

# 環境指標としての降水中の微量元素

片山 幸士 ・ 岡田 直紀 ・ 山下 洋\*  
井上 治郎\*\* ・ 青木 敦\*\*\*

Trace Element Analysis in Precipitation as an Environmental Indicator

Yukio KATAYAMA, Naoki OKADA, Hiroshi YAMASHITA\*,  
Jiro INOUE\*\*, Atsushi AOKI\*\*\*

## 要 旨

降水中に含まれる微量元素を分析し、環境指標としての有効性を調べた。降水は環境条件を考慮しネパールヒマラヤのヤルンカン氷河、滋賀県桐生および京都市將軍塚で採取した。降水中に含まれる Al, Ca, Fe, Mg, Mn など16種の微量元素を非破壊のまま熱中性子放射化分析法で定量した。降水中の微量元素濃度の季節的な変動は数倍から100倍程度であった。海から調査地までの距離が遠くなると降水中の Na 濃度は減少し、Na が海洋起源の指標元素であることを確認した。また、降水中の Mn, V および Sb 濃度は將軍塚、桐生、ヤルンカンの順に減少しており、人為的な環境汚染レベルとよく一致していた。さらに、Al, Ca および Mg の濃度には大気中の浮遊粉塵が明らかに関与していると考えられる。

## 1. 緒 言

大気中に放出された物質は量的および質的な変化を受けながら希釈、拡散されたのち、再び粉塵、降水および雪などを媒体にして地表に降下してくる。したがって、これらの媒体に含まれる種々の物質濃度から試料採取点の環境状態を推定できる。たとえば、青木ら<sup>1)</sup>、真室ら<sup>2)</sup>の報告によると、大気中の浮遊粉塵濃度および重金属元素濃度は住宅地域に比べて重工業地帯で著しく高くなっていた。また、C. L. NDIKWERE<sup>3)</sup>は降水中の微量元素を調べ、Na と Cl 濃度には海風が、Zn と Sb 濃度には工場の有無が関与することを指摘している。

ところで、降水に含まれる物質濃度は降水量や季節によって変わってくる。したがって、試料採取地が異なる場合、単純に降水中の物質濃度を比較しないで上記の項目を考慮する必要がある。本報告では、これらの点をふまえ、環境条件を異にするネパールヒマラヤのヤルンカン氷河、滋賀県桐生および京都市將軍塚で同一時期に降水を採取し、熱中性子放射化分析法で定量した微量元素濃度と環境条件について検討した。

\* 現在大阪府立島上高等学校 (at present Osaka prefectural Shimakami High School)

\*\* 京都大学防災研究所 (Kyoto University, Disaster Prevention Research Institute)

\*\*\* 京都府立大学生生活科学部 (Kyoto Prefectural University, Faculty of Living Science)

## 2. 実 験

### 2.1 調査地と試料

降水の採取は人間の生活活動や産業活動を考慮し以下の3つの地点で行った。人為的影響を最も受けていない調査地としてネパールヒマラヤの標高 5000 m のヤルンカン氷河を選び1976年6月～9月のモンスーン期に降水（降雪を含む）を採取した。この間の降水回数は23回、総降水量は 247.0 mm であった。桐生調査地は滋賀県の東南部、標高 190～255 m の低い山地にあって農村地帯に隣接している。調査地より 3.5～5.5 km の区間に東海道新幹線、東海道本線、国道1号線および名神高速道路が通っている。また、この間に各種の工場が散在しているが直接的な汚染は受けていない。降水は2～5週間ごと17回、1976年6月～1977年6月まで採取した。この間の総降水量は 1996 mm であった。さらに、都市活動の影響を受けている調査地として京都市東山区にある標高約 200 m の將軍塚を選んだ。採取地点から西方 2 km 以内に京都市の繁華街が、南方 1 km に国道1号線が通っている。降水は1976年6月から9月まで8回採取した。降水は調査地の露場に直径 30 cm のポリエチレン製漏斗を付したポリボトルを置いて採取し、移送後、pH が1になるまで重金属元素定量用の硝酸を加え、ろ過した。さらに、試水 1 l を 2～3 ml まで濃縮して短寿命（短半減期）核種の分析に供した。

### 2.2 微量元素の定量

降水中に含まれる微量元素の定量は熱中性子放射化分析法で行った。本法の詳細については日下<sup>4)</sup>、狐塚<sup>5)</sup>にゆだね、ここでは原理を略述する。試料に熱中性子を照射すると、試料に含まれる標的核種は次式にしたがって放射化される。

$$A_0 = \frac{\phi \cdot \sigma}{6.1 \times 10^{12}} \cdot \frac{w}{M} \cdot \theta \{1 - \exp(-0.693t_i/t_{1/2})\}$$

$A_0$ : 生成放射能 ( $C_i$ )

$\phi$ : 熱中性子束密度 ( $n \cdot cm^{-2} \cdot sec^{-1}$ )

$\sigma$ : 熱中性子放射化断面積 (barn)

$w$ : 標的元素の質量 (g)

$M$ : 標的元素の原子量

$\theta$ : 標的核の同位体存在比 (%)

$t_i$ : 照射時間

$t_{1/2}$ : 生成核種の半減期

実験条件として熱中性子束密度 ( $\phi$ ) と照射時間 ( $t_i$ ) を決めれば  $\sigma$ ,  $M$ ,  $\theta$  および  $t_{1/2}$  は定数であるので生成放射能  $A_0$  は標的元素の質量  $w$  に比例する。

定量したい元素の既知量  $w_s$  を含む標準試料と分析試料を同一条件下で照射し、生成した放射能をそれぞれについて測定すれば次式によって  $w$  が求まる。

$$w = w_s \cdot \frac{A_0}{A_s}$$

$A_s$ : 標準試料中の生成核種の放射能

本実験では 2～3 ml にまで濃縮した液体試料に立教大学原子力研究所の TRIGA-II の F リング（熱中性子束密度 =  $1.5 \times 10^{12} n \cdot cm^{-2} \cdot sec^{-1}$ ）で 5 分間照射した。2 分間冷却後、Ge(Li) 半導体検出器と 4096 チャンネル波高分析器 (CANBERRA 製) で 700 秒間放射能を測定した。得られた  $\gamma$  線スペクトルから半減期が数分～10 数時間の短寿命核種を用いて各元素を定量した。

半減期が数 10 時間以上の中寿命および長寿命核種の定量には京都大学原子炉実験所の圧気輸送

管を用いた。液体試料を長時間照射すると種々の危険を伴うので、試水の濃縮液を沓紙（東洋沓紙 No. 5B）に滴下、赤外線ランプで蒸発乾固させた。熱中性子束密度、 $2.75 \times 10^{13} \text{n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$  で1時間照射後、京都大学放射性同位元素総合センターへ持帰り、Ge(Li) 半導体検出器と1024チャンネル波高分析器（NORTHERN 製）を用いて  $\gamma$  線スペクトロメトリーを行った。

短寿命核種の標準試料は各金属の硝酸塩および炭酸塩を蒸留水に溶解させて調製した。また、中寿命および長寿命核種の定量には地質調査所の JB1 および JG1 と金属の酸化物から筆者<sup>6)</sup>らの調製した ST-1, ST-2, ST-5 および ST-9 を用いた。

### 3. 結果と考察

桐生で採取した降水に熱中性子 ( $\phi = 1.5 \times 10^{12} \text{n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ ) を5分間照射して得た  $\gamma$  線スペクトルを図1に、また定量に用いた生成核種、半減期および  $\gamma$  線のエネルギー値を表1に示す。横軸にチャンネル数を、縦軸にチャンネル当りのガンマ線の計数の対数値を示す。2分間冷却すると  $^{27}\text{Mg}$ ,  $^{24}\text{Na}$  などの光電ピークが認められ定量が可能になる。図示していないがヒマラヤの降水では  $^{66}\text{Cu}$  ( $t_{1/2} = 21.1 \text{ min}$ ) と  $^{51}\text{Ti}$  ( $t_{1/2} = 5.8 \text{ min}$ ) のピークが認められる。しかし桐生および将軍塚の試料では  $^{56}\text{Mn}$ ,  $^{24}\text{Na}$  の強いピークに妨害されて検出できなかった。

短寿命核種の放射能を測定した液体試料を沓紙上で蒸発乾固し、京大炉で1時間照射して得た  $\gamma$  線スペクトルを図2に示す。1週間冷却し、 $^{56}\text{Mn}$ ,  $^{24}\text{Na}$  などの放射能を減衰させて4000秒間測定すると  $^{153}\text{Sm}$  と  $^{140}\text{La}$  の鮮明なピークが認められ定量が可能になる。さらに、照射1ヶ月後に測定すると中寿命核種の放射能は減衰し、 $^{51}\text{Cr}$ ,  $^{134}\text{Cs}$  および  $^{46}\text{Sc}$  などの長寿命核種のピークがスペクトルにあらわれる。ただし、この場合、長寿命核種の放射能は弱いので測定に10000秒を要した。以上、照射条件、冷却時間および測定時間を選択することにより非破壊のまま降水中の16種の微量元素を定量した。

降水中の微量元素濃度は気象要因の影響を受ける。そこで、降水量と Mn および Na 濃度について調べた (図3, 4)。ヤルンカンで採取した降水中の Mn および Na の濃度は、降水量の多い時に低くなる傾向にあるが全体的には明らかな相関を認めることはできない。一方、桐生では、降水量にたいして Mn および Na 濃度は指数関数的に減少する傾向にある。この原因として、試料の採取法の相違が考えられる。ヤルンカンでは降雨の場合、1日ごとに採取したが、桐生では2~5週間分の雨をまとめて採取した。したがって、桐生では降水中の濃度の日変化がある程度平均化された結果、降水量との間に一定の傾向を認め得たと考えられる。また、ヤルンカンの降水には雪や霰も含まれており降下する水の形

Table 1 Data on (n,  $\gamma$ ) radionuclides and the measured  $\gamma$ -ray energies.

Element	Radionuclide	Half-life	Measured $\gamma$ -ray energy (keV)
Al	$^{28}\text{Al}$	2.31m	1779
Ca	$^{49}\text{Ca}$	8.8 m	3083
Mg	$^{27}\text{Mg}$	9.45m	1014
Mn	$^{56}\text{Mn}$	2.58h	1811
Na	$^{24}\text{Na}$	15.1 h	1368
V	$^{52}\text{V}$	3.76m	1434
Ce	$^{141}\text{Ce}$	32.5 d	145
Co	$^{60}\text{Co}$	5.24y	1332
Cr	$^{51}\text{Cr}$	27.8 d	320
Cs	$^{134}\text{Cs}$	2.07y	796
Fe	$^{59}\text{Fe}$	45.1 d	1099
La	$^{140}\text{La}$	40.3 h	1595
Sb	$^{124}\text{Sb}$	60.9 d	1691
Sc	$^{46}\text{Sc}$	83.9 d	889
Sm	$^{153}\text{Sm}$	47.1 h	103
Th	$^{233}\text{Pa}(\text{Th})$	27 d	312

m: minute, h: hour, d: day, y: year

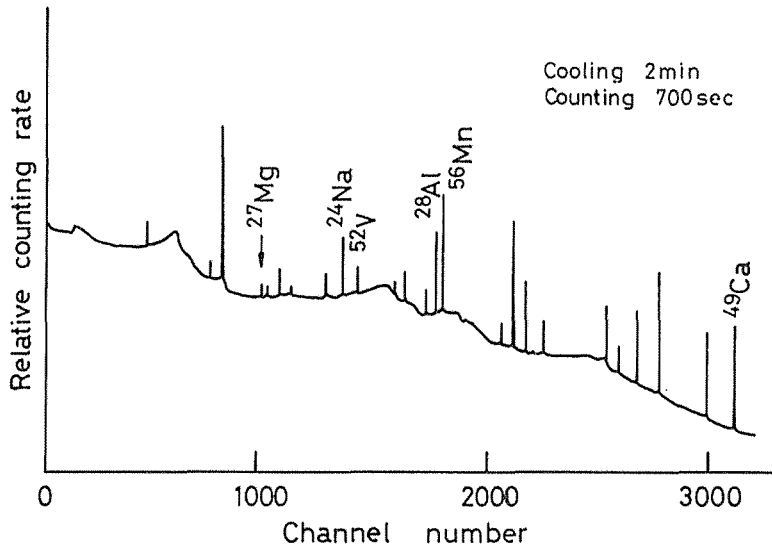


Fig. 1 Gamma-ray spectrum of rain water irradiated for 5 min and followed by cooling for 2 min.

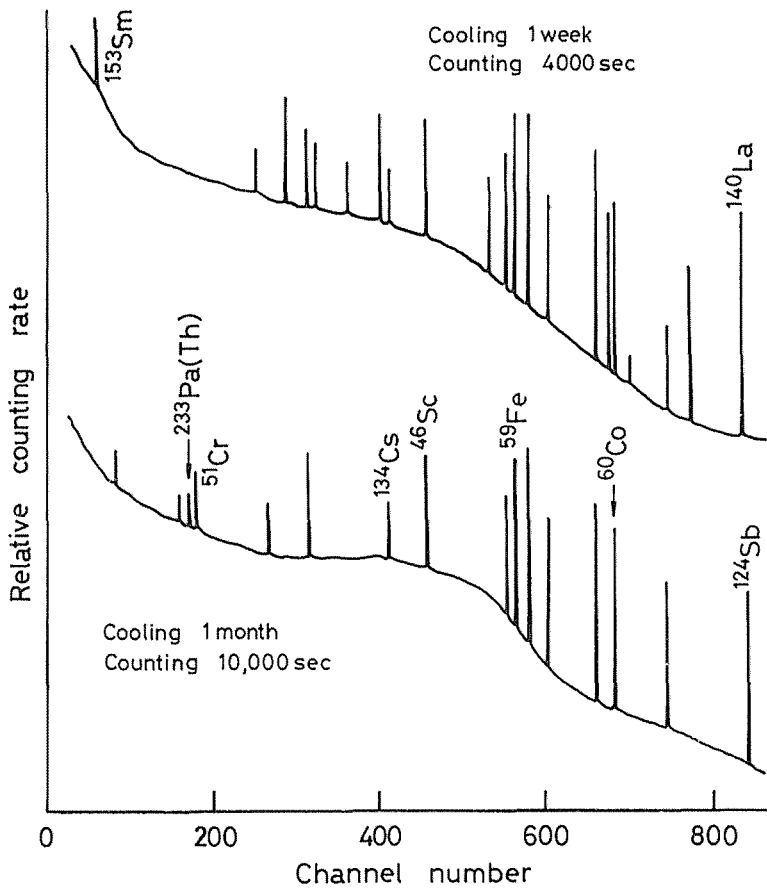


Fig. 2 Gamma-ray spectrum of rain water irradiated for 1 hr and followed by cooling for 1 week or 1 month.

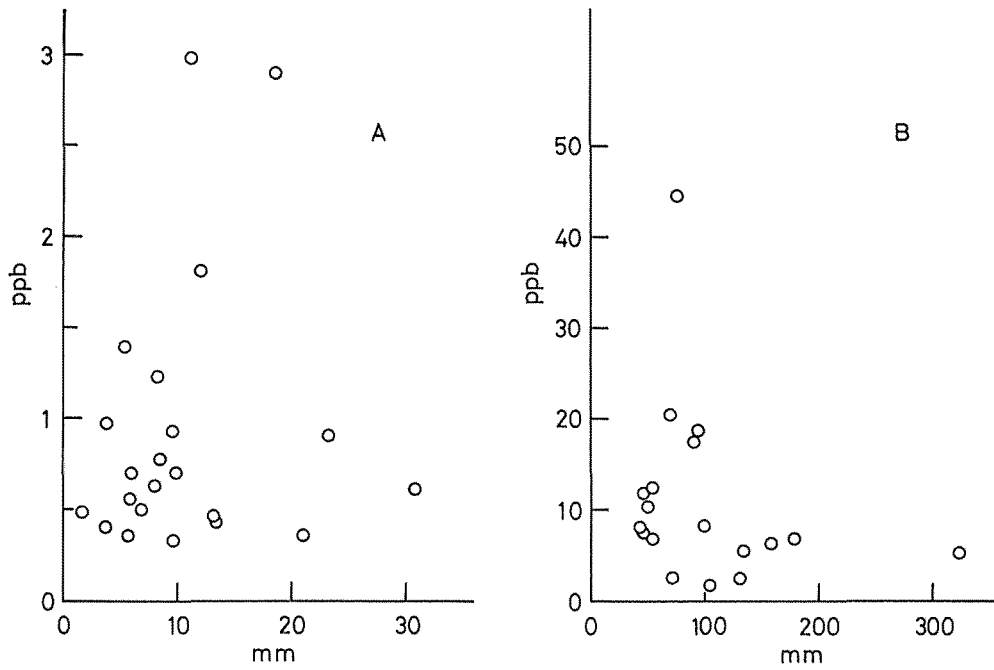


Fig. 3 Relationship between rainfall and Mn concentration in rain water collected at Yalung Kang (A) and Kiryu (B).

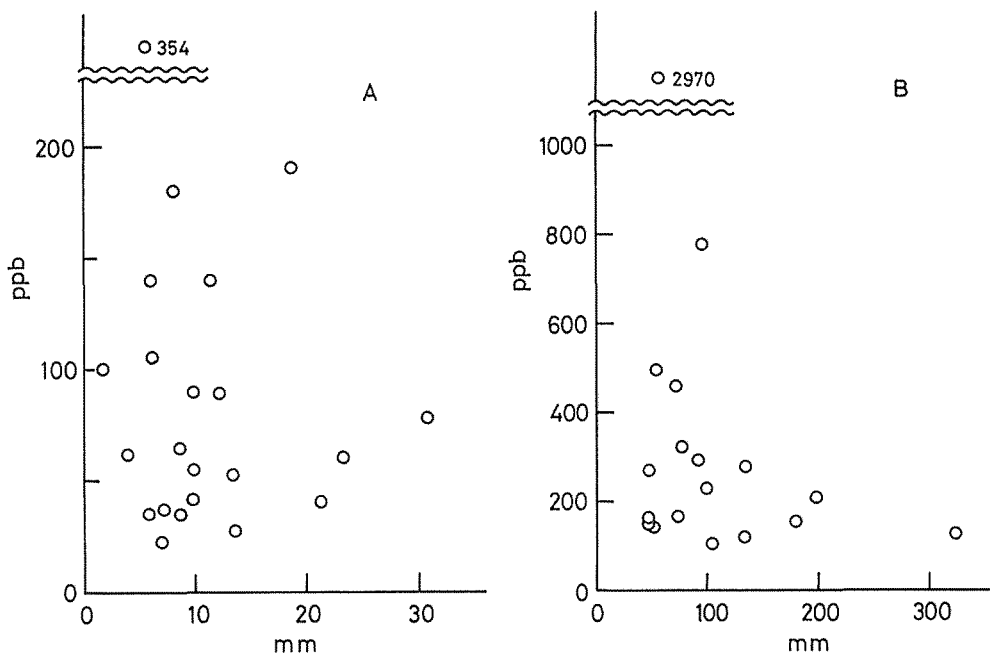


Fig. 4 Relationship between rainfall and Na concentration in rain water collected at Yalung Kang (A) and Kiryu (B).

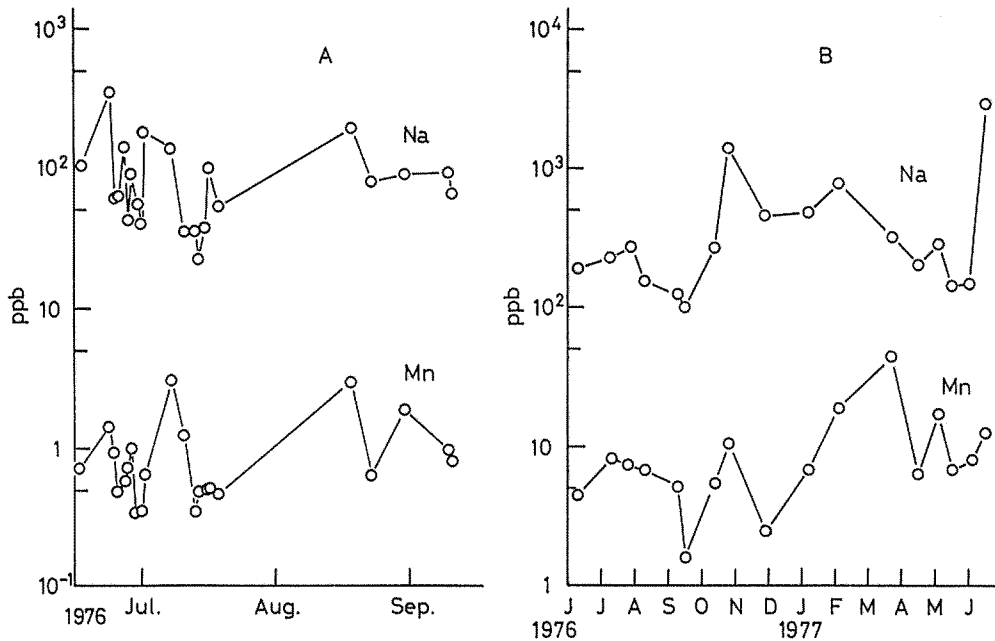


Fig. 5 Seasonal variation of Mn and Na concentration in rain water collected at Yalung Kang (A) and Kiryu (B).

態も元素濃度に関与していると推察される。したがって、採取地点の異なる降水中の微量元素を比較するときには、降水量、降水強度および降水間隔を考慮しなければならない場合もある。

降水に含まれる微量元素の季節変動を図5に示した。ヤルンカンのNa濃度は22~354 ppbの範囲で変動している。また、Mn濃度の最小値と最大値は、それぞれ、0.3 ppbと3.0 ppbで変動は1桁の範囲にある。桐生ではヤルンカンに比べて長期間にわたって降水を採取した。Naの濃度レベルは平均値で約4倍高いが、濃度の変動比(最高値/最小値)はヒマラヤと大きな差はない。Mnは平均濃度でヤルンカンより約10倍高く、また変動比もやや大きくなっている。他の元素についても変動比は数倍~数10倍である。もっとも変動比の大きかった元素はThで、約100倍の差があった。それゆえに、環境指標として降水中の物質濃度を利用するには採取地点での季節的な変動を把握しておくことが重要である。

放射化分析法で定量した降水中の微量元素濃度を表2に示す。將軍塚の降水については、測定上のトラブルのため中寿命および長寿命核種による解析ができなかったため、短寿命核種によって定量した平均値のみを示した。

3つの調査地で共通して分析された、Al, Ca, Fe, Mg, Mn, NaおよびVについて最初に検討する。降水中の濃度はいずれの元素も、將軍塚、桐生、ヤルンカンの順に高い。Alの発生源としては土壌の寄与が大きい。また、Ca, Mgは海水起源元素であるが、土壌成分でもあるため大気中に舞い上がった微小な土壌が降水中の濃度に影響を与える。筆者<sup>7)</sup>らの測定によると京都市での大気中の浮遊粉塵濃度は桐生に匹べて2~3倍高い。この結果は、降水中のAl, CaおよびMgの濃度が將軍塚で高いことと矛盾しない。

Naは海水起源の典型的な元素である。ヒマラヤの調査地はインド洋ベンガル湾から1000 km離れているだけでなく高度も5000 mある。一方、將軍塚と桐生は、大阪湾および伊勢湾から50 kmしか離れていない。したがって、ヤルンカンでの降水中のNa濃度が85 ppbと桐生(313

Table 2 Trace element concentrations in rain water.

Element	Yalung Kang			Kiryu			Shogunzuka
	Min.	Max.	Av.	Min.	Max.	Av.	Av.
Al	0.8 ppb	71.6 ppb	25.8 ppb	19.7 ppb	88.3 ppb	36.9 ppb	72 ppb
Ca	24	259	95	39	747	273	400
Fe	8.3	104	31	13.2	295	107	—
Mg	8.7	60	21	21	336	67	189
Mn	0.3	3.0	1.0	1.6	44	9.1	39
Na	22	354	85	118	2970	313	359
Ce	15 ppt	146 ppt	55 ppt	75 ppt	1540 ppt	225 ppt	—
Co	27	275	156	36	518	124	—
Cr	71	395	183	69	603	309	—
Cs	0	46	19	1	45	14	—
La	8	46	25	19	124	68	—
Sb	4	67	24	67	389	174	—
Sc	1	8	3	1	16	5	—
Sm	1	38	7	1	34	16	—
Th	0	10	3	1	104	14	—
V	10	580	110	110	1290	500	740 ppt

ppb), 将軍塚 (359 ppb) に比べて低いのは海からの距離と高度の相違による。

Mn は鋳工業をはじめ種々の産業活動に利用されている。また、石油系燃料に多く含まれている V は燃焼、焼却の過程から大気中に放出されている。したがってこの2つの元素は人為的な環境汚染と関係が深い。降水中の濃度は、ヤルンカン、桐生および将軍塚で Mn ; 1.0, 9.1 および 39 ppb, V : 110, 500 および 740 ppt であり調査地の環境条件とよく一致している。それゆえ、降水に含まれる Mn および V の濃度は人為的な汚染レベルを知る有効な指標元素である。

中寿命および長寿命核種を用いて定量した元素について考察する。Co と Cs の濃度がヒマラヤに比べて桐生で低くなっている以外は、Fe, Ce および Cr などいずれの元素についても桐生での濃度が高い。Fe は土壌起源でもあるが、製鉄工業、窯業などの工業地帯の大気中の濃度は著しく高い。また、Sb は蓄電池の電極やプラスチック製品の可塑剤として多量に用いられている。したがって、この2つの元素濃度が、ヤルンカンに比べて桐生での降水で高いことは、この2つの元素もまたよい指標元素である。Sm, La, Ce, Sc および Th は土壌起源である。桐生での濃度が高いのは調査地での大気中の浮遊粉塵濃度の差に起因すると考えられる。

## おわりに

環境問題を巨視的な観点から把握するには、できるだけ汚染を受けていない地点での試料を入手し、バックグラウンドに関する情報を知る必要がある。それ故に、本研究はヤルンカンでの降水を採取できたことが推進力の1つとなった。昭和60年度についてもヒマラヤの集水域で降水と流出水の採取を始めているので、流域での物質収支について、次回に報告する予定である。

本研究を遂行するにあたり京都大学農学部堤利夫教授、京都大学原子炉実験所小山陸夫助教授、高田実弥技官、立教大学原子力研究所戸村健児教授、高見保清講師をはじめ、京都大学放射性同位元素総合センターの教職員各位にご助言、ご協力いただいたことを付記し併せて感謝の意を表したいと思います。さらに、調査地をご提供いただいた京都営林署および大津営林署の方々に御

礼を申し上げます。なお、本研究は文部省昭和53, 54年度環境科学特別研究, 京都大学原子炉実験所, 立教大学原子力研究所の共同利用研究の一部として行い, 計算には京都大学大型計算機センターを利用した。

### 参 考 文 献

- 1) 青木 敦・石井 孝・富山 毅・山本 勲: 中性子放射化分析による大気浮遊塵の研究. 京都府立大学 学術報告 (理学・生活科学). 25号: 31, 1974
- 2) Tetsuo MAMURO, Yatsuka MATSUDA and Akira MIZOHATA: Comparative Multielement Analyses of Airborne Particulate Samples Collected in Various Areas. Annual Report of the Radiation Center of Osaka Prefecture. 14: 11, 1973
- 3) Chinaka L. NDIKWERE: Determination of Trace Elements in Rain Water by Neutron Activation Analysis. RADIOISOTOPES. 31: 15, 1982
- 4) 日下 譲: 放射化分析: 共立出版社, 1973
- 5) 狐塚寛編: 放射化分析による環境調査. 日本アイソトープ協会, 1979
- 6) Toshiyuki WAKATSUKI・Yukio KATAYAMA・Norio ISHIDA: NON-DESTRUCTIVE NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS OF PARTICLE SIZE FRACTIONS AND SOIL EXTRACTS. Soil Sci. Plant Nutr. 23: 465, 1977
- 7) 片山幸士: 環境浄化にはたす森林の役割. 遺伝. 35(9): 32, 1981

### Résumé

The trace elements in precipitation were investigated from the view point of utility as an environmental indicator. Precipitations were collected in Yalung Kang glacier (non-polluted, Himalaya, Nepal), Kiryu (meso-polluted, Shiga prefecture), and Shogun-zuka (highly polluted, Kyoto city). The trace elements, such as Al, Ca, Fe, Mg, Mn, Na, Ce, Co, Cr, Cs, La, Sb, Sc, Sm, Th, and V, in water samples were determined by means of non-destructive thermal neutron activation analysis. The concentration level of trace elements varied seasonally in the range from several to about one hundred times. Since the concentrations of Na in precipitation samples decreased with the distance from sea to sampling sites, it is plausible to say that they reflect the maritime effect. The concentrations of Mn, V, and Sb were higher at Kiryu and Shogun-zuka than at Yalung Kang. This can be attributed to the environmental pollution resulting from various industrial activities and automobiles. Airborne dust particles seem to influence on the concentrations of Al, Ca, and Mg in rain waters.