

中性子放射化分析による大気浮遊塵の研究

青木 敦・石井 孝・富山 毅*・山本 勲*

Studies on Airborne Dust Particles by Neutron Activation Analysis

ATSUSHI AOKI, TAKA ISHII, TSUYOSHI TOMIYAMA*
and ISAO YAMAMOTO*

1973年3月から1974年4月にわたる約1年間に、メンブレン・フィルターを装着した開放型ローボリウム・エヤ・サンプラーを用いて、京都市内及び岡山市近辺の汚染環境の異なる6地点で採取された大気浮遊塵の中性子放射化分析を行ない、その中に含まれる微量元素の濃度及び季節変化を求めた、更に、これらの結果より、大気汚染の態様の比較を行ない、汚染元素の起源について考察した。

I 結 論

大気浮遊塵中には、自然現象として地球表面から風によって舞上がった土壌微粒子や海塩の外に、人間の産業活動や生活に伴って大気中に排出された種々の元素を含んだ微粒子が含まれ、粒径が約 $10\ \mu\text{m}$ 以下の粒子は浮遊粉塵となって長時間空中に滞留し¹⁾、環境に拡散する。地学的な原因で生じた粒子は、内陸では主として土壌成分としての Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, Mn, P, S, O, N の各元素を含み、これらの元素の相対濃度は地域的にはほぼ一定しているものと考えられる。一方、人為的な原因により発生した汚染粒子は、それぞれの場合に応じて、自然起因のものとは全く異なる挙動を示すことが予想される。

中性子放射化分析法は、多数の元素を同時に非破壊的に分析できるので、大気浮遊塵中に含まれる微量元素の分析には最も適した手段の一つである^{2),3)}。我々は、先に、この方法による大気浮遊塵の分析を試み、2時間以上の半減期をもつ核種の測定から17種の元素の大気中及び浮遊塵中濃度を決定し^{4),5)}、その一部の元素について季節変化を求めた。その結果から、Naは自然界に起因し、Brは自動車の排気ガス汚染と考えられることを報告した⁵⁾。今回は前回の見解を追求する目的で、試料採取地点の増加をはかると共に、自動車排気中の Br と密接な関連が予期される Cl 及び、重油の燃焼に起因する V 等の検出に必要な短半減期核

種の放射化分析も併せ行ない、Al, V, Cl, Ti, I を含む17種の元素について濃度及び季節変化を求め、これらの元素と大気汚染との関係について考察したので、以下にその結果について報告する。

II 測 定

1 サンプルング

集塵装置は従来と同じく⁴⁾メンブレン・フィルター(MF-Millipore RAWP 04700)を装着した開放型エヤ・サンプラーで、半月毎にフィルターを交換し、通常1カ月間の通気量は約 $600\ \text{m}^3$ 、平均通気速度は約 $15\ \text{l/min}$ であった。試料の採取は次の6地点で行った。

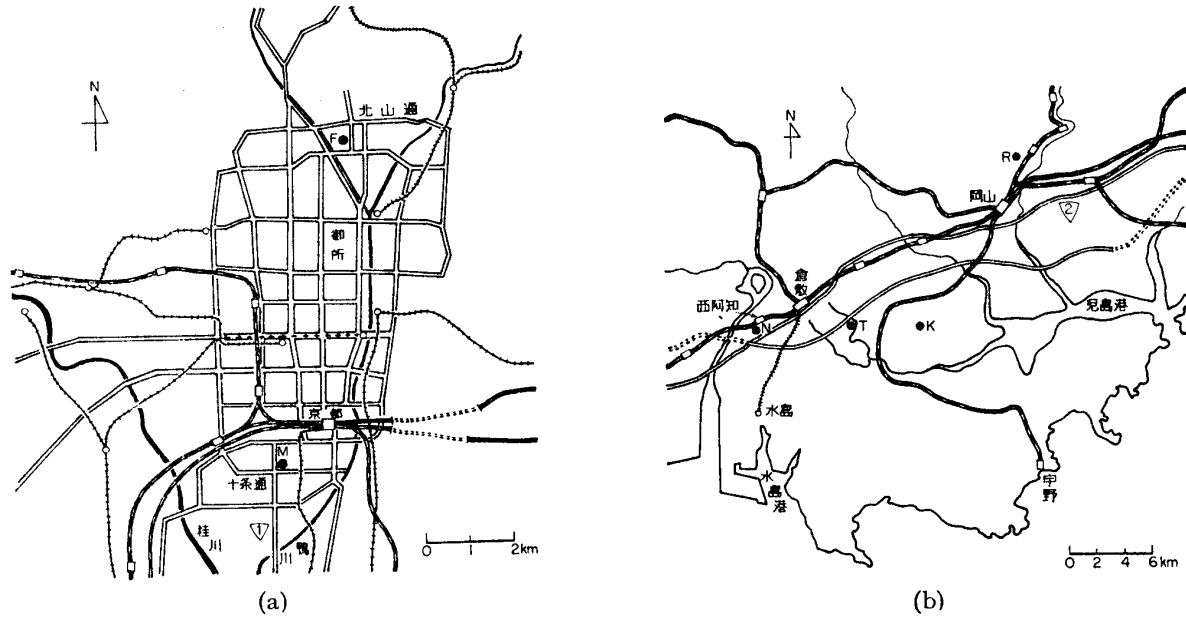
| | | |
|------|---------|---------------|
| M地点 | 京都市南消防署 | (京都市南区西九条管田町) |
| F // | 京都府立大学 | (京都市左京区下鴨半木町) |
| T // | 豊洲測定点 | (倉敷市西田) |
| N // | 西阿知測定点 | (倉敷市西阿知) |
| K // | 興除測定点 | (岡山市中畦) |
| R // | 岡山理科大学 | (岡山市理大町) |

それぞれの地点の位置を第1図(a), (b)に示す。M, F 地点は従来の継続で、T, N, K 地点は岡山県倉敷市水島工業地帯に隣接した農業地帯で、Rは岡山市北部郊外の大気汚染の少ない地域にあたる。

2 照射試料の作成

試料を採取したフィルターはシリカゲルを入れたデシケータ内で十分に乾燥した後、天秤で集塵量を計量し、抜型を用いて直径 $16.5\ \text{mm}$ の円板を切り取り、1

* 岡山理科大学, Okayama College of Science



第1図 測定地点の位置

カ月分をまとめてポリエチレンの小袋に封入して中性子照射のための試料とした。照射試料中の浮遊塵量は、1カ月当り 5~18 mg であった。又、中性子束モニター用としてベルギーの Central Bureau for Nuclear Measurements より入手した Al-0.1% Au 合金を約 7 mg, Al-2% Co 合金を約 10 mg, 更に、参考資料として前回の実験で使用した標準比較試料⁵⁾を、適宜、浮遊塵試料のカプセルに同封した。

3 中性子による放射化

試料の放射化は、京都大学原子炉実験所の原子炉を用い、圧気輸送管内で、原子炉出力 5MW (熱中性子束密度 1.93×10^{13} n/cm²/s) で5分間又は60分間照射した。5分間照射した試料は転送用圧気輸送管により、原子炉棟からトレーサー棟へ直送して短半減期核種の測定を行った。

4 ガンマ線計測及び解析

放射化された試料のガンマ線スペクトルは、主として 40 cm³ Ge(Li) 同軸型半導体検出器と Nuclear Data 4096 チャンネル波高分析器を用いて測定し、一部、24 cm³ Ge(Li) 検出器と 1024 チャンネル波高分析器を使用した。4096 チャンネル波高分析器は 2048 チャンネル毎に 2 分割し、試料-1 を第 1 分割に 200 秒間計数した後、直ちに試料-2 を第 2 分割に計数することにより、1 回の 5 分間照射で 2 個の浮遊塵試料中の ²⁸Al (半減期 2.3 分), ⁵²V (3.75 分), ⁵¹Ti (5.8 分) の測定を行なうことができた。測定データを紙テープに読出した後、同様の方法で ¹²⁸I (25 分), ³⁸Cl (37.3 分) 及び ⁵⁶Mn (2.576 時間) 等の測定を行なった。60 分間

照射した試料は約 40 時間冷却した後、又、その一部については約 13 日間冷却した後ガンマ線スペクトルを測定した。光電ピークのエネルギー値及びピーク面積の計算は電子計算機を利用して行ない、代表ガンマ線のエネルギー値と半減期から核種を同定した。試料中に含まれる元素量は次式で計算される⁶⁾。即ち、

$$W = C' \cdot M \cdot \lambda \int_{t_1}^{t_2} A dt / \{ \epsilon \cdot B \cdot \phi \cdot \sigma \cdot A b \cdot (1 - \exp(-\lambda T)) \cdot [\exp(-\lambda t_1) - \exp(-\lambda t_2)] \}$$

ただし、

W = 元素量

A = 光電ピークの面積

B = 原子核が 1 個崩壊する毎に放出される代表ガンマ線量子の数 (相対値)

ϵ = Ge(Li) 検出器の光電ピーク検出効率 (相対値)

ϕ = 熱中性子束密度

σ = 放射化断面積

$A b$ = 代表ガンマ線を放出する核種に対応する同位元素の存在比

M = 元素の原子量

λ = 崩壊定数

T = 照射時間

t_1 = 照射終了から測定開始までの時間

t_2 = 照射終了から測定終了までの時間

で、 C' は実験条件で決定される定数である。中性子束密度の決定は元素量既知の Au を Al-Au 合金の形で試料と同時に照射し、試料と同一条件で測定して上式を用いて行なった。電子計算機による自動解析は、Takeuchi と Hayashi のプログラム⁶⁾を用いて実行

した。Co, Fe, Sc, Sb, Cr の定量は標準比較線源を用いて行なった。又、標準比較線源のフラックスモニター法による分析も行ない、調査された元素量が再現されることを確認した。

III 結果及び考察

測定の対象となった元素の核特性のうち、今回新たに取上げた短半減期核種に関するものを第1表に示す。同表の数値は主として Lederer 達の表より引用した⁷⁾。第2表に、M, F 地点で1974年3月2日より、又、K 地点で1974年4月2日より各1カ月間採取された大気

浮遊塵中に含まれる微量元素の大気中濃度及び浮遊塵中濃度を中性子放射化分析で求めた結果を、第3表に、1973年4月より1974年3月までの1年間の平均の元素濃度を示す。表中に記入された M, F, K は測定点を、M/F はM地点とF地点の濃度の比を意味する。表中には、採取された大気浮遊塵の大気中濃度も併記してある。更に、1973年3月より1974年3月に至る13カ月間のM及びF地点における浮遊塵濃度及び Na, K, V, Al, Zn, Mn, Cl, Br 各元素の季節変化の模様を第2図(a), (b), (c), (d) に示す。図中元素記号の後に附した(M), (F) の記号は測定点を表わし、DUST は浮遊塵

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) | 分析光電ピーク (KeV) |
|-----|------------------|--------------|------------------|---------|------------------|------------------|
| | | | 核 種 | 半 減 期 | | |
| Al | ²⁷ Al | 100 | ²⁸ Al | 2.3 m | 0.235 | 1779 |
| V | ⁵¹ V | 99.75 | ⁵² V | 3.75m | 4.9 | 1434 |
| Ti | ⁵⁰ Ti | 5.25 | ⁵¹ Ti | 5.8 m | 0.14 | 320 |
| I | ¹²⁷ I | 100 | ¹²⁸ I | 25.0 m | 6.4 | 443 |
| Cl | ³⁷ Cl | 24.5 | ³⁸ Cl | 37.3 m | 0.4 | 1643 |
| Mn | ⁵⁵ Mn | 100 | ⁵⁶ Mn | 2.576 h | 13.3 | 847 |

第2表 浮遊塵中の元素濃度

| 元 素 | 大 気 中 濃 度 (μg/m ³) | | | 浮 遊 塵 中 濃 度 (ppm) | | |
|-------|--------------------------------|--------|--------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | M | F | K | M | F | K |
| DUST* | 91 | 61 | 90 | — | — | — |
| Na | 1.4 | 1.0 | 1.3 | 15×10 ³ | 17×10 ³ | 15×10 ³ |
| Al | 1.2 | 0.68 | 1.8 | 13 | 11 | 20 |
| Cl | 2.8 | 1.1 | 0.97 | 31 | 18 | 11 |
| K | 1.2 | 0.81 | 1.1 | 14 | 13 | 13 |
| Sc | 0.0007 | 0.0006 | 0.0005 | 0.008 | 0.009 | 0.006 |
| Ti | 0.10 | 0.15 | 0.07 | 1.1 | 2.5 | 0.7 |
| V | 0.018 | 0.0072 | 0.016 | 0.20 | 0.12 | 0.18 |
| Cr | 0.06 | 0.04 | — | 0.7 | 0.6 | — |
| Mn | 0.058 | 0.034 | 0.093 | 0.64 | 0.56 | 1.0 |
| Fe | 2.0 | 1.4 | 2.6 | 22 | 24 | 29 |
| Co | 0.002 | 0.0009 | 0.0009 | 0.017 | 0.014 | 0.010 |
| Zn | 0.9 | 0.08 | 0.1 | 10 | 1.3 | 1.4 |
| As | 0.016 | 0.0061 | 0.011 | 0.18 | 0.10 | 0.12 |
| Br | 0.054 | 0.021 | 0.018 | 0.60 | 0.35 | 0.21 |
| Sb | 0.021 | 0.0052 | 0.0025 | 0.23 | 0.084 | 0.028 |
| I | 0.001 | 0.001 | 0.002 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| La | 0.0015 | 0.0009 | 0.0016 | 0.016 | 0.014 | 0.018 |

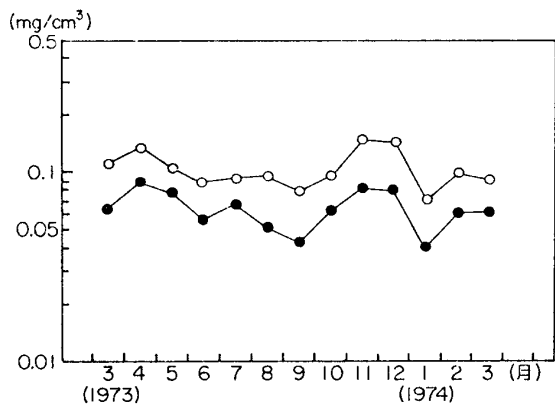
* : 大気浮遊塵の総量を表わす
 M : 京都市南消防署
 F : 京都府立大学
 K : 興除測定点

1974年3月2日～4月2日
 // 3月2日～4月1日
 // 4月2日～5月4日

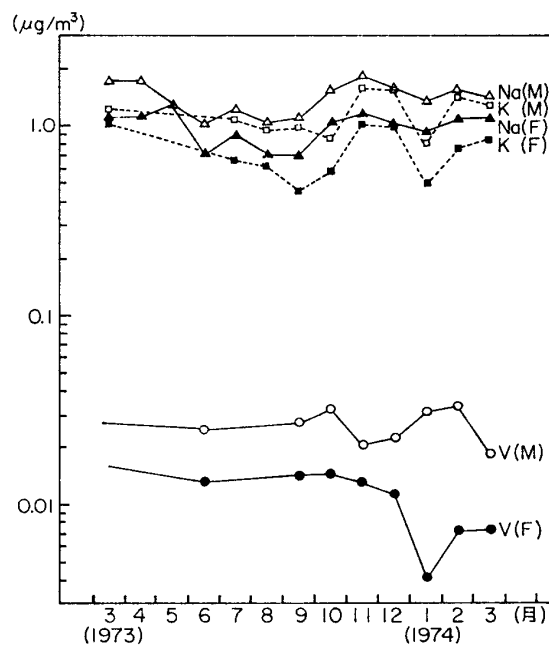
の略号である。なお、縦軸は対数目盛になっている。

第2表から、浮遊塵量は M, K 地点とも同程度であるが、M地点では特に、Zn, Br, Cl が多く、K地点では Mn, Fe が際立っていることが認められる。F地点では一般に低濃度である。V は M, K 地点が多くなっている。浮遊塵中の成分元素濃度は季節等によってかなり大きく変動するが、年平均をとると、これらの元素の相対濃度に大体2種類ある事が明らかになる(第3表)。即ち、Na, Al, K, Ti, Mn, I は、大気中濃度の M/F 値が浮遊塵(DUST)の M/F 値の1.6に近く、従って浮遊塵中濃度の M/F 値はほぼ1になっている。一方、Cl, V, Zn, Br は、これらの M/F 値が大きく異なり、前記のグループとは別のグループをなす。Al, K, Na は土壌中に多く含まれる。大気浮遊塵の大部分は、内陸部ではこれらの土壌微粒子によるもの

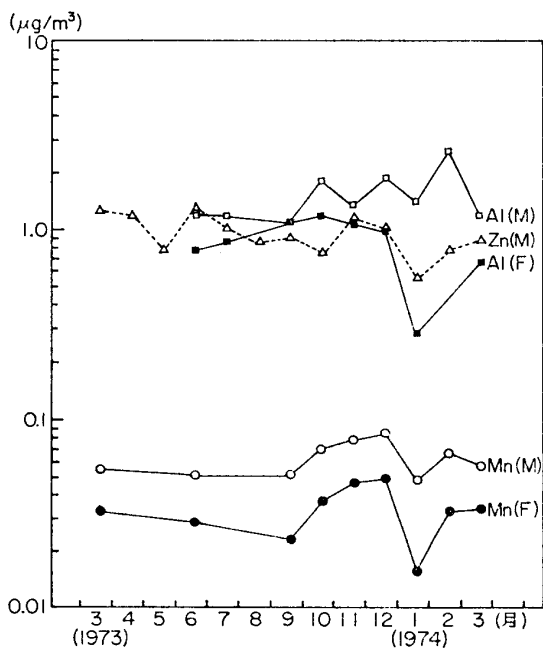
のと考えられるので、Al, K, Na の元素濃度は浮遊塵濃度に比例することが予想され、第3表の値から、Na, Al, K, Ti, Mn, I はその大部分が土壌起源のものと考えられる。浮遊塵濃度は、F地点とM地点で非常に良い比例関係を保ちながら変化する(第2図(a))。これは、緑地の多いF地点に比して、産業活動が盛んで交通量も多いM地点の方が相当粉塵汚染が進行していることを意味しており、その主成分は土壌起源のもので、気象的な大気変動によって、両地区とも平行し



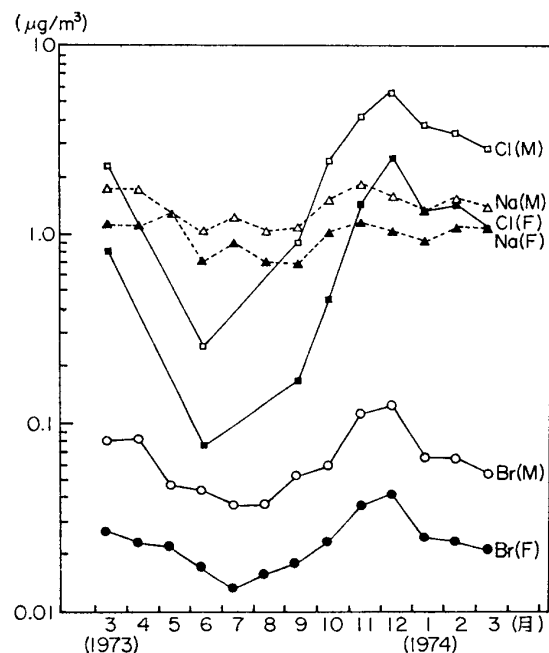
(a)



(b)



(c)



(d)

第2図 浮遊塵成分の季節変化

第3表 年平均元素濃度

| 元 素 | 大 気 中 濃 度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | | | 浮遊塵中濃度 (ppm) | | |
|------|--|--------|-----|--------------|-------|------|
| | M | F | M/F | M | F | M/F |
| DUST | 103 | 64 | 1.6 | — | — | — |
| Na | 1.3 | 0.96 | 1.4 | 13 | 15 | 0.87 |
| Al | 1.6 | 0.83 | 1.9 | 16 | 22 | 0.73 |
| Cl | 2.9 | 1.1 | 2.6 | 28 | 17 | 1.6 |
| K | 1.1 | 0.67 | 1.6 | 11 | 11 | 1.0 |
| Ti | 0.14 | 0.11 | 1.3 | 1.9 | 1.8 | 1.1 |
| V | 0.025 | 0.010 | 2.5 | 0.27 | 0.18 | 1.5 |
| Mn | 0.064 | 0.034 | 1.9 | 0.64 | 0.56 | 1.1 |
| Zn | 0.96 | 0.11 | 8.7 | 9.5 | 1.6 | 5.9 |
| Br | 0.066 | 0.023 | 2.9 | 0.62 | 0.37 | 1.7 |
| I | 0.0016 | 0.0012 | 1.3 | 0.018 | 0.020 | 0.9 |

第4表 測定地点別大気汚染元素濃度

| 元 素 | 大 気 中 濃 度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | | | | | |
|-----|--|--------|-------|-------|-------|-------|
| | M | F | T | K | N | R |
| Br | 0.054 | 0.021 | 0.025 | 0.018 | 0.015 | 0.010 |
| Cl | 2.8 | 1.1 | 1.17 | 0.97 | 0.63 | 0.22 |
| V | 0.018 | 0.0072 | 0.015 | 0.016 | 0.018 | 0.014 |
| Mn | 0.058 | 0.034 | 0.091 | 0.093 | 0.11 | 0.071 |
| Zn | 0.9 | 0.08 | 0.2 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |

T : 倉敷市豊洲測定点 1974年3月14日～5月4日
 N : 倉敷市西阿知測定点 // 4月2日～5月4日
 R : 岡山理科大学 // 4月2日～5月4日
 M, F, K : 第2表参照

て変化することを示唆している。浮遊塵濃度は一般に11月～12月に高く、4月頃にも小さな山が出現している。このパターンは、我々のこれまでの測定結果と一致している^{4),5)}。Na, Mn, K等の土壌起源と考えられる元素は、予期される通り、浮遊塵濃度と良く似た季節変化をする(第2図(b), (c))。一方、第2図(d)に見られるように、BrはNaとは非常に異なる季節変化を示し、大気中濃度のM/F値は2.9で浮遊塵の1.6に比して2倍近くになっている。ClはM/F値は2.6でBrに対する値とほぼ一致し、Brと平行した季節変化を示すが、Brよりも変化の度合いが大きい。BrとClは共に人為的な発生源によるものが多いことを表わしている。以上の解析から大気汚染元素と目されるBr, Cl, V, Mn, Znの濃度の場所による変化を第4表に掲げる。表の値は、M, K地点は1974年3月、その他は同年4月に測定したものである。M地点は国道1号線の近くに位置し、自動車の往來の非常にひばんな所である。F, T, Kの各地点は市街地域或いはこれに

準じた地点で、R地点は市街地を離れた、交通量の非常に少ない地域にある。BrとClの濃度はR地点以外ではほぼ比例しており、交通量の増加に応じて増加している。都市におけるBrは自動車の排気ガスに源があることを既報⁵⁾で考察したが、第4表の数値は更にこの推論を確認するものである。高オクタン価ガソリンの中には、4エチル鉛と共に臭化エチルと塩化エチルが加えられており⁸⁾、排気中にPbBrCl, 2PbBrCl·NH₄Clの微粒子となって含まれるので、Clも亦、自動車の排気が発生源の主なものとして推察される。しかし、Clの大気中濃度がBrの50倍に達することから、排気だけが発生源と考えることは無理のように思われる。RobbinsとSmits⁸⁾は、排気中のハロゲン化鉛からのバロゲンの離脱を研究し、BrがClより多く失なわれると報告しているが、量的に不十分のように思う。Mnは岡山県地区で非常に多く検出される。水島工業地区にある重工業が発生源の1つと推察される。ZnがM地点で顕著なのは、これまでの測定結果と一致す

る^{4),9)}. V は F 地点以外ほぼ同程度の濃度を示し、工業生産に関連した重油燃料の消費との相関が考えられるが、第 2 図(b)に見られる様に M と F とは不規則な季節変化を行ない、今回の測定だけでは積極的な結論を得ることは困難であった。有害物質を含む浮遊塵は粒径が小さく、土壌粒子は大きな粉径のものを多く含むことが報告されている⁹⁾。今後は、季節変化だけでなく、粒径による元素濃度の変化をも併せ測定することが必要と思われる。

本研究を行なうに当たり、京都大学原子炉実験所の林竹男教授には大変お世話になったことを心から感謝する。又、同実験所の武内孝之氏には、実験データの電子計算機処理に大変お世話いただいたことに心から御礼申し上げる。観測点について便宜をはかって頂いた関係者の方々に謝意を表す。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もので、ここに実験に際してお世話になった実験所の方々に謝意を表す。

(1974年7月29日受理)

文 献

- 1) C. E. Junge, *Air Chemistry and Radioactivity*, Academic Press, New York (1963) 112.
- 2) T. Mamuro, Y. Matsuda and A. Mizohata, Annual Report of Radiation Center of Osaka Prefecture, **14** (1973) 11.
- 3) S. Bando, Y. Yamane and Y. Murakami, *Nuclear Techniques in Environmental Pollution*, (Proceedings of a symposium, Salzburg, 1970) International Atomic Energy Agency, Vienna (1971) 169.
- 4) 青木 敦, 京都府立大学学術報告(理学・生活科学) No. 23 (1972) 55.
- 5) 青木 敦, 京都府立大学学術報告(理学・生活科学) No. 24 (1973) 17.
- 6) T. Takeuchi and T. Hayashi, Annual Reports of the Research Reactor Institute, Kyoto University, **3** (1970) 9.
- 7) C. M. Lederer, J. M. Hollander and I. Perlman, *Table of Isotopes*, Sixth Edition, John Wiley and Sons, Inc., March 1968.
- 8) J. A. Robbins and F. L. Snits, *Environmental Sci. and Tech.*, **6** (1972) 164.
- 9) T. Mamuro, T. Matsunami, Y. Matsuda and A. Mizohata, Annual Report of Radiation Center of Osaka Prefecture, **14** (1973) 5.