総 説

〔衛 生 化 学〕
EISEI KAGAKU
35 (2) 93-109 (1989)

— Reviews —

大気中微量物質測定法の動向

橋本芳一, 田中 茂, 禹 仁和
慶応義塾大学理工学部応用化学科

A Review on Measurement Methods of Atmospheric Trace Materials

YOSHIKAZU HASHIMOTO, SHIGERU TANAKA and IN HWA WOO

*Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology, Keio University,
3-14-1 Hiyoshi, Yokohama 223, Japan*

The quality of air is an important factor affecting our health, and the levels of concentration of air pollutants sometimes have a critical effect on our daily life.

In this review, methods of measurements of various air pollutants are described stressing newly developed methods and techniques until 1987. In these measurements, analytical methods themselves are not so much different from other samples, but air pollutants mostly require special techniques in sampling. However, general standard methods have not yet been set up for sampling of air pollutants. For airborne particulate matter, a world wide agreement was not obtained in sampling method for the analysis of trace elements in aerosol.

This review starts with sampling methods of air pollutants, describing PM-10 and PM-15 by U.S. EPA for particulates, and also describes the methods of separate collection of gaseous and particulate matter by filter methods and/or denuder methods. Then, the methods of measurement of each component are described with recent informations.

Keywords — air pollutant; sampling method; analytical method; atmospheric trace material

1. はじめに

大気中の微量物質の測定法には、既に十分に吟味が行われていると思われるものもあるが、分析方法やその他の測定技術の進歩、及び環境条件や社会の要求などの変化によって測定に果せられた目的が変化し、新しい測定方法が考案され、また改良が重ねられて来ている。

ここでは、主として1985年以降に論文として発表されたものの中から主要なものを検索して、大気中微量物質の測定法の動向を記してみたい。

2. サンプルング

2.1 ガス状物質 1) 含浸フィルター法 — 現在、環境庁が実施している「環境大気調査」では、ガス状塩化物、アンモニア、硫化水素、ホルムアルデヒドなどの9種類のガス成分について、吸収びんによる捕集を行っている。しかしながら、吸収びん

による捕集法では、液体を取り扱う操作上の面倒があり、また、通気流速を大きくできない為、環境大気中の微量ガス成分のような低濃度レベルの測定では、検出限界以下になる場合が多い。そこで、最近では、吸収液をフィルターに含浸させた含浸フィルターによる捕集方法に漸次切り替わっている。含浸フィルター法の利点は、粒子状物質とガス状物質とを同時に簡便に捕集できること、更に、通気流速を大きくすることができ、サンプリング時間を短縮したりするので、結果的に検出限界濃度を低くできる点にある。

田中らは、含浸フィルター法により種々のガス成分の捕集及び測定を行った。大気中のガス状塩化物と二酸化硫黄は炭酸ナトリウム含浸フィルター¹⁾により捕集し、アンモニアはリン酸含浸フィルター²⁾により捕集を行った。また、硝酸銀含浸フィルター³⁾

により大気中の硫化水素の捕集も可能であった。そして、これらの含浸フィルターを適宜に組合せ、種々のガスを同時に分別捕集できることが分かった。^{3,4)} 特殊な例としては、ポリエチレンイミン含浸フィルターを用いて大気中のガス状ヒ素の捕集も行われている。^{5,6)} いずれの場合も含浸フィルター法は大気中のガス捕集において簡便かつ実用的な方法であると言える。

しかしながら、含浸フィルター法の場合には最初にフィルターにより粒子状物質を取り除くが、この際、フィルターや捕集された粒子状物質に二酸化硫黄や窒素酸化物が吸着し、これらのガスを捕集する場合負の誤差を生じることが報告されている。⁷⁾ これとは、逆に、Cadle⁸⁾は、含浸フィルター法によるガス状硝酸の捕集の場合、正の誤差が生じることが報告している。これは、最初に捕集された粒子状硝酸塩（硝酸アンモニウム）から硝酸が揮散し、ガス状硝酸フィルターに捕集されるためである。また、このような誤差は、硫酸の捕集においても同様に生じることがKlockowら⁹⁾によって報告されており、含浸フィルター法の問題点となっている。

2) デニューダー法——大気中のガス状硝酸、硫酸ミスト、アンモニアを捕集する場合、含浸フィルター法では種々の問題があるのでナイロンチューブを用いたナイロンチューブデニューダー¹⁰⁾や種々の捕集試薬をガラス管にコーティングしたガラスデ

ニューダーが使用されている。

ガス状硝酸捕集のデニューダーには、MgO,^{11,12)} タングステン酸,^{13,14)} NaHCO₃,¹⁵⁾ MnO₂,¹⁶⁾ Al₂(SO₄)₃,¹⁷⁾ Na₂CO₃¹⁸⁾などをコーティングした種々のものが報告されている。タングステン酸は両性であり、ガス状硝酸とアンモニアを同時に捕集できる。また、ナイロンのアミド結合と硝酸が化学的に結合する性質を利用し、テフロンチューブの中にナイロンメンブランシートをまるめて装着したデニューダーもある。¹⁹⁾

Appelらは、Fig. 1のようなサンプリング装置を用いて大気中のガス状硝酸と粒子状硝酸塩の捕集を行った。全硝酸を捕集する場合には、テフロンフィルターとナイロンフィルター（又はNaCl含浸フィルター）を組み合わせる。一方、MgOをコーティングしたデニューダーで、まずガス状硝酸を捕集し、通過した粒子状硝酸塩をテフロンフィルターで捕集する。粒子状硝酸塩から揮散する硝酸を捕集するためにテフロンフィルターの後にナイロンフィルターを接続しておく。大気中のガス状硝酸の濃度は、2つの捕集システムから求めた全硝酸濃度と粒子状硝酸塩濃度との差から求める。このような方法をデニューダー差量法と言う。直接、ガス状硝酸を捕集したデニューダーを抽出して、ガス状硝酸を測定する方法もある。

大気中の硫酸ミストと硫酸塩を分別捕集するため

Fig. 1. Particulate Nitrate (PN) and Total Inorganic Nitrate (TIN) Samplers¹¹⁾

に、気化温度と分解温度の差を利用した熱拡散デニューダーがある。Slania ら²⁰⁾は、硫酸ミストの気化温度 (130 °C) と硫酸アンモニウムの分解温度 (220 °C) から、CuO をコーティングした 2 つのデニューダーを 140 °C と 240 °C とに加熱して試料大気を通過させ、硫酸ミストと硫酸アンモニウムを分別捕集した。また、Lindqvist²¹⁾は、138 °C に加熱した MnO₂/PbO コーティングデニューダーにより硫酸ミストを分別捕集する方法を開発した。

デニューダーを用いた大気中のアンモニアの捕集法には、タングステン酸とシュウ酸をそれぞれガラス管にコーティングしたものがあ。タングステン酸によるデニューダーは、ガス状硝酸捕集の装置と同じものである。^{13,14,19)} Lewin ら²²⁾と田中ら²⁾は、シュウ酸エタノール溶液をガラス管にコーティングしたデニューダーを使用し、その後にテフロンフィルターとリン酸含浸フィルターを接続し、アンモニアとアンモニウム塩を分別捕集した。

3) 固形吸着剤法——大気中の揮発性有機化合物の捕集には、主として、活性炭、ポリウレタンフォーム、多孔質高分子吸着剤などの固形吸着剤が使用されている。

Lewis ら²³⁾は、Tenax GC による揮発性有機化合物の捕集及び熱脱着に関する研究を行い、活性炭と比較検討した。その結果、活性炭で捕集し、有機溶媒で抽出する方法はバックグラウンド値を高くし、大気中の微量な揮発性有機化合物を測定するには適さず、Tenax GC により捕集し、その後加熱によって脱着させる方法が優れていた。

Liqocki ら²⁴⁾は、ポリウレタンフォーム吸着-有機溶媒脱着法と Tenax GC 吸着-熱脱着法を併用して有機化合物の捕集を行った。Fig. 2 にそのサンプリング装置を示す。この方法によって、非揮発性有機化合物をポリウレタンフォームで捕集し、揮発性有機化合物を Tenax GC でそれぞれ捕集することが可能である。Walling ら²⁵⁾は、Tenax GC を用いた場合と他の方法による測定値とが一致せず、捕集及び熱脱着の際 Tenax GC と試料成分とが反応することを報告している。

Mosher ら²⁶⁾は、大気中のガス状セレンを捕集するために、チャコールフィルターを使用した。そして、ガス状 SeO₂、(CH₃)₂Se、(CH₃)₂Se₂などのチャコールフィルターの捕集効率、いずれも 100% に近い結果であった。その他、揮発性有機化合物を捕集するために、Andersson ら²⁷⁾は、イオン交換樹脂 (Amberlite XAD-7) を使用し、満足できる捕集効率

を得た。

4) バッチ法——大気中のガス状物質の簡便な捕集法としてバッチ法がある。柳沢ら²⁸⁾は、生活環境中の NO₂ 測定用のパーソナルサンプラーに、トリエタノールアミン含浸フィルターとフィルターを重ねたバッチを製作した。その結果、主婦や子供を対象とした個人被曝量の調査に有効に使用できることが分かった。また、Fung ら²⁹⁾は、大気中のベンゼンをデュポン社製 GAA と GBB バッチにより捕集し、CS₂ で抽出した後、キャピラリガスクロマトグラフで測定を行った。他の測定法と比較した結果、分析結果は良く一致し、この方法が大気中のベンゼンの捕集に有効であると報告している。バッチ法は、大がかりなサンプリング装置を必要としない簡便な方法ではあるが、一般に感度が低く、風速の影響を受けやすいと言った問題もある。

2.2 粒子状物質 1) 粒子状物質のサンプラー——我が国の国設大気監視網 (NASN)³⁰⁾は全国 23ヶ所に測定局が設置され、粒子状物質としては、いわゆる TSP (total suspended particle) をハイボリュームサンプラー (Hi-Vol) によって捕集している。これは原子吸光分析用及び陰イオン類、有機物類などの測定のための試料の捕集であり、毎月 1 回、24 時間のサンプリングが行われている。大気吸引流量は 24 時間当たり約 2000 m³ であるが、大粒子を除去するカットオフ機構に何種類かのものがある。屋根形のカバーの付いたものではカットオフ径は 30 μm (50%) と言われている。NASN の 16ヶ所の測定局では、いわゆるローボリュームサンプラー (Lo-Vol) をも用いており、毎分 20 l の吸引速度で 25 日間捕集した試料は中性子放射化分析 (及び一部分蛍光 X 線分析) によって 31 元素の分析を行っている。Hi-Vol には石英繊維製フィルターを用い、Lo-Vol には硝酸セルロース製などのメンブランフィルターが用いられる。

米国では、1981 年まではカット径 15 μm (50%) の size selective inlet (SSI) 付き Hi-Vol が使用されていたが、捕集粒径を 10 μm (50%) とするか 15 μm (50%) とするかについて検討を行った結果、10 μm (50%) が使用されることとなり、これを PM₁₀ と呼んでいる。この方式によれば、我が国の Lo-Vol で採用されている 10 μm (0%) カットは PM₁₀ 程度になると考えられる。実験例によれば PM₁₀/PM₁₅ の捕集重量濃度比は 0.85 で、PM₁₀ と Hi-Vol のそれは 0.49 であった。³¹⁾

また、Sweitzer,³²⁾ Purdue ら³³⁾は、10 μm カット

Fig. 2. Air Sampler Designed for the Collection of Ambient Particulate and Vapor Phase Organic Compounds²⁴⁾

(PM₁₀) inlet 付き Hi-Vol サンプラーである S/A-321 と GMW-9000 について粒子状物質の捕集特性を比較した。いずれの場合も S/A-321 による重量濃度が大きく、inlet の構造によることを報告している。10 μm カット (PM₁₀) inlet 付き Hi-Vol サンプラーによる野外での測定についての 2, 3 の結果が報告されている。³⁴⁻³⁶⁾

2) 粒径別捕集サンプラー——大気中に浮遊する粒子状物質の粒径分布を知ることは、その発生源、大気中での輸送移動過程及び挙動を理解する上で重要である。従来、粒子状物質の粒径別捕集サンプラーとして、8 段アンダーセンインパクターサンプラー等が使用されてきたが、ここでは、2 μm 付近を境にそれより小さい粒子と 10–15 μm を上限とする

粗大粒子とに 2 つに分級捕集するダイカトマスサンプラーと 2 段フィルターサンプラーについて、主として取り上げる。

ダイカトマスサンプラー³⁷⁾は、Fig. 3 のような構造を有し、サンプラーの入口で流速の異なる 2 つの気流が生成され、粗大粒子は遅い気流に、また、微小粒子は速い気流に流される事により分級捕集される。ダイカトマスサンプラーの吸引流量は、49 l/min であり、2.5 μm を境に粗大粒子と微小粒子とに分級する。Wolff ら³⁸⁾は、市販のダイカトマスサンプラーを使用し、米国デトロイトにおける微小粒子の発生源の推定を行い、その約半分が石炭の燃焼に起因することを報告している。

2 段フィルターサンプラーは、³⁹⁾ ポアサイズの異

Fig. 3. Dichotomous Sampler with Two Substage Used in Present Work³⁷⁾

Each substage has the same fractionation cutpoint diameter. The internal flow orifice in exit flow lines (not shown) together maintain a 7:1 concentration ratio for each stage.

なる2種類のニュクレポアフィルター(47 mm i.d.)を市販の2段フィルターホルダーに装着したものであり、吸引流量 20 l/min において、 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粗大粒子は1段目のポアサイズ $8\text{ }\mu\text{m}$ のニュクレポアフィルターに捕集され、 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微小粒子は2段目のポアサイズ $0.4\text{ }\mu\text{m}$ のニュクレポアフィルターに捕集される。田中ら⁴⁰⁾は、2段フィルターサンプラーの粒径別捕集サンプラーとしての適合性を検討する為に、アンダーセンインパクターサンプラーとの比較試験を行った。2つのサンプラーによる粒子状物質の捕集量には相違が認められず、2段フィルターサンプラーによって、粒子状物質を粒径 $2\text{ }\mu\text{m}$ で粗大粒子と微小粒子とに分級捕集できることを確認した。

3. 測定法

3.1 ガス状物質 大気中のガス状物質の測定は、硫黄酸化物、窒素酸化物、アンモニア、一酸化炭素、オゾン、炭化水素については、古くから行われており、自動測定機器も広く使用されている。一方、ガス状硝酸、硫酸、ハロカーボン、ガス状金属等については、個々の成分毎にそれぞれ手分析を行うのが一般的であり、その測定法も必ずしも公定法

として整備されているとは言えない。以下、各ガス成分毎に測定法を述べる。

1) 二酸化硫黄 —— 大気中の二酸化硫黄の測定には、パラ・ローザニリン法、溶液電気伝導度法、電極法、フレイム発光法、化学発光法等が用いられてきた。

パラ・ローザニリン法は、古くから用いられた吸光光度法であり、共存する NO_2 、オゾン、重金属などの妨害がある。Katz は、フルファミン酸や EDTA-2Na 塩を加え、その干渉を抑え分析を行うことを報告した。

溶液電気伝導度法は、大気中の二酸化硫黄を H_2O_2 の含まれた吸収液に捕集し、同時に硫酸に酸化させ、その時に生じる伝導度の変化を測定し二酸化硫黄の濃度を求める。⁴¹⁾ この方法は、主として自動連続測定装置に使用されているが、大気中のアンモニアと塩化水素による妨害等の影響がある。

電極法は、大気中の二酸化硫黄を連続的に感度良く測定する方法である。これは、 SO_2 と I_2 又は Br_2 の酸化還元反応を利用したものであるが、 NO_2 とメルカプタンによる妨害が報告されている。⁴²⁾ Rios ら⁴³⁾は、 Fe(III) と 1, 10-phenanthroline の錯体と SO_2 との反応によって、 Fe(III) が Fe(II) に還元される時、酸化還元電位が変化することを利用して二酸化硫黄を測定する方法を開発した。この方法の検出限界は、 0.2 ppm であった。

Garber ら⁴⁴⁾は、大気中の二酸化硫黄と粒子状硫黄をフレイム発光法で測定を行った。二酸化硫黄測定用バーナーの前で、大気粉塵を取り除き、また、粒子状硫黄測定用バーナーの前では、デニューダーにより二酸化硫黄を取り除き、それぞれを測定した。この方法の検出限界は、 1 ppb であった。

高嶺ら⁴⁵⁾は、炭酸ナトリウム含浸フィルターで大気中の二酸化硫黄を捕集し、溶離液 ($0.0024\text{ M Na}_2\text{CO}_3/0.003\text{ M NaHCO}_3$) で抽出した後、イオンクロマトグラフィーによって分析を行った。

二酸化硫黄の化学発光法による測定において、共存する NO_2 が発光強度に正の誤差を与え、また、 NO_2 濃度が一定であれば、 NO_2 の発光強度は SO_2 濃度に比例することが知られていた。Zhang ら⁴⁶⁾は、この性質を利用し、化学発光法による二酸化硫黄の測定法を開発したが、オゾン、硫化水素、エチルメルカプタンによる妨害が問題であった。

2) 二酸化窒素 —— 大気中の二酸化窒素の測定には、ザルツマン法、化学発光法、電極法、レーザ法等がある。

ザルツマン法は、大気中の二酸化窒素の測定に広く使用されてきた吸光光度法であるが、ザルツマン係数と称する吸収された NO_2 と吸収液中での NO_2^- との比が問題となり、0.7—0.9 の範囲とされている。⁴⁶⁾ ザルツマン法の改良法として水酸化ナトリウム溶液に 0.1% 亜ヒ酸ナトリウムを混合した吸収液を用いる方法が報告され、⁴⁷⁾ この方法におけるザルツマン係数は、0.82 であった。木内ら⁴⁸⁾ は、二酸化窒素と選択的かつ化学量論的に反応する反応試薬及び溶媒について検討した結果、0.2% アニリン、10% 酢酸、1 g/l 2-ナフチルアミンのクロロホルム溶液を用いるとザルツマン係数は 0.98 であると報告している。

現在、大気中の二酸化窒素の測定に最も広く用いられている方法は、化学発光法である。この方法は、 NO を直接測定し、 NO_2 は一度 NO に還元し、 NO と NO_2 との和から NO を差し引き、 NO_2 の濃度を求める。最近では、検出器を 2 つ使用し、リアルタイムで二酸化窒素の測定が可能である。しかしながら、Winer ら⁴⁹⁾ の研究により、PAN (peroxyacetyl nitrate)、エチルナイトレート、プロピルナイトレート等が正の誤差を与えることが明らかとなった。

Kneebone ら⁵⁰⁾ は、大気中の窒素酸化物を過酸化水素水で捕集し、被覆線電極を用いて硝酸イオンとして検出する方法を開発した。また、Lee ら⁵¹⁾ は、その方法を改良した。

最近では、ダイオードレーザー光源を利用し、大気中の窒素酸化物の測定を実用化する方法が研究されてきた。⁵²⁾

3) オゾン —— 大気中で光化学反応によって生成される酸化性物質、 O_3 、 NO_2 、PAN、 H_2O_2 等を総称してオキシダントと呼ぶ。環境基準においては、一般に、オキシダントから二酸化窒素を除いた酸化性物質を光化学オキシダントとしている。ここでは、特に、オゾンの測定法について述べる。

大気中のオゾン測定する方法である中性ヨウ化カリウム法は、オゾン以外の PAN、 H_2O_2 が KI を酸化するため、我国の環境基準の標準測定法としては、この結果を光化学オキシダント値としている。また、この方法の問題点は、 I_2/O_3 の化学量論にあり、Boyd ら⁵³⁾ は、UV 吸収法との比較実験を行った。その結果、UV 吸収法を基準にした場合、中性ヨウ化カリウム法の I_2/O_3 の化学量論比は、1.5 になることを報告した。また、Pitts ら⁵⁴⁾ は、IR 吸収法との比較実験を行い、その比が相対湿度により 1.12—1.23 まで変化

することを報告した。米国では、1979 年から、大気中のオゾンの測定法を中性ヨウ化カリウム法から UV 吸収法に変更し、それ以前の蓄積された測定結果に対しては、18% の補正係数を掛けデータを補正した。⁵⁵⁾

ヨウ化カリウム法の代りに普及してきた UV 吸収法の場合、紫外線を吸収する有機物質の混入は、正の誤差を与えることが報告されている。⁵⁶⁾

4) 硝酸 —— 環境大気中における強酸性物質の 1 つであるガス状硝酸の濃度分布を知ることは、酸性雨の現象を理解する上で重要な意味がある。

Eatough ら¹⁹⁾ は、タングステン酸又はナイロンデニューダーにより大気中のガス状硝酸を捕集し、タングステン酸の場合には熱アルカリ溶液で硝酸を抽出し、 NH_4^+ に還元後イオンクロマトグラフで定量した。また、ナイロンデニューダーの場合には、水で硝酸を抽出し、やはり、イオンクロマトグラフで定量を行った。M. Ferm は、¹⁸⁾ Na_2CO_3 コーティングデニューダーによりガス状硝酸を捕集し、イオンクロマトグラフにより硝酸を測定した。McClenny ら¹³⁾ は、タングステン酸を用いて硝酸ガスを捕集した後、硝酸を加温脱着し生成される NO_2 を化学発光 NO_x モニターで測定する方法を報告した。更に、Lindqvist ら²¹⁾ は、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ コーティングデニューダーによりガス状硝酸を捕集し、熱脱着後、光イオン化検出器 (PID) 付ガスクロマトグラフで硝酸の測定を行った。

5) 硫酸 —— 環境大気中の硫酸の濃度は、硫酸塩の濃度より数十倍も低く、実際の測定において従来の測定機器の感度では不十分であった。

D'ttavio ら⁵⁷⁾ は、炎光度検出器 (FPD) による硫酸の測定の際に水素炎中に SF_6 を混入させることにより通常より 10 倍も高い感度 ($0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) を得ることができた。Lindqvist は、²¹⁾ 光イオン化検出器 (PID) 付きのガスクロマトグラフを用いて硫酸の分析感度を $0.06 \mu\text{g}/\text{m}^3$ まで高めた。これは、硫酸を MnO_2/PbO 混合物を加熱して製作したデニューダーにより捕集した後、 300°C まで温度を上げ硫酸を SO_x として脱離させる。これに水素ガスを吹き込んで H_2S を生成し、PID 検出器で定量する方法である。

6) アンモニア —— 一般に、吸収液法により捕集された大気中のアンモニアの分析には、次亜塩素酸ナトリウムとフェノールとの反応に基づくインドフェノール法⁵⁸⁾ により行われてきた。また、ニトロプルシドナトリウム触媒を用いる改良インドフェノー

ル法⁵⁹⁾による分析感度は、0.02 mg/l NH_4^+ である。しかしながら、最近では、捕集したアンモニアをイオンクロマト分析により定量する方法も報告されている。⁴⁾

アンモニアの連続機器分析法としては、ステンレスチューブの中でアンモニアを 800 °C 以上の温度で加熱し、NO に酸化する方法を利用している。Sig-sby ら⁶⁰⁾は、化学発光 NO 分析計を用いて、 $\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{NH}_3$ 測定値と $\text{NO} + \text{NO}_2$ 測定値との差からアンモニア濃度を求めた。また、リン酸をコーティングしたアンモニア除去管を化学発光 NO 分析計に接続し、アンモニア除去管を通過させた場合と通過しない場合との差により、0.001 から 0.01 ppm までの大気中のアンモニアの測定が可能となった。⁶¹⁾

Abbas ら⁶²⁾は、ベンチュリ洗浄器で大気中のアンモニアを捕集し、アルカリ溶液中での *o*-フタルアルデヒドとの反応により生成されるアルキルチオイソインドールの蛍光強度からアンモニアを定量する方法を開発した。この方法により、0.1 ppb 以下の大気中のアンモニアの測定が可能である。

7) 一酸化炭素 —— APHA (米国公衆衛生協会) は、環境大気中の CO の測定法として *p*-スルファミン安息香酸の銀塩法を採用している。⁶³⁾ これは、CO が *p*-スルファミン安息香酸の銀塩とアルカリ溶液中で反応して銀のコロイド状懸濁液になる性質に基づく。0—400 ppm の間では 425 nm、400—1800 ppm の間では 600 nm の波長で吸光度を測定する。

IR による CO の連続測定器が市販されており、測定波長は 4.67 μm で、検出限界は 0.5 ppm である。⁶⁴⁾ また、CO の連続測定器には電極法によるものもあり、1 ppm 以下の CO の測定が可能である。更に、CO、メタン、全炭化水素濃度を順次に測定する CO 分析計も市販されており、これは、CO を Ni 触媒下で水素によりメタンに還元し、フレイムイオン化検出器 (FID) で測定する。CO の検出限界は 10 ppb である。⁶⁵⁾

8) アルデヒド —— 大気中のホルムアルデヒドを蒸留水で捕集後クロモトロブ酸と反応させ生成される紫色のカチオン発色体の吸光度 (測定波長 580 nm) を測定し、ホルムアルデヒドを定量する方法が用いられてきた。⁶⁶⁾ この方法により、25 l の大気試料の場合 0.1 ppm のホルムアルデヒドが検出できる。また、全水溶性アルデヒドの定量法としては、⁶⁷⁾ 0.05% 塩酸 3-メチル-2-ベンゾチアゾリノンヒドラゾン水溶液を用いた捕集法があり、捕集溶液中で生成されたアジンを塩化第二鉄とルファミン酸により

酸化させ青色の呈色を起こす。この呈色を 628 nm で測定しアルデヒドを定量する。この方法の検出限界は、25 l の大気試料の場合 0.03 ppm であった。

最近では、アルデヒドの定量に液体クロマト法を使用するようになった。Levin ら⁶⁸⁾は、2,4-ジニトロフェニルヒドラジンとリン酸含浸フィルター上にホルムアルデヒドを捕集し、アセトニトリルで抽出後、UV 検出器付高速液体クロマトグラフにより定量する方法を報告している。また、Salas ら⁶⁹⁾は、都市大気中のホルムアルデヒドとアセトアルデヒドを 2,4-ジニトロフェニルヒドラジンと高速液体クロマト法により測定を行い、更に、従来法のクロモトロブ酸法との比較を行った結果、 $\pm 30\%$ の範囲内で両法による値は一致した。Haack ら⁷⁰⁾は、自動車排ガス中のホルムアルデヒドの測定法である FTIR 法を評価するために、2,4-ジニトロフェニルヒドラジン・インピンジャー法を用いて、2つの方法の比較実験を行った。その結果、インピンジャー法に対する FTIR 法の分析結果の比は 1.055 ± 0.095 となり、両法による分析値は良く一致した。

9) 炭化水素 —— 大気中の全炭化水素の測定⁷¹⁾には、フレイムイオン化分析計が使用される。その感度はメタン濃度として 0.01 ppm である。検量線もメタンを利用して作成する。しかしながら、オキシ炭化水素やハロゲン化炭化水素は化学量論から予測される値より低くなる為、全炭化水素濃度に負の影響を与える。

環境大気中の全炭化水素の測定においては、他の炭化水素よりも濃度レベルの高いメタンが測定結果を左右する。したがって、メタンと非メタン炭化水素類とを分離して測定を行った方が良い。非メタン炭化水素はメタンと異なり液体窒素温度 77 K で液化する。Cooper ら⁷²⁾は、これを利用して大気中の炭化水素を分別定量した。大気中の炭化水素に関心が寄せられた理由の1つに、光化学スモッグの発生に反応性炭化水素が重要な役割を果たす為である。Krieger ら⁷³⁾は、反応性炭化水素と酸素との反応によって生じる化学発光 (306 nm) を利用した反応性炭化水素の測定法を報告した。また、Quickert ら⁷⁴⁾は、化学発光オゾン測定器を改良し、反応性炭化水素の測定を行った。すなわち、オゾン測定器においてエチレンを注入するかわりにオゾンを一定流速で注入し、反応性炭化水素との反応により生ずる化学発光を測定する。しかしながら、この方法は、アルケン類のみに適用でき、更にアルケン類の中でもその感度が異なり、一種類のアルケンが優勢な大気に

において適用できる。

一般に、 C_2-C_5 の炭化水素のサンプリングには、アルミ加工したポリエステル、⁷⁵⁾ Saranex、⁷⁶⁾ テフロン⁷⁷⁾のバックを使用する。その際に、 $KMnO_4$ をつめた管をバックの先に付けて大気中のオゾンを除去し、バック内での炭化水素の安定性を保つ。Colbeckら⁷⁸⁾は、イギリスの都市地域、田園地域等で環境大気中の C_2-C_6 の炭化水素の測定を行った。試料はテフロンバックで捕集し、FID検出器付GCにより測定した。また、Spurlinら⁷⁹⁾は、化学発光法により大気中の炭化水素の選択的定量法を開発した。この方法は、 CO_2 レーザーにより SF_6 を励起しフッ素ラジカルを生成する。そのフッ素ラジカルと炭化水素との反応により生じた化学発光を測定する。大気圧下で0.2—500 ppmの濃度の炭化水素に適応できる。一方、Howeら⁸⁰⁾は、非メタン炭化水素に関するEPAの測定法を改良した。従来法では、非メタン炭化水素を一度に測定していたが、非メタン炭化水素間においては分析感度が異なり測定結果に誤差が生じた。そこで、カラム法を用いて非メタン炭化水素の混合物を分離した後、FID検出器付分析計で測定を行った。

大気中での濃度が高い炭化水素は、直接、ガスクロマトグラフィーによって測定することができるが、ppbレベル以下の炭化水素に対しては、ガスクロマトグラフに試料を導入する前に、予備濃縮する必要がある。ガラスビーズをつめたループを液体窒素素内に入れ冷却し、大気試料を通気させ炭化水素を凝縮捕集する。その後、ループを液体窒素素からはずし徐々に加熱しながらキャリアガスを流しガスクロマトグラフに導入する。⁸¹⁾ この冷却ループ法の他にKnoeppelら⁸²⁾は、 C_2-C_5 の炭化水素の捕集にカーボンモレキュラシーブを使用し、Stephensら⁸³⁾は、 C_1-C_2 と C_3 以上の炭化水素を分別定量する為にPorapak Nカラムを使用した。

C_6-C_{20} までの炭化水素の捕集には、Tenax GC^{84,85)}とChromosorb 102⁸⁶⁾のような多空性高分子吸着剤が使用されている。捕集後、吸着剤のつまった吸着管を加熱し、吸着している炭化水素を溶出させ、ガスクロマトグラフで測定する。また、溶出速度が遅いものについては、冷却管で炭化水素を凝縮捕集し、ガスクロマトグラフに導入する方法を用いる。

現在、話題を寄せているフロンのようなハロゲン化炭化水素は、対流圏では安定な化合物であるが、成層圏に達すると光化学的に分解し、生成するCl及

びClOがオゾンを減少させる。

Pellizariら⁸⁷⁾は、GC-MSにより環境大気中のハロゲン化炭素の測定を行った。試料をTenax GCカラムで捕集し、その後熱脱着させてGC-MSで測定する。この方法により21種類のハロゲン化炭素を検出することができた。また、電子捕獲検出器(ECD)付GCの場合、クロロフルオロカーボン11の検出限界は、1 pptであり、⁸⁸⁾ クロロフルオロカーボン12の検出限界は、10 pptであった。⁸⁹⁾

芳香族塩素化合物は、大気中においてガス又は粒子状物質として存在する為、サンプリングは、ガス、粒子双方が捕集できるように考案しなければならない。捕集装置としては、ガラスファイバーフィルターとOV-17シリコンコーティングしたセラミック管を接続したもの、⁹⁰⁾ ガラスファイバーフィルターとポリウレタン管を接続したもの等が報告されている。⁹¹⁾ 前者の場合には、ヘキサン抽出後、ECD検出器付GCで分析し、0.05—5 ng/m³のPCBを測定することができた。また、後者の場合、トルエンで抽出を3回繰り返して行い、GC-MSにより、クロルナフタレンの異性体を0.3 ng/m³の分析感度で測定することができた。

Tassiosら⁹²⁾は、オーストラリアの田園地域で燃料用雑木の燃焼に伴って大気中に放出されるクロロホルムの量を求める為に、雑木を燃やし、その煙中のクロロホルムを測定した。分析には、Porapak QカラムとFID検出器付GCを使用した。

その他、ハロゲン化炭化水素に関する捕集、分析方法及び内外における大気濃度調査結果については、川本らの総説を参考にされたい。⁹³⁾

11) PAN (peroxyacetylnitrate) — PANは、一般にECD検出器付ガスクロマトグラフにより測定されるが、環境大気中のPAN濃度が検出限界以下であり、また、反応性も高く、不安定な物質である為、その分析は困難であった。Briceら⁹⁴⁾は、厳密に調整したECD検出器やキャリアガスを使用して、通常のECD検出器の10倍以上の分析感度を有する測定システムを開発したが、高価な装置が必要であり、また長期に渡って高感度な状態を維持することが困難であった。中西ら⁹⁵⁾は、大気中のPANを液体窒素で冷却したトラップで捕集し、GC-ECDで分析する方法を報告している。捕集用のトラップには、Fluoropak 80を充填したテフロン管を使用した。この方法により数十pptのPANを精度良く測定することが可能となった。

また、PANの測定には、標準ガスの調製と検定が

困難であった。Joos ら⁹⁶⁾は、エチルナイトレートと酸素とを反応させ標準 PAN ガスを調製し、分離カラムを通して PAN を他の副産物から分離し、NO_x 分析計でその濃度を検定する方法を用いた。

12) ガス状硫黄化合物 —— 最近、地球規模の硫黄の循環に関連して、H₂S, CH₃SH, (CH₃)₂S, (CH₃)₂S₂, CS₂, COS 等のガス状硫黄化合物に関心が寄せられている。これらの物質の分析には、ppb レベルの分析感度を有する FPD 検出器付のガスクロマトグラフが適しており、更に予備濃縮法を兼用すると分析感度を一層高めることができる。Braman ら⁹⁷⁾は、H₂S の予備濃縮に金をコーティングしたガラスビーズを用いて、100 l の試料に対して 0.1 ppt の検出限界を得た。また、Sandall ら⁹⁸⁾は、液体窒素トラップ法により、COS, CS₂, H₂S, SO₂, (CH₃)₂S を 0.02 ppb まで測定できることを報告した。

13) ガス状金属 —— ガス状無機水銀は、原子吸光法により 5 μg/m³程度の濃度であれば直接定量することが可能である。しかしながら、環境大気中において、ガス状無機水銀の濃度レベルはこれよりはるかに低く、予備濃縮が必要である。そこで、シルバール⁹⁹⁾又は、シルバークーゼ¹⁰⁰⁾を用いたアマalgam法により、ガス状無機水銀を捕集する方法が開発された。これらの方法により、5 ng/m³—10 μg/m³と 5 ng/m³—100 μg/m³の範囲のガス状無機水銀をそれぞれ測定することが可能となった。

しかし、現在最も多く用いられているのは金アマalgamによる水銀の捕集方法で、アマalgamとして捕集された水銀を瞬時に加熱放出して原子吸光分析する方法である。また、水銀化合物の状態別測定に関しては、Trujillo ら¹⁰¹⁾によって報告されている。この方法は、プレフィルターと Carbosieve B をつめたチューブ、更にシルバークーゼ¹⁰⁰⁾をつめたチューブを接続し、粒子状

水銀、有機水銀、ガス状無機水銀をそれぞれ分別捕集する。試料捕集後、別々に熱脱着し、原子吸光法で測定することにより、粒子状水銀、有機水銀、ガス状無機水銀の状態別測定が可能となった。更に、Braman ら¹⁰²⁾は、Table I に示された種々の分別捕集管を用いて、水銀の状態別分別捕集を行い、捕集後、熱加熱により水銀を脱着させ、He キャリアガスで放電チェンバーに導入し、水銀を励起させて、その発光強度を測定する。この方法により水銀は 0.1—1 ng/m³までの分析感度が得られた。

3.2 粒子状物質 大気中の粒子状物質の分析では、硫酸塩、硝酸塩、アンモニウム塩、重金属、有機化合物等の分析が行われている。重金属元素の分析に関しては、試料を分解する前処理を行う場合には、原子吸光分析 (AAS) 及び ICP 発光分光分析が主体である。一方、前処理を行わず、直接、試料を分析する場合には蛍光 X 線分析が用いられる。また、環境大気調査等においては、中性子放射化分析 (NAA) が良く用いられている。これは、前処理の必要がなく非破壊で分析を行えること。また、30 種類以上の多数の元素を同時に分析できる利点がある為である。

以下、各成分毎に分析法について述べる。

1) 硫酸塩 —— 硫酸塩の湿式分析法には、塩化バリウム法、^{103,104)} メチルチモールブルー法¹⁰⁵⁾等が古くから用いられてきた。Colovos ら¹⁰⁵⁾は、バリウムとメチルチモールブルーの濃度比を変えて検量線を直線化する方法により、0.5 μg/ml の分析感度を得た。しかしながら、Small ら¹⁰⁶⁾により陰イオン分析のイオンクロマト法が開発され、Mulik ら¹⁰⁷⁾が、大気中の硫酸塩の測定にイオンクロマト分析を利用し、以後、一般に広く使用されるようになった。

Dzubay ら¹⁰⁸⁾は、ダイカトマスサンプラーを用いて捕集した粒子状物質中の硫酸塩の測定に蛍光 X

TABLE I. Specific Absorption Tubes for Mercury in Air¹⁰²⁾

Tube order No.	Composition	Function
1	Glass wool filter, preheated to blank	Removes some particulate; passes other mercury forms
2	Chromosorb-W, 4—60 mesh, 3% SE-30	Removes HgCl ₂ particulate which passes the filter; passes CH ₃ HgCl, (CH ₃) ₂ Hg, elemental Hg
3	Chromosorb-W, 45—60 mesh treated with 0.05 M NaOH	Removes CH ₃ HgCl; passes elemental Hg
4a	Silvered glass beads	Removes elemental Hg; passes (CH ₃) ₂ Hg
4b	Gold-coated glass beads	Removes (CH ₃) ₂ Hg

線分析を用いた。この方法における検出限界は、フィルター上の単位面積当り $5 \mu\text{g}$ であった。また、Stevens ら¹⁰⁹⁾は、蛍光 X 線法とイオンクロマト法とを同一試料を用いて分析した結果、ほぼ一致した値を得た。

また、Camp ら¹¹⁰⁾は、5 種類のフレイム発光検出器とダイカトマスサンプラーとを組み合わせた方法と蛍光 X 線分析法による方法を用いて、大気中の粒子状硫黄の測定値を比較した。その結果、全平均値に対する各機種による測定値の比は、0.88 から 1.22 の間にあった。また、これとは別に、ダイカトマスサンプラーによって捕集した試料を水抽出し、イオンクロマト分析で測定した値と上記 6 種類の装置によって得た平均値と比較すると、イオンクロマト分析による測定値が、26%程低い結果となった。これは、粒子状硫黄すべてが硫酸塩として存在していないことや水抽出が完全ではなかった為と報告している。

2) 硝酸塩 —— 大気中の硝酸塩の測定法としては、従来、2,4-キシレノール法¹¹¹⁾ プルシン法¹¹²⁾ 硫酸ヒドラジン還元法¹¹³⁾等が用いられてきたが、2,4-キシレノール法では鉛による負の影響と硫酸ヒドラジン還元法では、亜硝酸イオンによる正の影響が問題として報告されている。硝酸塩の分析も硫酸塩と同様に、現在ではイオンクロマト法が広く一般に用いられるようになった。イオンクロマト法による硝酸塩の分析感度は、 $0.1 \mu\text{g}/\text{ml}$ である。¹⁰⁷⁾

3) アンモニウム塩 —— 大気中のアンモニウム塩の分析は、試料を水で抽出した後、インドフェノール法⁵⁹⁾により分析するのが一般的であり、分析感度は、 $0.02 \mu\text{g}/\text{ml}$ であった。また、Eagan ら¹¹⁴⁾は、イオン選択性電極法により大気粉塵中のアンモニウム塩の分析を行い、試料溶液濃度で $0.1\text{--}10 \mu\text{g}/\text{ml}$ のアンモニウムイオンの分析に適応できた。

しかしながら、アンモニウム塩についてもイオンクロマト法が最近では広く使用され、アンモニウム塩を感度良く (分析感度 $0.09 \mu\text{g}/\text{ml}$) しかも精度良く分析することができる。また、アミン類又はアルカリ金属イオンによる妨害もイオンクロマト法は受けず、従来法とのクロスチェックの結果も良い一致が得られた。¹¹⁵⁾

4) 重金属 —— a) 原子吸光分析: 原子吸光法は、比較的簡単に多数の金属を感度良く分析できることから、大気粉塵中の金属の測定に広く利用されている。

フィルター上に捕集した大気粉塵試料の前処理法

としては、酸抽出法と低温灰化法等がある。Kometani ら¹¹⁶⁾は、海洋大気粉塵試料中のヒ素の分析、酸抽出法と低温灰化法とを比較した結果、低温灰化法によるヒ素の回収率は 41—86%にとどまり、前処理による損失が認められた。

還元気化原子吸光法は、As, Se, Te, Bi, Sb, Sn, Pb 等を感度良く定量することができ、広く使用されてきた。更に、還元気化させた水素化物をコールドトラップ等で一度捕集し、再気化させて定量する高感度な方法も報告されており、^{117,118)} 田中ら¹¹⁹⁾は、この方法を利用して大気中のヒ素化合物の存在状態や濃度分布を明らかにした。しかしながら、遷移金属と他の水素化物を生成する元素による妨害が問題であり、EDTA によるマスキングやキレート樹脂による遷移金属の除去により、その妨害の影響を取り除く必要がある。¹²⁰⁾

黒鉛炉原子吸光法は、微量な重金属の分析に適した方法であるが、試料を分解する為に用いた無機酸更に、試料中の主成分等による光学的干渉が問題となる。橋本ら¹²¹⁾は、ヒ素を担体とするヒ素共沈法により、試料中のセレンとテルルを共存する妨害成分から分離し、黒鉛炉原子吸光法で定量する方法を開発し、石炭及び大気粉塵中のセレンとテルルの分析を行った。その他、大気粉塵中の Cd, Cu, Fe, Zn の分析、¹²²⁾ Al, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn の分析に¹²³⁾黒鉛炉原子吸光法が利用されている。また、Eisenreich ら¹²⁴⁾は、湿性降下物中の鉛を 1979 年から 1983 年まで黒鉛炉原子吸光法を用いて測定を行い、その結果、都市地域で $29 \mu\text{g}/\text{l}$ から $4.3 \mu\text{g}/\text{l}$ 、田園地域で $5.7 \mu\text{g}/\text{l}$ から $1.5 \mu\text{g}/\text{l}$ に鉛の濃度が減少し、大気中の Pb の濃度の減少は、ガソリン中の含鉛量の減少と密接な関係があることを報告した。

中川は、¹²⁵⁾ 大気中の粒子状水銀濃度を金線アマルガム捕集-加熱気化原子吸光法により測定を行った結果、粒子状水銀の大気濃度は $0.018\text{--}0.93 \text{ ng}/\text{m}^3$ 、平均値で $0.20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ となった。また、総水銀量に対する粒子状水銀量の比率は 0.07—10.2% となった。

b) 誘導結合高周波プラズマ (ICP) 発光分光分析: 近年、アーク、スパーク等に代わる励起源として誘導結合高周波プラズマ (ICP) の出現により発光分析法が再び注目され、大気粒子状物質中の重金属の測定にも ICP 発光分光分析が利用されてきた。ICP 法は、原子吸光法と同様に試料の溶液化が必要であるが、分析感度・精度ともに良好であり、更に

多元素同時分析であると言った利点を有している。

ICP 分析を使用した大気粒子状物質中の重金属の測定は、McQuaker ら¹²⁶⁾ Lynch ら¹²⁷⁾によって報告された。また、Long ら¹²⁸⁾は、ICP 法と原子吸光法等のクロスチェックを行い、大気粒子状物質中の鉛の測定において ICP 法が最も良好な分析精度を示した結果を得た。一方、Fogg と Seeley ら¹²⁹⁾は、ICP 法と放射化分析法とのクロスチェックを行い、大気粒子状物質中の微量重金属の測定値について比較検討した。

Broekaert ら¹³⁰⁾は、カスケードインパクトで捕集した大気粒子状物質を ICP 分析で定量し、Al, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Pb, Sr, V, Zn について測定を行った。Sugimae と Mizoguchi は¹³¹⁾ハイボリウムサンプラーで捕集した大気粒子状物質をキシレンで抽出し、ICP 分析で、粒子状物質中の Fe の測定を行った。また、Nimjee ら¹³²⁾は、フィルター上に捕集された粒子状物質を加熱蒸気化し、直接 ICP 分析で測定する方法を開発した。重金属ではないが、土器屋ら¹³³⁾は、粒子状物質中の P を ICP 分析によって測定を行った。

c) 蛍光 X 線分析：蛍光 X 線分析法は、非破壊分析法であり、フィルター上に捕集された大気粒子状物質を直接分析できる利点を有するが、試料のマトリックスの補正が問題となる。

O'Connor ら¹³⁴⁾は、大気粒子状物質の捕集にセルロースフィルターを用いた場合、フィルターによる蛍光 X 線の吸収を補正する必要があることを明らかにした。フィルターによる蛍光 X 線の吸収の問題を解決する 1 つの方法として Van Grieken ら¹³⁵⁾は、試料フィルターの表側と裏側を測定し補正する方法を提案し、Whatman セルロースフィルターと Nuclepore フィルターについてこの方法を適用し良好な結果を得た。

大気粒子状物質中の重金属を蛍光 X 線分析によって測定する場合、分析に適した薄膜標準試料を調製することが大きな問題となる。Brieter ら¹³⁶⁾は、蛍光 X 線分析に使用する標準試料の多くの調製方法について報告しており、また、Billiet ら¹³⁷⁾は、元素の標準溶液と放射性トレーサー (^{24}Na) とを水溶性高分子に混合して調製する薄膜標準試料調製法を報告した。田中ら¹³⁸⁾は、市販された金属蒸着標準試料の有効性を報告している。

早坂ら^{139,140)}は、蛍光 X 線分析と原子吸光分析のクロスチェックを行った結果、大気粒子状物質中の Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, V については、蛍光 X 線分

析が若干高い測定値となった。また、山本ら¹⁴¹⁾は、ハイボリウムサンプラーで捕集した大気粒子状物質を蛍光 X 線分析で測定した結果、Pb, Cu, Zn, Fe, Mn, Ni の検出限界は、それぞれ 3.5, 1.8, 2.0, 2.2, 11, 27 ng/m³であることを報告している。

Rokosz ら¹⁴²⁾は、都市大気中の粒子状物質の分析に波長分散型とエネルギー分散型の蛍光 X 線分析を組み合わせて行う有効性を報告した。また、Sturges ら¹⁴³⁾ Post ら¹⁴⁴⁾は、都市大気中の粒子状物質中の Pb と Br の測定をエネルギー分散型蛍光 X 線分析を使用して行った。

d) 放射化分析：大気粒子状物質の放射化分析が現在のように原子炉の熱中性子と Ge(Li) 半導体検出器を用いる方法として確立されたのは、1970 年、Zoller ら¹⁴⁵⁾や Dams ら¹⁴⁶⁾によってであり、米国では、National Air Surveillance Network において、ハイボリウムサンプラーにより捕集した大気粒子状物質の測定を行ってきたが¹⁴⁷⁾ その手法は日本の国設大気監視網³⁰⁾にも用いられている。

放射化分析による大気粒子状物質の測定には、大別すると、①地球化学的興味あるいは大気汚染状況を的確に把握する為の資料としてのバックグラウンド濃度の測定^{148,149)} ②黄砂現象等を代表とする自然界の広域の物質移動の解明^{150,151)} ③国や地方自治体の実施している大気常時監視システムの一環としてのモニタリング^{30,147)} ④地殻組成を基準とした大気中の重金属の濃縮係数からの発生源の推定、また、各発生源における平均的組成と大気粒子状物質の組成からの各発生源の寄与率の算出 (chemical element balance, CEB 法)¹⁵²⁾ 等に用いられてきた。また、Fukuzaki ら¹⁵³⁾は、大気粒子状物質を捕集し放射化分析を行い、CEB 法¹⁵²⁾を利用して新潟市におけるスパイクタイヤによる道路舗装材の大気粒子状物質への寄与率を求めた結果 46% も占めることがわかった。

e) 荷電粒子励起 X 線 (PIXE) 分析：荷電粒子励起 X 線法 (PIXE, particle induced X-ray emission) は、加速器から加速された荷電粒子を励起源として、試料中の元素から発生した特性 X 線を Si(Li) 半導体検出器で測定する方法である。¹⁵⁴⁾ Walter ら¹⁵⁵⁾によって大気粒子状物質の PIXE 分析が報告されて以来、環境大気の調査研究及びモニタリングにおいて、PIXE 分析は近年有力な手法になりつつある。その特徴は、極めて高感度であり、試料が微量で済み、かつ多元素を非破壊同時分析することができる。Ahlberg と Adams ら¹⁵⁶⁾は、PIXE 法とエネルギー

分散蛍光 X 線法とを比較し, PIXE 法が 3—30 倍も分析感度が高いことを報告している。

PIXE 法の特徴を生かすには, PIXE 分析用の大気粒子状物質のサンプラーが必要となり, ストリーカーサンプラー,¹⁵⁷⁾ ステップサンプラー,¹⁵⁸⁾ バッテル型インパクター¹⁵⁹⁾等が報告されている。

PIXE 分析による大気粒子状物質中の重金属の測定例としては, Flocchini ら¹⁶⁰⁾が, アメリカ中西部の大気粒子状物質のモニタリングステーション網において PIXE 分析を使用した他, 主として, バックグラウンド地域での大気粒子状物質中の重金属の分析に広く利用されている。例えば, 南極,¹⁶¹⁾ 西南アフリカのナビ砂漠,¹⁶²⁾ 南米ボリビアの山岳地域,¹⁶³⁾ アマゾン流域,¹⁶⁴⁾ 中国北西部¹⁶⁵⁾等で大気粒子状物質中の重金属の測定が行われ, PIXE 分析は従来分析感度の面で困難であったこれらバックグラウンド地域での大気粒子状物質中の重金属の測定を可能にした。

5) 粒子状有機化合物——a) 元素状炭素, 有機炭素: 都市大気粒子状物質中の炭素成分は, 大きく分類すると元素状炭素と有機炭素となる。特に, ディーゼル車からの排気ガス中の黒煙粒子は, 元素状炭素の主たる発生源であり, この元素状炭素は, 光散乱のみならず光吸収を起こし, 視程減少や下層大気の熱バランスをくずす等, 近年問題となってきた。

坂本ら¹⁶⁶⁾は, 首都圏上空の大気中の元素状炭素と有機炭素濃度を測定した。試料の捕集は, テフロン製の採取管を航空機のノーズ前方に出し, 石英繊維フィルター上に大気粒子状物質を捕集した。試料フィルターは, 窒素ガス中で加熱し, 650°C で揮発し 850°C の触媒層で CO₂ に酸化されるものを有機炭素, 更に, フィルターを加熱して 850°C とし, 揮発して触媒層で CO₂ に酸化されるものを元素状炭素とする。CO₂ の測定は, 非分散赤外分析計によって行った。一方, 坂井ら¹⁶⁷⁾は, 石英繊維フィルターに捕集した大気粒子状物質中の元素状炭素と有機炭素を熱分解し, 元素分析計を用いて測定した。

米国においては, Shah ら¹⁶⁸⁾が, やはり大気粒子状物質中の元素状炭素と有機炭素とを熱分離させ, 一度 CO₂ に酸化した後, CH₄ に還元し水素炎イオン化

検出器で測定する方法を報告している。都市地域における大気中元素状炭素濃度は 0.9—7.7 $\mu\text{gC}/\text{m}^3$ であり, 田園地域での濃度は 0.3—2.2 $\mu\text{gC}/\text{m}^3$ となった。また, Gray ら¹⁶⁹⁾は, 2 段階熱分離-水素炎イオン化検出器による同様な測定法によって, Los Angeles における大気中の元素状炭素濃度と全炭素濃度を比較し, 光化学スモッグが発生する夏季に元素状炭素濃度に対する全炭素濃度が高くなり, 2 次生成によって有機炭素濃度が増加したことを報告した。

b) 芳香族炭化水素: 芳香族炭化水素は, 一般に常温で固体であり, 大気中の芳香族炭化水素の捕集には, ハイボリウムサンプラーが用いられる。捕集した大気粒子状物質中の芳香族炭化水素の抽出には, ジクロメタン,^{170,171)} ベンゼン,¹⁷²⁾ シクロヘキサン¹⁷³⁾等の有機溶媒を用いるソックスレー法が一般的である。しかしながら, 窒素雰囲気中でフィルターを加熱し, 芳香族炭化水素を熱脱着させ, 一旦カラムに濃縮捕集させた後, 脱着させガスクロマトグラフに注入し分析する方法もある。¹⁷⁴⁾

有機溶媒で抽出した芳香族炭化水素の分離には, 薄層クロマトグラフィーを利用する方法もあり, 薄層クロマト上の分離した個々のスポットを取り, それを蛍光光度法又は質量分析により定量する。^{175—177)}

環境資料中の未知の芳香族炭化水素の同定法としては, GC-MS 法が最も有効である。^{178,179)} 最近では, この他, 紫外又は蛍光検出器付の高速液体クロマトグラフィーがよく使用されてきた。Dong ら¹⁷³⁾は, 蛍光検出器付高速液体クロマト法により, ベンゾ [a] ピレンの検出限界が 10 ng であることを報告した。また, 塩崎ら¹⁸⁰⁾は, 大気粒子状物質中のベンゾ [a] ピレンをベンゼン-エタノールを用いた超音波抽出後, 低温蛍光光度法によって測定した。この方法により, 約 20 pg/ml—25 ng/ml の範囲の極微量のベンゾ [a] ピレンを精度良くかつ短時間で測定することが可能となった。

最後に, 本論文の整理に当っては, 慶応義塾大学理工学部学生, 関根嘉香, 加藤文恵君に協力頂いた。感謝の意を表する。

引用文献

- 1) 高嶺邦明, 田中 茂, 橋本芳一, 分析化学, **31**, 692 (1982).
- 2) 田中 茂, 駒崎雄一, 山縣勝弘, 橋本芳一, 大気汚染学会誌, **21**, 411 (1986).

- 3) 田中 茂, X線分析の進歩, **16**, 39 (1985).
- 4) 田中 茂, 駒崎雄一, 池内祥浩, 橋本芳一, 分析化学, **36**, 164 (1987).
- 5) P.R. Walsh, R.A. Duce, J.L. Fashing, *Environ. Sci. Technol.*, **11**, 163 (1977).
- 6) 田中 茂, 金子正秀, 今野芳幸, 橋本芳一, 大気汚染学会誌, **18**, 226 (1983).
- 7) B.R. Appel, S.M. Wall, Y. Tokiwa, M. Haik, *Atmos. Environ.*, **14**, 549 (1980).
- 8) S.H. Cadle, *Atmos. Environ.*, **19**, 181 (1985).
- 9) D. Klockow, B. Jablonski, R. NieBner, *Atmos. Environ.*, **13**, 1665 (1979).
- 10) 水落元之, 村野健太郎, 泉 克之, 福山 力, 分析化学, **33**, 291 (1984).
- 11) B.R. Appel, Y. Tokiwa, M. Haik, *Atmos. Environ.*, **15**, 283 (1981).
- 12) R.W. Shaw, Jr., R.K. Stevens, J. Bowermaster, J.W. Tesch, E. Tew, *Atmos. Environ.*, **16**, 845 (1982).
- 13) W.A. McClenney, P.C. Galley, R.S. Braman, T.J. Shelley, *Anal. Chem.*, **54**, 365 (1982).
- 14) K.G. Anauf, P. Fellin, H.A. Wiebe, H.I. Schiff, G.I. Mackay, R.S. Braman, R. Gilbert, *Atmos. Environ.*, **19**, 325 (1985).
- 15) P.A. Mulawa, S.H. Cadle, *Atmos. Environ.*, **19**, 1317 (1985).
- 16) K.M. Adams, S.H. Japar, W.R. Pierson, *Atmos. Environ.*, **20**, 1211 (1986).
- 17) F. Lindqvist, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **35**, 19 (1985).
- 18) M. Ferm, *Atmos. Environ.*, **20**, 1193 (1986).
- 19) D.J. Eatough, V.F. White, L.D. Hansen, N.L. Eatough, E.C. Ellis, *Anal. Chem.*, **57**, 743 (1985).
- 20) J. Slania, C.H. Schoonebeek, D. Klockow, R. Niessner, *Anal. Chem.*, **57**, 1955 (1985).
- 21) F. Lindqvist, *Atmos. Environ.*, **19**, 1671 (1985).
- 22) E.E. Lewin, R.G. de Pena, J.P. Shimshock, *Atmos. Environ.*, **20**, 59 (1986).
- 23) R.G. Lewis, J.D. Mulik, R.W. Coutant, G.W. Wooten, C.R. McMillin, *Anal. Chem.*, **57**, 214 (1985).
- 24) M.P. Liqocki, J.F. Pankow, *Anal. Chem.*, **57**, 1138 (1985).
- 25) J.F. Walling, J.E. Bumgarner, D.J. Driscoll, C.M. Morris, A.E. Riley, L.H. Wright, *Atmos. Environ.*, **20**, 51 (1986).
- 26) B.W. Mosher, R.A. Duce, *J. Geophys. Res.*, **88**, 6761 (1983).
- 27) B. Andersson, K. Andersson, *Anal. Chem.*, **58**, 1527 (1986).
- 28) 柳沢幸雄, 西村 肇, 大気汚染学会誌, **15**, 316 (1980).
- 29) K.K. Fung, B.J. Wright, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **36**, 819 (1986).
- 30) 日本環境衛生センター, 環境庁委託国設大気監視測定網 (NASN) 浮遊粉塵及び浮遊粒子状物質分析結果報告書, 1975-1987.
- 31) C.E. Rhodes, E.G. Evans, *Atmos. Environ.*, **19**, 293 (1985).
- 32) T.A. Sweitzer, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **35**, 745 (1985).
- 33) L.J. Purdue, C.E. Rhodes, K.A. Rehme, D.M. Holland, A.E. Bond, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **36**, 917 (1986).
- 34) C.E. Rhodes, D.M. Holland, L.J. Purdue, K.A. Rehme, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **36**, 345 (1986).
- 35) J.B. Wedding, J.P. Lodge, Jr., Y.J. Kim, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **35**, 649 (1985).
- 36) E.R. Kashdan, M.B. Ranade, L.J. Purdue, K.A. Rehme, *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 911 (1986).
- 37) T.G. Dzuby, R.K. Stevens, *Environ. Sci. Technol.*, **9**, 663 (1975).
- 38) G.T. Wolff, P.E. Korsog, *Atmos. Environ.*, **19**, 1399 (1985).
- 39) T.A. Cahill, L.L. Ashbaugh, J.B. Barone, R.A. Eldred, P.J. Feeney, R.G. Flocchini, C. Goodart, D.J. Shadoan, G.W. Wolfe, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **27**, 675 (1977).
- 40) 田中 茂, 壹内俊宏, 橋本芳一, 大気汚染学会誌, **17**, 377 (1982).
- 41) M. Katz, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **30**, 528 (1980).
- 42) C. Brown, *Atmos. Environ.*, **17**, 183 (1983).
- 43) A. Rios, M.D. Luque de Castro, M. Valcárcel, H.A. Mottola, *Anal. Chem.*, **59**, 666 (1987).
- 44) R.W. Garber, P.H. Daum, R.F. Doering, T.D'Ottavio, R.L. Tanner, *Atmos. Environ.*, **17**, 1381 (1983).

- 45) D. Zhang, Y. Maeda, M. Munemori, *Anal. Chem.*, **57**, 2553 (1985).
- 46) J.E. Higuchi, H. Andrew, R.D. Macphee, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **26**, 136 (1976).
- 47) J.H. Margeson, M.E. Beard, J.C. Suggs, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **27**, 553 (1977).
- 48) 木内正雄, 堀 雅宏, 小林義隆, 分析化学, **33**, 85 (1984).
- 49) A.M. Winer, J.W. Peters, J.P. Smith, J.N. Pitts, *Environ. Sci. Technol.*, **8**, 1118 (1974).
- 50) B.M. Kneebon, H. Freiser, *Anal. Chem.*, **45**, 449 (1973).
- 51) Y.K. Lee, J.T. Park, C.K. Kim, K.J. Whang, *Anal. Chem.*, **58**, 2101 (1986).
- 52) H.I. Schiff, G.W. Harrls, G.I. Mackay, T. Iguchi, D. Schuetzle, *Environ. Sci. Technol.*, **21**, 299 (1987).
- 53) A.W. Boyd, C. Willis, R. Cyr, *Anal. Chem.*, **42**, 670 (1970).
- 54) J.N. Pitts, J.M. McAfee, W.D. Long, A.M. Winer, *Environ. Sci. Technol.*, **10**, 787 (1976).
- 55) H.M. Walkev, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **35**, 903 (1985).
- 56) J.J. Huntzicker, R.L. Johnson, *Environ. Sci. Technol.*, **13**, 1414 (1979).
- 57) T. D'Ottavio, R. Garber, R.L. Tanner, L. Newman, *Atmos. Environ.*, **15**, 197 (1981).
- 58) C.J. Patton, S.R. Crouch, *Anal. Chem.*, **49**, 464 (1977).
- 59) M.W. Weatherburn, *Anal. Chem.*, **39**, 971 (1967).
- 60) J.E. Sigsby, F.M. Black, T.A. Bellar, D.L. Krostverman, *Environ. Sci. Technol.*, **7**, 51 (1973).
- 61) J.A. Hodgeson, *Toxicol. Environ. Chem. Rev.*, **2**, 81 (1974).
- 62) R. Abbas, R.L. Tanner, *Atmos. Environ.*, **15**, 277 (1981).
- 63) APHA Intersociety Committee, "Methods of Air Sampling and Analysis," 2nd ed., American Public Health Association, Washington, D.C., 1977, p.345.
- 64) R. Perry, R.M. Harrison, *Air, a measure of Pollution, Chem. Br.*, **12**, 185 (1975).
- 65) APHA Intersociety Committee, "Methods of Air Sampling and Analysis," 2nd ed., American Public Health Association, Washington, D.C., 1977, p.359.
- 66) APHA Intersociety Committee, "Methods of Air Sampling and Analysis," 2nd ed., American Public Health Association, Washington, D.C., 1977, p.303.
- 67) APHA Intersociety Committee, "Methods of Air Sampling and Analysis," 2nd ed., American Public Health Association, Washington, D.C., 1977, p.308.
- 68) J.O. Levin, K. Andersson, R. Lindahl, C.A. Nilsson, *Anal. Chem.*, **57**, 1032 (1985).
- 69) L.J. Salas, H.B. Singh, *Atmos. Environ.*, **20**, 1301 (1986).
- 70) L.P. Haack, D.L. LaCourse, T.J. Korniski, *Anal. Chem.*, **58**, 68 (1986).
- 71) APHA Intersociety Committee, "Methods of Air Sampling and Analysis," 2nd ed., American Public Health Association, Washington, D.C., 1977, p.257.
- 72) J.C. Cooper, H.E. Birdseye, R.J. Donnelly, *Environ. Sci. Technol.*, **8**, 671 (1974).
- 73) B.B. Krieger, R.C. Chawla, R.H. Kummmler, *Environ. Sci. Technol.*, **12**, 810 (1978).
- 74) N. Quickert, W.J. Findlay, J.L. Monkman, *Sci. Total Environ.*, **3**, 323 (1975).
- 75) APHA Intersociety Committee, "Methods of Air Sampling and Analysis," 2nd ed., American Public Health Association, Washington, D.C., 1977, p.209.
- 76) R. Rothwell, A.D. Mitchell, *Clean Air (Aust.)*, **11**, 35 (1977).
- 77) R.M. Harrison, C.D. Holman, *Environ. Technol. Lett.*, **1**, 345 (1980).
- 78) I. Colbeck, R.M. Harrison, *Atmos. Environ.*, **19**, 1899 (1985).
- 79) S.R. Spurlin, E.S. Yeung, *Anal. Chem.*, **57**, 1223 (1985).
- 80) G.B. Howe, R.K.M. Jayanty, J.E. Knoll, M.R. Midgett, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **35**, 735 (1985).
- 81) H.H. Westberg, R.A. Rasmussen, M. Holdren, *Anal. Chem.*, **46**, 1852 (1974).
- 82) H. Knoepfel, B. Versino, H. Schlitt, A. Peil, H. Schanenbourg, H. Vissers, "Organics in air sampling and identification, Physico-chemical Behaviour of Atmosospheric Pollutants," Commission of the European Communities, Luxembourg, 1980, p.25.
- 83) E.R. Stephens, O.P. Hellrich, *Environ. Sci. Technol.*, **14**, 836 (1980).
- 84) B. Versino, M. de Groot, F. Geiss, *Chromatographia*, **7**, 302 (1974).
- 85) D. Klockow, B. Jablonski, R. Niessner, *Atmos. Environ.*, **13**, 1665 (1979).

- 86) A. Drarnieks, B.K. Krotoszynski, J. Whitfield, A. O'Donnell, T. Burgwald, *Environ. Sci. Technol.*, **5**, 1220 (1971).
- 87) E.D. Pellizari, T.E. Bunch, R.E. Berkley, J. MacRae, *Anal. Chem.*, **48**, 803 (1976).
- 88) N.E. Hester, E.R. Stephens, O.C. Taylor, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **24**, 591 (1974).
- 89) L. Zafonte, N.E. Hester, E.R. Stephens, O.C. Taylor, *Atmos. Environ.*, **9**, 1007 (1975).
- 90) G.R. Harvey, W.G. Steinhauser, *Atmos. Environ.*, **8**, 777 (1974).
- 91) M.D. Erickson, L.C. Michael, R.A. Zweldinger, E.D. Pellizari, *Environ. Sci. Technol.*, **12**, 927 (1978).
- 92) S. Tassions, D.R. Packham, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **35**, 41 (1985).
- 93) 川本克也, 浦野紘平, 大気汚染学会誌, **21**, 171 (1986).
- 94) K.A. Brice, S.A. Penkett, D.H.F. Atkins, F.J. Sandalls, D.J. Bamber, A.F. Tuck, G. Vaughan, *Atmos. Environ.*, **18**, 2691 (1984).
- 95) 中西基晴, 松浦章良, 渡辺征夫, 大気汚染学会誌, **21**, 29 (1986).
- 96) L.F. Joos, W.F. Landolt, *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 1269 (1986).
- 97) R.S. Braman, J.M. Ammons, J.L. Bricker, *Anal. Chem.*, **50**, 992 (1978).
- 98) F.J. Sandalls, S.A. Penkett, *Atmos. Environ.*, **11**, 197 (1977).
- 99) S.J. Long, D.R. Sccot, R.J. Thompson, *Anal. Chem.*, **45**, 2227 (1973).
- 100) G. Gorte, R.S. Thomas, L. Dubois, J.L. Monkman, *Sci. Total Environ.*, **2**, 251 (1973).
- 101) P.E. Trujillo, E.E. Campbell, *Anal. Chem.*, **47**, 1629 (1975).
- 102) R.S. Braman, D.L. Johnson, *Environ. Sci. Technol.*, **8**, 996 (1974).
- 103) R.J. Berolacini, J.E. Barney, *Anal. Chem.*, **29**, 281 (1957).
- 104) H.N.S. Schafer, *Anal. Chem.*, **39**, 1719 (1967).
- 105) G. Colovos, M.R. Panesar, E.P. Parry, *Anal. Chem.*, **48**, 1693 (1976).
- 106) H. Small, T.S. Stevens, W.C. Bauman, *Anal. Chem.*, **47**, 1801 (1975).
- 107) J. Mulik, P. Puckett, D. Williams, E. Sawicki, *Anal. Lett.*, **9**, 653 (1976).
- 108) T.G. Dzubay, P.K. Stevens, *Environ. Sci. Technol.*, **9**, 663 (1975).
- 109) C.A. Pio, R.M. Harrison, unpublished results.
- 110) D.C. Camp, R.K. Stevens, W.G. Bobourn, R.B. Husar, *Atmos. Environ.*, **16**, 911 (1982).
- 111) APHA Intersociety Committee, "Methods of Air Sampling and Analysis," 2nd ed., American Public Health Association, Washington, D.C., 1977, p.518.
- 112) APHA Intersociety Committee, "Methods of Air Sampling and Analysis," 2nd ed., American Public Health Association, Washington, D.C., 1977, p.521.
- 113) J.B. Mullin, J.P. Riley, *Anal. Chim. Acta*, **12**, 464 (1955).
- 114) M.L. Eagan, L. Dubois, *Anal. Chim. Acta*, **70**, 157 (1974).
- 115) J.D. Mulik, E. Estes, E. Sawicki, *Ann Arbor Science*, Ann Arbor Mich., 1978, p.41.
- 116) T.Y. Kometani, J.L. Bove, B. Nathanson, S. Siebenberg, M. Magyar, *Environ. Sci. Technol.*, **6**, 617 (1972).
- 117) M.O. Andreae, *Anal. Chem.*, **49**, 820 (1977).
- 118) M.O. Andreae, J.F. Asmode, P. Foster, L. Van't dack, *Anal. Chem.*, **53**, 1766 (1981).
- 119) 田中 茂, 金子正秀, 橋本芳一, 日本化学会誌, **4**, 637 (1984).
- 120) A.G. Howard, M.H. Arbab-Zavar, *Analyst* (London), **106**, 213 (1981).
- 121) I.H. Woo, K. Watanabe, Y. Hashimoto, Y.K. Lee, *Anal. Sci.*, **3**, 49 (1987).
- 122) P. Geladi, F. Adams, *Anal. Chim. Acta*, **96**, 229 (1979).
- 123) B.C. Begnoche, T.H. Risby, *Anal. Chem.*, **47**, 1041 (1975).
- 124) S.J. Eisenveich, N.A. Metzev, N.R. Urban, J.A. Robbins, *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 171 (1986).
- 125) 中川良三, 日本化学会誌, **4**, 709 (1985).
- 126) N.R. McQuakev, D.F. Brown, P.D. Klucknev, *Anal. Chem.*, **51**, 1082 (1979).
- 127) A.J. Lynch, N.R. McQuakev, D.F. Brown, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **30**, 257 (1980).
- 128) S.J. Long, J.C. Suggs, J.F. Walling, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **29**, 28 (1979).
- 129) T.R. Fogg, R.C. Seeley, *Am. Lab.*, **16**, 39 (1984).
- 130) J.A.C. Broekeart, B. Wopenka, H. Puxbaum, *Anal. Chem.*, **54**, 2174 (1982).

- 131) A. Sugimae, T. Mizoguchi, *Anal. Chim. Acta*, **144**, 205 (1982).
132) M.C. Nimjee, R.R. Barefoot, M.A. Balicki, J.C. VanLoon, *Spectrosc. Lett.*, **17**, 245 (1984).
133) 土器屋由紀子, 広瀬勝己, 吉村悦郎, 戸田昭三, 分析化学, **34**, T 153 (1985).
134) B.H. O'Connor, *X-Ray Spectrom.*, **4**, 190 (1975).
135) R.E. Van Grieken, F.C. Adams, *X-Ray Spectrom.*, **5**, 61 (1976).
136) D.N. Brieter, P.A. Pella, K.F.J. Heinrich, *NBS Spec. Publ.*, **464**, 527 (1977).
137) J. Billit, R. Dams, J. Hoste, *X-Ray Spectrom.*, **9**, 206 (1980).
138) 田中 茂, 佐藤宗一, 野上祐作, 興嶺清志, 松本和子, 合志陽一, 橋本芳一, 大気汚染学会誌, **22**, 301 (1987).
139) 早坂孝夫, 柴田幸雄, 井上康明, 林 久緒, 黒沢芳則, 川崎市公害研究年報, **12**, 5 (1985).
140) 早坂孝夫, 柴田幸雄, 井上康明, 林 久緒, 黒沢芳則, 川崎市公害研究年報, **12**, 13 (1985).
141) 山本 修, 堂 和彦, 片岡真喜夫, 小谷茂夫, 中本健治, 石川 隆, 清岡弘治, 広島市衛生研究年報, **4**, 82 (1985).
142) M.J. Rokosz, B.E. Artz, R.K. Belitz, *Adv. X-Ray Anal.*, **28**, 177 (1985).
143) W.T. Sturges, R.M. Harrison, R. Dams, *Atmos. Environ.*, **19**, 1495 (1985).
144) J. Post, P.R. Buseck, *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 682 (1985).
145) W.H. Zoller, G.E. Gordon, *Anal. Chem.*, **42**, 257 (1970).
146) R. Dams, J.A. Robbins, K.A. Rahn, J.W. Winchester, *Anal. Chem.*, **42**, 861 (1970).
147) J.P.F. Lambert, F.W. Wiltshire, *Anal. Chem.*, **51**, 1346 (1979).
148) 橋本芳一, 環境技術, **10**, 323 (1981).
149) W.C. Cunningham, W.H. Zoller, *J. Aerosol Sci.*, **12**, 367 (1981).
150) 田中 茂, 田村定義, 橋本芳一, 大蔵恒彦, 大気汚染学会誌, **18**, 263 (1983).
151) J.R. Parrington, W.H. Zoller, N.K. Aras, *Science*, **220**, 195 (1983).
152) G.S. Kowalczyk, C.E. Choquette, G.E. Gordon, *Atmos. Environ.*, **12**, 1143 (1978).
153) N. Fukuzaki, T. Yanaka, Y. Urushiyama, *Atmos. Environ.*, **20**, 377 (1986).
154) T.B. Johansson, *Nucl. Instrum. Methods*, **84**, 141 (1970).
155) R.L. Walter, R.D. Willis, W.F. Gutknecht, J.M. Joyce, *Anal. Chem.*, **46**, 843 (1974).
156) M.S. Ahlberg, F.C. Adams, *X-Ray Spectrom.*, **7**, 73 (1978).
157) J.W. Nelson, B. Jenson, C.G. Desaedeleer, K.R. Akselsson, J.W. Winchester, *Adv. X-Ray Anal.*, **19**, 403 (1976).
158) Y. Hashimoto, K. Furuya, R. Chiba, M. Tani, M. Fujimura, S. Wakasa, Proceedings of 1986 Clean Air Congress, Vol. 2, Sydney, 1986, p.112.
159) W. Maenhaut, K. Akilimali, *Nucl. Instrum. Methods*, **B22**, 254 (1987).
160) R.G. Flocchini, T.A. Cahill, M.L. Pitchford, R.A. Eldred, P.J. Feeney, L.L. Ashbaugh, *Atmos. Environ.*, **15**, 2017 (1981).
161) B.A. Bodhaine, *Nucl. Instrum. Methods*, **B22**, 241 (1987).
162) H.J. Annegran, R.E. Van Gwieken, D.M. Bibby, F. von Blottnitz, *Atmos. Environ.*, **17**, 2045 (1983).
163) F. Adams, P.V. Espen, W. Maenhaut, *Atmos. Environ.*, **17**, 1521 (1983).
164) P. Artoxo, C. Orsini, *Nucl. Instrum. Methods*, **B22**, 259 (1987).
165) M. Wang, J.W. Winchester, S. Li, *Nucl. Instrum. Methods*, **B22**, 275 (1987).
166) 坂本和彦, 原 誠志, 八巻直臣, 小落元之, 村野健太郎, 若松伸司, 須山芳明, 大気汚染学会誌, **21**, 52 (1986).
167) 坂井洋一, 角脇 怜, 大気汚染学会誌, **21**, 396 (1986).
168) J.J. Shah, R.L. Johnson, E.K. Heyerdahl, J.J. Huntzickev, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **36**, 254 (1986).
169) H.A. Gray, G.R. Cass, *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 580 (1986).
170) M.L. Lee, M. Novothy, *Anal. Chem.*, **48**, 1566 (1976).
171) W. Giger, C. Schaffner, *Anal. Chem.*, **50**, 243 (1978).
172) M.A. Fox, S.W. Staley, *Anal. Chem.*, **48**, 992 (1976).
173) M. Dong, D.C. Locke, E. Ferrand, *Anal. Chem.*, **48**, 368 (1976).

- 174) H.P. Burchfield, E. Green, R.J. Wheeler, S.M. Billedean, *J. Chromatogr.*, **99**, 697 (1974).
- 175) R.C. Pierce, M. Katz, *Environ. Sci. Technol.*, **9**, 347 (1975).
- 176) R.A. Lannoye, R.A. Greinke, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **1974**, 755.
- 177) M. Katz, T. Sakuma, A. Ho, *Environ. Sci. Technol.*, **12**, 907 (1978).
- 178) R.C. Lao, H. Oja, R.S. Thomas, J.L. Monkman, *Sci. Total Environ.*, **2**, 222 (1973).
- 179) R.C. Lao, R.S. Thomas, J.L. Monkman, *J. Chromatogr.*, **112**, 681 (1975).
- 180) 塩崎卓哉, 田辺 潔, 半田 隆, 松下秀鶴, 大気汚染学会誌, **21**, 545 (1986).