

放射化分析による大気浮遊塵中の微量元素の研究

青 木 敦

Trace Elements Measurements by the Neutron Activation Analysis of Airborne Dust

ATSUSHI AOKI

京都市内において、大気浮遊塵をメンブレン・フィルターを用いて収塵し、中性子放射化分析法により、大気浮遊塵中の微量元素の濃度を測定した。照射試料のガンマ線は 40cm³ の Ge(Li) 半導体検出器で測定し、K, Zn, Na, Br, W, La, Cd, Ba, Rb, Cr, Ce, Fe, Sb, Sc, Ag, Cs, Co の大気中濃度と、1972年7月から1973年6月の期間における浮遊塵濃度および Br, Zn, Na の大気中濃度の季節変化を求めた。

I 緒 論

中性子放射化分析法は多くの元素につき非常に高い検出感度を有し、特に最近急速に発達して来た同軸型 Ge(Li) 半導体検出器と大型マルチチャンネル波高分析器とを組合せてガンマ線スペクトロメトリーを行なうと、多数の元素を同時的、非破壊的に定量できるので、環境中に存在する微量物質の元素分析には甚だ有効である^{1),2)}。

著者は、先に、京都市内の南部工場地域と、北部住宅地域で採取した大気浮遊塵について、主として NaI (TI) 検出器を用いた中性子放射化分析を行ない、その結果を報告したが³⁾、検出器のエネルギー分解能不足のため、余り多くの元素について定量するには至らなかった。今回は、その後継続して採取した大気浮遊塵につき、Ge(Li) 検出器を用いて測定し、17種の元素について大気中濃度を決定することができたので、その結果について述べる。

II 測 定

大気浮遊塵の採取は、比較的汚染の進んでいると考えられる京都市南区西九条菅田町にある南消防署屋上 (M地点、地上10.6m) と、汚染が少ないと考えられる京都市左京区下鴨にある京都府立大学構内 (F地点、地上8.7m) とで行なった。収塵装置は既に報告したもので³⁾、メンブレン・フィルターには、平均孔径が 1.2 μ m の MF-Millipore RA フィルター (RAWP 04700) を用い、平均通気速度は約 10 ℓ /min で、半月毎にフィルター交換を行った。

試料は標準比較試料と共に京都大学原子炉実験所の圧気輸送管 No.3 を用いて、原子炉出力 5 M Watt (熱中性子束密度 2.34 \times 10¹³ n/cm²/sec) で60分間熱中性子照射を行ない、ORTEC 40 cm³ Ge(Li) 検出器 (一部 24 cm³ Ge(Li) 使用) と1024チャンネル波高分析器との組合せて γ 線スペクトルを測定した。その一例を第1図、第2図に示す。第1図は照射後約40時間経過後のスペクトルで、強い ²⁴Na の 1368.5 keV ピークの他に、⁸²Br, ¹⁹⁸Au, ^{69m}Zn のピークが認められる。⁷⁶As の 559.3 keV ピークは ⁸²Br の 554.1 keV ピークと ¹²²Sb の 563.9 keV ピークとの複合ピークとなって現われている。第2図は照射後約8日のスペクトルで、²⁴Na が完全に decay out して、多くの長寿命核のピークが出現している。試料中の元素濃度の決定は、それぞれの元素の代表的な光電ピークについてピークに含まれているチャンネルにつき計数の和を求め、ピークの両側の適当なチャンネルの計数から、高エネルギー γ 線のコンプトン部分による寄与を評定して差引いてピーク面積を評価し、次に標準比較試料の対応ピークに対して同様な取り扱いをした後、両者を比較して行なった。この際、測定時間の相違および測定期間内での崩壊による減衰についての補正を加えた。試料と標準比較試料とは、同じ幾何学的条件で測定し、計数率も波高分析器の live time が80%以下にならないよう留意した。また、Ge(Li) 検出器の前面に厚さ 1 cm のアクリル板をつけて β 線による計数を防止した。光電ピークの同定は、主として γ 線エネルギー値で行ない、半減期の相違による減衰を参考にした。測定室のバックグラウンドおよび密封用ポリエチレン袋の放射能は十分に小

第1表 対象元素の核特性

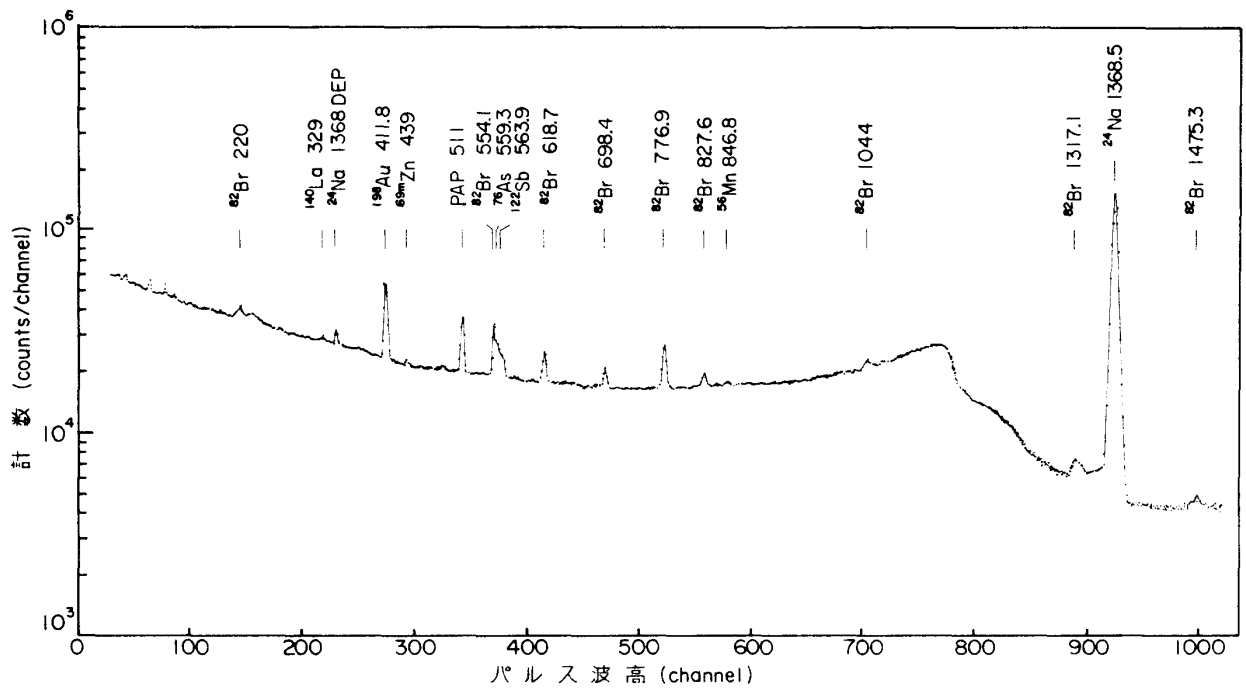
元 素	標 的 同位元素	存在比 (%)	生 成 核		放射化断面積 (barn)	生 成 量* (dps/ μ g)
			核 種	半減期		
K	⁴¹ K	6.88	⁴² K	12.4hr	1.0 \pm 0.2	6 \times 10 ²
Zn	⁶⁸ Zn	15.87	^{69m} Zn	13.8hr	0.10 \pm 0.03	8 \times 10
Na	²³ Na	100	²⁴ Na	15.0hr	0.56 \pm 0.03	5.3 \times 10 ³
W	¹⁸⁶ W	28.41	¹⁸⁷ W	23.9hr	90 \pm 40	9 \times 10 ³
Br	⁸¹ Br	49.48	⁸² Br	35.34hr	3.5 \pm 0.5	2.5 \times 10
La	¹³⁹ La	99.9	¹⁴⁰ La	40.22hr	8.4 \pm 1.7	6.1 \times 10 ³
Cd	¹¹⁴ Cd	28.86	¹¹⁵ Cd	53.5hr	1.1 \pm 0.3	2 \times 10 ²
			^{115m} In	4.5hr		1 \times 10 ²
Ba	¹³⁰ Ba	0.101	¹³¹ Ba	12d	10 \pm 1	1.2
Rb	⁸⁵ Rb	72.15	⁸⁶ Rb	18.66d	0.72 \pm 0.15	6 \times 10
Cr	⁵⁰ Cr	4.31	⁵¹ Cr	27.8d	11 \pm 5	6 \times 10
Ce	¹⁴⁰ Ce	88.48	¹⁴¹ Ce	33d	0.31 \pm 0.10	1 \times 10
Fe	⁵⁸ Fe	0.33	⁵⁹ Fe	45d	0.9 \pm 0.2	2 \times 10 ⁻¹
Sb	¹²³ Sb	42.75	¹²⁴ Sb	60d	2.5 \pm 0.5	2.5 \times 10
Sc	⁴⁵ Sc	100	⁴⁶ Sc	83.9d	12 \pm 6	1.0 \times 10 ³
Zn	⁶⁴ Zn	48.89	⁶⁵ Zn	245d	0.5 \pm 0.1	3
Ag	¹⁰⁹ Ag	48.69	^{110m} Ag	253d	2.8 \pm 0.5	8
Cs	¹³³ Cs	100	¹³⁴ Cs	2.05y	26 \pm 5	4 \times 10
Co	⁵⁹ Co	100	⁶⁰ Co	5.26y	20 \pm 3	5.4 \times 10

* 通常の同位体組成を持つ純粋な元素 1 μ g を中性子束密度 1.0 \times 10¹³ n/cm²/sec の熱中性子で1.0時間照射した場合の、照射直後の放射能の計算値。

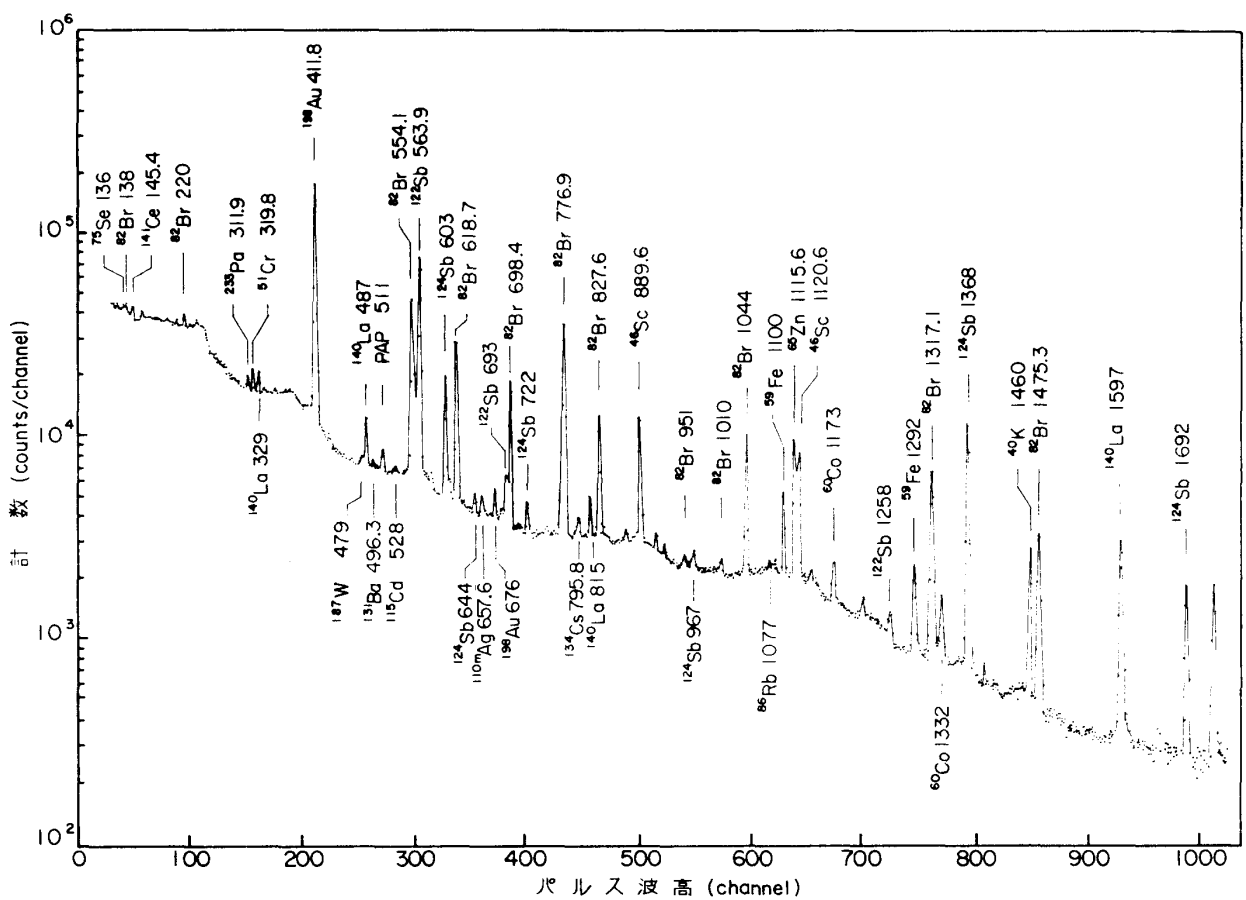
第2表 浮遊塵中の元素濃度

元 素	冷 却 時 間	光 電 ピ ーク (keV)	大 気 中 濃 度 (μ g/m ³)			浮遊塵中濃度 (μ g/mg)	
			M	F	O ⁴⁾	M	F
K	40hr	1524 (⁴² K)	1.2	1.0	1.5	11	16
Zn	"	439 (^{69m} Zn)	1.3	0.09	1.8	12	1.4
Na	"	1368.5 (²⁴ Na)	1.9	1.3	2.5	17	21
Br	"	776.9 (⁸² Br)	0.080	0.026	0.035	0.7	0.4
W	8d	686 (¹⁸⁷ W)	0.003	0.001	0.0074	0.03	0.02
La	"	1597 (¹⁴⁰ La)	0.002	0.002	0.0029	0.02	0.03
Cd	"	527 (¹¹⁵ Cd)	0.0040	0.0016	0.016	0.036	0.025
Ba	"	496.3 (¹³¹ Ba)	0.062	0.027	0.072	0.56	0.43
Rb	"	1077 (⁸⁶ Rb)	0.006	0.003	0.0097	0.05	0.05
Cr	"	319.8 (⁵¹ Cr)	0.024	0.007	0.040	0.22	0.11
Ce	"	145.4 (¹⁴¹ Ce)	0.0054	0.0026	0.0036	0.049	0.041
Fe	"	1100 (⁵⁹ Fe)	5.9	6.1	12.8	54	97
Sb	"	603 (¹²⁴ Sb)	0.023	0.007	0.042	0.21	0.11
Sc	"	889.6 (⁴⁶ Sc)	0.00055	0.00031	0.00049	0.0087	0.0049
Ag	"	657.6 (^{110m} Ag)	0.0017	0.0019	0.0023	0.015	0.030
Cs	"	795.8 (¹³⁴ Cs)	0.00059	0.00040	0.0018	0.0054	0.0063
Co	"	1173 (⁶⁰ Co)	0.011	0.0060	0.0052	0.10	0.10

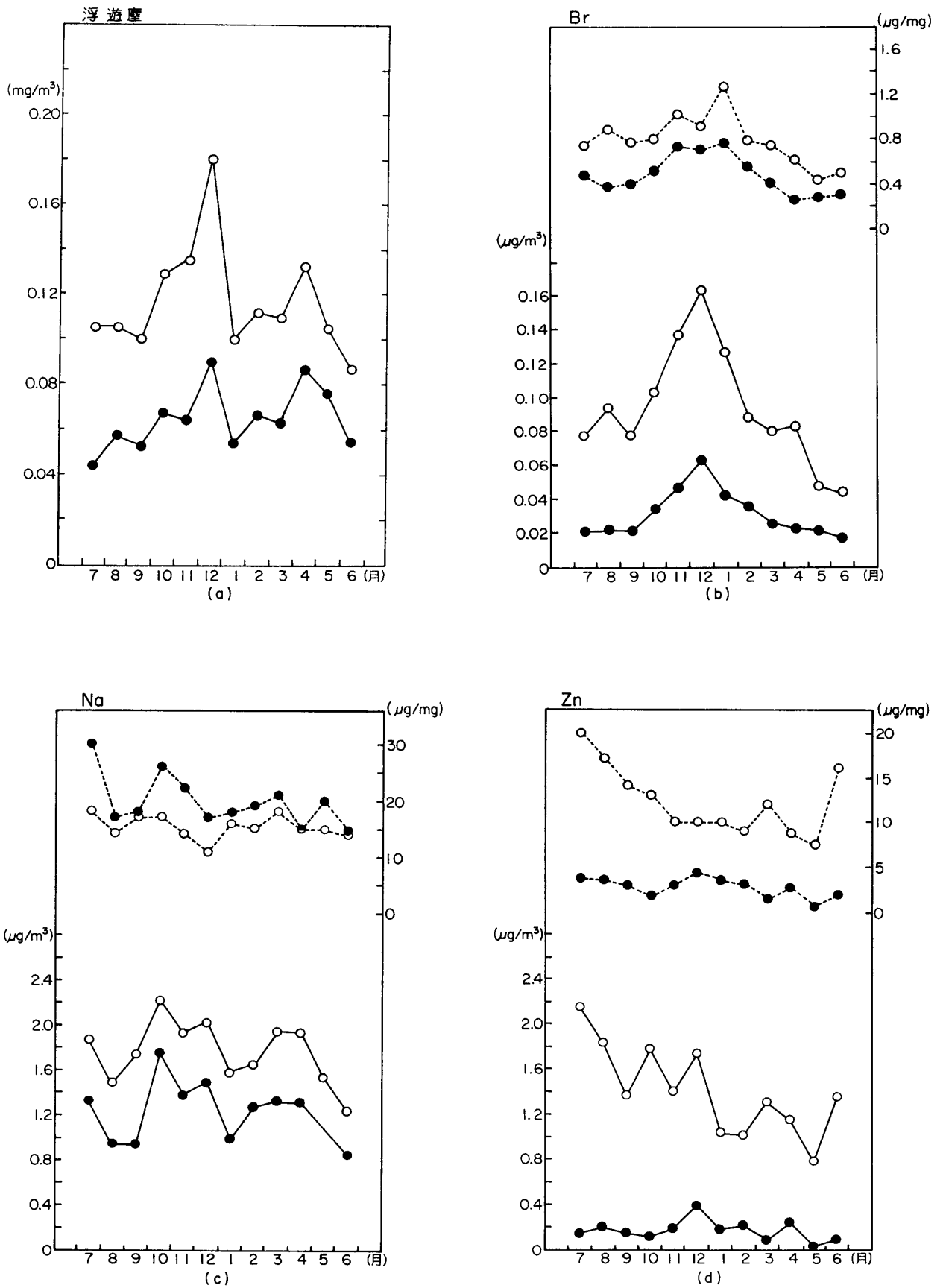
M：南消防署 1973年3月1日～3月30日
 F：京都府立大学 //
 O：大阪市北西部 1971年6月28日～7月13日



第1図 照射試料のガンマ線スペクトル (冷却時間: 40時間)



第2図 照射試料のガンマ線スペクトル (冷却時間: 8日)



第3図 浮遊塵成分の季節変化, ○M地点, ●F地点

さく、測定に対する影響は無視できた。

III 結果および考察

測定の対象となった元素の核特性を第1表に示す。1973年3月1日から1ヶ月の間に採取された大気浮遊塵中に含まれる微量元素を中性子放射化分析で求めた結果を第2表に示す。冷却時間は ^{42}K , ^{69}Zn , ^{24}Na , ^{82}Br は約40時間、他は全て約8日であった。濃度の決定に使用した放射性核種および光電ピークのエネルギー値を第3列に示す。大気 1m^3 中に含まれる浮遊塵中の元素の質量(大気中濃度)を第4列、第5列に、第6列に比較のため大阪市における測定値⁴⁾を示す。第7列、第8列には大気浮遊塵 1mg 中に存在する元素の質量(浮遊塵中濃度)を記す。K, Na, Feが他の元素にくらべて桁違いに多いが、これは砂塵等の構成元素であるためと考えられる。M地点におけるZn濃度はF地点の値にくらべて異状に高い。この傾向は前回の結果³⁾と一致している。

^{233}Pa , ^{75}Se , ^{187}W , ^{76}As , ^{56}Mn についてもピークは認められたが、光電ピークの分離不十分、あるいは統計不足のため解析は行なわなかった。大気中濃度は、I, a, Fe, Agを除き他の元素は全てM地点の方が多く、特に、Br, Cr, Sb, ZnはF地点の3倍以上に達し、浮遊塵濃度の比の1.75を大きく超えている。これは工業生産活動に起因するものと思われる。このことは、浮遊塵中濃度の値からも推論できる。即ち、これらの元素は、単位質量の浮遊塵当り、M地点ではF地点の約2倍(Znでは約9倍)の量が含まれていることになり、この地点での大気汚染が進行していることを暗示している。

大気浮遊塵および、Na, Br, Znの大気中濃度の季節変化を第3図に示す。さらに、元素の浮遊塵中濃度の季節変化も図中に記入してある。(破線グラフで示してある。)浮遊塵の季節変化は一般に冬季と春季に高濃度になる^{3), 5)}。このことは第2図(a)にもあらわれている。又、M地点とF地点との増減の様子は互に平行しており、浮遊塵濃度の年間平均値は、M地点で $0.12\text{mg}/\text{m}^3$, F地点で $0.065\text{mg}/\text{m}^3$ で、平均してM地点はF地点の1.8倍多くなっている。Na濃度の季節変化は、浮遊塵濃度の季節変化と同様の傾向を示し、(第3図(c))又、浮遊塵中濃度は、ほぼ一定している。従って、Naは主として自然界に起因するものと解釈できる。大阪市内が京都市内より多いのは、海塩の影響として説明できる。しかし、僅かながらF地点の浮遊塵中濃度がM地点より常に多くなっているこ

とから、M地点の浮遊塵中にはNaの含有量が比較的少ない、人工的発生源からの粒子汚染物質が含まれていることが推論される。Brについては、浮遊塵中濃度は激しく変動し、明らかに人工的な要因に左右されていることが考えられる。冬季に多いのは一般的傾向である。高オクタン価ガソリンには、アンチノック剤として4エチル鉛と共に、2臭化エチレン等が添加されたものがあり、エンジン中で燃焼する際、臭化鉛となって排気ガス中に含まれて排出される。都市における大気中の鉛の起源は主として自動車排ガスによるとされているので、Brの相当部分も同様の起源によるものと考えられる⁶⁾。大気中のBr濃度の値は1972年の測定値より減少しており、加鉛ガソリンの消費量の減少と傾向が一致する。Znについては、M地点ではF地点より数倍の濃度を有し、季節的变化もNa, Brと異り、両地点で平行していない。F地点でのZnの季節変化は浮遊塵の変化の様子と同傾向を示すので、M地点では観測所で近傍にZnの発生源が存在することを示している。

本研究を行なうに当り、京都大学原子炉実験所林竹男教授に大変お世話になったことを心から感謝する。又、観測点について便宜をはかって頂いた京都市衛生局公害対策室の関係各位に感謝する。この実験は、京都大学原子炉実験所の共同利用として行なったことを附記し、併せて、照射に際してお世話になった実験所の方々に謝意を表する。

(1973年7月31日受理)

文 献

- 1) T. Mamuro, Y. Matsuda, A. Mizohata, T. Takeuchi and A. Fujita, Annual Report of Radiation Center of Osaka Prefecture, **11** (1970) 1.
- 2) S. Bando, Y. Yamae and Y. Murakami, *Nuclear Techniques in Environmental Pollution* (Proceedings of a symposium, Salzburg, 1970) International Atomic Energy Agency, Vienna (1971), 169.
- 3) 青木 敦, 京都府立大学学術報告(理学・生活科学) No. 23 (1972) 55.
- 4) 真室哲雄, 松田八束, 溝畑 朗, *Radioisotopes*, **21** (1972) 183.
- 5) 三村泰一郎, 京都府立大学学術報告, No. 22 (1971) 7.
- 6) J. A. Robbins and F. L. Snits, *Environmental Sci. and Tech.* **6** (1972) 164.