連載総説

Bio-PIXE その理論と応用

第9章 環境科学への応用

(3) 降水中不溶成分の多元素同時分析[†]齊藤勝美^{*1}, 岩田吉弘^{*2}^{*1}秋田県環境センター

010-8572 秋田市山王 3-1-1

^{*2}秋田大学教育文化部

010-8502 秋田市手形学園町

Key Words: particle induced X-ray emission (PIXE), multi-element analysis, insoluble component, rain, snow and fog, atmospheric environment

1. はじめに

降雨・雪などの酸性化現象は、近年その顕在化に伴い、欧米を中心に湖沼の酸性化による水生生物への被害や森林衰退など生態系への影響が顕著化し、地域的な問題から地球環境問題として注目されている。こうしたことから、降水・雪の酸性化状態や酸性化（汚染）機構を明らかにする有用な情報を得るために、降水・雪中の化学成分分析が行われている。降水・雪についてはイオン種を中心に、イオンクロマト法や原子吸光法を用いて盛んに行われている¹⁾。一方、不溶成分については、酸性雨・雪の中和や酸化触媒作用、さらには起源など、降水・雪の酸性化メカニズムの解明に多大な情報を与え

ると期待されるものの、中和成分である Ca, Mg などのアルカリ土類金属や Fe, Mn, Al など一部の元素を原子吸光法により分析しているのが現状である^{2),3)}。しかも、元素濃度は低い場合が多く、また試料が数mgと少ないこともあって、分析値の信頼性は低く、そのデータは十分に活用されてはいない^{4),5)}。

PIXE 法は mg 以下の微小な分析試料であっても Na-U までの元素を同時に ppb レベルで検出することが可能で、しかも降水・雪中不溶成分のように薄膜上に分析試料が捕集される場合には、煩雑な化学操作を加えることなく測定できる。また、測定時間は 20-30 分と短時間である。したがって、PIXE 法は降水・雪中不溶成分の多元素同時分析に威力を発揮し、降水・雪の酸性化メカニズムの解明に多大な情報を与えると期待される。

ここでは、まず照射試料の作成と PIXE 分析を、つぎに PIXE 法による降水・雪中不溶成分の多元素分析への適用とその有用性について、分析例と分析データの解析例を基に述べる。

2. 照射試料の作成と PIXE 分析

降水の採取には、大別してポリエチレン製の

[†] Bio-PIXE, Theory and Applications. Chapter 9. Application to the Environmental Science. (3) Multi-element Analysis of Insoluble Components in Rain and Snow. Katsumi SAITOH and Yoshihiro IWATA*: Environmental Research & Information Center of Akita Prefecture (ERICA), 3-1-1 Sanno, Akita-shi 010-8572, Japan, *Faculty of Education and Human Studies, Akita University, Tegata Gakuencho, Akita-shi 010-8502, Japan.

採取漏斗と採取びんを組み合わせたバルクサンプラーと、降水を孔径 $0.45\mu\text{m}$ のセルロース混合エステル製メンブランフィルターでろ過し、不溶成分を除くウェットオンリーサンプラーとがある。降雪の場合には、ポリエチレン製の円筒型採取装置またはポリエチレン製びんに直接採取する例が多い。

バルクサンプラーによる降水および降雪中不溶成分の PIXE 照射試料は、降水または室温で溶解した降雪試料の一定量を、ポリカーボネート製メンブランフィルターでアスピレータを用いて吸引ろ過し、このフィルターを風乾してターゲットとする。ポリカーボネート製メンブランフィルターの場合にはフィルターの厚みがないので、フィルターの平滑性を高めて不溶成分をフィルター上になるべく均一に付着させるために、フィルターの下にセルロース混合エステル製メンブランフィルターを挟む必要がある。なお、用いられるフィルターの孔径は $0.4 - 0.2\mu\text{m}$ である。

ウェットオンリーサンプラーの場合には、不溶成分の除去に用いられているセルロース混合エステル製メンブランフィルターを用いることとなる。PIXE 分析では、照射試料のバックング材としては強度の面、不純物の少なさの点からポリカーボネート製メンブランフィルターは最適ではあるが、セルロース混合エステル製メンブランフィルターでも測定は可能である。

図 1 は山岳地での新雪を実験室内で溶解し、その 200mL をポリカーボネート製メンブランフィルター (Nuclepore filter, 孔径 $0.2\mu\text{m}$) でろ過して作成した照射試料を、(株)日本アイソトープ協会仁科サイクロトロンセンターの PIXE 装置で、 2.9MeV の陽子線を照射して得られた特性 X 線スペクトルの一例である⁶⁾。このときの電流値は 12nA 、電荷量は $17\mu\text{C}$ で、照射は約 30 分である。高エネルギー用 (アブソーバーに $300\mu\text{m}$ 厚のマイラー膜を使用) の Si(Li) 半導体検出器からは K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Rb, Sr および Zr の 14

図 1 山岳地での新雪中不溶成分試料の PIXE による特性 X 線のスペクトル例 (採取地: 秋田駒ヶ岳, 採取日: 1995 年 2 月 26 日)

元素、低エネルギー用の Si(Li) 半導体検出器からは Na, Mg, Al, Si, P, S および Cl の 7 元素が検出されている。

表 1 は SAPIX⁷⁾ により特性 X 線スペクトルを解析した結果である。ピークカウントに対する解析誤差は、主要元素である Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti および Fe の 8 元素では 1% 以下, P を除く 12 元素では 1 - 10% の範囲となっている。このように、主要元素の Si に比べて 1/1000 と少ない微量元素までも、定量評価に十分な精度で同時に検出されている。

3. 降水、新雪および霧水中不溶成分の多元素分析

降水・雪中不溶成分の多元素分析による元素組成は、降水・雪の酸性化メカニズムや起源を解析する上で有用な情報をもたらすが、その分析例は数少ない。ここに紹介する分析例は、降

表 1 特性X線のスペクトルの解析結果

元素	X線ピーク±誤差*	元素	X線ピーク±誤差*
Na	3140±30	Mn	9550±370
Mg	6550±40	Fe	545000±1000
Al	84800±700	Co	3070±190
Si	225000±1000	Ni	600±50
P	360±140	Cu	940±50
S	1020±80	Zn	3760±70
Cl	670±70	Rb	390±20
K	35400±100	Sr	220±30
Ca	37200±100	Zr	190±20
Ti	59000±100	Pb	610±30
Cr	2990±30		

*: 誤差は、特性X線スペクトル解析による誤差。

図 2 秋田大学構内、湯沢市内で採取した降水と山岳地で採取した新雪の不溶成分中元素存在量の比較

水・雪の他、霧水中の不溶成分を PIXE 法により多元素分析した結果である。

図 2 は、秋田県内で採取した降水中不溶成分の元素存在量を、平均値は棒で標準偏差はバーで示したものである⁸⁾。秋田大学構内と秋田県湯沢市内は常時開放型捕集装置を用いて 1 降水ごと、山岳地は秋田県内 5 か所の主要山岳でポリエチレン製びんに新雪を直接採取したものである。なお、元素存在量は Si の存在量を 10000 とし、元素のピークカウントに基づき相対的な元素量で表している。

各元素の存在量をみると、ほとんどの元素は採取地や採取日が異なると数倍の変動があるものの、Al はいずれの採取地でも変動はほとん

どない。また、Ti も採取地によって存在量の差は少しみられる程度で、変動の少ない元素である。Si, Al および Ti は、土壌粒子の代表的な元素で、ここでの分析例をみるかぎり、不溶成分中土壌粒子の割合は一定であるようである。

採取地による違いは、上述した元素を除くほとんどの元素で、その存在量は湯沢>秋田>山岳地の順になっている。このことは、降水中不溶成分が採取地点周辺の大気中エアロゾルに影響されていることをうかがわせるものである。また、山岳地に比べて平野部での元素存在量の変動が大きいのも、エアロゾルの取込み方がさまざまに変化している現れであると考えられ

表 2 霧水と降水の不溶成分中元素の Al に対する相対比

A										
	Si	Al	Fe	K	Mg	Na	Ca	Ti		
Fog at Mt. Makkodake (n = 16)	3.9±2.6	1	0.55±0.12	0.27±0.27	0.37±0.70	0.54±1.4	1.1±3.1	0.039±0.015	0.0	
Rain at Onuma (n = 8)	4.4±2.7	1	0.45±0.16	0.40±0.29	0.31±0.47	0.24±0.49	1.3±2.2	0.069±0.067	0.0	
Rain at Akita (n = 22)	3.8±1.6	1	1.2±3.3	0.56±0.98	0.70±0.58	0.69±0.94	2.3±2.9	0.33±1.1	0.0	
Kosa at Morioka City ¹³⁾ (2/24/1977)	2.7	1	0.58	0.24	0.25	0.17	0.12	0.041		
B										
	Si	Al	Fe	K	Mg	Na	Ca	Ti		
Fog at Mt. Makkodake 8/28-8/29	2.7	1	0.53	0.14	0.10	0.09	0.11	0.041		
Fog at Mt. Makkodake 9/13-9/14	2.8	1	0.57	0.18	0.14	0.11	0.10	0.045		
Rain at Onuma 9/12-9/14	2.6	1	0.65	0.19	0.13	0.06	0.05	0.048		
Kosa at Morioka City ¹³⁾ (2/24/1977)	2.7	1	0.58	0.24	0.25	0.17	0.12	0.041		

る。このように、降水・雪中不溶成分の多元素分析をすると、降水・雪に関する多くの情報が得られる。

表 2 は、秋田八幡平のもっこ岳で細線式パッシブ霧水捕集器により採集した霧水、秋田八幡平大沼、秋田大学構内で常時開放型捕集装置を用いて採取した降水の不溶成分元素を、Al に着目して、Al に対する相対比で示したものである⁹⁾。表 2 の A は採取した試料の平均値と標準偏差、表 2 の B は盛岡市で観測された黄砂の元素組成と類似した採取日のデータである。なお、盛岡市で観測された黄砂の元素組成は、名古屋大学水圏科学研究所編、大気水圏の科学—黄砂、古今書院（1991年）からの引用である。Ogawa ら⁹⁾ は不溶成分の多元素分析結果を解析して、黄砂の元素組成と類似した採取日の霧水または降水中の不溶成分の主体は、後退流跡線との関係から黄砂の可能性が高く、また不溶成分の Al に対する組成比は空気塊の輸送経路によって強く影響を受けていると述べている。このように、降水などの不溶成分の元素情報は、起源を解析する上でも有用な情報である。

4. おわりに

降雨・雪中不溶成分の元素組成は、酸性雨・雪のメカニズムの解明に多大な情報を与えることは言うまでもないが、不溶成分の分析はその量が微量なことなどもあって、これまで Ca, Mg などのアルカリ土類金属や Fe, Mn, Al など一部の元素に限られていた。また、これらの分析値の信頼性が低いこともあり、そのデータは十分に活用はされていない。PIXE 法では不溶成分量が微量であっても、主要成分から主要な Si に比べて 1/1000 と少ない微量成分まで、定量に十分な精度で同時に検出され、まさに PIXE 法は降雨・雪中不溶成分の元素組成を分析するのに最適な分析法である。また、分析例でも示したように、自然現象をひもとくには、数多くの試料を分析し、できるだけ分析試料の持つ情報を引き出す必要がある。この点でも、PIXE 法は 1 試料をおおむね 20 分程度と迅速に多元素を同時に分析でき、数多くの試料を比較的短時間で分析することができることから、この種の調査、研究には威力を発揮すると考えられる。したがって、今後この分野での PIXE

法の利用は高まるものと考えられる。

文 献

- 1) たとえば, 玉置元則, 小山 功: 地上から見た日本の酸性雨—酸性雨調査・研究で得られた成果と今後の課題一, 大気汚染学会誌, **26**, 1-22 (1991)
- 2) 玉置元則, 正賀 充, 平木隆年: 沈着物中の不溶性金属成分の評価, 兵庫県立公害研究所研究報告, No. 23, 8-13 (1991)
- 3) 北瀬 勝, 酒井哲夫, 大場和生, 清水正信: 乾性降下物および不溶性成分の評価方法について, 名古屋市環境科学研究所報, No. 22, 9-18 (1992)
- 4) 酸性雨対策検討会大気分科会: 酸性雨対策調査報告書 (1990)
- 5) 酸性雨対策検討会大気分科会: 酸性雨測定に関する資料集 (Ⅱ) (1991)
- 6) Saitoh, K., Iwata, Y. and Hirano, K.: Characterization of insoluble components in fresh surface snow on mountains in Japan, *Int. J. PIXE*, **8**, 147-153 (1998)
- 7) Sera, K., Yanagisawa, T., Tsunoda, H., Futatsugawa, S., Saitoh, Y., Suzuki, S. and Orihara, H.: Bio-PIXE at the Takizawa facility (Bio-PIXE with a baby cyclotron), *ibid.*, **2**, 325-330 (1992)
- 8) 岩田吉弘, 斉藤勝美, 武田 憲, 佐々木綾子: PIXE 法による降水中不溶成分の多元素同時定量—秋田県内での採取試料について—, NMCC 共同利用研究成果報文集, **4**, 149-155 (1996)
- 9) Ogawa, N., Kikuchi, R., Okamura, T., Kajikawa, M., Adzuhata, T., Iwata, Y. and Ozeki, T.: Chemical characterization of acid fog and rain of Akita in northern Japan, *Int. J. Soc. Mat. Eng. Resour.*, **7**, 282-295 (1999)