

# PIXEによる水道水中の元素分析

石井慶造 山崎浩道 松山成男 高橋義則 Ts.Amartaiivan 加藤浩介 小森裕嗣  
堀田和茂 伊豆川大士 水摩恵子 織原彦之丞\*<sup>1</sup> 世良耕一郎\*<sup>2</sup> ニッ川章二\*<sup>3</sup>

東北大学大学院工学研究科量子エネルギー工学専攻  
980-8759 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉

\*<sup>1</sup> 東北大学サイクロトロン・ラジオアイソトープセンター  
980-8758 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉

\*<sup>2</sup> 岩手医科大学サイクロトロンセンター  
020-0173 岩手県岩手郡滝沢村字留ヶ森 348-58

\*<sup>3</sup> 社) 日本アイソトープ協会仁科記念サイクロトロンセンター  
020-0173 岩手県岩手郡滝沢村字留ヶ森 348-58

## 1. はじめに

生物圏における重金属元素の化学種や有毒性の多様性が報告されてから<sup>1,2)</sup>、その主な供給源となる環境水の汚染監視技術の開発が人の健康保全のための重要課題となっている。特に、水道水は有害金属の人体への取り込みの主要な経路の一つであり、その水質監視は非常に重要である。一般に、環境水中の重金属の定量分析では、プラズマ発行分析(ICP-AES)やプラズマ質量分析(ICP-MS)などの化学機器分析法が用いられている。これらは溶存イオンのみを対象にしており、また高感度なものでは共存主成分元素によるマトリックス干渉が大きいために、煩雑な化学的分離等の前処理が不可欠であり、多数の試料の分析が必要となる環境監視の目的には適しているとは言えない。これに対して、PIXE (Particle Induced X-ray Emission)は迅速・高感度・多元素同時分析の特徴を有しており、更に不溶成分の元素濃度を直接定量できる<sup>3-5)</sup>。そこで、本研究では、PIXE 定量分析が最も単純になる均質・薄膜試料を迅速に調製する方法を適用し<sup>6-8)</sup>、水道水中の有害金属元素を土壌起因の不溶成分と水道水供給系統の腐食等に起因する溶解成分に分けて濃度を監視することを目指した。

## 2. 実験

### 2.1 水道水のサンプリング

仙台市には5ヶ所の浄水場があり、夫々3つの河川とその上流のダムといった異なった水源から原水を得て、凝集沈澱ろ過等の物理化学的処理をしたのちに浄水として供給している(図1)。

表1に、5箇所の浄水施設での原水の取り入れ状況と浄水の供給区域を示した。FとNプラントは河川からの原水取り込みの割合が高く、またその他は3箇所のダムが原水の供給源になっている。何れの施設においても、原水はろ過・凝集沈殿の処理後に施設の受け持ち地域に供給されている。

これら5箇所の浄水場で、原水と浄水のサンプル1Lを2002年1月21と23日に採取した。1月21日は市内全域で非常に強い降雨があったが(気温10℃)、夜半にはこの雨もあがり、23日のサンプル採取は曇り、気温7℃で行った。また、各浄水場からの供給区域に分けて、7ヶ所の家庭の水道水も浄水採

取の1日後に採取された。

## 2.2 PIXE ターゲットの調製

採取したサンプルから、図に示した方法により PIXE 分析のための均質・薄膜ターゲットを調製した。即ち、1)粗い粒子態として存在する元素の定量のための濾過ターゲット、2)0.4  $\mu\text{m}$  の細孔を通過する微粒子態あるいは陽イオンとして存在する多量成分元素のデポジットターゲット、3)陽イオンとしての重金属元素を定量する濃縮ターゲットの3段階の試料調製を行った。ここで、重金属の環境水中での濃度はきわめて低いために、その分析には前濃縮が必要で、この目的のための濃縮ターゲットでは、25ml 試料溶液中で、重金属イオンとジベンジルジチオカルバミン酸との錯形成を行い、次に溶液中に0.4mg のソルビトールゲルを作って疎水反応で金属錯体のみをゲル中に均一に回収し、これを10  $\mu\text{m}$  の薄いフィルター上にろ過回収してターゲットとする。

また、デポジットターゲットは2  $\mu\text{m}$  厚の有機薄膜(ポリカーボネート)上に0.15ml の試料溶液を滴下乾燥して作製した。

## 2.3 PIXE 分析

本実験のPIXE分析では、日本アイソトープ協会の仁科記念サイクロトロンセンターの真空PIXEラインを用いて、2.9MeV陽子ビームを10-70nAで5-10分間照射して、発生するX線を低エネルギー側と4keV以上の高エネルギー側の2台のSi(Li)半導体検出器で測定した<sup>9)</sup>。PIXEスペクトルの解析にはパターン解析に基づいた最少二乗フィッティングプログラムを用いた<sup>10,11)</sup>。このプログラムでは、検出された各元素と試料支持膜の構成元素のX線スペクトルを理論的に求め、これらを用いて測定されたX線スペクトル、即ち試料中に存在する元素の数密度の相対値が再現され、これらから採用した内部標準物質あるいは外部標準物質の濃度に基づいて試料水中の元素濃度が定量される。

## 3. 結果及び考察

図3に、M浄水場で2回採取した原水の薄膜上蒸発濃縮ターゲット(Target-DEP)のPIXEスペクトルを



図1 仙台市の浄水場の配置

表1 浄水場での原水分布と供給地域

	原水分布		供給地域	水道水採取場所
	河川水	ダム貯水		
F	0.85 七北川 <sup>1)</sup>	0.15 七北ダム <sup>2)</sup>	仙台市北部	F
K	-	1.0 大倉ダム <sup>3)</sup>	仙台市北西部	K1, K2
N	1.0 広瀬川 <sup>4)</sup>	-	仙台市西部	N
M	-	1.0 釜房ダム <sup>5)</sup>	仙台市東部	M1, M2
T	0.2 名取川 <sup>6)</sup>	0.8 釜房ダム <sup>5)</sup>	仙台市南部	T

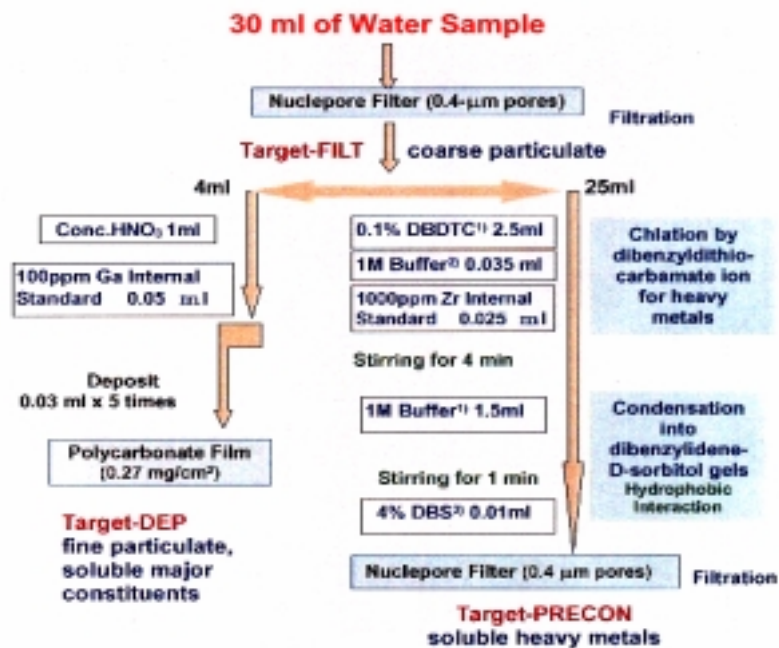


図 2 PIXE ターゲット調製のフローシート

- 1): 0.1% (w/v) sodium dibenzylidithiocarbamate in methanol,
- 2): acetate buffer solution (pH 5.3),
- 3): 4% (w/v) dibenzyliden- D-sorbitol in dimethyl sulfoxide.

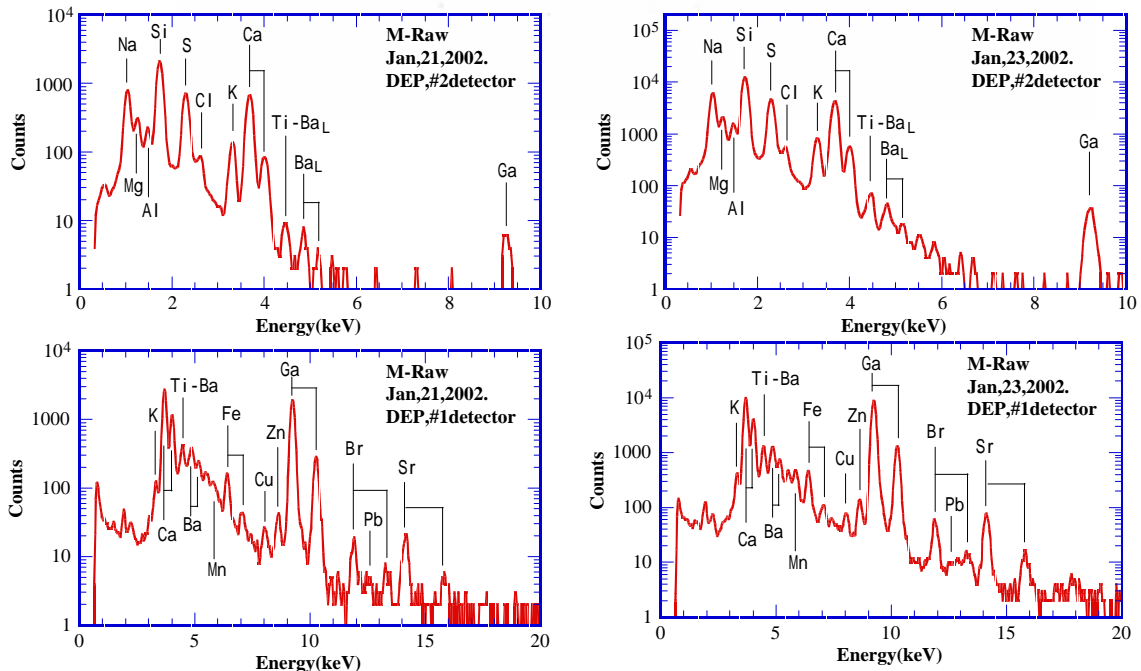


図 3 原水の PIXE スペクトル (DEP target)

Sample at M-Plant, Irradiation: 40mC (Jan. 21, 2002); 42mC (Jan. 23, 2002)

上図: No.2 detector: X-rays < 4 keV ; 下図: No.1 detector: X-rays > 4 keV

示す。Ga は内部標準として加えた元素だが、これ以外に 16 元素が一度の測定で検出されており、PIXE 分析の多元素同時測定の特徴が多種類の元素を含む環境試料では非常に有効であることが分かる。特に、薄膜上蒸発濃縮ターゲットでは、アルカリ、アルカリ土類金属および陰イオン種の多量に存在する元素と Al や Si および一部の重金属のように中性の pH では加水分解コロイドとして 0.4 μm 細孔を通過するような微粒子体が明確に検出されている。また、試料中の代表的な元素に対しての PIXE 法による検出限界を、注目する元素の特性 X 線ピークの半値幅のエネルギー範囲で、測定試料の連続 X 線 BG 計数の統計誤差の 3 倍を基にして評価した。原水および浄水の何れの試料においても、5keV 以上の X 線を発生する元素では数 ppb 以下の濃度まで定量可能であるが、原子番号が 20 以下の元素に対しては、連続 X 線 BG の影響が大きく、検出限界は数十 ppb 以上の濃度になることが分かった。

図 4 には、原水中の元素の ppm 濃度を、5 箇所の浄水施設での 2 回のサンプルが夫々対向する位置にあるように示した。河川からの原水の取り込みが支配的な F 浄水場では、強い降雨のあった 21 日に、土壌起因の Al、Si とそれに吸着した Fe、Pb 濃度の増加が認められる。一方、ダム貯水を原水として取り込んでいるその他の浄水場では、ダムの 1km 下流の河川から原水を得ている N 浄水場も含めて、降雨の 21 日より後の 23 日に濃度上昇が観測されており、このような土壌粒子の雨による河川への流入の影響は遅れて発現するかそれ程顕著には生じないことが分かる。また、原水中の P、K、Ca 等の多量成分は、降雨に影響されず比較的一定した濃度で検出される。

一方、凝集沈澱処理後の浄水中では、検出限界付近の極低濃度の Zn、Cu を除く元素の濃度は 2 回のサンプルでほぼ一定しており、5 箇所の浄水場での大きな濃度の差も観察されていない(図 5)。これらの処理水では、0.4 μm 細孔を通過できないような粗い粒子が有意には検出されなかったため、土壌起因粒子とその付着重金属が凝集沈澱処理で除去されたことが、このような一定した組成の水の供給につながっていると判断される。

図 6 には、各浄水場の供給領域に位置する家庭で採取した水道水の 2 回のサンプルでの各元素の平均濃度を ppm で示した。K と M の浄水場については、比較のために 2 箇所で水道水を採取した。Si、Ca、S、K、Cl、P の 6 つの多量成分の元素はいずれも場所に依らずほぼ等しい濃度であり、各施設の供給水での濃度と近い値を示している。重金属濃度を見ると、異なった供給領域にある T、K2、F の水道水中の Fe、Zn、Cu、Pb 濃度が他に比べて上昇しており、この濃度は 16 ~ 120ppb で供給水中に比べても 10 倍程度になっている。特に、Pb は供給水中には検出されなかった元素であるが、この 3 箇所の水道水には 1 ~ 1.7ppb の濃度で検出された。これらの高い濃度の元素に関しては、鉄の主たる濃度上昇に対応して微量の重金属濃度の上昇が見られるので、各家庭等の末端の配管の腐食がその原因と考えられるが、何れの場合も水道水としての元素濃度の範囲内であった： $[Na]$  and  $[Cl] \leq 200$  ppm,  $[Mg]$  and  $[Ca] \leq 300$  ppm,  $[Cu]$  and  $[Zn] \leq 1$  ppm,  $[Fe] \leq 300$  ppb,  $[Pb]$  and  $[Mn] \leq 50$  ppb,  $[Ni]$  and  $[As] \leq 10$  ppb。

表 2 に、降雨の影響に時間差の見られた F と M の浄水場とその供給領域にある家庭での水道水について、代表的な元素の溶存状態を 3 種類のターゲットの PIXE 分析値に基づいて求めた結果を示す。Si は河川水中にコロイドとして、また Ca はイオンとして存在することが予想される土壌起因元素を代表するものだが、PIXE 分析の結果はこの予測と一致しており、雨によって粗大粒子の割合が増えることと一部の極僅かな割合の Ca が粒子に吸着していることが示された。一方、Mn、Fe、Zn の重金属では、イオンとして存在するものの割合が原水に比べて浄水中では大幅に増大しており、凝集沈澱処理で土壌起因の Al と Si の粒子態の粗大成分が除去されたことで、それに吸着した重金属の割合も減少していることが明らかである。また、Fe では、家庭水道水中の溶存イオンの割合が浄水場からの供給水に比べて増加しており、配管からの溶解があることが明らかである。

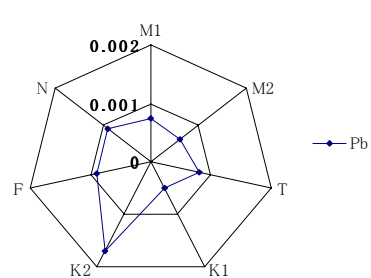
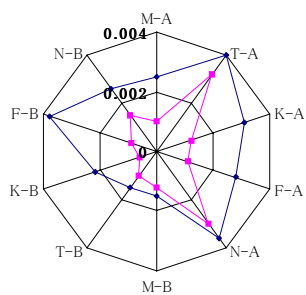
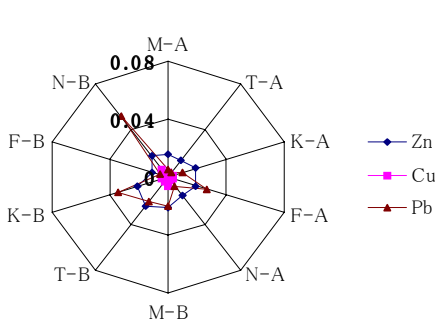
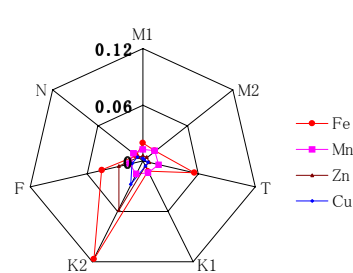
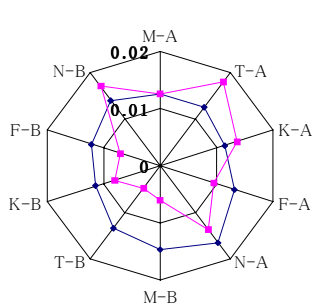
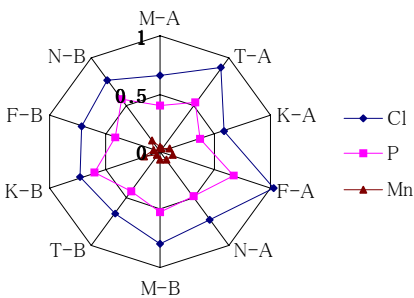
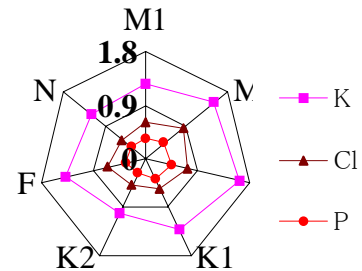
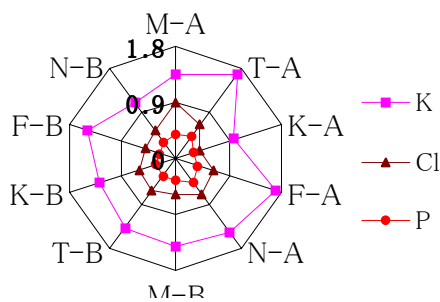
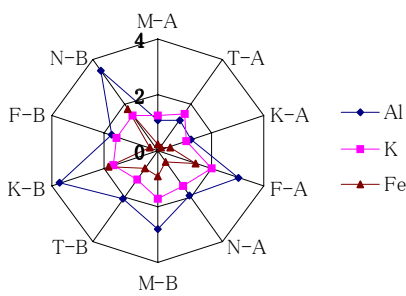
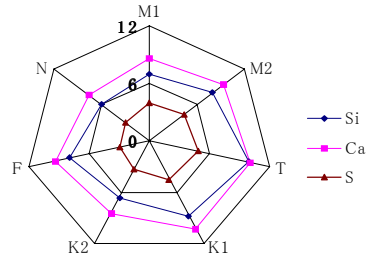
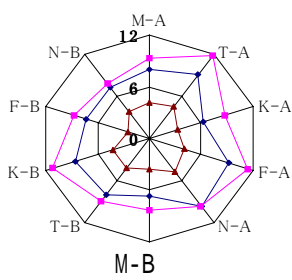
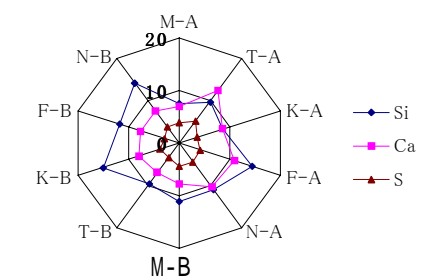


図4 浄水場原水の元素濃度  
A: Jan. 21, 2002(激降雨)  
B: Jan. 23, 2002(曇り)

図5 浄水の元素濃度  
A: Jan. 21, 2002(激降雨)  
B: Jan. 23, 2002(曇り)

図6 家庭の水道水の元素濃度  
2 サンプルの平均濃度

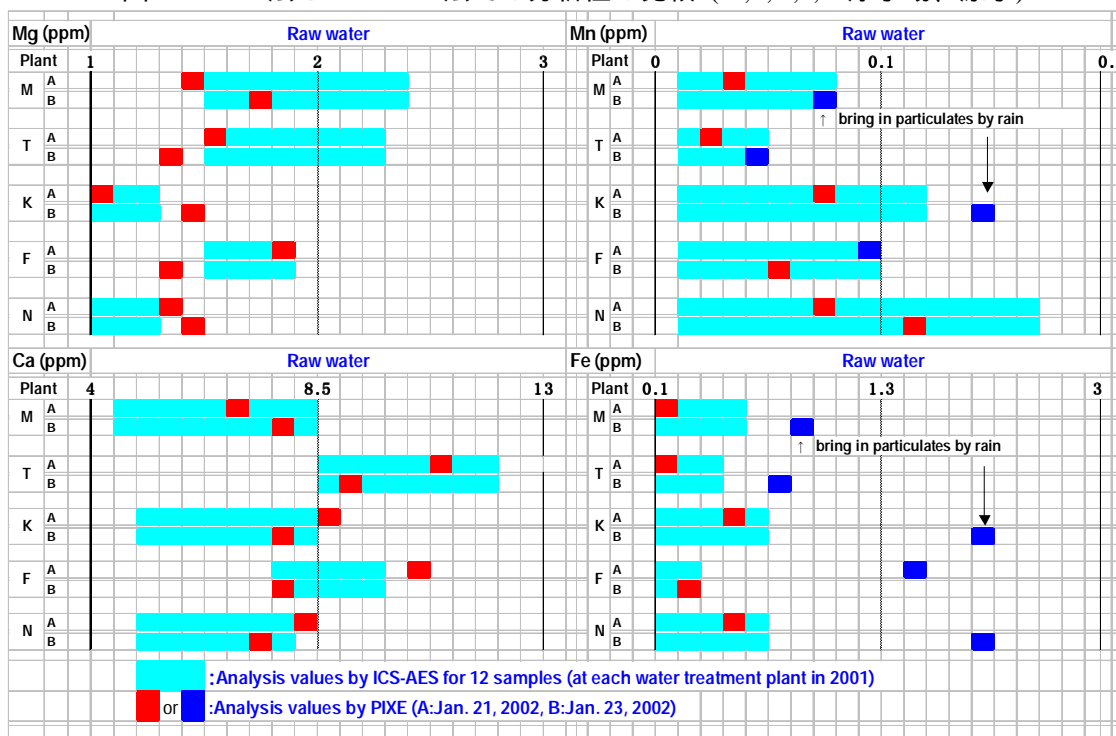
表 2 原水，浄水，家庭水道水中での元素の溶存分布

Element	Plant F / Domestic F							Plant M / Domestic M							
	Raw			Clear		Tap Water		Raw			Clear		Tap Water		
	Coarse	Fine	Ion	Fine	Ion	Fine	Ion	Coarse	Fine	Ion	Fine	Ion	Fine	Ion	
Si	A	0.33	0.67	—	1.0	—	1.0	—	0.08	0.92	—	1.0	—	1.0	—
	B	0.10	0.90	—	1.0	—	1.0	—	0.35	0.65	—	1.0	—	1.0	—
Ca	A	0.03	—	0.97	—	1.0	—	1.0	0.01	—	0.99	—	1.0	—	1.0
	B	0.01	—	0.99	—	1.0	—	1.0	0.03	—	0.97	—	1.0	—	1.0
Mn	A	0.84	0.09	0.07	0.91	0.09	0.85	0.15	0.59	0.28	0.13	0.87	0.13	0.88	0.12
	B	0.69	0.27	0.03	0.73	0.27	0.78	0.22	0.71	0.10	0.19	0.82	0.18	0.79	0.21
Fe	A	0.97	0.01	0.02	0.67	0.33	0.01	0.99	0.87	0.01	0.12	0.63	0.37	0.35	0.65
	B	0.92	0.01	0.07	0.41	0.59	0.03	0.97	0.95	0.02	0.03	0.52	0.48	0.39	0.61
Zn	A	0.54	0.14	0.32	0.32	0.68	0.22	0.78	0.16	0.05	0.79	0.20	0.80	0.03	0.97
	B	0.18	0.41	0.41	0.18	0.82	0.16	0.84	0.40	0.14	0.46	0.33	0.67	0.11	0.89

A: the samples collected on Jan. 21st, 2002 with intense rainfall, B: the samples collected on Jan. 23rd, 2002, besides domestic tap water was collected one day after sampling at the plants

図 7 に、各浄水場での原水の今回の PIXE による Mg, Ca, Mn, Fe の分析結果を、各浄水場で定期的に測定された、原水中のこれらの元素に対する過去 1 年間の 12 回のプラズマ発光分光分析の結果と比較して示す。これらの多量元素と微量元素の何れに関しても、降雨による河川原水への土壌粒子の持込がある場合を除くと、PIXE 法は一般的な機器分析法とよく一致した結果が得られていると判断される。

図 7 PIXE 法と ICP-AES 法での分析値の比較 (M, T, K, F, N 浄水場、原水)



#### 4. まとめ

この研究では、微量な試料で多元素同時分析可能な PIXE 法の特徴を活かして、簡単な操作で迅速に水試料中の不溶・溶解成分を分けて測定する方法を適用し、浄水場の原水の降雨による水質の変化の検出、また配管腐食による供給水質の劣化を検出できた。

住民の健康を保証する上で、浄水系の高度な水質管理が要求されるとき、この PIXE を用いた分析法は、その迅速・高感度な分析能力から判断して有効と期待できる。

#### 文献

1. K.Griuz, et al., "Risk Assessment of Heavy Metal Contamination in Danube Sediments from Hungary", *Wat. Sci. Tech.*, 37, 273-281(1998)
2. R.D.Wilken, "Mercury analysis: a special example of species analysis", *Fresenius J. Anal. Chem.*, 342, 795-801(1982)
3. S.Tanaka, et al., "Elemental Analysis of Soluble and Insoluble Fractions of Rain and Surface Waters by Particle-Induced X-ray Emission", *Environ.*, 15, 354-357(1981)
4. E.M.Johansson and A.E.Johansson, "PIXE Analysis of Water at Parts per Trillion Level", *Nucl. Instrum. Meth. B3*, 154-157(1984)
5. V.John Kennedy, et al., "Trace Metal Distribution Studies in River Water by PIXE", *Nucl. Instrum. Meth. B150*, 277-281(1999)
6. H.Yamazaki, et al., "Determination of Heavy Metal Concentration in Water by PIXE Analysis Using Zr as an Internal Standard", *Int. J. PIXE*, 7, 31-40(1997)
7. H.Yamazaki et al., "Preparation of Thin Polycarbonate Film and its Application to PIXE Analysis of Anionic Elements in Water Samples", *Int. J. PIXE*, 7, 101-107(1997)
8. H.Yamazaki, et al., "The Potential of PIXE for Analytical Work in Water Pollution", *Int. J. PIXE*, 9, 83-102 (1999)
9. K.Sera et al., "Bio-PIXE at the Takizawa Facility", *Int. J. PIXE*, 2 325-330(1992)
10. K.Murozono, et al., "PIXE spectrum analysis taking into account bremsstrahlung spectra", *Nucl. Instrum. Meth. B150*, 76-82(1999)
11. K.Ishii and S.Morita, "Continuum X-ray produced by a few MeV bombardment", *Nucl. Instrum. Meth. B3*, 57-61(1984)