

岩手山麓の湧水および温泉水中に含まれるフッ素を含む 他元素濃度の PIXE システムによる分析

¹⁾伊藤じゅん、¹⁾齋藤義弘、²⁾二ツ川章二、³⁾世良耕一郎

¹⁾ (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滝沢字留が森 3 4 8 - 5 8

²⁾ (社) 日本アイソトープ協会アイソトープ部
〒113-8941 東京都文京区本駒込 2 - 2 8 - 4 5

³⁾ 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滝沢字留が森 3 4 8 - 5 8

1 はじめに

フッ素は広域的な環境汚染をもたらす元素として注目されており、中国には数千万人もの中毒患者がいると言われるなど、環境学的に重要な元素である。また地質学的にも他の元素、特にヒ素との相関が指摘されており、中国のヒ素患者の大半がフッ素中毒を併発しているとも言われている。わが国においては飲泉によるヒ素の過剰摂取の危険性が問題となっているが、フッ素との相関が調べられたことはない。従って環境試料中のフッ素濃度と他元素濃度を同時に調べることは、有害元素の体内曝露およびそれらの複合曝露という観点から意義深いことである。

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(NMCC)では、既存の2台のSi(Li)検出器にPure-Ge検出器を組み込んだ測定システムが構築され¹⁾、Ge検出器で110keVのフッ素の即発 γ 線ピークと特性X線ピークを同一スペクトル内で測定することにより、フッ素の定量分析が可能となった²⁾。そのため、環境科学研究で問題となる全元素の濃度を、フッ素を含め同時に分析できるようになった。

本研究は、Ge検出器を用いたPIXEシステムにより、岩手山(標高2,038m)周辺から採取した湧水および温泉水中に含まれるフッ素濃度を分析し、多元素との相関および経時変化等を調べることを目的として行われた。岩手山は以前より噴火の可能性が指摘されており、都市に近い活火山であり危険性が高いため、噴火予知の目的で様々な観測が行われてきた。滝沢研究所では岩手山周辺の湧水および温泉水のPIXE法による微量元素濃度測定と、液体シンチレーションカウンタによるラドン濃度測定を定期的に行っている^{3,4)}。これらの結果については他の文献で明らかにする。

現在は火山性地震の回数等小康状態が続き、平成16年7月、6年ぶりに岩手山入山規制が全面的に解除さ

れた。それに伴い滝沢研究所の監視活動に関する研究も一区切りついたところである。そこで今回、現在までに採取された水試料に対しフッ素の定量を行うことにより、フッ素と他元素の相関およびその経時変化を調べることにした。特に火山周辺においては、蛍石のようなフッ素鉱物も多く、また雲母中にも高濃度のフッ素が存在する機会が多いなどの理由から、温泉水、飲料に利用される湧水中のフッ素濃度が基準値を超える危険性がある。本研究により水試料中のフッ素を含む他元素分析が可能であることが示されれば、本分析システムが世界における有害元素広域的環境汚染問題の調査研究にも有効であることが確認できる。そのことによりフッ素と他元素との相関や複合曝露の評価も可能となり、従来の分析法ではなし得なかった多角的な公衆衛生学的研究が可能となることが期待される。

2 実験

2. 1 試料採取

試料として、岩手山周辺において湧水を 8ヶ所、温泉水を 3ヶ所で採取した。図 1 に試料採取地点の相対位置およびその名称を示した。湧水はほとんど湧口から採取しているが、温泉水に関しては、ヌックは汲み上げ水の配管から、岩手山温泉は浴槽への流出口から、旭日之湯温泉水は水抜き用の栓から採取した。サンプリング頻度は月に 1~2 回である。保存試料の中から現在に近く、保存状態のよい以下の試料を選び測定を行った。それらは、ヌック温泉水：2000年2月2日から2004年3月3日まで、岩手山温泉水、目倉清水西湧水、目倉清水東湧水、生出湧水、柳沢湧水、松川湧水、旭日之湯湧水：2003年6月25日から2004年3月3日まで、角掛湧水、旭日之湯温泉水、盆花湧水：2003年11月19日から2004年3月3日までの試料である。

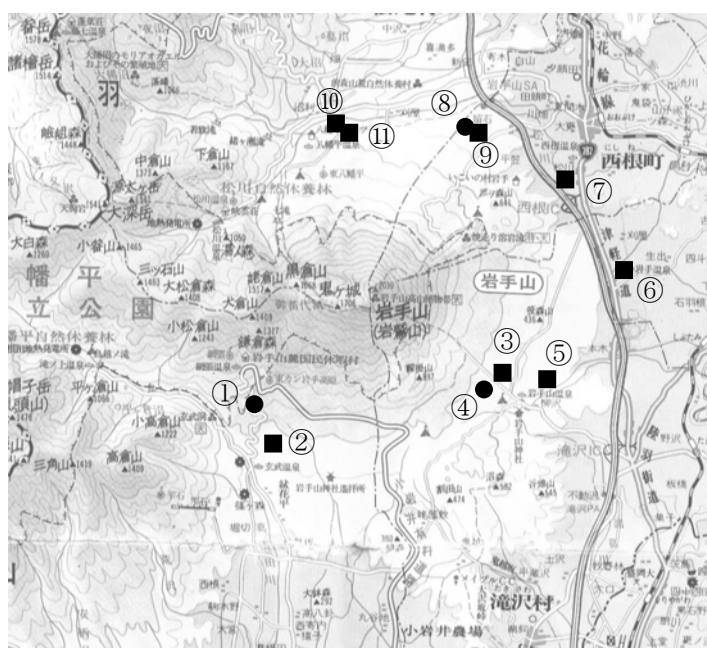


図 1 岩手山周辺図(●：温泉水、■：湧水)

- ①ヌック ②盆花 ③柳沢 ④岩手山温泉
- ⑤角掛養魚場 ⑥生出養魚場 ⑦松川養鱒場
- ⑧旭日之湯温泉 ⑨旭日之湯湧水
- ⑩目倉清水西 ⑪目倉清水東

2. 2 試料調製

各地点から採取した水試料の 4ml をマイクロチューブに取り分けた。そこへ内部標準元素として原子吸光分析用インジウム標準液(和光純薬工業製)を、濃度が 20ppm になるよう添加した。ミキサーで十分に攪拌した後、4 μ m ポリプロピレンバックリングフィルム上に、湧水については 40 μ l、温泉水については 30 μ l 滴下し、クリーンベンチの中で室温において自然乾燥させて PIXE ターゲットとした。

3 測定および解析

測定は NMCC の PIXE 分析システムと Pure-Ge 検出器にて行った。通常の PIXE 分析を行うときは小型サイクロトロンからの 2.9MeV の陽子ビームをターゲットに照射し、発生した特性 X 線を 2 台の Si(Li) 検出器により同時に測定する⁵⁾。検出器 1 側には低エネルギー X 線を吸収するために吸収体が装着され、K 以上の元素の測定が行われた。一方、検出器 2 側には X 線を吸収するための吸収体を装着せず、計数率を調整するための X 線コリメータを取り付け、Na~Ca までの元素の測定が行われた。2 台の検出器の橋渡しは K で行った。

フッ素分析は、湧水地点 8 ヶ所・温泉 3 ヶ所についてそれぞれ 3~5 回分の試料に対して行われた。ヌック温泉に関しては、経時変化を調べる目的で 2000 年 2 月 2 日から最近までの 41 試料の測定が行われた。フッ素の定量分析を行うためには「3 検出器測定システム」が用いられた。実際のスペクトル例を(ヌック温泉水)を図 2 に示す。160 チャンネル辺りのピークが内部標準元素である In の K α 、K β 、それ以下のピークは通常 PIXE で測定される特性 X 線である。500 チャンネル辺りのピークは Pb-KX 線のピークであるが、これは検出器周辺で発生するバックグラウンド、そして 800 チャンネル辺りのピークがフッ素 110keV の γ 線ピークである。測定時間は 1 試料あたり約 25~50 分、平均ビーム電流は 100nA、吸収体は 1000 μ m 厚さのマイラー膜が用いられた。

通常の PIXE 分析は、湧水地点 8 ヶ所・温泉 3 ヶ所のそれぞれに対し、3~5 回分の試料に対して行われた。重元素分析用の検出器 1 の Si(Li)には X 線吸収体として 500 μ m Mylar が装着された。測定時間は 5~10 分、平均ビーム電流は 100nA であった。

得られたスペクトルは、データ解析プログラム SAPIX⁶⁾により解析された。

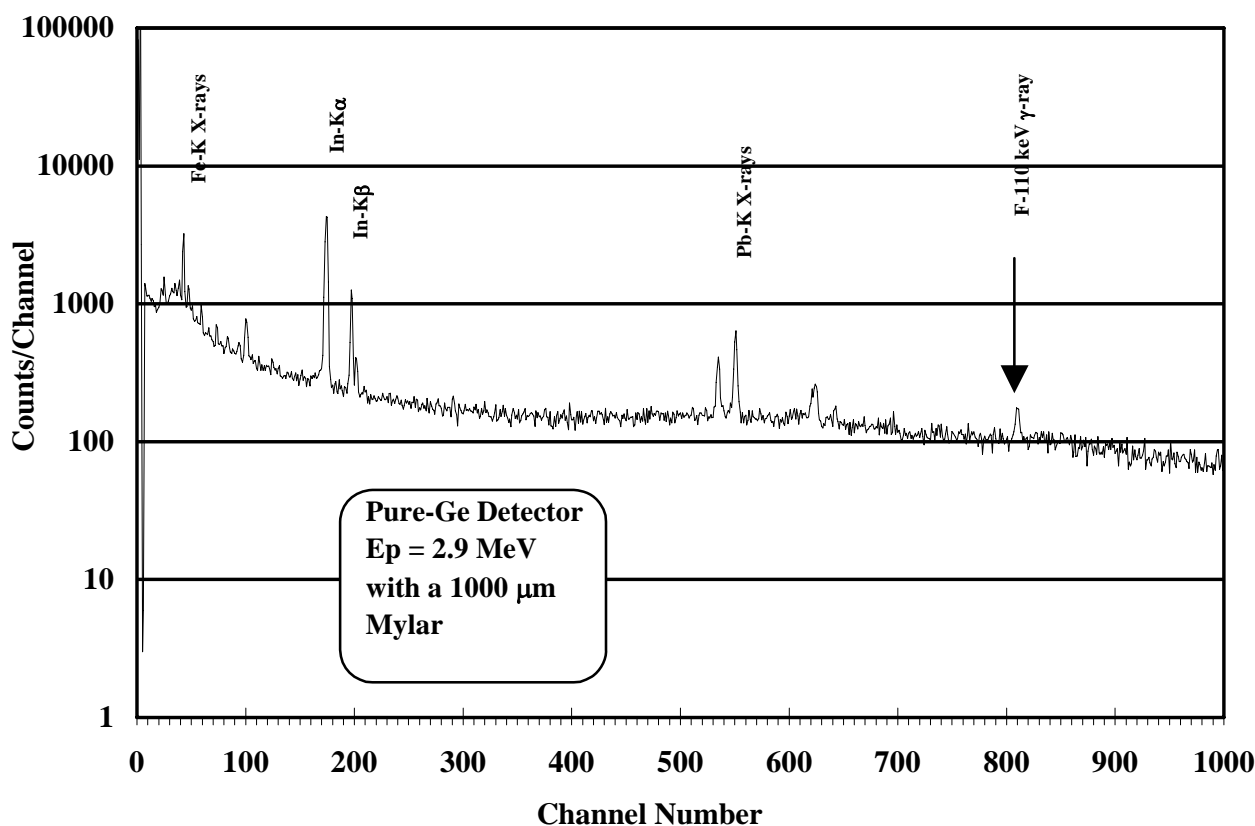


図 2 ヌック温泉水のスペクトル

4 結果および考察

4.1 時間的変動(ヌック温泉水)

1) フッ素濃度

温泉群の中から1ヶ所、ヌック温泉に絞って時間的変動を追った結果を図3に示す。横軸は2000年2月2日を0とした経過日数を示す。フッ素濃度の平均値、および経時変化がないものと仮定して得たSDは 1.2 ± 0.43 ppmであり、最小値0.55ppm、最大値2.2ppmの間で変化している。

それらの時間的変動が有意なものであるかどうかを確認するため、試料採取、試料調製、測定解析に起因する分析値の変動が調べられた。試料は図3に示したのと同じヌック温泉水が用いられ、5分毎に10回連続して試料採取が行われ、それぞれの試料に対して独立に試料調製、測定・解析が行われた。その結果を表1に示した。フッ素に対する平均値および相対的SDは 8.3 ± 2.1 ppmであり、他の元素と比較し大きなばらつきがあることが確認された。図3におけるフッ素の分析値の多くは平均値 $\pm 25\%$ の中にあり、一部の値はそれ以上の差異を示しているが、図に示した実験誤差(20%以上)を考慮すると、有意な経時変動であるとは認められなかった。

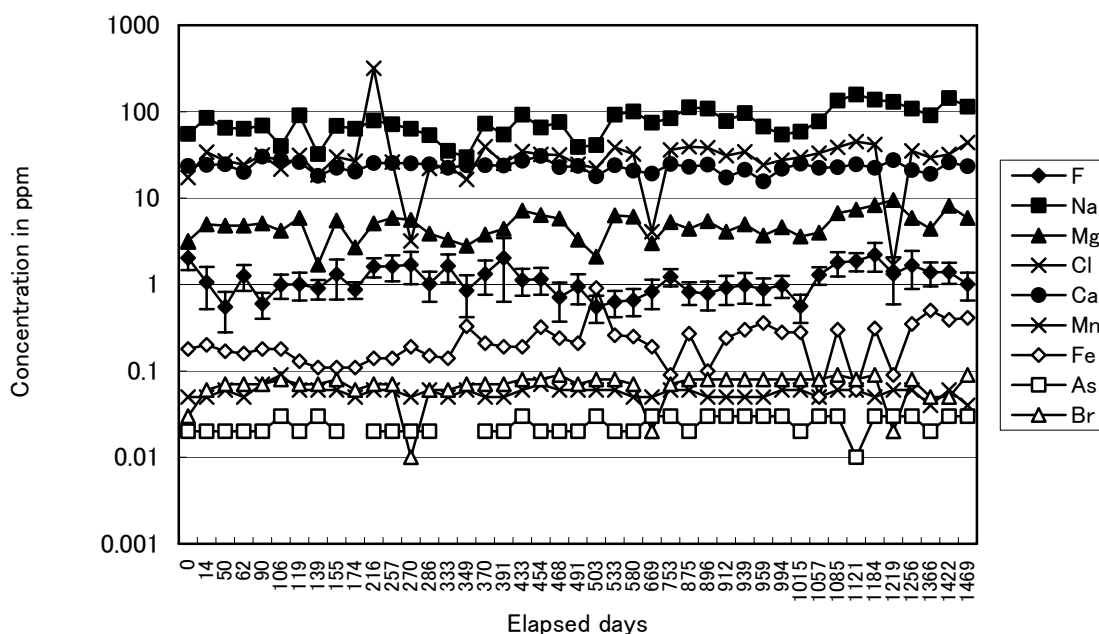


図3 ヌック温泉水中の元素濃度の経時変化

表1 ヌック温泉水中の平均元素濃度と標準偏差

	Mean values \pm	S.D(ppm)
F	0.81 \pm	0.20
Na	33.6 \pm	20.2
Mg	3.8 \pm	0.88
Cl	9.8 \pm	1.2
Ca	25.6 \pm	2.1
Mn	0.064 \pm	0.0074
Fe	0.44 \pm	0.035
As	0.031 \pm	0.0025
Br	0.049 \pm	0.013

2) 他元素の濃度

ヌック温泉水中に含まれる他の8元素濃度の結果も図3に示されている。PIXEで分析可能であった20数元素の中から、Na、Mg、Cl、Ca、Mn、Fe、As、Brの8元素の濃度に注目した。特にAsとMnにおいては、中国フッ素中毒患者毛髪中濃度が異常に高く、フッ素と強い相関のあることが我々の分析により確認されている。同じハロゲン族であるClはマグマの動きと関連すると言われており、岩石中の鉱物にも含まれる場合が多く見受けられる。しかし海水由来のものであるか、マグマ起源であるかの判定が難しく、BrとClの比を取ることにより、それが推定できる可能性がある。Na、Mg、Ca、Mn、Feは、岩石中に多量に含まれているため、湧水や温泉水が岩石中の割れ目を移動する過程で岩石と反応し、これらの元素を取り込むことが考えられる。

本研究においては3検出器測定システムの利点を生かし、フッ素と他元素との相関を調べることが目標の一つであったが、同族元素であるCl、Brを含め、明確な相関は観察できなかった。1057日後以降においてNa、Mg、Fが同じような挙動を示しているように見えるが、他の期間においてはこれらの元素間での相関が観察されていないため、有意なものであるかどうかは断定できない。また他の元素に関しても、明確な時間的変動を示すものはなかった。

4. 2 湧水および温泉水試料間の比較

1) フッ素濃度

湧水および温泉水中のフッ素濃度を表したものを表2に示す。これらは、2003年6月25日、2003年8月1日、2003年11月19日にそれぞれ採取された3試料の平均値をとったものであり、それらに対する標準偏差も同時に示されている。我が国の飲料水中フッ素上限濃度の環境基準値は0.8ppmであるが、今回数ヶ所でのこの基準を上回る値が検出された。このことより、日常的な飲泉には注意が必要であると思われる。しかし、異常に高い濃度を示す試料はなかった。

表2 各採取地点の水中のフッ素濃度

Sampling sites	Concentrations ± SD (ppm)
1.ヌック温泉	1.4 ± 0.15
2.岩手山温泉	1.8 ± 0.17
3.目倉清水西	0.75 ± 0.36
4.目倉清水東	0.88 ± 0.018
5.生出	1.1 ± 0.31
6.柳沢	0.40 ± 0.14
7.角掛	0.89 ± 0.40
8.松川	0.76 ± 0.47
9.旭日之湯温泉	1.2 ± 0.15
10.旭日之湯湧水	0.95 ± 0.12
11.盆花	1.0 ± 0.025

2) 他元素濃度

サンプリングを継続してきた湧水および温泉水の中から、特に保存試料数の多い8ヶ所をとりあげてフッ素濃度と他元素濃度をまとめたものを表3に示す。図中の元素濃度は、異なる日付に採取した最新の5試料(1219日～1469日)に対する平均値を表している。フッ素とヒ素との相関を調べることが目的の一つであったが、今回調べた範囲では明確な相関は見られなかった。ただ湧水群の中で最もフッ素濃度の高かった生出

湧水に関しては、水質調査において環境基準値を超えるヒ素が検出されたため、現在は飲用が禁止されている。実際我々の分析結果でも他の採取地点と比べて高い濃度のヒ素が検出されている。

表3 各採取地点の水中の元素濃度

	温泉			湧水				
	ヌック	岩手山温泉	旭日之湯温泉	目倉清水西	目倉清水東	生出	柳沢	松川
F	1.36±	1.52±	1.09±	0.94±	0.94±	1.19±	0.55±	0.93±
	0.15	0.18	0.16	0.36	0.27	0.31	0.14	0.47
Na	117.5±	339.2±	309.2±	18.6±	9.9±	34.2±	7.4±	12.5±
	23.4	91.7	78.5	2.2	0.4	6.5	0.4	1.6
Mg	6.8±	5.11±	10.1±	8.7±	4.9±	30.1±	3.9±	13.3±
	2.4	2.2	2.7	0.9	0.3	5.8	0.5	0.9
Cl	28.5±	170.2±	N.D.	6.8±	2.7±	13.4±	1.8±	6.9±
	15.4	120.7		2.5	0.7	9.3	0.5	2.2
Ca	23.3±	48.4±	22.4±	31.3±	19.0±	49.6±	15.1±	31.1±
	3.9	9.3	3.2	2.9	0.9	2.8	2.1	1.5
Mn	0.05±	0.22±	0.02±	0.003	0.002±	N.D.	N.D.	N.D.
	0.01	0.04	0.006		0.002			
Fe	0.35±	0.27±	0.65±	0.03±	0.37±	0.04±	0.03±	0.35±
	0.17	0.05	0.11	0.03	0.76	0.04	0.02	0.02
As	0.03±	0.002±	0.003±	N.D.	N.D.	0.003±	N.D.	N.D.
	0.01	0.003	0.003			0.002		
Br	0.06±	0.47±	N.D.	0.01±	0.01	0.02±	0.01±	0.03±
	0.02	0.08		0.005		0.01	0.004	0.006

5 まとめ

環境試料中のフッ素濃度を他の全元素濃度と同時に分析することには大きな意義がある。本研究の主目的は、3検出器同時測定システムによる簡便な分析により、フッ素を含む多元素間の相関に関する議論が可能かどうかを確認することであったが、湧水・温泉水試料に対しては十分に有用であることが確認された。以上の実験や考察により得られた結果は、次のようにまとめられる。

- 1) 即発γ線によるフッ素の定量により、環境水試料中のフッ素分析が可能であることが示された。
- 2) Pure-Ge 検出器を用いた PIXE システムにより、フッ素および共存する他元素の同時定量が可能であることが示された。
- 3) 今回分析を行った温泉水中に含まれるフッ素濃度の明確な経時的変動、他元素との相関は観察されなかった。

謝辞

地質・岩石中の元素の挙動について、秋田大学工学資源学部 石山大三先生に有益なご助言をいただきました。深く感謝いたします。

参考文献

- 1) K.Sera, K.Terasaki, S.Murao, S.Futatsugawa and Y.Saitoh: "A three-detector measuring system using a pure-Ge detector." Int'l Journal of PIXE Vol.13(1&2), 23-35(2003)
- 2) K.Sera, K.Terasaki, Y.Saitoh, J.Itoh, S.Futatsugawa, S.Murao and S.Sakurai: "Method of quantitative analysis of Fluorine in environmental samples using a pure-Ge detector." Int'l Journal of PIXE Vol.14(1&2), 9-18(2004)
- 3) 齊藤義弘、土井幸一、畠山智、二ツ川章二、世良耕一郎、齊藤徳美、土井宣夫：岩手山麓の湧水および温泉水中に含まれる微量元素の PIXE 分析、NMCC 共同利用研究成果報文集、6、191-196(1998)
- 4) 齊藤義弘、土井幸一、畠山智、二ツ川章二、世良耕一郎、齊藤徳美、土井宣夫：岩手山麓の湧水・温泉水の PIXE 分析とラドン濃度の測定Ⅱ、同上、7、243-252 (1999)
- 5) K.Sera, T.Yanagisawa, H.Tsunoda, S.Futatsugawa, S.Hatakeyama, Y.Saitoh, S.Suzuki and H.Orihara: "Bio-PIXE at the Takizawa facility." Int'l Journal of PIXE Vol.49(9), 325-330(2000)
- 6) K.Sera and S.Futatsugawa: "Spectrum Analysis Taking Account of the Tail Escape Functions and Sub-lines.(SAPIX version4)." Int'l Journal of PIXE Vol.10-3,4, 1010114(2000)