

報 文

レーザーアブレーション/誘導結合プラズマ質量分析法を用いる 樹皮及び入皮中の微量元素及び鉛同位体比の局所分析

井出川玲子*, 大畑 昌輝*, 古田 直紀[®]*, 佐竹 研一**

Local analysis of trace elements and lead isotope ratios in bark and bark pockets by laser ablation/ICP-MS

Reiko IDEGAWA, Masaki OHATA, Naoki FURUTA* and Kenichi SATAKE**

*Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Chuo University, 1-13-27, Kasuga, Bunkyo-ku, Tokyo 112-8551

**National Institute for Environmental Studies, 16-2, Onogawa, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-0053

(Received 19 January 2001, Accepted 5 April 2001)

Recently, environmental pollution has become one of the most serious problems for human life. It has become very important to consider and evaluate environmental pollution from long-term perspectives. The bark and bark pockets of trees were used in this study, because these samples are influenced by air pollutants and can be used as an indicator of environmental pollution. Because the bark pocket samples were very small, the conventional sample digestion procedures could not be applied. Therefore, laser ablation/inductively coupled plasma mass spectrometry (LA/ICP-MS) was used for the determination from major to trace elements in bark and bark pocket samples in this study. From the result, it was found that the concentrations of hazardous elements, such as Sb, Pb, and Se, in bark were from a few to 100-fold higher compared to those in bark pocket produced 140 years ago. Moreover, Pb isotope ratio measurements were conducted in this study. It was also found that the Pb isotope ratios were different between bark and bark pockets that produced 70 years ago. The long-term trends of air pollution from Pb were considered based on these results.

Keywords : LA/ICP-MS; bark; bark pocket; Pb isotope ratio.

1 緒 言

環境汚染が深刻な問題となっている今日、その汚染の過去から現在に至る時系列変化を調査することが大きな課題となっている。現在の汚染データを得るだけでなく、過去の汚染の歴史を判断し、現状を評価することが大切であるからである。この汚染の時系列変化の調査を行う際、よく用いられる試料には博物館等の動植物標本、貝試料、さんご(珊瑚)礁試料、樹木年輪試料、湖底たい(堆)積物試料、雪氷試料などが挙げられる。これらの環境試料が汚染

の時系列変化を調査するのに有効であるためには、①汚染物質を含む年代が明確であること、②汚染物質がよく保存され拡散していないこと、③試料形成後の汚染を受けていないこと、④試料の入手方法が簡単であること、などの基本的条件を満たすことが求められる。しかし上記の試料において、この条件を完全に満たすことは困難なのが現状である¹⁾。

本研究では汚染の時系列変化を調査するため、過去の大気汚染物質をそのまま蓄積していると考えられる樹木の入皮(bark pocket)を用いた。Bark pocketとは、過去において樹木の一番外側にある外樹皮(bark)であったものが、なんらかの原因により生じた樹幹の損傷の修復過程において、樹木の内部の年輪に挟まれて存在するようになったも

* 中央大学理工学部応用化学科: 112-8551 東京都文京区春日 1-13-27

** 独立行政法人国立環境研究所: 302-0053 茨城県つくば市小野川 16-2

のである。同じ樹木試料である年輪試料では、大気汚染物質は土壌を介して水溶性成分が根から吸収され、年輪内を移動、拡散し、その一部が年輪に蓄積する。そのため、年輪数は明確であっても蓄積汚染物質には十数年の誤差が見られることが多い。これに対し bark は大気から直接汚染物質を蓄積しており、bark pocket となった後もその時代の汚染物質をそのままの状態に蓄積していると考えられる。しかも bark は死細胞で構成されているため、いったん bark pocket となった後はその中での汚染物質の移動、拡散は起こりにくいと考えられる。また、bark pocket は年輪に挟まれているため、形成年の特定が容易である。これらの理由により、bark pocket は大気汚染物質を蓄積した優れた“タイムカプセル”であると言える^{1)~4)}。

本研究ではこの bark pocket と bark 中に含まれる主要元素及び微量元素を測定し、過去から現在に至る大気汚染の時系列変化を調査した。また、特に Pb について注目し、その同位体比測定を行った。

2 実験

2.1 試料採取

試料には、国宝五重塔で有名な奈良県「室生寺」境内の杉を用いた。樹齢は約 300 年である。1998 年 9 月の台風により倒されたものを採取した。この杉は約 70 年前 (A.D.1928) と 140 年前 (A.D.1858) にあたる bark pocket を含んでおり、この 2 点と bark を含めた計 3 点の局所分析を行った⁴⁾。70 年前は戦前の昭和初期に、140 年前は江戸時代の終わりにあたる。測定には bark 及び bark pocket を含む部分を、のこぎりで約 3 cm 四方に切り取ったものを使用した。

2.2 測定

2.2.1 装置 本研究では試料導入系に、レーザーアブレーションを用いた誘導結合プラズマ質量分析法 (LA/ICP-MS) (Laser: LSX-100; CEATAC Technologies 製, USA, ICP-MS: HP-4500; 横河アナリティカルシステムズ製) を使用した。LA/ICP-MS は固体試料中の微量元素を、試料前処理することなく直接測定できる手法である。このため試料前処理の際の汚染を防ぐことができる。また、局所分析が可能であるため、bark pocket のような小片の試料の測定に大変有効である⁵⁾⁶⁾。レーザーには Nd:YAG レーザーを用い、波長は 4 倍波の 266 nm の紫外光を使用した。また、bark 及び bark pocket 表面を均一に測定するために、1 回のパルスごとに常に新しい表面を測定するラスタモードを使用した。LA/ICP-MS の測定条件を Table 1 に示す。

2.2.2 各元素濃度測定 LA/ICP-MS の検量線用の標準試料は入手が困難なため、本研究ではセルロース粉末

Table 1 Operating parameters of LA/ICP-MS

LA	
Type	Nd : YAG
Pattern	raster
Wavelength	266 nm
Operating mode	Q switch
Pulse energy	1.00 mJ
Pulse frequency	20 Hz
Defocus	3 mm
ICP-MS	
RF power	1300 W
Plasma gas flow rate	15.01 l/min
Carrier gas flow rate	1.52 l/min
Auxiliary gas flow rate	1.00 l/min
Dwell time	0.03 s
(Isotope analysis)	(0.003 s)
Integration time	1 s
Repetition	5

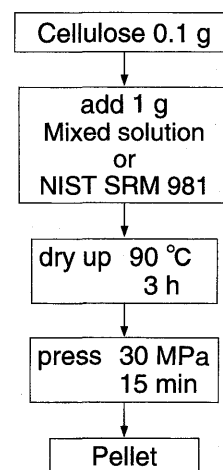


Fig. 1 Preparation procedures of cellulose pellet for laser ablation measurements

(20~100 μm; Merck KGaA 製, Germany) を用いて、その粉末に多元素混合標準溶液 (SPEX Certiprep 製, USA) を加え、錠剤成型器 (理研精器製) にて作製した⁷⁾。その手順を以下に記す。初めにセルロース粉末 0.1 g を小容量のガラス容器にひょう量し、異なる濃度の多元素混合標準溶液 (0, 1, 3, 5, 10 μg/g) 1 g をセルロース粉末に加え完全に浸す。これを乾燥器中にて 90°C で約 3 時間乾燥後、錠剤成型器を用いて圧力 30 MPa 下 15 分間で、直径 10 mm のペレットを作製した (Fig. 1)。セルロースは樹木の主成分であり、その構成も大変似ているため、マトリックスマッチングとしてセルロース粉末を用いた。この作製したペレットを検量線用試料とし、LA/ICP-MS にて各元素濃度を測定した。この際、Ba 以外の元素に対しては Ba を内標準元素とし、bark 及び bark pocket 中に含まれる各元素濃度を求めた。なお、すべて同条件の下で再びペレットを作製し、酸分解した後、ICP-MS にて濃度が理論

Table 2 Operating parameters of ICP-AES and ICP-MS

ICP-AES	
RF power	1200 W
Plasma gas flow rate	16.0 l/min
Carrier gas flow rate	1.00 l/min
Auxiliary gas flow rate	1.26 l/min
Integration time	5 s
Repetition	5
ICP-MS	
RF power	1300 W
Plasma gas flow rate	15.01 l/min
Carrier gas flow rate	1.24 l/min
Auxiliary gas flow rate	1.00 l/min
Dwell time	0.03 s
(Isotope analysis)	(0.003 s)
Integration time	3 s
Repetition	5

値と一致することを確認した。本研究で Ba を内標準元素とした理由は, bark に比較的高濃度存在していること, そして bark pocket においても外樹皮の濃度とあまり大きな変化が見られない元素であるからである。

2.2.3 Pb 同位体比測定 本研究では有害汚染元素の一つである Pb について特に注目し, その起源の推移を考察するため, bark 及び bark pocket 中の Pb 同位体比測定も行った。Pb 同位体比測定を行う際に問題となるのが質量差別効果 (mass discrimination) である。これを補正するため, Pb 同位体比が保証されている標準物質 (SRM 981; National Institute of Standard and Technology, USA) を用いてペレットを作製し, 外標準補正を行った⁸⁾。ペレット作製手順は検量線用ペレット作製と同様である (Fig. 1)。このペレットを bark 及び bark pocket と同条件で測定し, 測定値と SRM 981 の保証値の比から計算される補正係数を用いて, bark 及び bark pocket の Pb 同位体比測定値を補正した。

2.2.4 溶液測定 LA/ICP-MS 測定と比較するため, 試料量が十分に存在する現在の bark をマイクロ波分解装置 (Microwave Labstation MLS-1200 mega; Milestone s.r.l. 製 Italy) にて酸分解し, ICP-AES (Spectro Frame Compact E; Spectro 製, Germany) 及び ICP-MS にて各元素濃度及び Pb 同位体比を測定した。樹木試料より bark 部分を彫刻刀を用いて採取し, 80°C で 12 時間以上乾燥させる。その後 0.3 g をテフロン製容器にひょう量し, HNO₃ (70% EL grade; 関東化学製) 6 ml, H₂O₂ (30% EL grade; 関東化学製) 1 ml, HF (50% 半導体用; ダイキン工業製) 2 ml を加え, マイクロ波分解した。次に HF を揮発させるため, テフロン製容器をホットプレート上で 230°C に加熱し, 蒸発乾固寸前にした後, 純水 (Mili-Q SP ICP-MS; 日本ミリポア製) で 30 g に希釈した。この試料中の主要元素 (Mg, Al, Fe) を ICP-AES にて, 微量元素 (Ti, V, Cr,

Table 3 Comparison of results obtained by LA/ICP-MS and ICP-MS

Element	ICP-MS	RSD, %	LA/ICP-MS	RSD, %*
Al	1690 ± 20	(1.2)	1260 ± 90	(7.4)
Mg	447 ± 4	(0.8)	547 ± 19	(3.4)
Ti	69.2 ± 0.4	(0.6)	51.5 ± 2.8	(5.4)
Ba	47.4 ± 0.2	(0.5)	51.0 ± 4.8	(9.4)
Zn	28.2 ± 0.1	(0.4)	32.7 ± 1.7	(5.3)
Mn	21.0 ± 0.1	(0.6)	25.6 ± 0.6	(2.4)
Sr	21.0 ± 0.2	(0.8)	19.5 ± 0.4	(2.1)
Pb	18.5 ± 0.1	(0.5)	17.0 ± 0.7	(4.2)
Cu	13.9 ± 0.1	(0.7)	15.7 ± 0.8	(5.1)
V	3.28 ± 0.02	(0.8)	4.32 ± 0.19	(4.4)
Cr	2.44 ± 0.02	(0.8)	3.30 ± 0.59	(17.8)
Ni	2.07 ± 0.01	(0.6)	2.40 ± 0.13	(5.3)
Sb	1.24 ± 0.01	(0.8)	0.99 ± 0.09	(8.7)
As	1.17 ± 0.005	(0.4)	1.57 ± 0.53	(33.8)
Se	0.30 ± 0.01	(3.9)	0.16 ± 0.05	(29.8)
Bi	0.28 ± 0.002	(0.6)	0.27 ± 0.07	(24.2)
Cd	0.17 ± 0.002	(1.3)	0.15 ± 0.05	(32.3)

* Relative standard deviation of 5 replicate measurements.
Unit: µg/g

Table 4 Pb isotope ratios in bark

	ICP-MS	LA/ICP-MS
²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	0.867 ± 0.003 (0.3%)*	0.863 ± 0.002 (0.2%)*
²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	2.113 ± 0.013 (0.6%)*	2.098 ± 0.006 (0.3%)*

* Relative standard deviation of 5 replicate measurements.

Mn, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Cd, Sb, Ba, Pb, Bi) を ICP-MS にて測定した。測定条件を Table 2 に示す。

3 結果及び考察

3.1 溶液測定値との比較

Table 3 にセルローズペレットを用いた LA/ICP-MS, 及び溶液法による ICP-MS でそれぞれ測定した, 奈良県室生寺の杉の bark 中に含まれる各元素濃度を示す。Table 3 より, LA/ICP-MS による測定は溶液法に比べ若干精度が劣るものの, 濃度は大変近い値をとっていることが確認できる。

また, 同様に Pb 同位体比測定結果を Table 4 に示す。LA/ICP-MS による測定は, 精度 1% 以内に収まっており, 値も溶液測定値と誤差範囲内で一致している。

これより LA/ICP-MS を用いて bark 中の各元素濃度及び Pb 同位体比の測定が行えることが確認できた。よって, 局所分析の必要な bark pocket の測定を本法を用いて行い, その時系列変化を求めた。

3.2 各元素の濃度測定

Table 5 には LA/ICP-MS により測定した bark 及び

Table 5 Analytical results of bark and bark pockets

Element	Bark		Bark pockets	
	Present	70 Years ago	140 Years ago	
Al	1260 ± 90	325 ± 132	123 ± 39	
Mg	547 ± 19	2770 ± 760	1430 ± 70	
Ti	51.5 ± 2.8	20.2 ± 8.0	11.9 ± 12.0	
Ba	51.0 ± 4.8	55.0 ± 11.6	34.2 ± 3.7	
Zn	32.7 ± 1.7	4.01 ± 1.37	1.95 ± 0.71	
Mn	25.6 ± 0.6	1.38 ± 0.37	3.95 ± 0.91	
Sr	19.5 ± 0.4	42.4 ± 2.81	34.4 ± 2.2	
Pb	17.0 ± 0.7	1.34 ± 0.29	0.29 ± 0.13	
Cu	15.7 ± 0.8	9.66 ± 3.44	22.9 ± 4.5	
V	4.32 ± 0.19	0.77 ± 0.49	0.52 ± 0.28	
Cr	3.30 ± 0.59	1.05 ± 0.53	2.08 ± 1.14	
Ni	2.40 ± 0.13	0.94 ± 0.47	0.43 ± 0.08	
As	1.57 ± 0.53	0.79 ± 0.67	<0.015	
Sb	0.99 ± 0.09	0.48 ± 0.41	<0.0045	
Se	0.16 ± 0.05	0.01 ± 0.08	<0.0042	
Cd	0.15 ± 0.05	<0.021	0.12 ± 0.06	

* Analytical results of 5 replicate measurements. Unit: µg/g

bark pocket 中の各元素濃度測定結果を示す。Mg, Ba, Sr 及び Cu では、現在、70 年前、140 年前を比較すると濃度の違いを見ることはできるが、近年単純増加していないため、大気汚染の進行があったとは考えにくい。一方、Al, Ti, Zn, V 及び Ni では、近年濃度が増加していることが分かる。Al 及び Ti は戦後の工業の発展に伴い大量に使用されるようになっており、その影響と考えられる。Zn も同様の原因が考えられるが、特に自動車のタイヤに使用されており、その影響が大きいと考えられる。V, Ni については、石油に多く含まれており、近年の石油消費量の増加に伴い、大気中に多く放出されたものと考えられる。また、有害汚染元素である Pb, Sb, As, Se においても近年濃度が増加しているが、Al, Ti, Zn などと同様に、戦後の工業の発展により大気汚染が進んだためと考えられる。これらの汚染元素は鉱物の不純物などに含まれており、精錬過程などで大気に放出されたりしたものと考えられる。特に Pb については、現在では 140 年前の江戸時代に比べ 100 倍近くになっている。近年の大気中の Pb 汚染は、ガソリンの添加剤として Pb が添加されたことが最大の原因である⁹⁾¹⁰⁾。この添加剤は 1924 年以降使用されており、日本では 1975 年に使用が禁止されている。しかし依然として諸外国には Pb がガソリンに添加されている国もあり、現在も Pb 汚染の主要な要因となっている。この Pb については 3.3 で詳しく考察する。

3.3 Pb 同位体比測定

SRM 981 を含んだセルロースペレットを使って、イオンカウント数と精度の関係を調べたものを Fig. 2 に示す。これより ²⁰⁶Pb のイオンカウント数が小さいと同位体比が安定せず精度も悪いのに対し、 2×10^5 cps 以上であれば

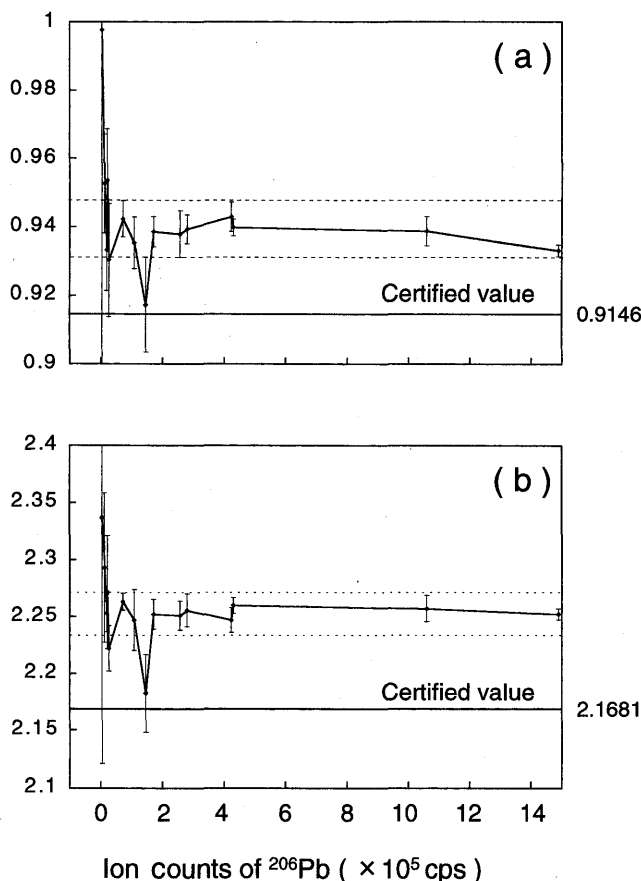


Fig. 2 Pb isotope ratios in cellulose pellet as a function of counts of ²⁰⁶Pb

(a) ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb, (b) ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb

その精度は 1% 以内に収まり、安定した値を与えることが分かった。よって、²⁰⁶Pb のイオンカウント数が 2×10^5 cps 以上であれば、精度良く鉛同位体比が測定できるものとした。

次に LA/ICP-MS にて、現在の bark 及び 70 年前、140 年前の bark pocket の Pb 同位体比測定を行った。その結果、bark pocket では 70 年前、140 年前共に得られたイオンカウント数が 2×10^5 cps 以下であったため、精度良く Pb 同位体比を測定することができなかった。そのため、bark pocket については、試料導入系に LA を用いた多重検出器 (マルチコレクター) を備えた磁場型 ICP-MS (LA/MC-ICP-MS) により、bark pocket の Pb 同位体比測定を行った¹¹⁾¹²⁾。その結果、70 年前のものについては測定可能であったが、140 年前のものについてはこの装置を用いても測定することはできなかった。

Fig. 3 には縦軸に質量数 ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb, 横軸に ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb の同位体比をとり、bark 及び 70 年前の bark pocket, 及び参考として中央大学屋上で採取した大気粉じん中の Pb 同位体比の値をプロットした。日本では現在のところ、大気粉じん中の Pb 同位体比は日本全土ではほぼ一定の値とな

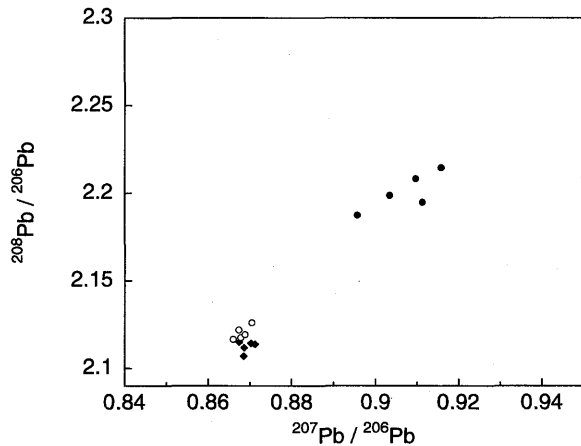


Fig. 3 Pb isotope ratios in barks and bark pockets of Japanese cedar

◆: bark (1998); ●: bark pockets (1928); ○: air-borne particulate matter collected at Tokyo

っていることが報告されており¹³⁾¹⁴⁾, その値は本研究の大気粉じんともよく一致している. また Fig. 3 より, 大気粉じんと bark がほぼ同じ値であることから, bark がその周辺の大気汚染状況をそのまま反映していることが確認できる. 一方, bark と 70 年前の bark pocket とでは, 明らかに異なる値を示していることが分かる.

Fig. 4 に Hirao らの報告¹⁵⁾による, 東京湾底質の Pb 同位体比の時系列変化を示す. これより東京湾の底質は, 1920 年前後で $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ と $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ の比の値が大きな値をとり, その後 1940 年前後より徐々に小さな値をとっていることが分かる. 本研究の結果においても, 70 年前の 1928 年の Pb 同位体比は現在よりも大きな値をとり, 同じ傾向と言える.

Pb 同位体比のこのような違いは自然起因によるものではなく, 人為的な影響と考えられる. つまり異なる地域よりガソリンや鉱石として輸入された Pb では, その元の地域での Pb 同位体比と異なるため, 大量に存在することになれば, その地域での値に影響を与えることになる.

ガソリンにまだ Pb が添加されていない 1924 年以前では, 国内での Pb 汚染源は主に輸入された Pb 鉱石と日本で産出された Pb 鉱石であり, 大気中にはその精錬の過程で放出されたと考えられる¹⁵⁾. その後 Pb の主な汚染は 1975 年まではガソリンであり, 今日では多くの国から鉱物や石炭など様々な形で輸入されており, 70 年前の 1930 年前後と比べ輸入先も量も大きく異なることが, Pb 同位体比の変化を引き起こした原因と考えられる¹⁵⁾¹⁶⁾.

また, 今回測定した bark pocket と東京湾底質中の同年代の Pb 同位体比は異なる結果となった. Hirao さんも大気粉じんと底質の Pb 同位体比は異なる値という同様の報告¹⁵⁾をしているが, 大気粉じんや bark pocket は大気から

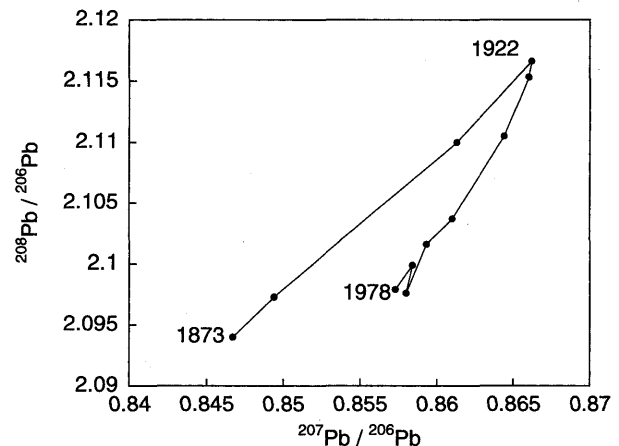


Fig. 4 Trend of Pb isotope ratios in core sediments collected from the Tokyo Bay (Ref. 15)

の汚染に限定されるのに対し, 底質では大気のほかにも様々な経路の汚染があるためと推察される. つまり, 大気ではガソリンや精錬過程などによる影響に限られるのに対し, 底質ではそのほかに生活廃水や工業排水など, 大気には直接影響を与えない河川や海洋を通じた汚染があるためと考えられる.

4 結 論

LA/ICP-MS による bark 及び bark pocket の各元素濃度測定は, 溶液法による ICP-MS で測定した値と比べ若干精度は劣るものの, 正確に測定することができた. Bark pocket のような局所分析を必要とする微小な試料の測定において, LA/ICP-MS は大変有効な測定方法であることが確認できた. またその測定結果より, 140 年前, 70 年前, そして現在となるにつれ, Pb, As, Se, Sb といった有害元素の汚染が深刻化していることが確認できた. 近年の工業の発展により, 大気汚染が進行している結果と考えられる. 特に Pb については, 江戸時代の終わりにあたる 140 年前に比べ約 100 倍も汚染されていることが確認できた.

また, Pb の同位体比測定でも, Pb の汚染源の違いを確認することができた. 70 年前と比べ $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ と $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ の比の値は大きく異なっており, 汚染物質とともに輸入先の変化等が考えられる. また, この変化は東京湾底質試料の測定結果と比較しても, 似た傾向を示していることが確認できた. ただ値が異なっている理由は, 底質が大気汚染以外からも様々な形で汚染を受けているためと推察される.

今回は 140 年前の bark pocket の Pb 同位体比は残念ながら測定できなかったが, この測定が可能となれば, 更に汚染の時系列変化を調査していく上で, 有効なデータを得

ることができるであろう。

本研究中、LA/MC-ICP-MSによってPb同位体比を測定してくださった東京工業大学の平田岳史博士に厚く御礼を申し上げます。

文 献

- 1) 佐竹研一: エネルギー・資源, **19**, 140 (1998).
- 2) K. Satake, A. Tanaka, K. Kimura: *Sci. Total Environ.*, **181**, 25 (1996).
- 3) K. Satake, A. Tanaka, T. Takamatsu, K. Kimura: Proceedings of the International Workshop on Development and Application of Biogeochemical Methods in Acid Rain Reserch, p. 151 (1993), Tsukuba and Kusatsu.
- 4) K. Satake, R. Idegawa, M. Ohata, N. Furuta: Proceedings of 5th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements, p. 1074 (1999), Vienna.
- 5) R. E. Russo: *Appl. Spectrosc.*, **49**, 14 (1995).
- 6) N. Furuta: *Appl. Spectrosc.*, **45**, 1372 (1991).
- 7) E. Hoffman, C. Ludke, H. Scholze, H. Stephanowitz: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **350**, 253 (1994).
- 8) A. T. Townsend, Z. Yu, P. McGoldrick, J. A. Hutton: *J. Anal. At. Spectrom.*, **13**, 809 (1998).
- 9) 三島昌夫: “環境汚染分析法”, 第3巻, p. 11 (1973), (大日本図書).
- 10) 桜井治彦, 中村健一, 大久保利晃: “環境汚染物質の生体への影響”, 第10巻, (1979), (東京化学同人).
- 11) T. Hirata: *Analyst* (London), **121**, 1407 (1996).
- 12) T. Hirata: *Geochem. Cosmochim. Acta*, **59**, 2491 (1995).
- 13) H. Mukai, N. Furuta, T. Fujii, Y. Ambe, K. Sakamoto, Y. Hashimoto: *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 1347 (1993).
- 14) 室住正世, 中村精次, 吉田勝美: 日本化学会誌, **1982**, 1479.
- 15) Y. Hirao, H. Mabuchi, E. Fukuda, H. Tanaka, T. Imamura, H. Todoroki, K. Kimura, E. Matsumoto: *Geochem. J.*, **20**, 1 (1986).
- 16) 平尾良光: 沿岸海洋研究ノート, **25** (2), 136 (1988).

要 旨

環境汚染が深刻な問題となっている今日、過去から現在に至る汚染の時系列変化を明らかにすることが重要となっている。本研究では大気汚染状況を反映していると考えられる樹木の外樹皮 (bark), 及び過去の外樹皮である入皮 (bark pocket) に注目した。Bark pocketは極微量な試料であるため、この測定には局所分析が可能なレーザーアブレーション/誘導結合プラズマ質量分析法 (LA/ICP-MS) を採用した。LA/ICP-MSを用いて bark 及び bark pocket 中に含まれる主要元素及び微量元素を測定したところ、Pb, Sb, Se といった有害汚染元素において、現在の bark は 140 年前の bark pocket に比べ数倍から百倍近く高濃度であることが明らかになった。また、Pb の同位体比を測定したところ、bark と 70 年前の bark pocket とでは異なる値を示した。この結果より、大気中の Pb 汚染起源の推移を考察した。