

大気試料中の鉄および他の関連金属の分析

金 度 勲

広島大学大学院生物圏科学研究科

Analysis of iron and other related metals in atmospheric samples

Kim Do Hoon

*Graduate School of Biosphere Science, Hiroshima University,
Higashi-Hiroshima 739-8521, Japan*

要 旨

序 文

本論文は、大気試料中に存在する鉄の化学種および関連する金属成分の分析を行い、その動態や発生源を解明することを研究の目的としている。降水などの大気液相試料中には鉄が ~ ppb レベルで存在することが知られているが、その動態に関しては十分な知識が得られていない。Fe²⁺ や Fe³⁺ などの鉄化学種は、大気液相では他の金属より数倍以上の高濃度で存在し、共存する酸化性物質や還元性物質と高い反応性を持ち、またフリーラジカルの発生にも関与する重要な金属の一つである。したがって、本研究では、1) 鉄化学種の分析法の開発を行い、ppb レベルの鉄を簡便に、しかも感度良く測定すること、2) その分析法を用いて、東広島市や廿日市市において採取した大気試料(降水や大気粉塵など)中の溶存全鉄、Fe²⁺、全鉄、関連する金属成分を測定すること、3) 分析結果をもとに、鉄化学種の発生・消失機構や大気中における物質収支を見積もることを試みている。

本論文は6章から構成されている。第1章は序論であり、本研究の背景として鉄化学種の分析法開発の歴史や大気中における鉄化学種の研究例が記載され、鉄化学種の大気中における役割や本研究の意義、目的が記述されている。

鉄の分析法

第2章では、環境試料中の溶存全鉄の分析法としてフローインジェクション法を検討し、開発・応用した結果を述べている。鉄の分析に用いた試薬は、N, N-dimethyl-*p*-phenylenediamine dichloride (DPD, 3.7mM) であり、過酸化水素(0.65%)および Fe³⁺ (ppb レベル以下) 存在下でそのセミキノン誘導体 (DPDQ) に酸化される反応を利用して鉄の分析を行った。実際の測定では、試料溶液、DPD 溶液、過酸化水素溶液をペリスタリックポンプを用いて、混合・反応させ、生成した DPDQ 濃度を吸

光光度計(吸収波長514nm)で測定した。フローインジェクション法による測定は、1時間当たり7サンプル、検出限界が $0.075 \mu\text{gL}^{-1}$ 、 $8 \mu\text{gL}^{-1}$ 測定時の分析誤差は5.0%であった。また、他の重金属による干渉の有無を調べた結果、銅(II)が幾分干渉することが明らかとなったが、マスキング剤としてtriethylenetetramine(1.0mM)添加することにより、除去できた。開発した方法と既存の分析方法(原子吸光法および誘導結合プラズマ発光法)を標準試料を用いて比較分析した結果、数%以内の範囲で一致した。これらの結果から、本研究で開発したフローインジェクション法は、大気試料中の溶存全鉄の分析に有効であることを確認した。

降雨中の溶存全鉄の分析

第3章は、降水中の溶存全鉄、その他の重金属、主要イオンの濃度の測定を行った結果を示し、これらの発生源、さらに季節変化や日変化などの時系列的变化や採取場所による変化について解析を行っている。前章で述べた鉄の分析法および誘導結合プラズマ発光法やイオンクロマトグラフィを用いて、降水中の17種類の金属類(Al, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sr, V, Zn)と主要イオン(NH_4^+ , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , H^+)を測定した。1999年5月から2000年7月の間に台風時などの降水(降水量50mm以上)を除外した68個の降水を採取して分析と考察を行った。各元素の発生源を考察するために、主成分分析および回帰分析を行った。その結果、降水中元素は人為起源元素、土壌起源元素と海塩起源元素の三つのファクター(因子)に分けることが可能であり、降水中の溶存全鉄は主に土壌起源であるが、一部は人為活動からも発生することが示唆された。各元素の加重平均濃度の月別変化は、春季から夏季にかけて高く、秋季から冬季にかけて低くなる傾向があった。アルミニウムなどの土壌起源元素の月別沈着量は、上記の加重平均濃度の月別変化と同様の変化を示したが、鉛などの人為起源元素の場合はその濃度変化は小さかった。このことから、人為起源元素は季節により影響を受けることが少ないと考えられる。次に、広島県内の三つの場所(東広島市、廿日市市極楽寺山都市側斜面および山側斜面)で採取した雨の中の元素濃度が、極楽寺山の都市側斜面で他の二つの場所より全体的に高いのは、都市側斜面に隣接した山陽高速道路の影響だと思われる。

降雨中の溶存二価鉄の分析

第4章では、鉄化学種の中で、 Fe^{2+} に注目し、その分析法の検討、降水中の動態、発生機構、役割に関して解析を行っている。 Fe^{2+} は、フェロジンと反応させることによりフェロジン-鉄()錯体を形成し、これを高速液体クロマトグラフィにより分離し、吸光光度計(吸収波長295nm)で定量することにより大気液相中濃度を求めた。 Fe^{2+} は、大気液相中では不安定な化学種であるため、試料採取後30分以内に分析を行った。この分析法を用いて、東広島市降水中 Fe^{2+} および溶存全鉄を測定した結果、それらの加重平均濃度は 1.22 および $3.22 \mu\text{gL}^{-1}$ 、雪試料中では 43.5 および $50.1 \mu\text{gL}^{-1}$ であった。降水と雪中の Fe^{2+} は全鉄に対してそれぞれ3.25-93.4%、87%存在した。2000年3月11日と3月15日-16日に時間分割採取した降水の場合、 Fe^{2+} は他の化学成分と同じ濃度変化を示さず、溶存全鉄に対する Fe^{2+} の割合は昼間が高く、かつ日射量と良く対応することがわかった。大気液相中におけるさまざまな化学種の化学平衡を市販ソフト(Mineql+)で解析した結果、 Fe^{2+} はフリーの金属イオンで、 Fe^{3+} は主に次の3種類の錯体: シュウ酸- Fe^{3+} 錯体(>50%)、 $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ (31%)、 $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$ (5%)で存在することがわかった。また、 Fe^{2+} の全鉄に対する割合は、昼間はシュウ酸と正の相関がみられた。これらの結果は、降水中の Fe^{2+} の主な起源は、シュウ酸- Fe^{3+} 錯体や $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ などが光解離

してフリーの Fe^{2+} を生成する反応であることを強く示唆した。

大気エアロゾル中の鉄の分析

第5章は、広島県内の三つの地点(東広島、極楽寺山の都市側および山側斜面)で2001年1月から7月にかけて同時採取した大気中エアロゾル(懸濁粒子)中の溶存全鉄、 Fe^{2+} 、全鉄(溶存体+懸濁体)他の金属やイオン、それらの発生源および季節変化について実験と考察を行った結果を記述している。エアロゾル試料は、ローボリュームエアサンプラーを用いてセルロースエステル紙上に採取し、 Fe^{2+} 、溶存全鉄、酸分解後の全鉄濃度をそれぞれ測定した。それらの平均濃度は、東広島で 6.18 ng m^{-3} 、 38.9 ng m^{-3} 、 310 ng m^{-3} 、極楽寺山都市側斜面で 6.94 ng m^{-3} 、 62.2 ng m^{-3} 、 320 ng m^{-3} 、山側斜面で 4.32 ng m^{-3} 、 41.2 ng m^{-3} 、 246 ng m^{-3} であった。溶存全鉄および全鉄に対する Fe^{2+} の割合は東広島で 15.7%、2.03%、極楽寺山都市側斜面で 11.0%、2.12%、山側斜面で 11.8%、1.83% であった。したがって、 Fe^{2+} の全鉄に占める割合は数%以下であり、一方溶存全鉄の全鉄に占める割合は、十数%程度であることがわかった。主成分分析および回帰分析を行った結果、エアロゾル中の全鉄は土壌起源および人為起源であることが示唆された。人為起源元素の濃度は、極楽寺山都市側斜面で他の二つの場所より全般的に高かった。これは前述したように山陽高速道路の自動車排気ガスや粉塵の影響と考えられる。全鉄の年間乾性沈着量は、10.2(極楽寺山都市側斜面)、9.70(東広島)、7.76(山側斜面) $\mu\text{g cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ であった。

結 論

第6章は、本研究の要約及び結論を述べている。従来大気液相試料中に存在する鉄化学種の濃度を測定し、その動態、発生源や発生機構を求めた研究例は世界的にも数少なく、特に Fe^{2+} の分析および発生機構を解析した例は2-3例しかない。本論文は、国内では初めての試みであり、重要な知見が得られたと考える。