

大 気 浮 遊 塵 の 放 射 化 分 析 (I)

富 山 毅・山 本 勲・青 木 敦*・石 井 孝*

Activation Analysis of Airborne Dust (I)

Tsuyoshi TOMIYAMA, Isao YAMAMOTO, Atsushi AOKI and Taka ISHII

昭和49年9月30日受理

Abstract

Neutron activation analysis with large volume high resolution Ge(Li) detector was applied to obtain concentrations of elements in airborne dust samples which were continuously collected for a month at four stations in Okayama and Kurashiki districts in April, 1974. The samples were collected on membrane filters using open type low volume air samplers and activated with thermal neutrons in Kyoto University Research Reactor.

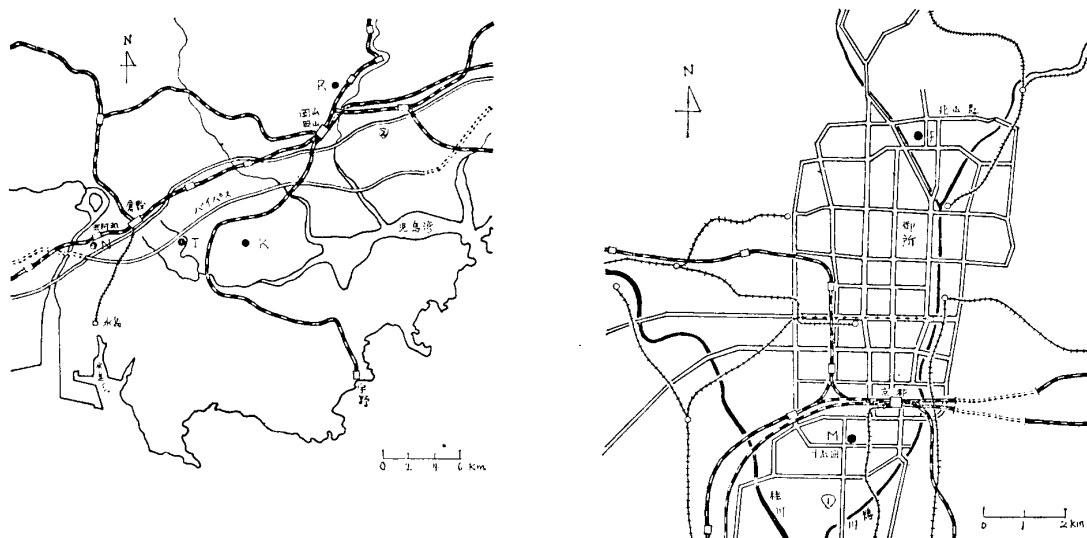
The concentrations were determined for seventeen elements and their differences with respect to the sampling stations were discussed in connection with data measured in Kyoto district in March, 1974.

要 旨

大容積・高分解能 Ge(Li) 半導体検出器を用いた中性子放射化分析法により、岡山及び倉敷地区の四測定点で1974年4月に1ヶ月間連続して採取した大気浮遊塵中に含まれる元素の濃度を求めた。試料はローボリウム・エアサンプラーを用いてメンブレンフィルター上に集め、京都大学原子炉の熱中性子で放射化し、電子計算機によるガンマ線スペクトルの解析の結果、17種類の元素について、その濃度を決定した。またこれらの元素の大気中濃度の地点別変化の相違を、1974年3月京都で採取した試料の測定値と合せて考察した。

I 緒 論

大気浮遊塵は主として地表に存在する物質が風によって大気中に飛散したものや、海面から発生した海塩粒子のように自然界に起因するものと、産業活動全般から大気中に放出されるいわゆる大気汚染物質とから成る。これを構成する元素の種類は非常に多く、濃度もさまざまである。この大気浮遊塵の元素組成は、近年著しく発達した大容積・高分解能の Ge(Li) 半導体検出器と大型マルチチャンネル波高分析器を組合せて使用する中性子放射化分析法で同時的かつ非破壊的に定量できる。

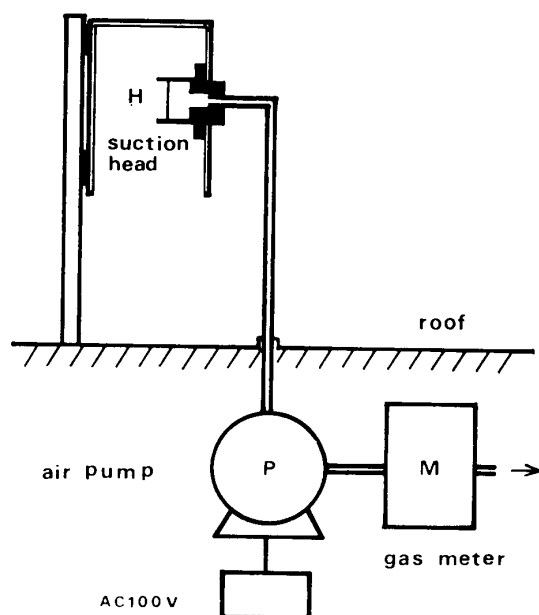


第1図 測定点の配置 (a) (b)

このような方法による大気浮遊塵の測定は今までに東京¹⁾、大阪²⁾³⁾、京都⁴⁾等で行なわれている。我々は岡山市と倉敷市の農業地帯に3個所、岡山市の住宅地に1個所、京都市北部の住宅地と京都市南部の中小工場密集地に各々1個所の計6個所の測定点で、開放型ローボリューム・エア・サンプラーを用いて大気浮遊塵を採集し、中性子放射化分析法により17種の元素の確認と定量を行なった。

II 測 定

大気浮遊塵のサンプリングは、岡山・倉敷地区では岡山市興除 (K 地点, 地上約 10 m), 倉敷市西田 (T 地点, 地上約 2 m), 倉敷市西阿知 (N 地点, 地上約 20 m), 岡山市理大町岡山理科大学屋上 (U 地点, 地上約 20 m) 及び京都市南区西九条 (M 地点, 地上約 10 m), 京都市左京区下鴨京都府立大学 (F 地点, 地上約 9 m) で行なった。これらの地点を第1図 (a), (b) に示す。



第2図 集塵装置

集塵装置を第2図に示す。Hは開放型のフィルターホルダーに直径4.7cm, 平均孔径 $1.2\mu\text{m}$ のM. F. Millipore R. A. Filtr (RAW 04700) を装着したもので、Pはイワキのエアポンプ (AP-220), Mは積算型ガスメーターである。サンプリングは平均流速毎分15 l 程度の低い吸引速度で昼夜連続で行なった。フィルターに浮遊塵が付着すると吸引量が低下するため、半月毎にフィルターの交換を行ない、1カ月毎に各測定地点で2枚の試料フィルターを得た。こ

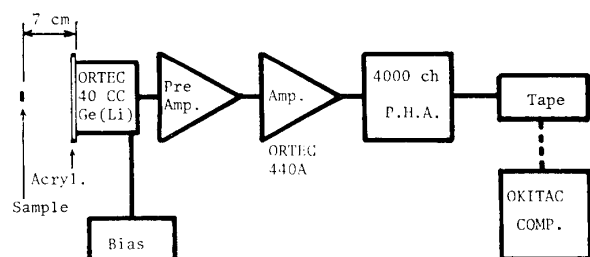
れより一カ月の平均濃度を求めた。

採集した塵に含まれる対象元素の質量は非常に少なく、フィルターに付着したままで分析出来ることが望ましいので、フィルター材料は放射化分析に対し妨害不純物含量が出来るだけ少ないものを用いた。

フィルターの重量を測定した後エアーサンプラーに装着して大気浮遊塵を集める。集めた塵はフィルターごとシャーレーに入れ、デシケーター内で充分乾燥した後重量を計って集塵量を決定する。次に型抜器を用いて1カ月分2枚の試料からそれぞれ直径16.5 mmの円板を切り取り、これ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試料とした。これらの試料と共に比較線源として第1表に示した試料と中性子束モニター用のAl-Au合金(Au0.1%)とAl-Co合金(Co2%, 共にベルギーのNuclear Measurements製)各々約7mgを同様にポリエチレンの小袋に封入して照射用のカプセルに入れた。この様なカプセルは2組用意して、短半減期用と長半減期用に使用した。

試料の放射化は京都大学原子炉実験所の原子炉を利用して行ない、原子炉出力5 MWで圧気輸送管No. 1(熱中性子束密度 $1.93 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2/\text{sec}$)により5分間、又、No. 2($2.75 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2/\text{sec}$)により60分照射した。放射化された試料は、測定器の放射能汚染を避けるために更にポリエチレンの

小袋に入れて取り扱った。5分間照射のものは ^{28}Al (半減期2.3分)、 ^{38}Cl (半減期37.3分)、 ^{52}V (半減期3.76分)、 ^{51}Ti (半減期5.8分)、 ^{128}I (半減期25分)、 ^{56}Mn (半減期2.576時間)を測定するのが目的で、照射後測定するまでの時間を出来るだけ短くするために転送圧気輸送管を用いて原子炉棟からトレーサー棟に直送した。ガンマ線スペクトルの測定は第3図に示す測定系により行ない、その1例を第4図に示す。Ge(Li)はFWHMが ^{60}Co の1.33 MeVピークで3.2 keVのものを使用し、4096チャンネルは2048チャンネル毎に分割して試料1を200秒間測定して第1分割に入れ、直ちに試料2を



第3図 測定装置

1000秒間測定して第2分割に入れることにより、1回の照射で2個の試料中のAl, V, Tiを定量することができた。紙テープにデータを打出した後、同様の測定を行ない、I, Cl, Mnの分析を行なった。60分照射の試料は照射後約40時間冷却した後、上記の測定系を用いて、

第1表 標準比較線源

	element	(μg)		element	(μg)
R-2	Zn	1270	R-3	Co	28
	Na	7.5		Ag	170
	Cl	12		Cs	24
	W	9.7		Ca	5600
	As	36		Ce	190
	Rb	3.5	R-4	Se	260
	Br	2.4		Sb	16
	La	1.4		Fe	5800
	Cd	130		Rb	98
	K	1900		Br	92
	Al	1300		Ni	860
	S	3100		Ba	31000

^{42}K (半減期 12.4 時間), ^{69m}Zn (半減期 13.8 時間), ^{24}Na (半減期 15.0 時間), ^{82}Br (半減期 35.34 時間), ^{140}La (半減期 40.2 時間) のガンマ線を測定した. さらに, 興除及び西田の試料は15日後

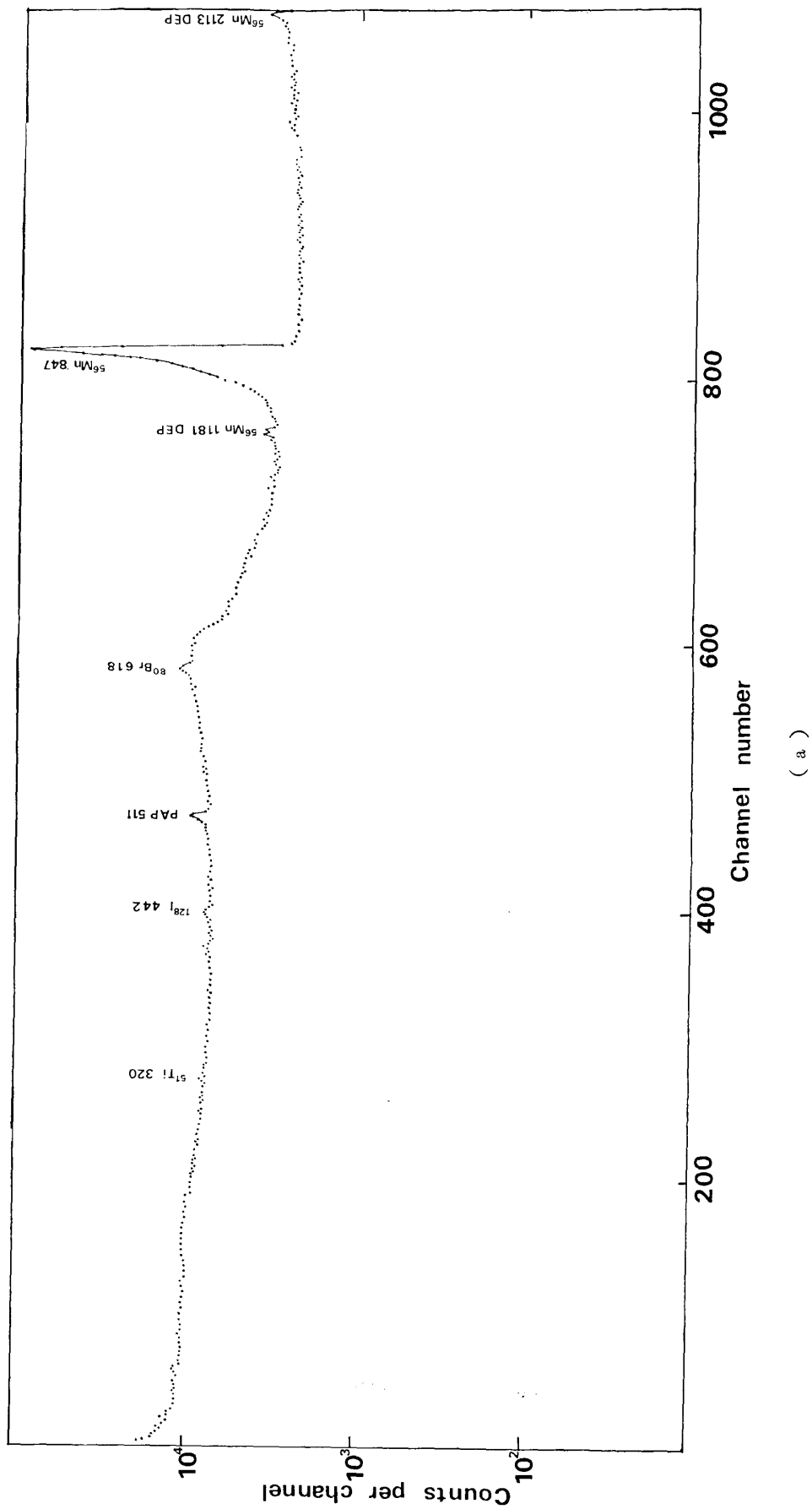
第2表 対 称 元 来 の 核 特 性

	標的同位元素		成 生 核		放射化断面積(barm)	分析光電ピーク	
	核 種	存在比(%)	核 種	半減期		エネルギー(keV)	強 度 比
Na	^{23}Na	100	^{24}Na	15.0 h	0.56	1368.5	1.00
Al	^{27}Al	100	^{28}Al	2.31 min	0.235	1779	1.00
Cl	^{37}Cl	24.5	^{38}Cl	37.3 min	0.4	1642	0.38
K	^{41}K	6.88	^{42}K	12.4 h	1.0	1524	0.18
Sc	^{45}Sc	100	^{46}Sc	83.9 d	12	889	1.00
Ti	^{50}Ti	5.34	^{51}Ti	5.8 min	0.14	320	0.95
V	^{51}V	99.76	^{52}V	3.76 min	4.5	1433	1.00
Cr	^{50}Cr	4.31	^{51}Cr	27.8 d	15.9	319.8	0.098
Mn	^{55}Mn	100	^{56}Mn	2.58 h	13.3	847	0.99
Fe	^{58}Fe	0.33	^{59}Fe	45 d	0.9	1292	0.44
Co	^{59}Co	100	^{60}Co	5.26 y	20	1173, 1332	1.00
Zn	^{68}Zn	18.56	^{69m}Zn	13.8 h	0.099	439	0.95
As	^{75}As	100	^{76}As	26.5 h	4.3	657	0.06
Br	^{81}Br	49.48	^{82}Br	35.9 h	3.3	777	0.86
Sb	^{121}Sb	57.25	^{122}Sb	2.75 d	6.8	564	0.66
	^{123}Sb	42.75	^{124}Sb	60 d	2.5	603	0.97
I	^{127}I	100	^{128}I	25.0 min	6.4	443	0.14
La	^{139}La	99.91	^{140}La	40.22 h	3.1	816	0.19

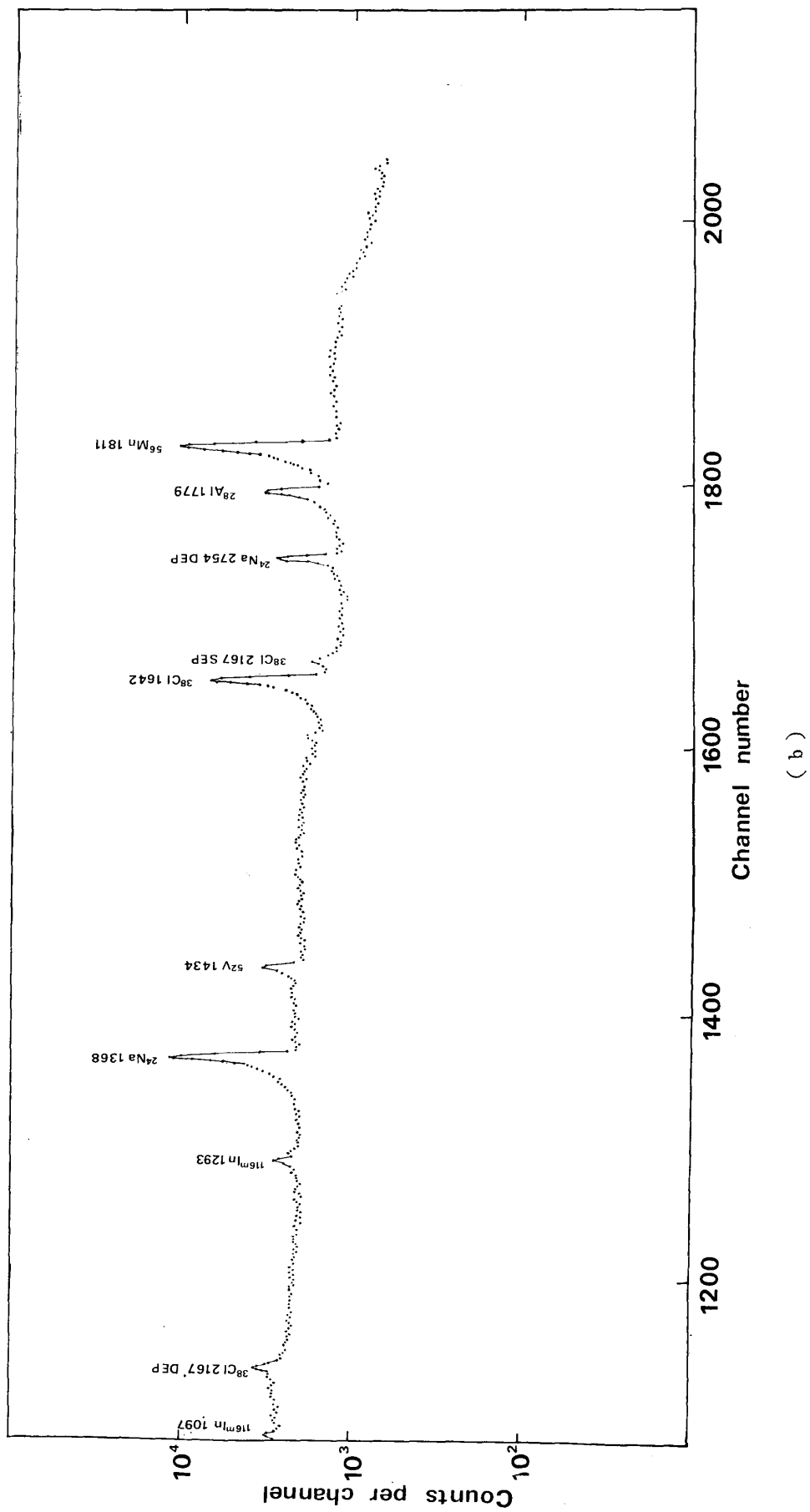
に 24 cm^3 の Ge(Li) と 1024 チャンネル波高分析器を用いて測定し, ^{76}As , ^{51}Cr , ^{59}Fe , ^{124}Sb , ^{46}Sc , ^{60}Co のガンマ線のピークを得た. その 1 例を第 5 図に示す.

これらのスペクトルから光電ピークのエネルギー値及びピーク面積を求め, 第 2 表の核特性⁵⁾ 及び実験条件より定まる量を使って試料中の元素の質量を決定することが出来る. この場合, 中性子束密度は, モニターとして同封した Au の放射能から決定した. これら一連の計算は京都大学原子炉実験所の武内・林によって開発されたプログラムにより電子計算機を用いて実行した.

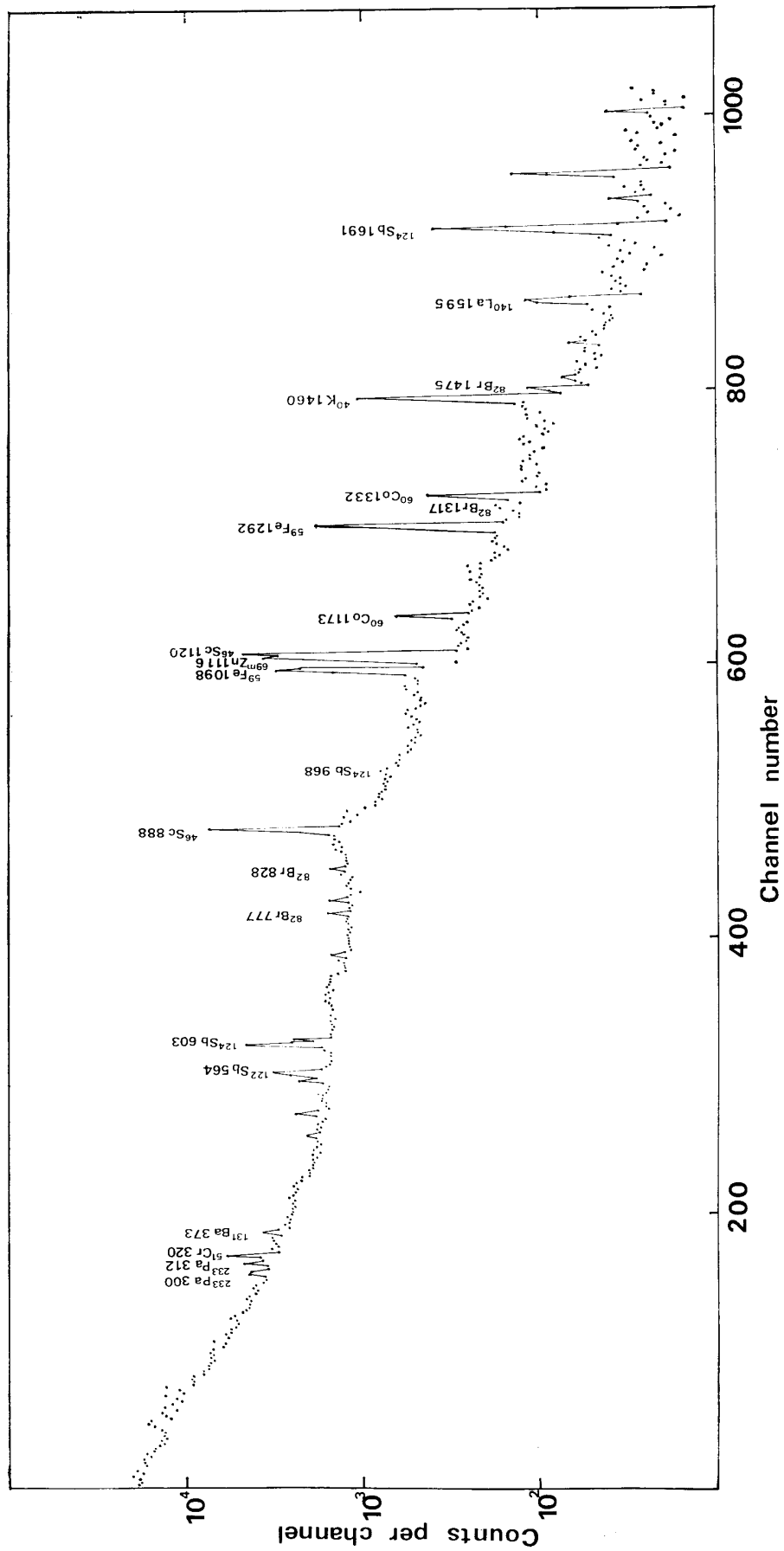
なお, As , Cr , Fe , Sb , Sc , Co については試料と同時に照射した標準比較線源のスペクトルと比べる方法によりその元素量を決定した.



第4図 照射試料からのガンマ線スペクトル (冷却時間10分)



第4図 照射試料からのガンマ線スペクトル (冷却時間10分)



第5図 照射試料からのガンマ線スペクトル (冷却時間15日)

Ⅲ 結果及び考察

岡山・倉敷地区 4 地点，京都地区 2 地点で採集された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の測定結果を第 3 表に，主な元素の地点別変化の様子を第 6 図に示す．岡山・倉敷地区の N, T, K の 3 地点はいずれも水島コンビナートから北又は北東に約 10 Km の農業地域にある．R 地点は北東約 20 Km 離れた丘陵地の松林中にあり，幹線道路から離れている．京都地区の M 地点は市の南部で国道 1 号線に近接し，中小の工場の多い地域にある．F 地点は市の北部宅地に位置している（第 1 図 (a), (b)）．

総浮遊塵濃度は第 6 図に見られる様に，T 地点で最も高い．これはサンプリング位置が低いために砂塵の影響があると考えられる．同一地点で得られた岡山県大気保全課⁷⁾の測定値もこの傾向と一致した結果を与えている（第 4 表参照）．

元素別に見ると K, Na は DUST 濃度と同様の傾向を示す．これに対し Mn, Fe, V は異なる傾向を示し，T 地点での顕著な増加は認められない．岡山・倉敷地区の Mn 濃度は京都地区に比べて，甚しく高く水島コンビナートに最も近い N 地点で最高となっている．これに似た傾向は V にも認められる．Br と Cl は互いに似た傾向を示し，M 地点で著しく高く，T 地点でも高濃度である．両地点とも幹線道路に近く，自動車の排気ガスによるものと思われる．M 地点に認められる異状な Zn 濃度は近くにその発生源があることを示唆している³⁾．

今回の実験結果，岡山・倉敷地区の N, T, K 地点は R 地点よりやや高い元素濃度を示すが，

第 3 表 浮 遊 塵 中 の 元 素 濃 度
(a) 大 気 中 濃 度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

	R	K	T	N	F	M
DUST	84	90	120	87	61	91
Na	1.09	1.35	1.74	1.30	1.0	1.4
Al	1.70	1.76	1.88	1.63	0.68	1.2
Cl	0.22	0.97	1.17	0.63	1.1	2.8
K	0.95	1.35	1.42	1.13	0.81	1.2
Sc	—	0.0005	0.0008	—	0.0006	0.0007
Ti	0.16	0.07	0.15	0.26	0.15	0.10
V	0.014	0.016	0.015	0.017	0.0072	0.018
Cr	—	—	0.023	—	0.04	0.06
Mn	0.071	0.94	0.091	0.113	0.034	0.058
Fe	—	2.6	2.5	—	1.4	2.0
Co	—	0.0009	0.0011	—	0.0009	0.002
Zn	0.123	0.128	0.196	0.108	0.08	0.90
As	0.009	0.011	0.015	0.016	0.0061	0.016
Br	0.016	0.019	0.025	0.015	0.021	0.054
Sb	—	0.0025	0.0035	—	0.0052	0.021
I	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001	0.001
La	0.002	0.0019	0.002	0.002	0.001	0.0025

第3表 浮遊塵中の元素濃度

(b) 浮遊塵中の濃度 ($\mu\text{g}/\text{mg}$)

	R	K	T	N	F	M
Na	15.2	14.9	14.5	14.9	13.0	15.0
Al	18.6	19.5	15.7	18.7	16.0	22.0
Cl	2.61	10.8	9.74	7.18	28.0	17.0
K	11.3	12.6	11.9	12.9	11.0	11.0
Sc	—	0.0055	0.0064	—	0.0098	0.007
Ti	2.6	0.7	1.3	3.0	1.1	2.5
V	0.16	0.18	0.13	0.20	0.27	0.18
Cr	—	—	0.19	—	0.66	0.66
Mn	0.84	1.04	0.76	1.30	0.64	0.56
Fe	—	28.9	20.8	—	23.0	22.0
Co	—	0.01	0.009	—	0.015	0.022
Zn	1.46	1.42	1.63	1.24	1.31	9.89
As	0.13	0.12	0.13	0.18	0.18	0.10
Br	0.19	0.21	0.21	0.17	0.34	0.59
Sb	—	0.028	0.029	—	0.085	0.23
I	0.021	0.021	0.015	0.011	0.018	0.020
La	0.14	0.22	0.26	0.24	0.016	0.027

R, K, T, N: 1974, 4.

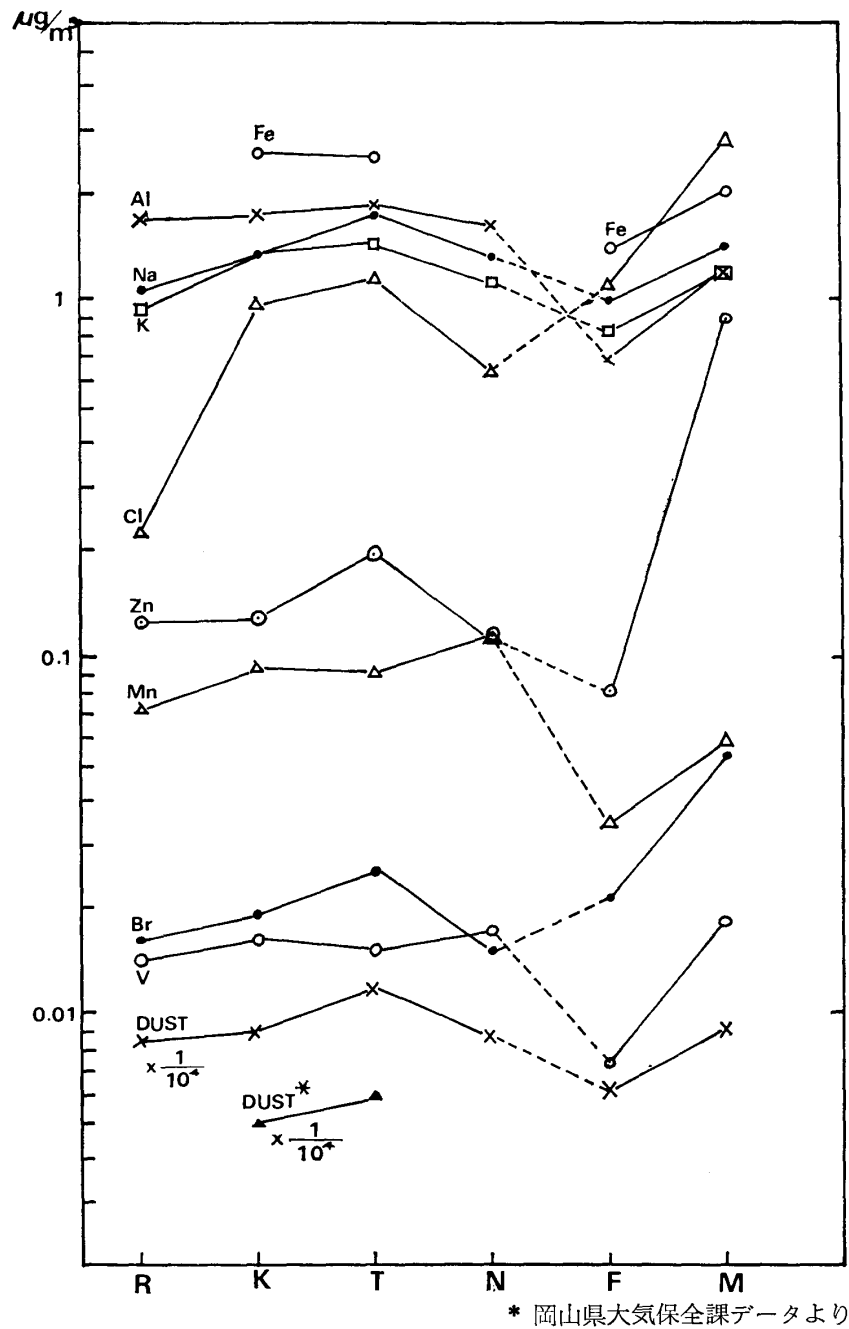
F, M: 1974, 3.

第4表 岡山県大気保全課データ

	興 除	豊 州	西阿知
SO _x (ppm)	0.027	0.026	0.021
有効日数 (日)	29 日	30 日	30 日
DUST ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.05	0.06	
有効日数 (日)	20 日	29 日	

全体として顕著な差異は認められなかった。このことは第4表にあげた SO_x 濃度（岡山県大気保全課測定）からも支持される。なお京都市内の F 地点と比べれば、岡山・倉敷地区は平均としてやや高い大気中元素濃度を示している。

実験を行なうに当たり大変お世話になった京都大学原子炉実験所の林竹男教授及び武内孝之氏に心から謝意を表する。又、試料採集地点の設定に便宜をはかっていただいた。倉敷市公害課、岡山市役所興除支所、水島工業高等学校の方々と、測定データを提供された岡山県公害課の御好意に対し併せて感謝する。本研究は京都大学原子炉実験所の共同利用研究として行なわれたものである。



第6図 浮遊塵成分の地点別変化

引用文献

- 1) 舟島正直, 朝来野国彦, 広野富雄, 大平俊男 東京都公害研究所年報, No. 5 (1974) 11
- 2) T. Mamuro, Y. Matsuda and A. Mizohata, Annual report of the Radiation Center of Osaka Prefecture 11 (1907) 1
- 3) T. Mamuro, Y. Matsuda, A. Mizohata and T. Matsunami, Annual Report of the Radiation Center of Osaka Prefecture 12 (1971) 1
- 4) 青木 敦 京都府大学学術報告 (理学・生活科学) No. 23 (1973) 55
- 5) C. M. Lederer, J. M. Hollander and I. Perlman, Table of Isotopes, Sixth Edition, John Wiley and Sons, Inc., March 1968