅 G	100.0	
住宅 H	96.2	93.5
住宅 I	98.1	95.0
住宅 J, 未入居	97.4	90.4
住宅 J, 生活中	97.5	96.3

4) 対象住宅の室内空気中アルデヒド類の放射性炭素同位体組成

表15に示したサンプルについて、燃焼-CO<sub>2</sub>精製- グラファイト化を行い、加速器質量分析装置(NIES-TERRA)を使用して、放射性炭素同位体比(<sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C)

の測定を行った。2.2.2に示した補正式によってアルデヒド-DNPHの同位体比を、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド単体の同位体比に換算した。得られた同位体比と、表11に示したアルデヒド類の濃度から、対象住宅の室内空気における化石炭素由来（人為起源）のアルデヒド類と現世炭素由来（天然起源）のアルデヒド類濃度を計算して図40（ホルムアルデヒド）、図41（アセトアルデヒド）に示した。天然起源のホルムアルデヒド濃度はどの住宅でも低いレベルとなることが分かった。ホルムアルデヒドの発生源に関しては従来から接着剤からの放散が関心を集めてきたが、今回の結果はその傾向と一致している。建築基準法改正によって、ホルムアルデヒドを放散しやすい建材の使用に対する規制が進められてきて、室内濃度の絶対値としては低下したかもしれないが、今回測定した住宅の人為起源割合は平均84.9%であり、依然として接着剤が主要な発生源となっていると推測される。一方アセトアルデヒドは天然起源の濃度が主体となっていることが分かる。ここでいう天然起源には、タバコは含まれない（非喫煙世帯）ので、主に建材や家具の木材からの放散であると考えられる。

図40、41において、住宅BとFにつき、室内空気中アルデヒドの起源の夏冬比較をすると、住宅Bについては気温の高い夏期に合計濃度が上がるが、その天然起源：人為起源の内訳は大きく変化しなかった。ただし住宅Fについては、アルデヒド類濃度が夏期に高い点では住宅Bと同じであったが、人為起源アセトアルデヒドが夏期に多くなる傾向が見られた。アルデヒド類濃度が夏期に高くなるのは、気温上昇に伴い建材等からのアルデヒド類の放散が増加するからであることはよく知られているが、住宅Fの夏期の人為起源アセトアルデヒドの放散源が何であるかは不明である。

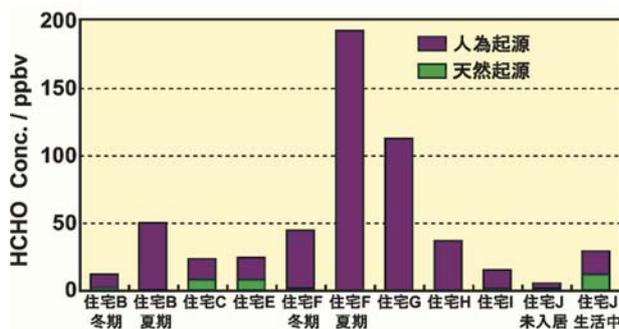


図40 室内空気中ホルムアルデヒドの起源

住居Jについては未入居状態、居住開始後の2回の室内空気中ホルムアルデヒドの放射性炭素同位体分析結果がある（図40）。居住開始後、ホルムアルデヒド濃度は上昇したが、天然由来の割合も増加している。濃度の上昇は、気温とも関係があると考えられる（未入居サンプリング1月、居住開始後サンプリング4月）。また、入居に伴い室内に持ち込まれた家具からの放散が加わった点も関係しているかもしれない。サンプリングの際に居住者が生活していた住宅はJだけである。サンプリング期間中に調理も行われていた（10回/96hサンプリング）ので、たとえば食用油などの加熱に起因する天然起源ホルムアルデヒドの寄与があったことを放射性炭素同位体分析結果は示している。ただし住居Jでは電磁式調理器具を使用していたので、ガス燃焼などによる寄与はなかったと考えられる。

以上のように、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドは似た構造をもち、その発生源も共通する部分が多いが、ホルムアルデヒドの場合木材からの放散は濃度としては低く、接着剤等の人為起源からの濃度が室内空気中濃度をほぼ決定する。一方、アセトアルデヒドは木材からの放散によって室内濃度が決定するという正反対の傾向となることが分かった。この結果は今後アルデヒド類の室内空気中濃度をさらに低下させる際に、取られるべき対策がまったく異なることを意味している。ホルムアルデヒドについては、建材・家具類への接着剤などの使用をさらに低減化することが必要である。アセトアルデヒド対策は、なるべく放散量の少ない木材を使用などが考えられる。どちらのアルデヒドにせよ、二次的な対策とはなるが、換気によって室内レベルを下げることが有効であり、今後、省エネとのトレードオフを考えながら検討していく必要がある。

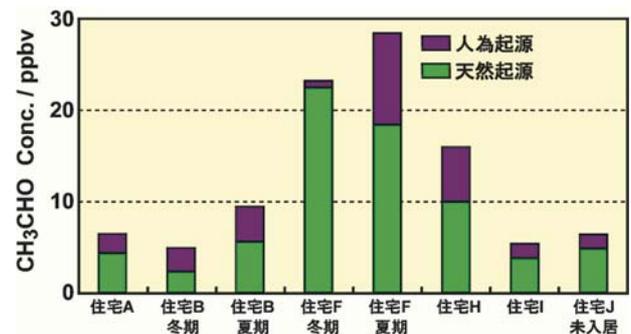


図41 室内空気中アセトアルデヒドの起源

### 2.3.2 小児の血液中鉛の起源推定

古典的な有害重金属である鉛のわが国における環境中・生体中レベルは、1970年代のガソリン無鉛化をはじめとするさまざまな対策により、環境汚染・健康影響の懸念のないレベルまで低下しているものと考えられていた。しかし近年になって、きわめて低い鉛曝露レベルであっても小児の認知機能の発達等に悪影響があることが明らかになるにつれ、わが国に於いても鉛健康リスクに懸念が抱かれるようになり、内閣府食品安全委員会は2008年に鉛のリスク評価に着手した。

米国疾病管理センター（CDC）は1991年に小児の血中鉛濃度として10 $\mu\text{g}/\text{dL}$ をlevel of concernに設定し、これを超えた小児に対して曝露低減化対策をとることにしており、諸外国においてもこの値をもとに評価をするのが通例である。日本人小児の平均血中鉛濃度は1.55 $\mu\text{g}/\text{dL}$ <sup>[26]</sup>であり、世界的にみても最も低い部類に入る。しかし上記の発達影響は、血中鉛濃度が1～3 $\mu\text{g}/\text{dL}$ 付近でも見いだされているため、今後日本人小児の鉛曝露をより低減化するという社会的要請が生じるものと考えられる。そのためには、現代日本人小児の鉛曝露源に関する情報が不可欠であるが、1970年代のガソリン無鉛化以降、明白な鉛曝露源が不明であり、こうした情報はほとんどない。そこで小児の血中・環境中鉛の安定同位体比の高精度測定を行い、現代日本人小児の鉛曝露源を調査した。

#### (1) 試料と分析法

##### 1) 対象と分析試料

本研究で対象としたのは、静岡県内の小児病院と東京大学との共同研究の一環として行われた血中鉛濃度のスクリーニングにおいて見いだされた、血中鉛濃度が高かった小児3名である（表16）。このうちID3以外の2名について同位体比による血中鉛の起源解析を行った。

2006年8～9月に、小児にとっての潜在的な鉛曝露媒体として、土壌、室内塵、降下煤塵、飲食物、飲料水、

家庭内に喫煙者が居る場合はタバコ、を対象者3名の家庭及び周辺環境からサンプリングした（表16）。土壌は小児が通う小学校のグラウンドや公園等から表層（表面から<1 cm）土壌をスコップで採取し、チャック付きポリ袋に保存した。各採取箇所においては、可能なかぎり複数箇所から土壌採取し、それらを混合しサンプルとした。室内塵は、紙パック式の掃除機の場合は紙パックごと、サイクロン式の掃除機の場合は集塵槽にたまったごみをそれぞれ保護者から提供してもらった。降下煤塵は窓枠にたまった粉塵を、絵筆でチャック付きポリ袋に採取した。飲食物は、被験者の保護者に、小児の1日分すべての食事（間食を含む）を2人前用意してもらい、1人分を洗浄済みのポリ容器に採取してもらった。なお、パンやお菓子等の袋入りの食べ物は、そのまま提供してもらった。水道水は各家庭で日頃飲料・料理に使用している水道を選び、蛇口を開けてから30秒以上水を流した後、あらかじめ少量の高純度硝酸を入れた500 mlのテフロン製ビンに採取した。喫煙者の居る家庭（ID.2）では、喫煙者のタバコの銘柄を聞き、後に同銘柄のタバコを千葉県内で購入して分析に用いた。

試料の採取と併行して、保護者に小児のプロフィール（性別・年齢・遊び・行動場所・行動パターン 他）、家庭環境（家族構成・受動喫煙・ペット・住宅 他）、食事内容、掃除機に関するアンケート調査を実施した。なお、このサンプリング、アンケートは全て当該病院における倫理審査委員会で承認を得た上で、保護者のインフォームドコンセントを得て行ったものである。

##### 2) 試料の前処理

土壌、室内塵、降下煤塵は篩を使用して250 $\mu\text{m}$ 以下の粒子を試料とした。飲食物は全量をミキサーで均一化し、その一部を凍結乾燥して試料とした。

土壌、陰膳試料、室内塵は経口曝露媒体と想定し、疑似消化液による抽出<sup>[27]</sup>を行った。試料1 gを100 mLポリ製試験管にとり、塩酸でpH 1.5に調整した0.4M グリシ

表16 対象者

ID番号	年齢	血中鉛濃度 $\mu\text{g}/\text{dL}$	採取した環境試料*
1	7	3.12	降下煤塵(3)、陰膳、室内塵、土壌(4)、水道水
2	8	3.04	降下煤塵、陰膳、室内塵、土壌(3)、水道水、タバコ#
3	9	3.34	降下煤塵、陰膳、室内塵(2)、土壌、水道水(4)

\* カッコ内は試料数

# 家族のメンバーが吸うタバコの銘柄を確認後、千葉県内で同じタバコを購入。

ン水溶液100 mLを加え、チューブローターを使用して37℃、30±2 rpmで1時間回転させた。抽出液を酢酸セルロース製メンブランフィルター（孔径0.45 μm）でろ過して分析試料とした。

降下煤塵は呼吸器経路で全量が取り込まれると仮定し、混酸（HNO<sub>3</sub>/HF/HClO<sub>4</sub>）による全分解を行った。タバコ中鉛も微粒子の状態で呼吸器を経て取り込まれると仮定し、HNO<sub>3</sub>のみを使ってタバコ葉を密閉分解して分析試料とした。なお、土壌、陰膳、室内塵も、鉛曝露量の推定のために、混酸分解（土壌、室内塵）またはHNO<sub>3</sub>による密閉分解（陰膳）を行った。

### 3) 同位体比測定用鉛の分離精製

疑似消化液の土壌・室内塵抽出液、降下煤塵・タバコ及び血液の全分解液中の鉛は、臭素錯体-陰イオン交換法（2.1.1参照）によって分離・精製した。これらの試料及び関連する認証標準物質の抽出液・分解液中鉛濃度をICPMSによって定量しておき、分離精製後の鉛濃度を再度測定して、鉛の回収率を求めたところ（表17）、99.8±7.6%（n=18）ときわめて良好であった。なお陰膳のみは、キレート樹脂（NOBIAS PB-1、日立ハイテクトロロジー）による鉛の分離精製を行った。

表17 同位体比測定用に分離精製した鉛の回収率

試料マトリックス	サンプルID	回収率(%)
土壌	1	89.6
	2	92.5
	3	102.5
	4	96.1
	5	100.5
	6	126.1
	7	99.6
	NIST SRM 2711	101.0
	NIST SRM 2709	97.2
室内塵	1	101.2
	2	101.3
降下煤塵	1	101.2
	2	100.3
	3	102.8
	4	100.9
陰膳*	1	92.3
	2	101.1
	NIES CRM No.27	94.2
血液	1	94.9
	2	94.0
	Seronorm Reference Material	95.2

\* キレート樹脂（NOBIAS PB-1）による分離。他は臭素錯体-陰イオン交換法。

### 4) 同位体比測定

3) で分離精製した鉛の安定同位体比（<sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb、<sup>208</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb、<sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb）は、2.1.2に従ってマルチコレクター型ICP質量分析装置（MC-ICPMS）によって測定した。

### (2) 結果と考察

#### 1) 対象小児の鉛曝露量と内訳

対象とした3名の小児の家庭から採取した各種試料を酸分解し、ICPMSで測定して求めた鉛濃度（疑似消化液抽出でない）をもとに3名の一日鉛曝露量を推定した。ここで土壌、室内塵の一日摂取量は、環境省の調査結果<sup>[28]</sup>を基にそれぞれ8.5mg、25mgと推定した。また、降下煤塵は呼吸器経路で曝露すると仮定し、小児の一日換気量デフォルト値（8.75 m<sup>3</sup>/日）と静岡市におけるSPM濃度のモニタリングデータをもとに一日（経気道）曝露量を推定している。食物の摂取量は、実際に収集した陰膳の重量を用いた。

ID1～3の推定鉛一日曝露量はそれぞれ5.0、2.5、4.7μg/日であった。Aung et al.<sup>[29]</sup>は土壌・室内塵・食物・大気からの日本人小児の一日鉛曝露量を合計21.4μg/日と推定したが、それに比べると今回の調査結果では低い推定値であった。

図42に3名の鉛曝露源の内訳を示した。3名とも食物から約50～60%、室内塵から35～50%、土壌が10%以下、大気は1%程度以下という結果であった。Aung et

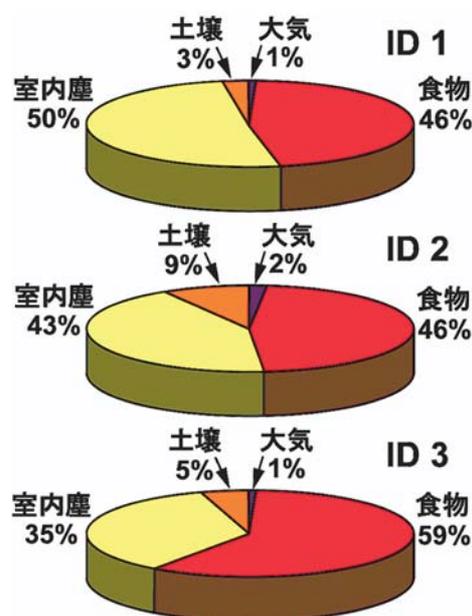


図42 対象とした3名の小児の鉛一日摂取量の内訳

al.<sup>[29]</sup>の推計では、食物、室内塵、土壌からの寄与がそれぞれ25, 50, 25%としており、大気からの寄与がほとんどない、という点では一致しているものの、今回の推計ではAung et al.<sup>[29]</sup>より食物からの寄与が大きく、室内塵・土壌からの寄与が小さい結果となっている。

今回求めた一日曝露量がこれまでの推定にくらべて1/4以下であったこと、土壌・室内塵からの寄与が少なく見積もられたこと、はどちらも、今回の推定で使用した土壌・室内塵の摂食量推定値（それぞれ8.5mg/日、25mg/日）が過小評価であったために、この2媒体からの鉛曝露量推定値が過小となり、トータルの鉛曝露量も過小評価になった、と考えることができる。Aung et al.<sup>[29]</sup>ではそれぞれの摂食量を100mgずつとしている。実際に小児が摂食した土壌や室内塵の量を見積もることは困難であり、何らかの推定値を用いざるをえないためにこのような齟齬が生じると考えられる。

## 2) 同位体比による曝露源の推定

従って、鉛曝露源の推定には、曝露側からでなく、バ

イオマーカ側からの評価がより適していると考えられる。(1)3)により分離精製したID1, 2の2名の血液及び環境試料中鉛のMC-ICPMSによる同位体比測定結果を表18, 19に示す。陰膳はキレート樹脂分離後の検液にリンが不純物(～250μg/mL)として残存しており、それによるマトリックス効果を補正した値を表に示してある。血液や陰膳など鉛濃度がやや低い試料は精度が少し劣ったが、全体として2SDで表した測定精度は十分低く、高精度な同位体比が得られた。得られた血液と環境試料の<sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb, <sup>208</sup>Pb/<sup>206</sup>Pbプロットを図43(ID1), 図44(ID2)に示した。これらの図中■で示した降下煤塵は、図42から分かるように対象児の鉛曝露量に有意な寄与をし得ないので、同位体比による曝露源推定を行う上では必要ではないが、参考のためにプロットしてあることに注意されたい。

ID1(図43)については、血中鉛の同位体比と最も近いのは室内塵であった。図42に示した曝露量内訳によれば、食物と室内塵が半々を占めていたが、同位体比の結果をもとに線形計画法で推定した食物、土壌(4つの土

表18 小児(ID1)の血液及び環境試料中鉛の安定同位体比\*

	<sup>206</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb
血液	17.959 (0.011)	0.86732 (0.00026)	2.1118 (0.0012)
土壌-1	18.299 (0.004)	0.85272 (0.00007)	2.1044 (0.0002)
土壌-2	18.267 (0.004)	0.85295 (0.00009)	2.1014 (0.0002)
土壌-3	18.205 (0.006)	0.85646 (0.00010)	2.1085 (0.0003)
土壌-4	18.374 (0.004)	0.84946 (0.00007)	2.0993 (0.0002)
室内塵	17.967 (0.004)	0.86785 (0.00006)	2.1141 (0.0002)
陰膳**	18.336 (0.025)	0.85841 (0.00032)	2.1094 (0.0002)
降下煤塵-1	18.041 (0.004)	0.86422 (0.00007)	2.1082 (0.0002)
降下煤塵-2	17.994 (0.004)	0.87054 (0.00007)	2.1176 (0.0003)
降下煤塵-3	18.106 (0.013)	0.86235 (0.00009)	2.1056 (0.0003)

\* カッコ内は2SD

\*\* 補正值

表19 小児(ID2)の血液及び環境試料中鉛の安定同位体比\*

	<sup>206</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb
血液	18.134 (0.030)	0.86118 (0.00022)	2.1034 (0.0006)
土壌-1	18.001 (0.009)	0.86534 (0.00008)	2.1087 (0.0004)
土壌-2	18.219 (0.011)	0.85554 (0.00018)	2.1011 (0.0005)
土壌-3	18.187 (0.006)	0.85718 (0.00010)	2.0977 (0.0004)
室内塵	17.999 (0.006)	0.86602 (0.00010)	2.1116 (0.0004)
陰膳**	NA	0.85754 (0.00034)	2.0945 (0.0007)
降下煤塵	17.911 (0.001)	0.87073 (0.00003)	2.1175 (0.0001)

\* カッコ内は2SD

\*\* 補正值。NA:測定せず。

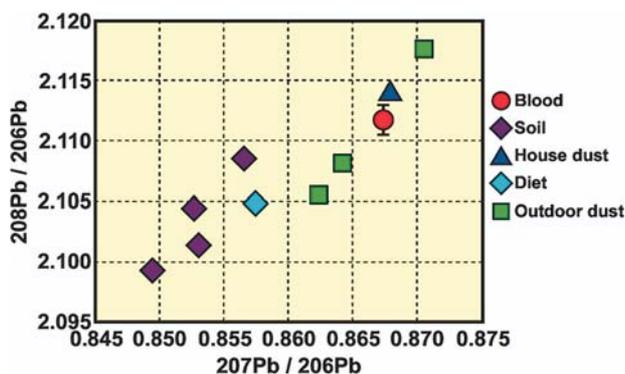


図43 小児 (ID 1) の血中及び環境試料中鉛同位体比

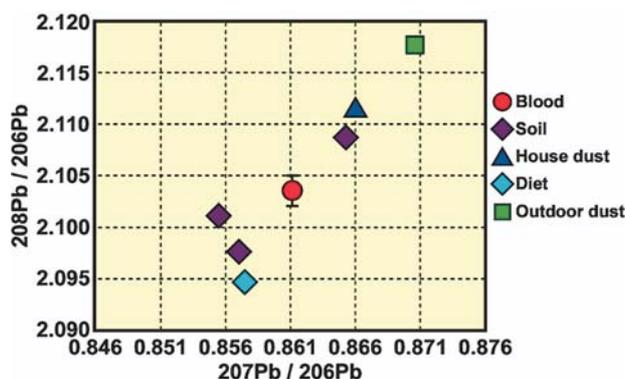


図44 小児 (ID 2) の血中及び環境試料中鉛同位体比

壤の平均値を用いた), 室内塵の寄与は, それぞれ13, 0~23, 65~88%であった。

ID 2については, 図42からは室内塵と食物からの曝露が45%程度ずつ, 土壌が10%程度寄与していると見て取れるが, 同位体比の結果(図44)はやや異なる。3試料分析した土壌の同位体比が大きくばらついたために, ID 1のように線形計画法で各媒体の寄与を推定するのが困難だったので, 視覚的に判断すると, 食物の同位体比と血液は最も大きく離れているので, 食物からの鉛曝露の寄与は半分以下で, 室内塵あるいは土壌が半分以上を占めると推定される。

以上の精密同位体比測定結果より, 小児の曝露媒体中の鉛量から推定した曝露内訳(図42)よりも, 実際には室内塵あるいは土壌のような non-dietary source (非食餌性経口摂取源) の寄与が大きいことが示唆された。特に, ID 1の場合には室内塵が7~9割も占める, という結果であった。これらはあくまでもケーススタディにすぎないが, その結果はより一般的なデータをもとに推定した Aung et al.<sup>[20]</sup>の結果とも整合しており, 今後例数を増やすことで日本人小児の鉛曝露源に関する知見が蓄積され, 鉛曝露量低減化対策に有効な提言ができる可能性がある。

### 2.3.3 室内塵の元素組成

2.3.2で示したように, 日本人小児の鉛曝露源として室内塵が大きく寄与する可能性がある。今後小児の鉛による健康リスクを低減化するための対策が求められた場合, 室内塵からの鉛曝露を減らすことが有効になると考えられる。室内塵が小児の鉛曝露に寄与する可能性がある理由は, 室内塵中の鉛濃度が他の曝露媒体中の濃度と比べて高いからであり, 室内塵中鉛濃度を低減化でき

ば, 小児の鉛による健康リスクを減らすことができるはずである。しかしながら, わが国の室内塵中鉛の汚染源が何であるか, 現在のところ全く情報が無い。そもそも室内塵がどのような組成であるかといった最も基本的な情報も不足している。そこでこうした基礎情報を収集する目的で, わが国の一般家庭から収集した室内塵のキャラクタライズをすることとした。

#### (1) 室内塵試料と分析法

##### 1) 室内塵試料

2006年5~11月の期間に, 首都圏の10軒の一般家庭に依頼し, 掃除機にたまったごみを提供してもらった。使用されていた掃除機は紙パック式, サイクロン式の両方あり, 紙パック式の場合は紙パックごと提供してもらい, サイクロン式の場合はダストケース内容物のみを提供してもらった。提供された掃除機ごみの蓄積期間(最後に紙パックを交換, あるいはダストケース内容物を排出してから本研究用サンプル提供までの期間)は, 家庭ごとに異なった。なお, 掃除機ごみの採取にあたり, 対象とした家庭には予め調査の目的, 方法などを説明した上で掃除機に蓄積したごみの提供及び生活に関する質問票への回答に関して承諾を得た。

##### 2) 室内塵試料の分画

掃除機ごみ全量をステンレス製ふるいと電磁式ふるい振とう機(AS 200, レチェ)を使用して2-1 mm, 1 mm-500 μm, 500-250 μm, 250-100 μm, 100-53 μm, <53 μmの6粒径に分画した。これまで室内塵の粒径に関する明確な定義はないので, 本研究では便宜的に2 mm以下を室内塵とし, 2 mm以上の部分は以下の分析から除外した。ふるい前の掃除機ごみの総重量とふるい後の各粒径

分画の重量を測定して記録した。

### 3) 室内塵の元素分析

各粒径分画の室内塵（約100 mg）をテフロンビーカーにとり、硝酸（電子工学用、関東化学）、過塩素酸（有害金属測定用、関東化学）、フッ化水素酸（AA-100、多摩化学）を用い、ホットプレート上で加熱して、開放分解を行った。分解後、過塩素酸の白煙を生じさせながら乾固直前まで加熱した後、冷却して、0.3mol/L硝酸を用いて50 gに希釈した。10家庭中9家庭からの室内塵については、各粒径分画から2試料として併行分析し、分画内の均一性を検討した。分解試料とは異なる一定量を用いて、50℃の電気オープン内で1晩加熱し、加熱後の減量を水分含量として乾燥重量あたりの濃度の算出に使用した。

混酸分解し50 gに希釈した分解液の一部を0.45 μmのメンブランフィルター（ミニザルト、ザルトリウス）でろ過し、ICP発光分析法（ICPAES）（ICAP-750、日本ジャレルアッシュ）でAl、Ba、Ca、Cr、Cu、Fe、K、Mg、Mn、Mo、Na、Ni、P、S、Sr、Ti、Zn、Vの濃度を、この分解液をさらに40倍希釈してICP質量分析法（ICPMS）（Agilent 7500 ce、アジレントテクノロジー）でCd（測定質量数111）、Pb（208）濃度を測定した。

以上の分析は、未知試料12、ブランク1試料、米国National Institute of Standard and Technology（NIST）が頒布する室内塵の認証標準物質（CRM）SRM 2583 Indoor Dustを1試料入れ、計14試料を1バッチとして分解・測定を行った。表20に室内塵CRMの分析結果を示した。分析対象元素のうち、認証値はCd、Cr、Pbについてのみしか与えられていないが、他の元素の分析結果も参考のために掲載した。

#### (2) 掃除機ごみ、室内塵の粒径別重量組成

第一回目のサンプリングで10軒の家庭から提供された掃除機ごみの粒径別重量分布を表21に示した。2 mm以上の粗大粒子が掃除機ごみ全体の重量の50%以上を占めていた（中央値）。目視による観察では、小石、植物片、紙、おもちゃ、文具をはじめとする、きわめて雑多な物質の混合物であった。以下、53-100 μmまでは2.5～5%程度でほぼ一定、<53 μmだけほかの分画の2倍程度の存在度であった。表中で「不明」としたのは、53 μmよりも大きな開き目のふるい上に直径5～10 mm程度の毛

表20 室内塵認証標準物質 NIST SRM 2583 Indoor Dust の元素組成測定値

元素	単位	測定値 平均±SD (n=10)	認証値
Al	%	1.95±0.06	
Ba	mg/kg	258±12	
Ca	%	3.28±0.11	
Cr	mg/kg	63.4±5.2	80±20
Cd*	mg/kg	7.87±1.13	7.3±3.7
Cu	mg/kg	245±28	
Fe	%	0.963±0.031	
K	%	0.848±0.023	
Mg	%	0.898±0.033	
Mn	mg/kg	225±9	
Mo	mg/kg	<15	
Na	%	9.70±0.26	
Ni	mg/kg	97.6±7.1	
P	%	0.209±0.007	
Pb*	mg/kg	83.2±3.9	85.9±7.2
S	%	4.76±0.13	
Sr	mg/kg	104±6	
Ti	%	0.214±0.011	
V	mg/kg	23.0±0.9	
Zn	mg/kg	944±44	

\* ICP質量分析法による測定値。他はICP発光法による測定値。

表21 掃除機ごみの粒径別重量比率 (wt %)

粒径	中央値	最小-最大
>2000 μm	54.3	38.7-70.9
1000-2000 μm	2.5	0.9-8.7
500-1000 μm	2.8	1.5-8.2
250-500 μm	3.5	1.5-5.7
100-250 μm	5.0	2.1-7.5
53-100 μm	2.8	1.4-7.8
<53 μm	8.1	2.4-17.7
不明	12.9	6.3-19.8

玉状になって回収されたもので、観察によると繊維状物質が絡み合ったものであった。繊維状のために「粒径」という概念には合致しないので、回収されたふるいの開き目にかかわらずすべてを一括して「粒径不明な分画」ということで別にした。なおこの毛玉状のものは、53 μm以下の分画には見いだされなかった。

本研究では、便宜的に2 mm以下を室内塵としたので、図45は2 mm以下の分画（室内塵）の重量を100%としたときの各粒径（不明を含む）の重量比率を示した。「不明」が室内塵全体の重量の1/3を占めた。53 μm以上の5分画はどれもほぼ10%で、53 μmより小さい粒径の分画のみが20%であった。室内塵には繊維状物

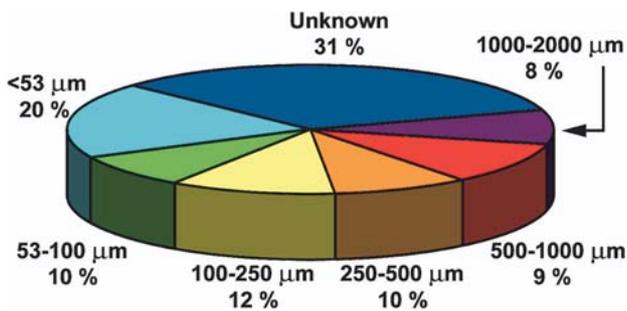


図45 粒径< 2 mm の室内塵試料の粒径分画  
 (“Unknown” は粒径不明の繊維状物質を表す)

質と53 μm 以下の微小粒子が合計して全体の半分の重量を構成しており、あとの粒径分布はほぼ均等であった。

非常に微細な粒径の室内塵粒子は掃除機の排気フィルターを経て、一部は室内空气中に再度排出されてしまったと考えられる。掃除機の紙パックあるいはサイクロン式の場合はダストケースに残留する最小粒径は、紙パック式かサイクロン式か、あるいはそれぞれメーカーによっても多少異なると予想されたが、各メーカーへの聞き取り調査の結果、概ね5 μm 以上の粒子は紙パック・ダストケース内にほぼ100% 捕捉されることが分かった。従って、本研究の最小粒径分画は5-53 μm と考えるのがより適切である。

### (3) 室内塵の元素組成

#### 1) 室内塵の元素組成概観

室内塵試料にはある程度の不均一性があり、また粒径によって濃度変動がある元素もある(後述)が、わが国の室内塵の元素組成の概略を示すために、室内塵試料の分析結果について以下の計算を行った。併行分析した結果は、併行測定値の差の大小に係わらず、それぞれすべて平均をとり、その分画の元素濃度とした。10家庭×6粒径分画の、計60のデータをもとに、中央値を示したのが表22である。なおMoはICP発光法による分析の結果、すべての試料で不検出であった(検出下限:15 mg/kg)。測定対象元素の中で最大濃度を示したのはCaで3%台、以下Al, Feまでが%オーダー、Na, K, Mg, S, Ti, Pが0.1%(1000 mg/kg) オーダー以上の比較的濃度レベルの高い元素であった。以下Zn, Mn, Ba, Cuなどの重金属が100 mg/kg を超え、PbはCr, Niとほぼ同じく、数十 mg/kg レベルであった。Cdは1 mg/kg 以下の微量レベルであった。

表22に示した室内塵の元素組成の概要からみると、ア

表22 首都圏10家庭で採取した室内塵の元素組成\*

元素	単位	中央値	元素	単位	中央値
Al	%	2.44	Mo	mg/kg	<15
Ba	mg/kg	218	Na	%	0.974
Ca	%	3.56	Ni	mg/kg	36.2
Cd	mg/kg	0.432	P	%	0.126
Cr	mg/kg	34.9	Pb	mg/kg	58.5
Cu	mg/kg	151	S	%	0.330
Fe	%	1.19	Sr	mg/kg	94.7
K	%	0.833	Ti	%	0.174
Mg	%	0.523	V	mg/kg	35.9
Mn	mg/kg	313	Zn	mg/kg	506

\*10軒の一般家庭から採取した室内塵(粒径< 2 mm)をさらに粒径によって6分画した元素濃度の中央値。

ルカリ、アルカリ土類元素に加え、Al, Fe, Tiなどの地質関連元素濃度が高く、室内塵を構成する物質として土壌などの寄与が大きいことが推測される。そこで下記の式によって元素濃度を Enrichment Factor (EF) で表すこととした。

$$EF_e = \frac{[Me/Al]_{indoor\ dust}}{[Me/Al]_{crustal}}$$

ここでEF<sub>e</sub>はある元素eのEF、Meは室内塵中のその元素の濃度あるいは地殻存在度<sup>[90]</sup>、Alは室内塵中Al濃度あるいは地殻Al濃度である。すなわち地殻存在度に近い元素はEF≒1になり、EF>1の元素は地殻中に比べると室内塵中により濃縮して存在していることを表す。なおEFの基準元素としてAlを選定したのは、比較できるデータが多いこと、本研究でAlが精度良く測定できていること、等を考慮してのことである。

図46に各元素のEFを図示した。表22と同じくn=60のEFを計算し、その中央値を図示したものである。室内塵中でEFが大きかったのはS(32)、Zn(31)、Cd(24)、Cu(22)、Pb(19)などで、P(9.6)、Ca(2.9)、K(2.2)がやや大きかった以外は、ほとんどの元素がEF=1付近の値(0.87~1.7)をとった。EF=1付近の元素は、土壌等の混入によって室内塵中に存在することを強く示唆している。すなわち室内塵中のこれら元素の起源は室外にあり、室内には汚染源がないか、あっても土壌等室外由来に比べて寄与が大きいことを示している。

一方、EFが1よりも有意に大きい元素(Cd, Cu, Pb, S, Zn)は、これらの元素で汚染された土壌や大気粉塵などの微粒子の混入がある可能性を示している。Furuta

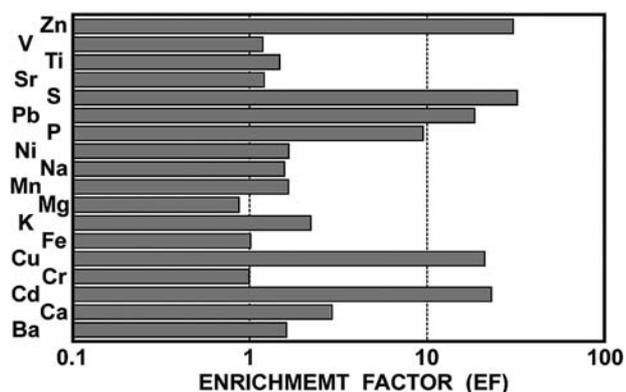


図46 室内塵中元素のEF

et al. は東京都内で採取した大気粉塵の元素分析に基づき、EFを算出している<sup>[31]</sup>。本研究で分析対象とした元素のうち、 $>11\mu\text{m}$ の粒径の大気粉塵でEFが10~50の元素は、Cr, Cu, Ni, Pb, V, EFが50~100はZn, 100を超える元素にはCdがあった。その他の元素のEFは5未満であったので、こうした大気中の粉塵が混入することで室内塵中のPbをはじめCd, Cu, ZnなどのEFが上昇した可能性がある。また、東京都内の公園の表層土壌の中には、明らかにCd, Cu, Pb, Znなどによって汚染されたものが見出されており<sup>[32]</sup>、このような土壌が混入すると室内塵のこれら元素のEFが上昇する可能性がある。

さらに、汚染土壌、大気粉塵など室外汚染源以外にも、室内に汚染源があって室内塵のこれら元素濃度が高い可能性も否定できない。住居の室内塵と、その周辺の土壌、降下煤塵、道路粉塵等の室外環境試料に含まれる鉛濃度との相関を調べた研究の中には、室内塵と室外ソースの間に相関がない場合が報告されている。カナダやアメリカにおける調査では、室内塵中鉛は暖房用燃料の種類、住居の築年数、最後にペンキを塗ってから年数などによって変動することから、室内に由来する鉛汚染もあるものと考察している。

## 2) 室内塵中元素濃度の粒径による変動

ほとんどの元素は、粒径が小さくなると濃度が上昇する傾向があった。唯一の例外がPで、最大粒径で最も高濃度で $500\text{--}250\mu\text{m}$ 以下はほぼ一定濃度であった。全体としては粒径が小さくなると上昇傾向ではあるが、 $250\text{--}100\mu\text{m}$ あるいは $100\text{--}53\mu\text{m}$ がピークでそれより小さい粒径だと濃度がやや低下する元素の例を図47 a (Al), 47 b (Pb) に示した。このタイプに属する元素がもっとも多く、Al, Pbの他、Ba, Cu, Fe, Mg, Mn, Sr, Ti, Vが

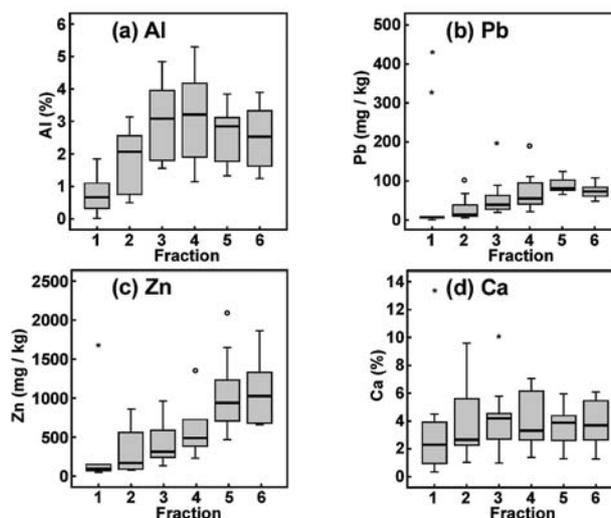


図47 室内塵中の (a)Al, (b)Pb, (c)Zn, (d)Ca 濃度と粒径の関係。Fraction 1~6はそれぞれ室内塵粒径 $1\text{--}2\text{mm}$ ,  $500\mu\text{m}\text{--}1\text{mm}$ ,  $250\text{--}500\mu\text{m}$ ,  $100\text{--}250\mu\text{m}$ ,  $53\text{--}100\mu\text{m}$ ,  $<53\mu\text{m}$ を表す。図中「箱」は四分位を、「箱」中の太線は中央値を、「箱」についてのバーの範囲は5~95パーセントイルを表す。アステリスク、白丸は外れ値(四分位の3および1.5倍)を表す。

あった。粒径が小さくなるにしたがい濃度がほぼ単調に増加したのはCd, Cr, Ni, S, Zn (図47 c)であった。粒径によらずほぼ一定の濃度を示したのはCa (図47 d), K, Naであった。

粒子状物質の場合には一般的に粒径が小さいほど汚染化学物質の濃度が高くなることが知られている。これは粒径が小さい方が比表面積が大きくなり、粒子表面に吸着する形で汚染を起こす成分は、粒子の比表面積の増大とともに単位重量あたりの吸着量が増え、結果的に濃度が高くなるからであると考えられる。室内塵についても粒径が小さくなるとともに濃度が増大する傾向のある元素(Cd, Cr, Ni, S, Zn, 図47 c)のうちCd, S, Znは室内塵中EFが10以上(図46)と人為起源の汚染があることが明白であり、こうした元素は室内塵の表面に汚染として吸着するかたちで存在している可能性がある。一方、Pbは最も小さい粒径で濃度がやや低下し(図47 b), Znなどとやや異なり、Al, Fe, Tiなどと類似した傾向であった。EFと粒径で検討すると、Zn, Cdなどは粒径が小さくなるとともにEFも直線的に大きくなったが、PbのEFと粒径の間には特に何の関連もなかった。しかし室内塵中PbのEFは10より大で、人為的な汚染があることは確実である。これらのことから、粒子の比表面積

と関係ない、すなわち吸着でない形で室内塵を汚染しているPbも多く存在しているものと考えることができる。

#### (4) 室内塵中鉛の起源に関する統計学的推定

元素同士の関連を調べるために室内塵中元素濃度について相関分析を行った。その結果多数の元素-元素ペア間に有意な正の相関が見いだされた。その相関関係をもとに因子分析を行った結果を表23に示した。バリマックス回転後の因子負荷量平方和が1を超える因子は4つあり、この4因子で説明可能な分散は73%であった。全体の分散の約30%を説明する因子1はAl, Fe, Mn, Tiなど、土壌関連元素の因子負荷量が大きく、土壌の因子であると考えられた。因子2はCd, Cu, Ni, Znに負荷量が大きく、汚染元素の因子。因子3はBa, Cr, S, Pb及びTiの負荷が大きい。これらの元素は、塗料に多く含まれるもので、塗料の因子と考えられた。因子4はNa, Kに負荷量が大きく、アルカリ金属の因子とした。

以上の統計学的検討結果より、室内塵中の元素濃度を決めている要因として、土壌・ダストなどの室外からの混入、原因・起源は不明であるが何らかの重金属類一般の汚染、塗料の混入などがあることが推定され、Pbの起源としては、塗料が主である可能性が示唆された。た

表23 因子分析の結果

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
Al	<b>0.779</b>	0.301	0.233	0.439
Ca	<b>0.674</b>	-0.020	0.144	-0.186
Fe	<b>0.860</b>	0.328	0.149	0.221
Mg	<b>0.858</b>	0.078	-0.066	0.107
Mn	<b>0.819</b>	0.403	0.064	0.283
Sr	<b>0.877</b>	0.130	0.020	0.199
Ti	<b>0.735</b>	0.144	0.455	0.036
V	<b>0.860</b>	0.349	0.068	0.122
Cd	0.139	<b>0.786</b>	0.280	-0.059
Cu	0.288	<b>0.850</b>	0.163	0.100
Ni	0.217	<b>0.732</b>	0.098	0.114
Zn	0.184	<b>0.786</b>	0.280	-0.059
Ba	0.385	0.289	<b>0.552</b>	0.474
Cr	0.408	0.544	<b>0.612</b>	0.129
S	-0.270	0.308	<b>0.516</b>	0.167
Pb	0.318	0.306	<b>0.719</b>	0.148
K	-0.011	0.239	0.211	<b>0.869</b>
Na	0.287	-0.231	0.047	<b>0.588</b>
P	<b>-0.454</b>	-0.186	-0.230	-0.029
因子負荷量平方和	6.219	3.635	2.154	1.843
寄与率 %	32.7	19.1	11.3	9.70
累積寄与率 %	32.7	51.9	63.2	72.9

だしPbは第1, 第2因子にも中程度(ともに>0.3)の負荷量を示しているため、屋外の土壌・ダストの混入や、その他の一般的な重金属汚染にも関連している可能性が示されている。

#### 2.3.4 室内塵構成粒子と鉛含有物質

室内汚染の一つとして、室内に蓄積している埃(室内塵)が考えられるが、室内塵中に含まれる有害な重金属などの濃度レベルや起源に関する情報はまだ少ない。本研究で実施された室内塵の元素組成分析や鉛同位体比を用いた日本人小児の鉛摂取源探索からは、室内塵が日本人小児の鉛曝露源の一つと考えられるケースが見いだされている。そこで蛍光X線分析法(XRF)、粉末X線回折法(XRD)、走査電子顕微鏡法(SEM)を用いて、高濃度の鉛が検出された一般家庭の室内塵の中から、鉛を含有している粒子を特定し、鉛汚染の原因を明らかにすることを試みた。

##### (1) 室内塵試料と分析方法

数十軒の一般家庭で日常使用している電気掃除機に溜まったごみを室内塵試料とし、ふるいを用いて分画した。2.3.3で詳述したように、硝酸、過塩素酸、フッ化水素酸を用いて分画された室内塵試料を酸分解し、ICP質量分析法及びICP発光分析法によりその元素組成を調べた。その結果、二軒の家庭の室内塵から鉛濃度が高い試料が見いだされた。一軒目の室内塵(試料A)では、粒径1-2mmの大きな粒径画分で423 ppm、粒径100µm以下の微細な粒径画分でも100 ppm以上の鉛が含まれていた。一方、別の室内塵(試料B)では、粒径250µm以下の画分で非常に高濃度の鉛(1430 ppm)が検出された。以上二つの室内塵(試料A, B)について、以下に示すような方法で、室内塵構成粒子を分析するとともに、鉛含有物質の特定を行った。

##### 1) 走査電子顕微鏡観察(SEM)

室内塵がどのような粒子から構成されているかを調べるため、走査電子顕微鏡を用いた室内塵試料の形状観察を行った。SEM測定では、カーボンテープ上にのせた試料に炭素を蒸着し、エネルギー分散型X線分析装置の付属した走査電子顕微鏡(JEOL JSM-5800 LV)を使用して(電子線エネルギー=10-20 kV)、SEM像と電子線励起X線スペクトルを得た。

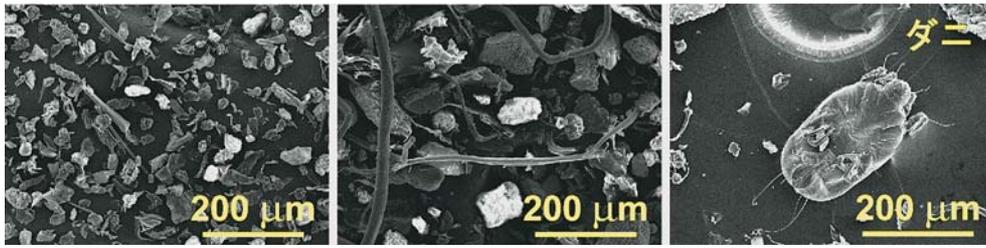


図48 室内塵 A の電子顕微鏡 (SEM) 写真

## 2) 蛍光 X 線分析 (XRF)

室内塵試料の中から 1 mm 以上の大きさの様々な粒子をピックアップして、カーボンテープ上にのせたものを測定試料とした。XRF 測定には顕微蛍光 X 線分析装置 (Horiba XGT-2000 W) を使用した。100 μm のキャピラリー管 (X 線導管) を用いて細く絞った Rh K $\alpha$  (50 kV $\times$ 1 mA) を X 線源とし、室内塵粒子の蛍光 X 線像 (元素マッピング) と各々の粒子の蛍光 X 線スペクトル測定を行った。元素マッピングは試料を乗せたステージを動かしながら、複数の元素の蛍光 X 線強度を同時に計測し、20-29 時間繰り返し測定 (積算) することにより行った。蛍光 X 線スペクトルは、ピンポイントで各粒子に X 線を照射して測定 (60 分積算) した。

## 3) 粉末 X 線回折分析 (XRD)

室内塵構成粒子を粒径別に調べるために、ふるい分けした室内塵をそれぞれメノウ乳鉢で磨りつぶした後、ガラス試料板に乗せ XRD 測定を行った。また、室内塵構成粒子ごとの XRD 測定では、1 mm 以上の大きさの単一粒子を同様に磨りつぶし、無反射石英ガラス板に乗せ測定試料とした。X 線回折パターン ( $2\theta = 2-90^\circ$  (粒径別室内塵),  $2\theta = 10-70^\circ$  (単一粒子)) は、回折 X 線モノクロメータを装備した粉末 X 線回折装置 (Rigaku Rint ultima+) を用い、Cu K $\alpha$  (40 kV $\times$ 26 mA) を X 線源として計測した。なお、単一粒子の XRD 測定では、試料量が少なく回折 X 線強度が弱いため、8 回測定を繰り返し積算した。

## (2) 室内塵 A の分析結果

大きな粒径の試料の実体顕微鏡観察から、予想どおり室内塵はプラスチック、木、紙、ガラス、人の皮膚、鉱物、植物など多種多様な粒子から構成され、非常に不均一であることが確認された。小さな粒径 (250 μm 以下) の試料の SEM 観察 (図48) では、大きな粒子がさらに

細くなったもののほか、ダニや布などの繊維状物質が見いだされたが、各粒子の形状観察と X 線スペクトル測定から非常に多数の微細粒子を識別することは難しく、鉛を含んだ粒子を発見することはできなかった。室内塵を構成する主要な物質を同定するために、粒径別室内塵試料の XRD 測定を行った (図49)。その結果、石英 (SiO $_2$ ) と方解石 (CaCO $_3$ ) が総ての粒径試料で検出された。また、石膏 (CaSO $_4\cdot$ 2H $_2$ O)、塩化ナトリウム、鉱物成分として長石が250 μm 以上の粒径試料で見いだされたが、室内塵は様々な物質の混合物であり、細かい回折線の多くはその帰属を決めることが困難であった。

そこで、粒径 1 mm 以上の室内塵構成粒子について、なるべく種々雑多な物質を選び出し、顕微蛍光 X 線分析を行った。蛍光 X 線測定は空気中で行っているため、C や Na など軽元素の検出が困難であったが、分析試料の写真と幾つかの蛍光 X 線像 (元素マッピング) 測定結果を図50に示す。元素マッピングでは赤色が各元素濃度が高いことを表しており、検出される元素と顕微鏡による形状観察から各粒子がどのような物質であるかを同定する手がかりとなった (シリコンゴム (Si)、石膏 (Ca, S)、炭酸カルシウム (Ca)、鉱物 (Si, Fe) など)。図50の中の Pb L $\alpha$  蛍光 X 線像からは、試料上部に位置する薄茶

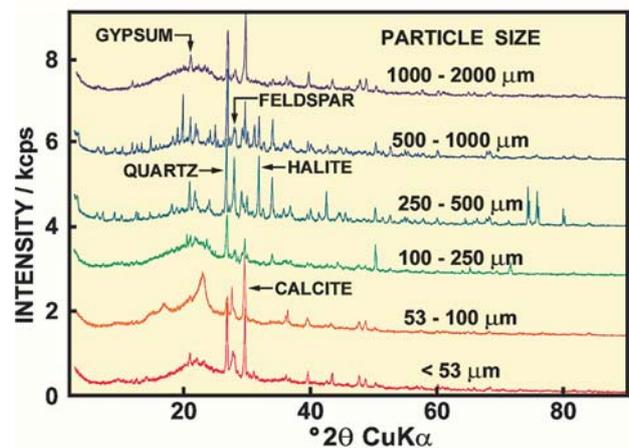


図49 室内塵 A の粒径別粉末 X 線回折パターン

色の薄片状物質が Pb を高濃度に含んでいることが明らかとなった。この Pb 含有物質の蛍光 X 線像 (図51) と蛍光 X 線スペクトル測定 (図52) からは、Pb 以外にもこの物質は Ca, Fe, Ti, Cr, S を含有していることが分かった。さらに、元素マッピング測定結果は、この薄片の S の分布は均一であるのに対して、Pb などの金属元素の分布は不均一であることを示していた。例えば、Pb や Fe は薄片の中央付近で濃度が高く、Ti は逆に上下部分

で濃度が高くなっており、この薄片状物質は複数の化合物が不均一に混ざり合っていることが示唆された。蛍光 X 線分析から明らかとなった鉛含有薄片中に含まれている主要な元素 (Pb, Cr, Ti, Fe, Ca, S) は、クロム酸鉛 (黄色顔料) や酸化チタン (白色顔料) などいずれも塗料に利用されている元素であったことから、この物質は剥落した塗料片と推定され、この室内塵試料の主要な鉛汚染源ではないかと考えられた。

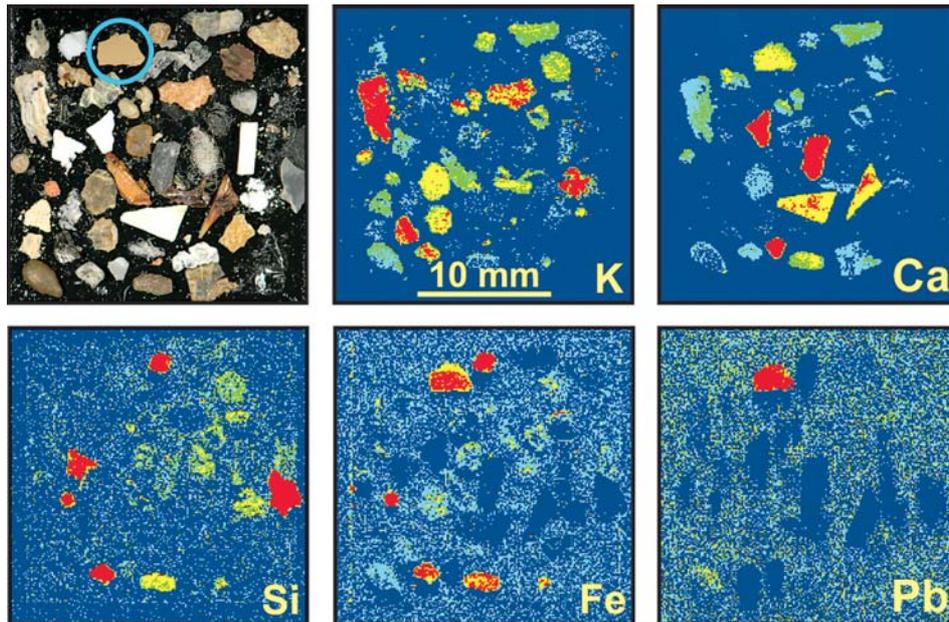


図50 室内塵Aの蛍光X線像 (K K $\alpha$ , Ca K $\alpha$ , Si K $\alpha$ , Fe K $\alpha$ , Pb L $\alpha$ )  
青円が鉛含有物質を示す

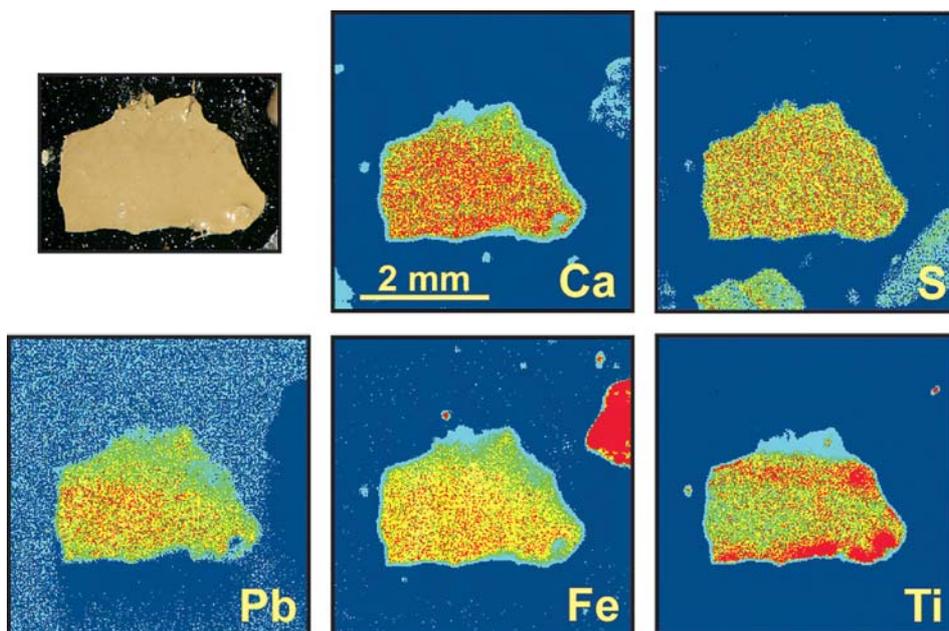


図51 室内塵A中の鉛含有物質の蛍光X線像 (Ca K $\alpha$ , S K $\alpha$ , Pb L $\alpha$ , Fe K $\alpha$ , Ti K $\alpha$ )

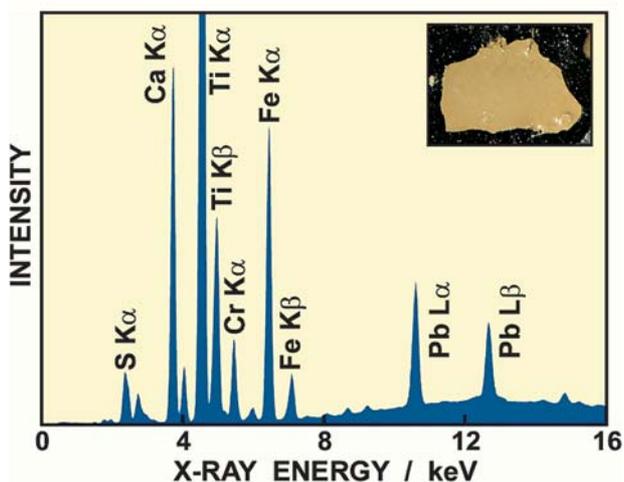


図52 室内塵 A 中の鉛含有物質の蛍光 X 線スペクトル

### (3) 室内塵 B の分析結果

室内塵 A と同様に、室内塵 B についても 1 mm 以上の大きな粒径の物質を試料の中から選び出し、顕微蛍光 X 線分析法による各粒子の元素マッピング (図53) を行った。その結果、室内塵 B も石膏や鉱物など様々な粒子によって構成されていることが確認されたが、Pb L $\alpha$  蛍光 X 線像からは鉛含有量が高い茶色の薄片状物質が見いだされた。その薄片の元素マッピング (図54) と蛍光 X 線スペクトル (図55) から、この物質には Pb 以外に金属元素として Cr, Ba, Mo が含有されていることが確認された。室内塵 B の 250  $\mu$ m 以下の画分の元素分析でも、これら金属元素濃度 (Cr = 203 ppm, Mo = 79 ppm, Ba =

901 ppm) は他の重金属汚染のない一般的室内塵試料に比べ高いことが分かっており、この薄片状物質が壊れて細くなったものが細かい粒径の室内塵中に混入し、Pb や Cr などの元素の含有率が高くなっていると考えられた。次に、この薄片状物質の XRD 測定を行い、その X 線回折パターンを鉛やバリウム化合物と比較検討した (図56)。その結果、この物質を構成している主要な化合物は、硫酸バリウム、クロム酸鉛、モリブデン酸鉛で、いずれも顔料として塗料に使用されている無機物質であることが明らかとなり、室内塵 A の場合と同様に、剥離した塗料片ではないかと推定された。

次に、この塗料片と室内塵 B (粒径 250  $\mu$ m 以下) の鉛同位体分析を行った。塗料片は硝酸と過酸化水素を用いてマイクロ波分解し、その分解液を希釈したものを測定試料とした。室内塵試料は、様々な物質から成る不均一な混合物と考えられるので、二つの室内塵酸分解液を調整し (2.3.3参照)、陰イオン交換法 (2.1.1参照) により鉛を分離精製したものを測定試料とした (室内塵 B1, B2)。ICP 質量分析法による鉛濃度分析から、室内塵 B1 試料は室内塵 B2 試料に比べ約 40 倍鉛含有量が高かった。測定された鉛同位体比 (表24) を比較すると、塗料片の  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  鉛同位体比は測定誤差範囲内で室内塵 B1 の値と一致していた。 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  鉛同位体比は両者で僅かに異なっているが、その違いは 0.1% と小さく、室内塵 B1 の鉛汚染源がこの塗料片であること

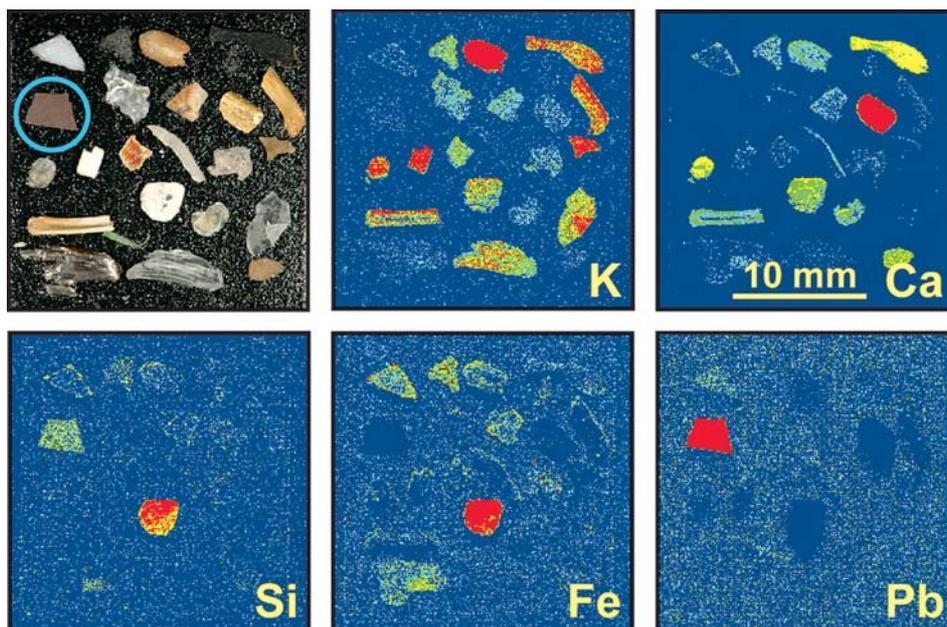


図53 室内塵 B の蛍光 X 線像 (K K $\alpha$ , Ca K $\alpha$ , Si K $\alpha$ , Fe K $\alpha$ , Pb L $\alpha$ )  
青円が鉛含有物質を示す

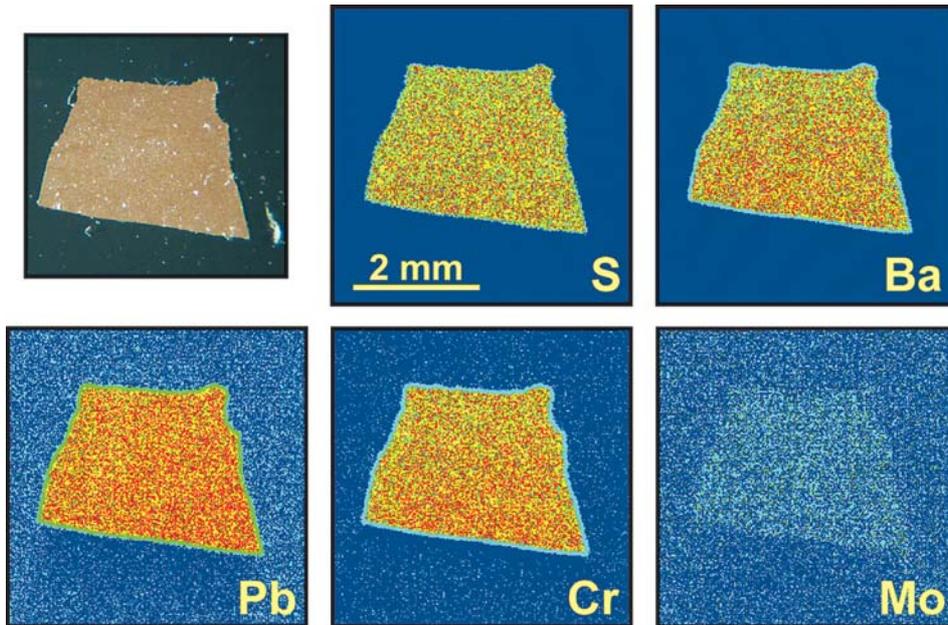


図54 室内塵 B 中の鉛含有物質の蛍光 X 線像 (S K $\alpha$ , Ba La, Pb L $\alpha$ , Cr K $\alpha$ , Mo K $\alpha$ )

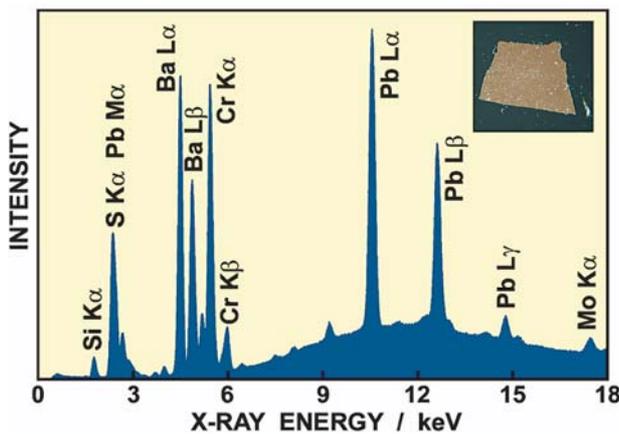


図55 室内塵 B 中の鉛含有物質の蛍光 X 線スペクトル

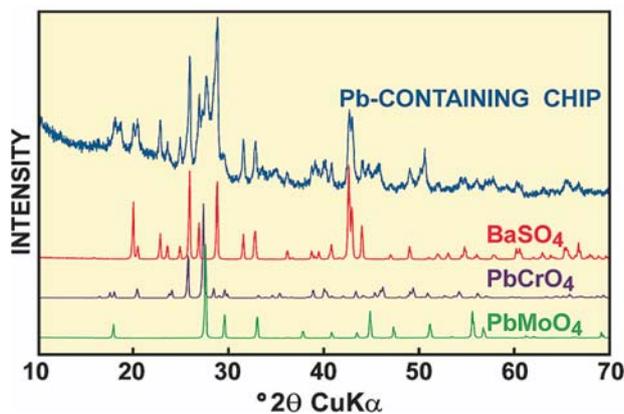


図56 室内塵 B 中の鉛含有物質と硫酸バリウム、クロム酸鉛、モリブデン酸鉛の粉末 X 線回折パターン

表24 塗料片と室内塵の Pb 同位体比

	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
塗料片	$18.261 \pm 0.005$	$0.8524 \pm 0.0002$	$2.0865 \pm 0.0007$
室内塵 B1	$18.241 \pm 0.004$	$0.8525 \pm 0.0001$	$2.0863 \pm 0.0002$
室内塵 B2	$18.385 \pm 0.006$	$0.8502 \pm 0.0001$	$2.0973 \pm 0.0001$

を裏付けていた。一方、鉛含有量が少なかった室内塵 B2 の鉛同位体比 ( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) は、室内塵 B1 に比べると、いずれも塗料片の値とのずれがやや大きかった。すなわち、室内塵 B の主要な鉛汚染源は塗料片が細かく砕けた微粒子であると推定できるが、相対的に鉛濃度の低い試料では、他の汚染源からの鉛の寄与があり、鉛同位体比に有意のずれが生じていると考えられた。

#### (4) 室内塵中の鉛含有物質

以上二つの室内塵の例では、鉛を含有している塗料が室内環境における鉛汚染の原因の一つになっている可能性が示唆された。室内における鉛汚染の原因物質として、塗料以外にも電気製品に使用されているハンダなどが考えられる。本研究で示された様に、複数の汚染源が推定される室内塵試料の中から鉛含有粒子を探しだすのに、顕微蛍光 X 線分析などの局所分析法は有効であり、さらに室内塵構成粒子一つ一つの鉛同位体分析と組み合わせることにより、鉛汚染源を特定して行くことが可能

となる。室内塵の元素組成は住居の周辺環境や建材、居住者のライフスタイルなどにより大きく異なっており、鉛以外にも銅や亜鉛などの金属濃度が非常に高い室内塵試料が見つまっている。今後、これら鉛以外の室内汚染元素についても、この分析法を利用した原因解明を試みたいと考えている。

## 2.4 まとめ

本研究により以下のような研究成果が得られた。

### (1) 金属元素の同位体計測に関する研究

環境中の有害元素、鉛の発生源の推定に資するために、同位体測定用誘導結合プラズマ質量分析装置(MC-ICPMS)を用いて、鉛の安定同位体比を正確、かつ精密に測定するための計測手法の確立を行った。

#### 1) 分析試料前処理法の検討

分析試料分解法として、酸分解とアルカリ融解法を検討した結果、難分解性鉱物や炭素粒子を含む焼却灰、粉塵と一部の土壌試料については、マイクロ波加熱を用いる酸分解とクリーンルームでの試料処理によって鉛を抽出するスキームを確立した。また、実用的な鉛分離法として、陰イオン交換法、キレート樹脂法、クラウンエーテル法の3方法について検討を行い、生物試料と毛髪などの生体試料、水試料についてはキレート樹脂法、地質試料、粒子状試料、廃棄物試料については陰イオン交換法、尿についてはクラウンエーテル法を適用するスキームを確立した。

#### 2) MC-ICPMSによる鉛同位体測定

MC-ICPMSを用いた鉛同位体検出法として、チャンネルトロン検出器を用いたイオン計数法とファラデーカップ検出器を用いたイオン電流測定法を比較検討した。前者は感度に優れているが、測定精度は後者が勝るため、わずかな鉛同位体比の変動を正確に計測するためには、ファラデーカップ検出器を用いた測定が必要であった。また、微量の試料を高精度で分析するため、MC-ICPMSにマイクロフローネブライザーと加熱脱溶媒装置を組み合わせた試料導入系を着装し、最終的に10 ng程度の鉛量で環境試料の同位体変動を論じるだけの測定が可能となった。典型的な同位体比測定精度は、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ で0.015%、 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ で0.08%であっ

た(20 ngの鉛を用いた測定での標準偏差の2倍)。また、通常導入系を用いた四重極型ICPMS(ICP-QMS)での測定における典型的な必要鉛量は50 ng程度であるため、同位体比計測精度(ICP-QMS:0.2~0.8%程度)だけでなく、検出感度においてもMC-ICPMSはICP-QMSと同程度かそれ以上の分析性能を持つと結論された。

### (2) 有機化合物の放射性炭素同位体計測に関する研究

放射性炭素をトレーサーとして個別の有機化合物の動態を明らかにするためには、微量の炭素量(10  $\mu\text{g}$ )での測定を確立する必要がある。本研究では主に加速器の機械的側面を改良することで、微量で放射性炭素存在比を高精度に測定する方法を確立するとともに、空気中のアルデヒド類の放射性炭素存在比測定法を開発した。

#### 1) 加速器質量分析装置の改良

加速器質量分析装置(AMS)では、グラファイト試料をセシウムイオンでスパッタリングすることにより、負の炭素イオン( $\text{C}^-$ )を生成する。そこでスパッタリングの効率化による大電流の炭素イオン発生を目指して、イオン源におけるセシウム供給系の改良を行った。その結果、AMSの通常運転でイオン源から供給可能な炭素ビーム量を約10倍にすることに成功し、10  $\mu\text{g}$ 炭素の測定でも、発生するビーム量は6~8  $\mu\text{A}$ と大幅に増加した。

AMSでは、 $\text{C}^-$ ビームを加速電圧ターミナル部で正の炭素ビーム( $\text{C}^{4+}$ )に荷電変換することで、2段階の加速を行う。荷電変換効率は、5MV程度で最大となることが知られているが、設置されている加速器の安定に維持できる電圧は4.5MV程度であった。そこで、荷電変換部でのトランスミッション効率を向上させるため、加速管を支える構造を従来のルーサイト板から、新設計のアルミ製スパークギャップに変更し、加速電圧の安定化を行った。その結果、加速管を導体とする放電の減少により、到達可能なターミナル電圧が5MV程度まで上昇し、4.7MVでの通常運転が可能となり、 $^{12}\text{C}$ イオンビーム透過率が従来の54%程度から約66%に改善した。これらのAMSの改良の結果、10  $\mu\text{g}$ 炭素における測定精度を1%以下にすることができた。

#### 2) 空気中のアルデヒドの放射性炭素同位体測定

室内空気や大気中の汚染物質であり、発がん性のある

ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドの起源を AMS による<sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C 測定によって解析するための試料の前処理法を確立した。空気試料中に含まれる多種多様な有機化合物のなかから微量のアルデヒド類 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ オーダー) を単離するために、①空気の大量サンプリング、②アルデヒド選択的吸着剤 (2,4-ジニトロフェニルヒドラジン, DNPH) による固相捕集、③分取液体クロマトグラフィー (PLC) による分離、④分取キャピラリーガスクロマトグラフィー (PCGC) による精製、の4段階についてそれぞれ条件検討し、システムとして確立した。通常の AMS 分析に必要な炭素量とわが国の典型的な室内空气中アルデヒド濃度から想定すると、分析には24時間の空気サンプリング (10 L/min) が必要で、本クロマトグラフシステムにより分離、精製したホルムアルデヒド、アセトアルデヒドの純度はそれぞれ98%、93%、回収率はどちらも概ね>90%であり、AMSによる<sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C 測定に十分なものであった。

### (3) 室内環境中の有害金属とアルデヒドの動態解明

#### 1) 室内空气中のアルデヒドの発生源解析

本研究で確立した空气中アルデヒド類の分離・精製法と AMS による<sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C 測定を適用し、室内空气中のアルデヒドの発生源に関する検討を行った。首都圏の一般家庭から室内空気をサンプリングし、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドをそれぞれ PLC/PCGC によって分離精製、AMS により<sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C を測定した。その結果、ホルムアルデヒドの80%以上が接着剤、防腐剤など化石燃料由来であるのに対し、アセトアルデヒドは化石燃料由来と現生物由来 (木材などからの寄与) が平均的には3:7の割合であった。本結果から、室内空气中アルデヒド類による発がんリスクを軽減するためには、これまでの対策の主体であった接着剤などの人工化学物質使用量の低減化だけでなく、建材としての木材などからの放散も減じなければならないことが明らかになった。

#### 2) 小児の血中鉛の起源推定

本研究で確立した鉛同位体測定手法を応用して、日本人小児の鉛暴露源を調べることを目標に、小児2名の血液中鉛同位体比 (<sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb, <sup>208</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb) と各小児の

家庭及びその周辺から採取した室内塵、室外ダスト、土壌、食物の鉛同位体比を、MC-ICPMS によって測定し比較検討した。その結果、2名中1名の小児は血中鉛同位体比が室内塵の同位体比に最も近く、もう1名の血中鉛同位体比は土壌・室内塵と食物の中間の値であった。これらの結果は、日本人小児の鉛摂取源として、これまで食物が主であると考えられてきたが、実は室内塵や土壌の寄与も大きい場合があることを示している。低レベル鉛曝露による小児の認知機能発達への影響が明らかとなり、リスク評価がなされている今、本研究結果は食品中許容量の策定などの際、重要な情報となる。

#### 3) 室内塵の元素組成

わが国における室内塵の組成に関する最も基礎的な情報を得る目的で、首都圏の一般家庭から収集した掃除機ごみを元に、粒径2 mm以下を室内塵とし、さらに粒径分画して分画毎のPb等重金属類濃度を測定した。その結果、Pb, Cd, Znなどは地殻存在度に比して10倍以上室内塵の中に濃縮していること、微小粒径室内塵の方が大きな粒径のものに比べて重金属類濃度が高いことなど、室内塵に関する基礎的情報が得られた。また、多元素濃度データを基に因子分析を行った結果、室内塵中PbはBa, Cr, Sなどと関連を持ちつつ存在しており、鉛の起源の一つとして塗料が想定された。

#### 4) 室内塵構成粒子と鉛含有物質

高濃度の鉛が検出された一般家庭 (2軒) の室内塵構成粒子を、蛍光X線分析法 (XRF)、粉末X線回折法 (XRD)、走査電子顕微鏡法 (SEM) により調べ、室内塵中の鉛含有粒子の特定と鉛汚染源の解明を試みた。その結果、分析を行った二つの室内塵試料からいずれも鉛を含んでいる剥離した塗料片が発見され、これが主要な鉛汚染源であることが明らかとなった。室内における鉛汚染の原因物質として、塗料以外にも電気製品に使用されているハンダなどが考えられる。この様に、複数の汚染源が推定される室内塵試料の中から、特定の鉛含有粒子を探しだすのに、顕微蛍光X線測定などの局所分析法が利用可能で、鉛以外の元素についても汚染原因解明に有効な方法であることが示唆された。

## 引用文献

- [ 1 ] Walczyk T., Blanckenburg, F. (2002) *Science*, **295**, 2065-2066.
- [ 2 ] Ridley W.I., Stetson S.J. (2006) *Appl. Geochem.*, **21**, 1889-1899.
- [ 3 ] Mukai H., Machida T., Tanaka A., Yelpatievskiy P. V., Uematsu M. (2001) *Atmos. Environ.*, **35**, 2783-2793.
- [ 4 ] 坂元秀之, 山本和子, 白崎俊裕, 井上嘉則 (2006) *分析化学*, **55**, 133-139.
- [ 5 ] Hirao Y., Mabuchi H., Fukuda E., Tanaka H., Imamura T., Todoroki H., Kimura K., Matsumoto E. (1986) *Geochem. J.*, **20**, 1-15.
- [ 6 ] Makishima A., Nath B.N., Nakamura E. (2007) *J. Anal. At. Spectrom.*, **22**, 407-410.
- [ 7 ] 松本哲一, 平尾良光, 富樫茂子 (1993) *地質調査所月報*, **44**, 649-657.
- [ 8 ] Thirwall M.F. (2002) *Chem. Geol.*, **184**, 255-279.
- [ 9 ] Walder A.J., Furuta N. (1993) *Anal. Sci.*, **9**, 675-680.
- [10] 向井人史, 安部喜也 (1990) *分析化学*, **39**, 177-182.
- [11] Aung N.N., Uryu T., Yoshinaga J. (2004) *Anal. Sci.*, **20**, 195-198.
- [12] Okamoto K. (1980) *Res. Rep. Natl. Inst. Environ. Stud.*, **18**, 7-19.
- [13] Cumming G.L., Richards J.R. (1975) *Earth Planet. Sci. Lett.*, **28**, 155-171.
- [14] Brown J.S. (1962) *Econ. Geol.*, **57**, 673-720.
- [15] Okamoto K., Iwata Y. (1982) *Res. Rep. Natl. Inst. Environ. Stud.*, **38**, 13-22.
- [16] 平尾良光, 越川雅之, 本田美幸, 島 一男, 草津敬子, 福田悦子, 木村 幹 (1984) *地球化学*, **18**, 1-13.
- [17] Yoshinaga J., Morita M., Yukawa M., Shiraiishi K., Kawamura H. (2001) *J. AOAC Int.*, **84**, 1202-1208.
- [18] Bollhofer A., Rosman K.J.R. (2001) *Geochim. Cosmochim. Acta*, **65**, 1727-1740.
- [19] Kume H., Shibata Y., Tanaka A., Yoneda M., Kumamoto Y., Uehiro T., Morita M. (1997) *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B*, **123**, 31-33.
- [20] Tanaka A., Yoneda M., Uchida M., Uehiro T., Shibata Y., Morita M. (2000) *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B*, **172**, 107-111.
- [21] Shibata Y., Kume H., Tanaka A., Yoneda M., Kumamoto Y., Uehiro T., Morita M. (1997) *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B*, **123**, 554-557.
- [22] Yoneda M., Shibata Y., Tanaka A., Uehiro T., Morita M., Uchida M., Kobayashi T., Kobayashi C., Suzuki R., Miyamoto K. (2004) *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B*, **223-224**, 116-123.
- [23] Uchida M., Shibata Y., Kawamura K., Yoneda M., Mukai H., Tanaka A., Uehiro T., Morita M. (2000) *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B*, **172**, 583-588.
- [24] Muller, R.A. (1977) *Science*, **196**, 489.
- [25] 米田 穰, 内田昌男, 廣田正史, 柴田康行 (2004) *ぶんせき*, **8**, 473-478.
- [26] Kaji M. (2007) *Biomed. Res. Trace Elements*, **18**, 199-203.
- [27] Oomen A.G., Hack A., Minekus M., Zeijdner E., Cornelis C., Schoeters G., Verstraete W., Van de Wiele T., Wragg J., Rompelberg C.J.M., Sips A.J.A. M., Van Wijnen J.H. (2002) *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 3326-3334.
- [28] 国立環境研究所 (2005) 小児の脆弱性を考慮したリスク評価検討調査報告書.
- [29] Aung N.N., Yoshinaga J., Takahashi J. (2004) *Health Prevent. Med.*, **9**, 257-261.
- [30] 松久幸敬, 赤木 右 (2005) *地球化学概説*, 培風館, p. 75.
- [31] Furuta N., Iijima A., Kambe A., Sakai K., Sato K. (2005) *J. Environ. Monitor.*, **7**, 1155-1161.
- [32] 高岡路枝, 吉永 淳, 田中 敦 (2007) *環境化学*, **17**, 629-634.

[資 料]

## I 研究の組織と研究課題の構成

### 1 研究の組織

#### [A 研究担当者]

化学環境研究領域

領域長

柴田康行

無機環境計測研究室

瀬山春彦

田中 敦

内田昌男

久米 博

宇田川弘勝

#### [B 客員研究員]

吉永 淳

(東京大学新領域創成科学研究科)

(平成 18 ～ 20 年度)

米田 穰

(東京大学新領域創成科学研究科)

(平成 18 ～ 20 年度)

### 2 研究課題と担当者 (\* 客員研究員)

#### (1) サブテーマ1 金属元素の同位体計測に関する研究

田中 敦, 吉永 淳\*, 瀬山春彦, 宇田川弘勝, 柴田康行

#### (2) サブテーマ2 有機化合物の放射性炭素同位体計測に関する研究

内田昌男, 米田 穰\*, 吉永 淳\*, 柴田康行

#### (3) サブテーマ3 室内環境中の有害金属とアルデヒドの動態解明

瀬山春彦, 吉永 淳\*, 田中 敦, 内田昌男, 米田 穰\*, 久米 博, 柴田康行

## II 研究成果発表一覧

### 1 誌上発表

---

発表者・(刊年)・題目・掲載誌・巻(号)・頁

---

(査読付)

柴田康行, 内田昌男, 米田 穰, 田中 敦, 鈴木 亮, 廣田正史, 鶴野 光, 小林利行, 小林千明, 植弘崇嗣 (2007) ガスクロマトグラフと加速器質量分析計の組み合わせ (GC-AMS) による個々の化合物の放射性炭素測定, 真空, 50, 480-485.

Kato Y., Shinohara N., Yoshinaga J., Uchida M., Matsuda A., Yoneda M., Shibata Y. (2008) Determination of  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  of acetaldehyde in indoor air by compound specific radiocarbon analysis, Atmospheric Environment, 42, 1049-1056.

田宮さやか, 吉永 淳 (2008) ポリアミノカルボン酸型キレート樹脂固相抽出剤を前処理に用いた誘導結合プラズマ質量分析法による生体試料中の鉛同位体比分析, 分析化学, 57, 99-104.

中村有希, 高木麻衣, 吉永 淳, 田中 敦, 瀬山春彦, 柴田康行 (2008) 日本の室内塵の元素組成と鉛の起源, 室内環境, 11, 11-20.

高木麻衣, 田宮さやか, 吉永 淳, 宇田川弘勝, 田中 敦, 瀬山春彦, 柴田康行, 上松あゆ美, 加治正行 (2008) 同位体比分析に基づく日本人小児の鉛曝露源解析, 環境化学, 18, 521-531.

Ishibashi Y., Yoshinaga J., Tanaka A., Seyama H., Shibata Y. (2008) Lead and cadmium in indoor dust in Japanese house - relationship with outdoor sources, 室内環境, 11, 93-101.

峽戸孝也, 高木麻衣, 吉永 淳, 田中 敦, 瀬山春彦, 柴田康行 (2009) ハウスダスト中元素濃度の変動要因, 環境化学, 19, 87-94.

(査読なし)

Kuramata M., Shinohara N., Yoshinaga J., Yoneda M., Seyama H., Uchida M., Shibata Y. (2008) Radiocarbon analysis of aldehydes in indoor air for source apportionment, The 10th symposium of Japanese AMS Society, Proceedings, 307-310.

---

## 2 口頭発表

発表者・(暦年)・題目・学会等名称・予稿集名・頁

- 米田 穰, 鶴野 光, 鈴木 亮, 小林利行, 小林千明, 瀬山春彦, 柴田康行 (2006) NIES-TERRA における AMS 測定と応用研究, 第 19 回タンデム加速器及び周辺技術の研究会, 同報告集, 21-23.
- 中村有希, 石橋由梨, 高木麻衣, 田宮さやか, 吉永 淳, 田中 敦, 瀬山春彦, 柴田康行 (2006) 室内塵中の鉛, 平成 18 年度室内環境学会研究発表会, 同講演集, 94-95.
- 石橋由梨, 吉永 淳, 田中 敦, 瀬山春彦, 柴田康行 (2007) 室内塵中重金属レベルと室外レベルとの関連, 第 16 回環境化学討論会, 同講演要旨集, 114-115.
- 高木麻衣, 中村有希, 石橋由梨, 吉永 淳, 田中 敦, 瀬山春彦, 柴田康行 (2007) 日本家屋の室内塵中鉛の安定同位体比, 第 16 回環境化学討論会, 同講演要旨集, 118-119.
- 中村有希, 吉永 淳, 田中 敦, 瀬山春彦, 柴田康行 (2007) 日本家屋の室内塵の元素組成, 第 16 回環境化学討論会, 同講演要旨集, 710-711.
- 倉又未来, 篠原直秀, 加藤好美, 吉永 淳, 瀬山春彦, 内田昌男, 柴田康行 (2007)  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  を利用した室内空気中アルデヒドの起源解析のための前処理検討, 日本分析化学会第 56 年会, 同講演要旨集, 169.
- 瀬山春彦, 中村有希, 吉永 淳, 田中 敦, 久米 博, 柴田康行 (2007) 室内塵の SEM, XRD, XRF によるキャラクターゼーション, 日本分析化学会第 56 年会, 同講演要旨集, 271.
- Tanaka A., Utagawa H., Seyama H., Shibata Y., Yoshinaga J. (2007) Lead isotope ratios in environmental RMs issued by the national institute for environmental studies, Japan., BERM 11 (11th International Symposium on Biological and Environmental Reference Materials), Abstracts, P-16.
- Kuramata M., Shinohara N., Yoshinaga J., Yoneda M., Seyama H., Uchida M., Shibata Y. (2008) Radiocarbon analysis of aldehydes in indoor air for source apportionment., 第 10 回 AMS シンポジウム, Abstracts, 77.
- 高木麻衣, 吉永 淳, 田中 敦, 瀬山春彦, 柴田康行 (2008) MC-ICPMS 鉛同位体比分析におけるマトリクスの影響, 第 69 回分析化学討論会, 同講演要旨集, 149.
- 宇田川弘勝, 田中 敦, 吉永 淳, 瀬山春彦 (2008) クラウンエーテル型固相を用いたヒト尿中の鉛抽出と同位体測定, 第 69 回分析化学討論会, 同講演要旨集, 190.
- 田中 敦, 宇田川弘勝, 瀬山春彦, 高木麻衣, 吉永 淳 (2008) マルチコレクター ICP 質量分析法による粉じん等の粒子状標準物質中の鉛同位体比, 第 17 回環境化学討論会, 同講演要旨集, 108-109.
- 高木麻衣, 田宮さやか, 吉永 淳, 田中 敦, 瀬山春彦, 柴田康行, 上松あゆ美, 加治正行 (2008) 同位体比分析に基づく日本人小児の鉛曝露源解析のケーススタディ, 第 17 回環境化学討論会, 同講演要旨集, 216-217.
- 瀬山春彦, 峽戸孝也, 吉永 淳, 田中 敦, 中村有希, 久米 博 (2008) 室内塵中の鉛含有物質の蛍光 X 線, 粉末 X 線回折分析, 第 44 回 X 線分析討論会, 同予稿集, 77-78.
- Takagi M., Yoshinaga J., Tanaka A., Seyama H., Shibata Y., Uematsu A., Kaji M. (2008) Source apportionment of lead in Japanese children using isotope ratio measurement by multi-collector ICP-MS., 2008 APWC (2008 3rd Asia-Pacific Winter Conference on Plasma Spectrochemistry), Abstracts, 175.
- Tanaka A., Utagawa H., Seyama H., Shibata Y. (2008) Lead isotope ratios in the sediment cores of two adjacent caldera lakes in the remote area of Japan., 2008 APWC (2008 3rd Asia-Pacific Winter Conference on Plasma Spectrochemistry), Abstracts, 176.
- 吉永 淳 (2008) 高精度同位体比分析に基づく鉛摂取源の解析, 日本化学会環境問題セミナー.
- 瀬山春彦 (2009) 同位体比を用いた鉛汚染源推定, 第 2 回安定同位元素イメージング技術による産業イノベーションシンポジウム.
- 瀬山春彦 (2009) 同位体分析から鉛汚染源を探る, 国立環境研究所一般公開.

REPORT OF SPECIAL RESEARCH FROM  
THE NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES, JAPAN

国立環境研究所特別研究報告

SR- 87 - 2009

---

平成 21 年 9 月 30 日発行

編 集 国立環境研究所 編集委員会

発 行 独立行政法人 国立環境研究所

〒305-8506 茨城県つくば市小野川 16 番 2

電話 029-850-2343 (ダイヤルイン)

---

印 刷 株式会社 イ セ ブ

〒305-0005 茨城県つくば市天久保 2 丁目 11-20

Published by the National Institute for Environmental Studies

16-2 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8506 Japan

September 2009

---

無断転載を禁じます

リサイクル適性の表示：紙へリサイクル可

本冊子は、グリーン購入法に基づく基本方針における「印刷」に係る判断の基準にしたがい、印刷用の紙へのリサイクルに適した材料 [A ランク] のみを用いて作製しています。