

## 月山と鳥海山で採取したスス試料の特徴

鶴見 實、荻野由佳、前田衣里奈

弘前大学大学院理工学研究科  
青森県弘前市文京町 3

### 1 はじめに

近年、我国の日本海側の山地に降る雨や雪は中国大陸からのススの長距離輸送によって黒く汚染されてきた。スス試料の特徴の1つである色の黒さは熱吸収による地球温暖化に関係し、早期融雪に寄与すると考えられている。目に見える汚染であるにも関わらず、スス試料は採取・分析の難しさからその性質や化学組成について十分に研究されてこなかった。本研究では雪中に含まれたススが融雪と共に濃縮することから、夏期残雪中のススを採取することで分析に必要な量のススを確保した。この残雪中にはススの他に、同じく大気降下物である黄砂や土壌粒子も含まれている。そこで採取した試料をスス試料と呼び、スス試料の化学的特徴を知るための成分分析を PIXE 分析法（粒線励起 X 線放出分析法）で行った。PIXE 分析法は微量試料の多元素を同時に分析することが可能である。

PIXE 分析の前処理として試料と Pd-C 標準物質を混合するが、いままでの土壌試料を用いた PIXE 分析の結果では、混合時間が不十分であると PIXE 分析値を酸化物換算した値は 100%にならず、試料と Pd-C 標準物質の混合時間を 15 分から 60 分に延長することによって値のバラツキが軽減された。そのためスス試料と Pd-C 標準物質との混合も 60 分を行った。スス試料は土壌試料に比べ粒径が小さいため 60 分で十分混合されると期待した。

PIXE 分析法で得られた分析結果は、昨年報告集で示した補正法を用いて補正した。この補正法は「NIES 標準試料 Pond Sediment (池底質試料)」を標準試料として採用し、この試料の PIXE 分析値 (PIXE 値) が保証値や参考値になるように補正される。今回はスス試料と黄砂の多く含まれた試料を同じ方法で補正した。さらにこの補正値を蛍光 X 線分析法 (XRF 分析法) での分析値 (XRF 値) と比較した。XRF 分析法は土壌試料の分析方法では比較的信頼のおける方法として知られている。しかし、XRF 分析法は精確さを求める時に分析の前処理として灼熱処理が必要であり、揮発成分の定量が出来ない。それに対して PIXE 分析法は少量の試料で主成分の分析が可能のため採取の難しいスス試料に適していることに加え、灼熱処理を必要としないため揮発成分の定量が出来るといった利点がある。これらの分析結果からスス試料の化学的特徴について議論し、いままでにほとんど測定されていなかった比重についても検討する。

## 2 試料採取

### 2.1 採取地点

スス試料の採取は日本海側の3つの山地にて行った。1つは青森県の岩木山山頂近くのくぼ地と八甲田山で行った。くぼ地はお椀の様な地形になっており、降雨は浸透する以外に排水する場所がないため、大気から降下した不溶性汚染物質はくぼ地内に留まると考えられる。残りの2地点は山形県の月山と鳥海山である。どの山地においても採取地点一帯は、森林限界を越えた高地にあり、植生として草やコケが見られるだけで、大きな樹木はない。このような場所では自動車からの排気など局地的な影響が少なく遠方から飛来して日本海側に一様に降下するスス試料が得られると考えた。

黄砂の採取は青森県弘前市にある2階建民家の屋根に設置されている太陽光パネルに降り積もったものを春に採取した。

### 2.2 採取方法

スス試料の採取は先に記述したように残雪が溶けるに従い濃縮したものを採取した。岩木山では残雪表面に濃縮していたスス試料を雪と共に採取した。月山では雪が溶けてなくなっており、岩の上に残っていた塊状のスス試料や、水たまりに浮かんでいたものを採取した。鳥海山は残雪にススが濃縮していたので雪ごと採取した。黄砂は太陽光パネルを清掃後に降り積もったものをかき集めて採取した。

## 3 測定方法

### 3.1 前処理

採取後の試料は袋からビーカーに入れて大きな混入物を取り除いた後、ホットプレート上で水分を蒸発させ乾固した。塊状の試料も蒸留水を加えて懸濁させたあと乾固している。黄砂は懸濁乾固後表面に黒い層ができたため、それを取り除いた。乾固後の試料は粉末化した。

### 3.2 試料調整

#### 3.2.1 PIXE 分析法

スス試料と黄砂の化学成分の定量には内部標準法を用いた。この方法は粉末試料に適しているとされている。内部標準としてPd-Cを用いた。Pd-C(5%Pd)5mgとスス試料または黄砂試料25mgを60分間混合し、混合試料中のPd濃度が約10000ppmとなるよう調整した。混合試料をピンセットで極微量つまみ取り、シートの中央に置く。コロジオン10%溶液(エタノール:ジエチルエーテル=1:1)を3 $\mu$ lとり、試料の上に滴下し、直径7mm程の円状に広げる。

前処理を終えた試料のPIXE分析とデータ解析は、(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に依頼した。

PIXE分析法により、得られた成分は、主成分SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>O、TiO<sub>2</sub>、MgO、Na<sub>2</sub>O、CaO、MnO、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の10元素、微量成分Cl、S、Nb、Zr、Y、Sr、Rb、Th、Pb、Zn、Cu、Ni、Hg、As、Se、Ga、V、Cr、Br、Mo、Pd、Ba、Teの23元素である。

### 3.2.2 蛍光 X 線分析法

スス試料と黄砂の化学成分のうち、主成分である  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$  の 10 元素、微量成分 Nb、Zr、Y、Sr、Rb、Th、Pb、Zn、Cu、Ni の 10 元素を蛍光 X 線分析法を用いて測定した。定量にはガラスビード法を用いて、分析試料を灼熱処理し調整した。分析に用いた装置は、Philips 社製 PW2400 型全自動蛍光 X 線分析装置である。

#### ○灼熱減量 (LOI)

試料を灼熱処理することで減量する重量分を灼熱減量 (Loss on Ignition、略称 LOI) とする。(式 3-1)。LOI の内容として考えられるのは、水素、炭素、窒素、硫黄などの有機物、塩素やリンなどの一部の無機物、室温では乾燥することのできない結晶水である。試料量は、灼熱後に試料が蛍光 X 線分析に必要な量である 1.8g 以上残るように量り取った。

$$\text{LOI}(\%) = ((\text{灼熱処理前重量}(\text{g}) - \text{灼熱処理後重量}(\text{g})) / \text{灼熱処理前重量}(\text{g})) \times 100 \quad \dots(3-1)$$

#### ○ガラスビード法による XRF 分析試料調節

粉末試料に対してガラスビード法 (融解試料調整法) による調整を行った。この方法は、ガラス円板試料に加工調整することで試料の均一性を高め、優れた分析結果が得られる。灼熱処理した試料 1.8g を精秤し、融剤を加えて試料と融剤 1 : 2 の割合になるようにする。融剤には  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  と  $\text{LiBO}_4$  (Merck 製、A20) を 8 : 2 ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  約 2.90g、 $\text{LiBO}_4$  約 0.72g) に混ぜたものを使用した。ただし、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  と  $\text{LiBO}_4$  には微量の水分が含まれており、熔融時に一定の割合蒸発し、減量する。このため、あらかじめ熔融時間と減少量の関係を測定しておき、熔融後に試料 : 融剤 = 1 : 2 の比率となるように  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  と  $\text{LiBO}_4$  を精秤した。

## 4 補正方法

### 4.1 PIXE 分析値の標準試料について

今回は標準試料として、「NIES 標準試料 Pond Sediment」を用いた。文献値を表 1 に示す。

Pond Sediment : 東京都文京区本郷 東京大学 三四郎池(池底質試料)、1980 年採取  
保証値と参考値は岡本・不破(1981)による

表1. NIES 標準試料 Pond Sediment の保証値

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	CaO %	K <sub>2</sub> O %	Na <sub>2</sub> O %
文献値	20.03	9.34	1.13	0.82	0.77
文献値誤差	±0.5	±0.35	±0.06	±0.06	±0.04

	Zn Ppm	Cu ppm	Pb ppm	Cr Ppm	Ni ppm	Co ppm	Cd ppm	As ppm
文献値	343	210	105	75	40	27	0.82	12
文献値誤差	±17	±12	±6	±5	±3	±3	±0.06	±2

表2. NIES 標準試料 Pond Sediment の参考値

	SiO <sub>2</sub> %	TiO <sub>2</sub> %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	Mn ppm	V Ppm	Sr ppm
文献値	44.92	1.07	0.32	770	250	110

	Rb Ppm	Sc ppm	La ppm	Br Ppm	Sb Ppm	Hg ppm
文献値	42	28	17	17	2	1.3

#### 4.2.1 Fe、Ca、K、Ti、P、Mn、微量元素 (Aグループ)

主要元素である Fe、Ca、K、Ti、Mn、P と微量元素を A グループとする。A グループは生データを個々の補正も 100%補正もせず、PIXE 分析値をそのまま採用する。

#### 4.2.2 Si、Al、Na、Mg、(Bグループ)

A グループ以外の主要元素である Si、Al、Na、Mg を B グループとする。補正には同時に測定した NIES 標準試料 Pond Sediment の分析値から得られる標準土壌補正係数 (式 4-2) を用いる。100%補正には LOI を加えて全体が 100%になるように補正係数 (式 4-3) をかける (式 4-1)。

$$\text{補正值} = \text{生データ} \times \text{標準土壌補正係数}^{*1} \times 100\% \text{補正係数}^{*2} \dots \dots \dots \text{(式 4-1)}$$

\*1 標準土壌補正係数 = (NIES 標準試料 保証値 or XRF 分析値) / PIXE 分析値 …… (式 4-2)

\*2 100%補正係数 = (100 - LOI) - (A の和) (%) / B<sub>酸化物の和</sub> (%) …… (式 4-3)

これらの値は、昨年度の報告を参考されたい。

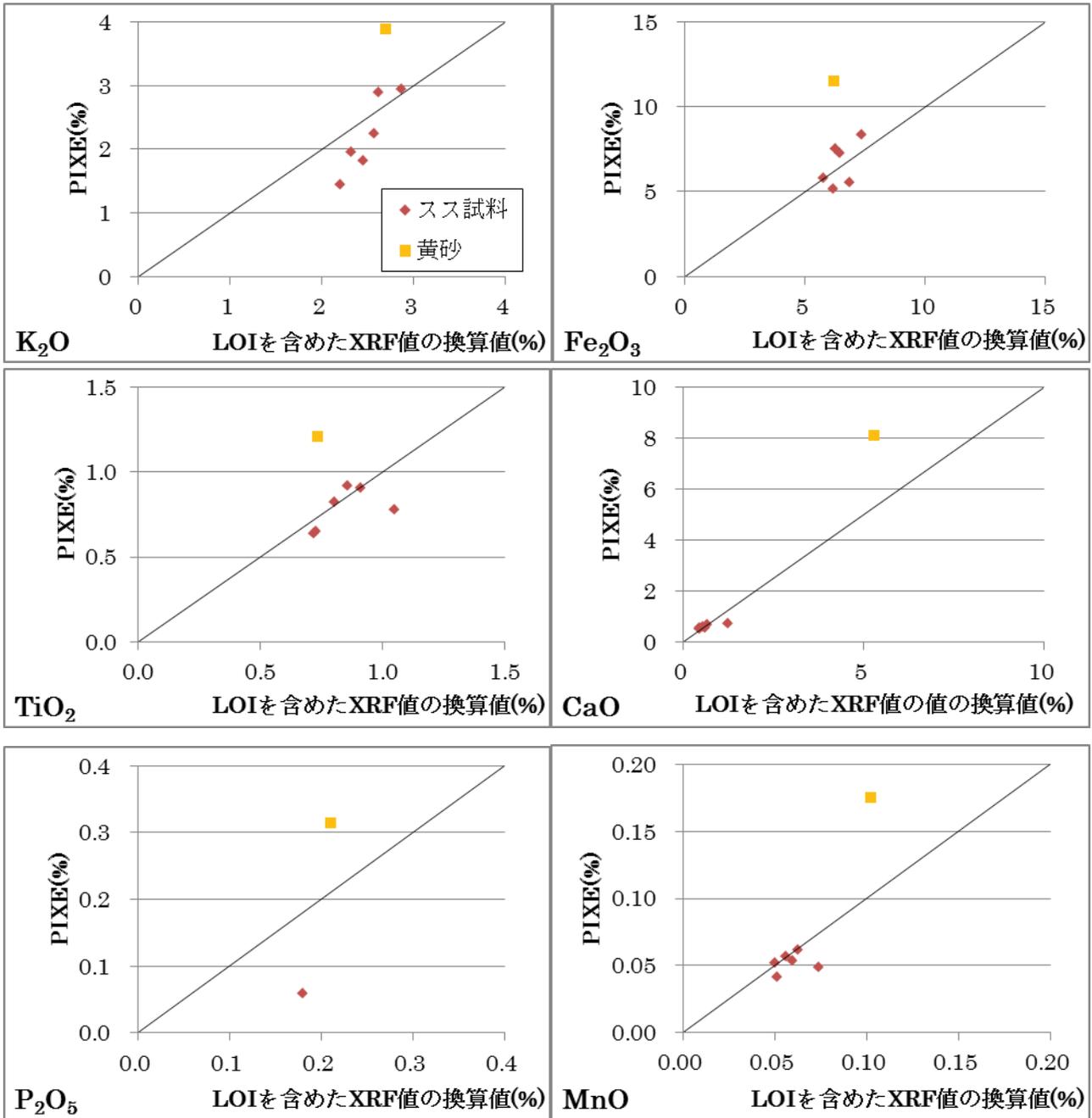


図1. Aグループ (K、Fe、Ti、Ca、P、Mn) のPIXE分析値とXRF分析値の相関

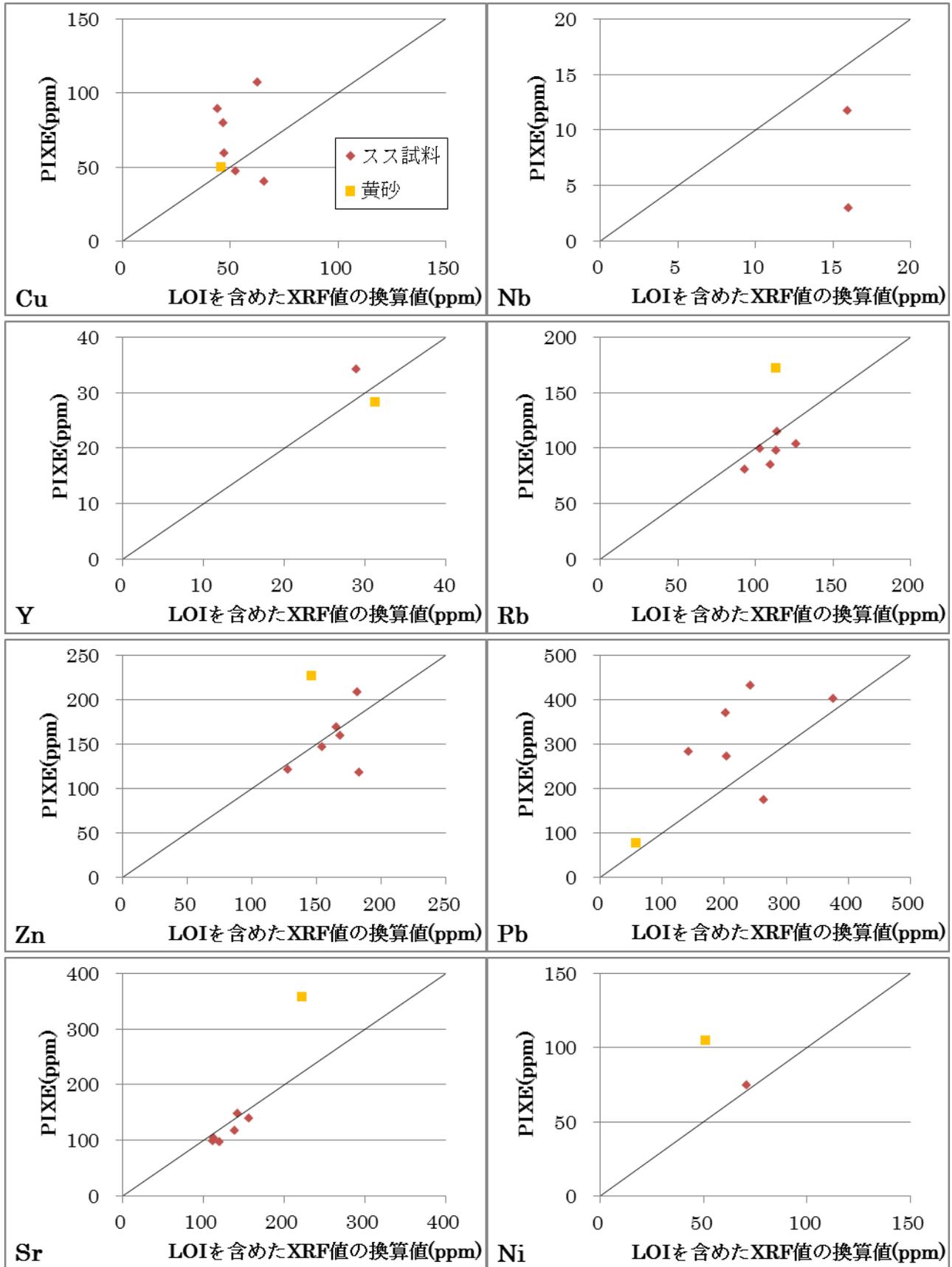


図2. Aグループ（微量元素）のPIXE分析値とXRF分析値

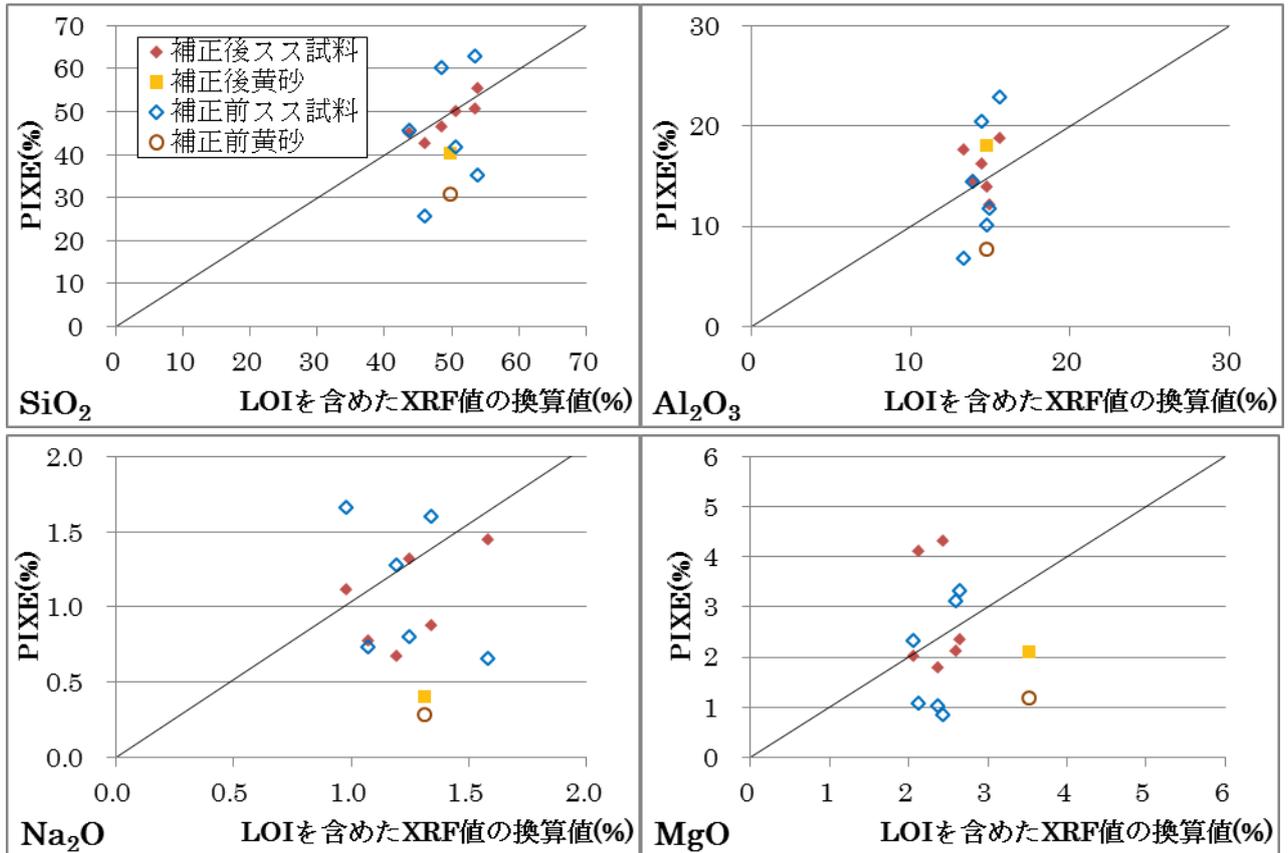


図3. Bグループ (Si、Al、Na、Mg) の100%補正前後のPIXE分析値とXRF分析値

#### 4.3 補正法の考察

AグループのPIXE分析値とXRF分析値を図1、2に示す。これらの元素は100%補正を行わずPIXE分析値の生データのまま採用した。P、Nb、YやNiは検出誤差が大きい値が多く、検出誤差50%以上の値は除いている。誤差の小さい値が多かった元素の中では、K、Cu、PbのPIXE分析値とXRF分析値との相関が悪く、これらの元素についても補正が必要かもしれない。

Bグループの100%補正前後のPIXE分析値とXRF分析値を図3に示す。この補正法では、Bグループの中でも含有量の大きいSiのばらつきが特に改善された。

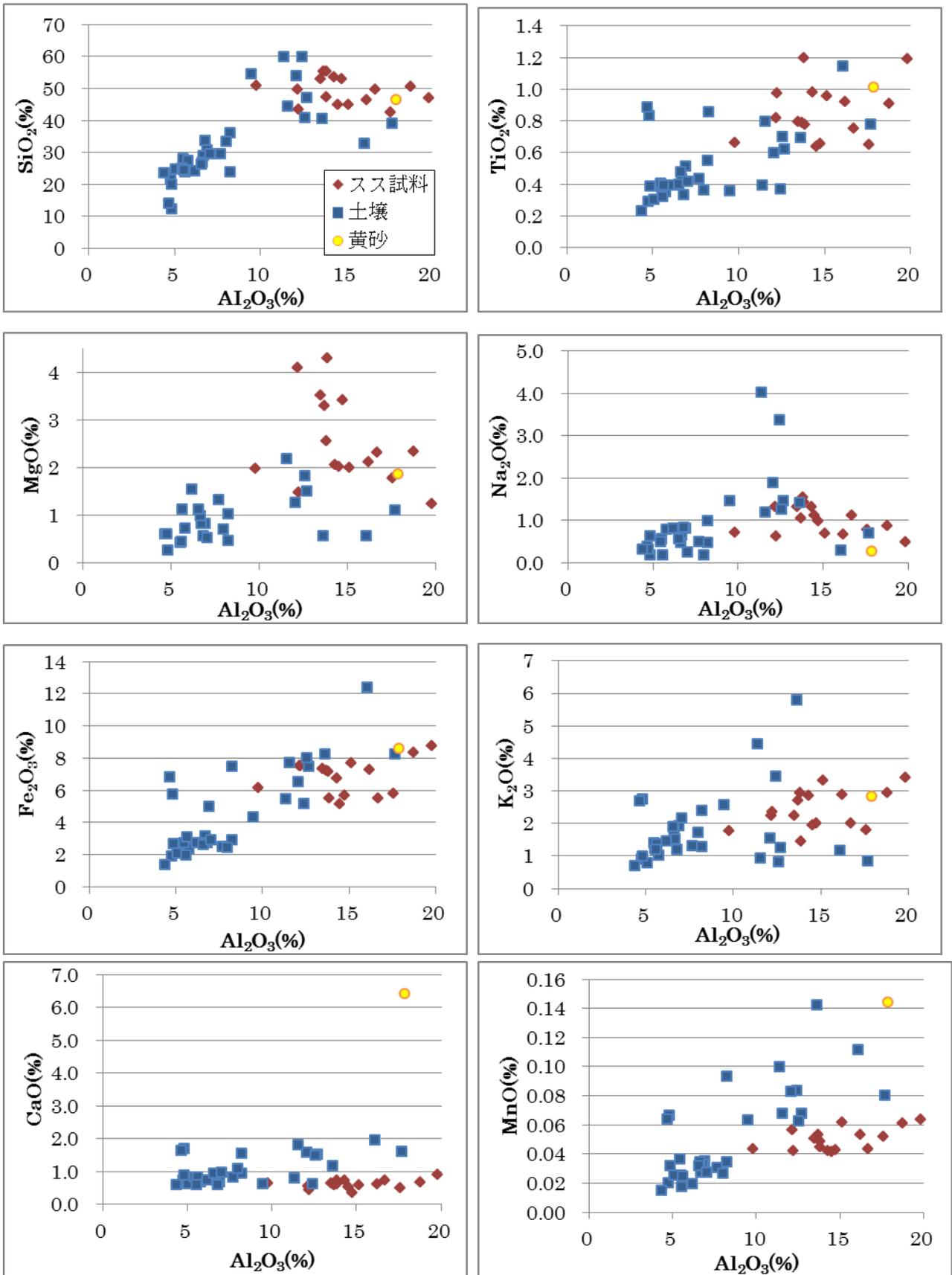


図4. 主要元素(Si、Ti、Mg、Na、Fe、K、Ca、Mn)対Alのスス試料,黄砂と土壌の比較

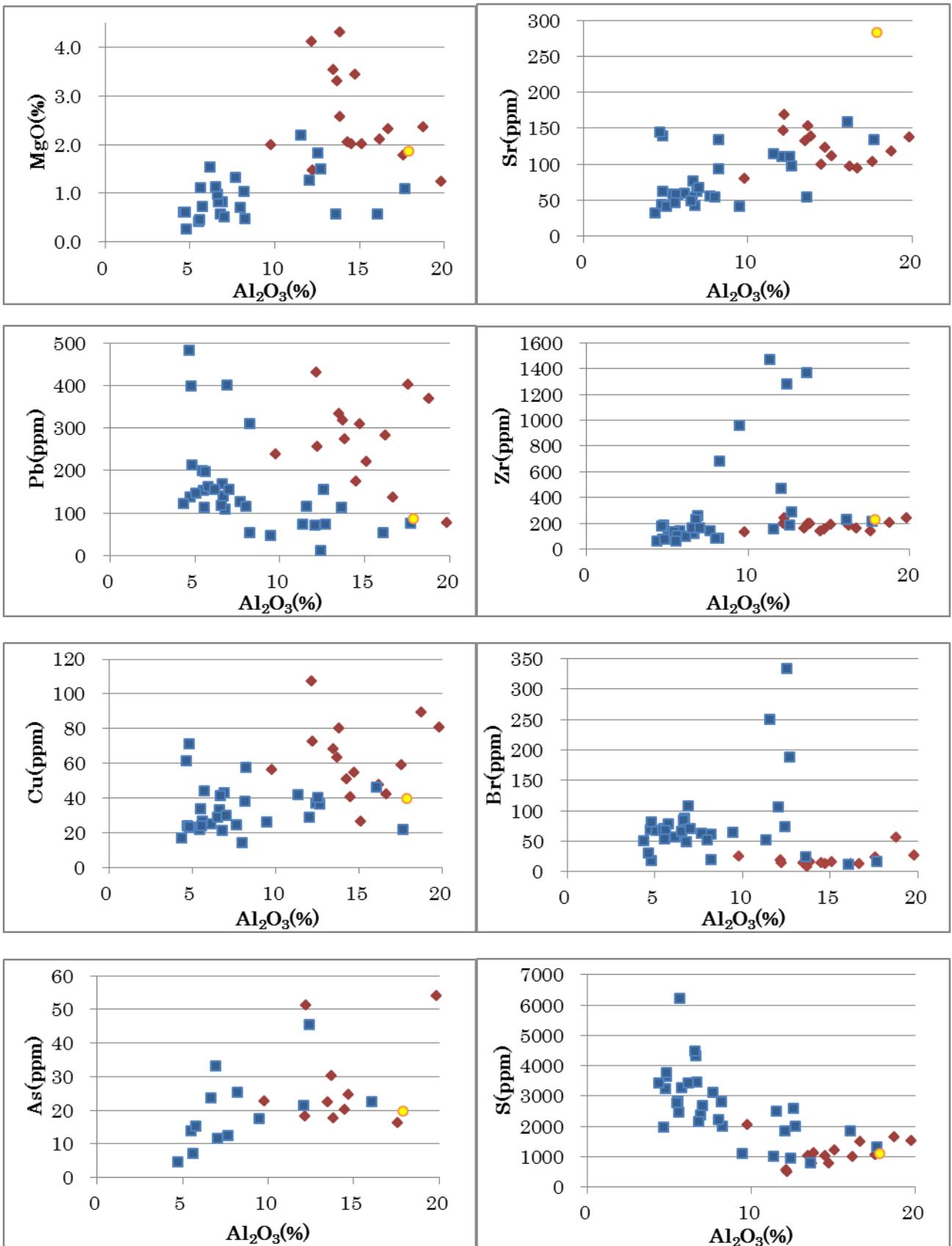
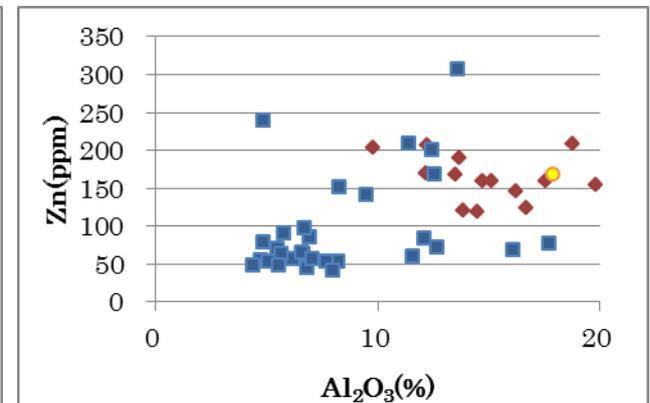
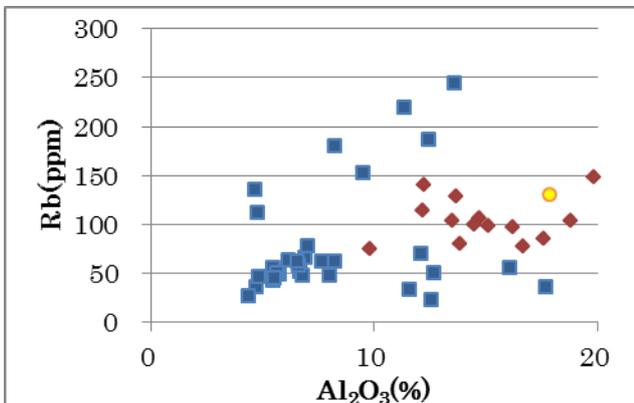
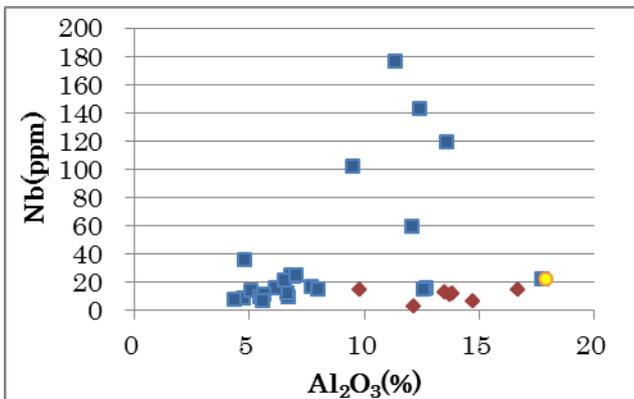
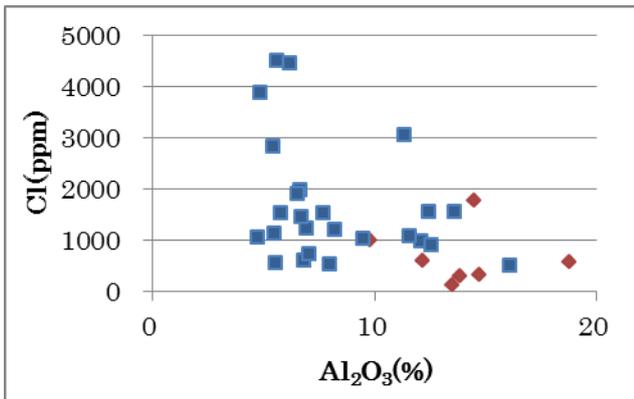
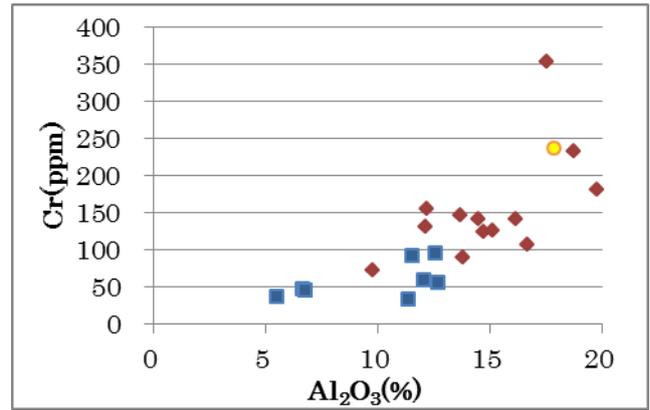
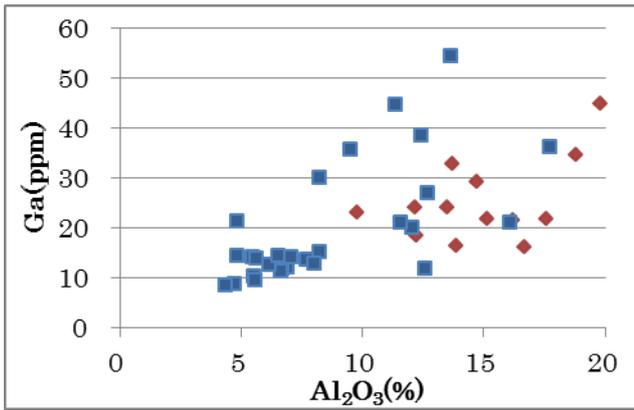


図 5. 主要元素(Mg)と微量元素(Sr、Pb、Zr、Cu、Br、As、S)対 Al のスス試料、黄砂と土壌の比較



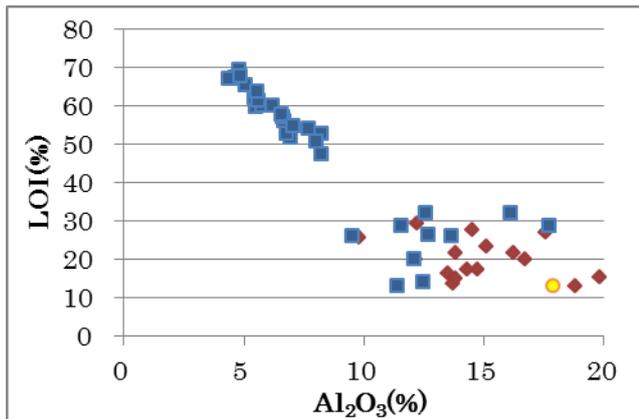


図 6. 微量元素 (Ga、Cr、Cl、Nb、Rb、Zn) と LOI 対 Al のスス試料, 黄砂と土壌の比較

## 5 スス試料の化学的特徴

PIXE 分析から得られた各元素の重量の Al に対する比を図 4～6 に示す。図 6 の LOI は試料を燃焼させた前後の重量比から得たものである。スス試料は Si、Al、Fe が 70% を占めていて、LOI を合わせると 90% 以上となる。スス試料は燃焼灰の文献値とは値が異なっており、大気浮遊や降下の際に黄砂やエアロゾルなど何らかの物質を吸収したり、混ざっていることが考えられる。スス試料の Ca 含有量は黄砂に比べかなり小さい。これはスス試料への黄砂の含有量が少ないことに加え、長時間雪の中に存在している間に風化溶脱していることも考えられる。スス試料の Br/Cl 重量比は 0.02～0.1 であり、海塩の 0.0034 より高い値となり、化石燃料の影響を示している。

スス試料は地上へ降下後、土壌に混ざっている可能性があるため、土壌の PIXE 分析値と比較したのが図 4～6 である。土壌は深層になるほど Al が多くなるのでスス試料は有機物の少ない深層土壌に近い組成といえる。特に Si、Fe、Ti、LOI は深層土壌と似た組成である。Al、Pb、Cu、Zn は土壌よりも大きい値をとり、これは発生源でのススの吸着性により汚染物質が多く含まれているためと考えられる。

## 6 スス試料の比重

スス試料はどのような物質の混合から成るのか考える手段の 1 つとして、化学分析の他に比重の測定も行った。ポリタングステン酸ナトリウムを希釈して比重 1～3 の重液を 20 段階作り、浮くと設定した比重より小さく、沈むと比重は大きいという判断方法で行った。これは鉱物でよく使われる手法である。今回用いるスス試料は様々な物質の混合であり比重も様々であるため、比重が大きく、重液の中で沈んだ試料の割合を測定した(図 7)。スス試料の他に、スス試料に含まれていると考えられる黄砂や石炭もを測定した結果も図 7 に示す。

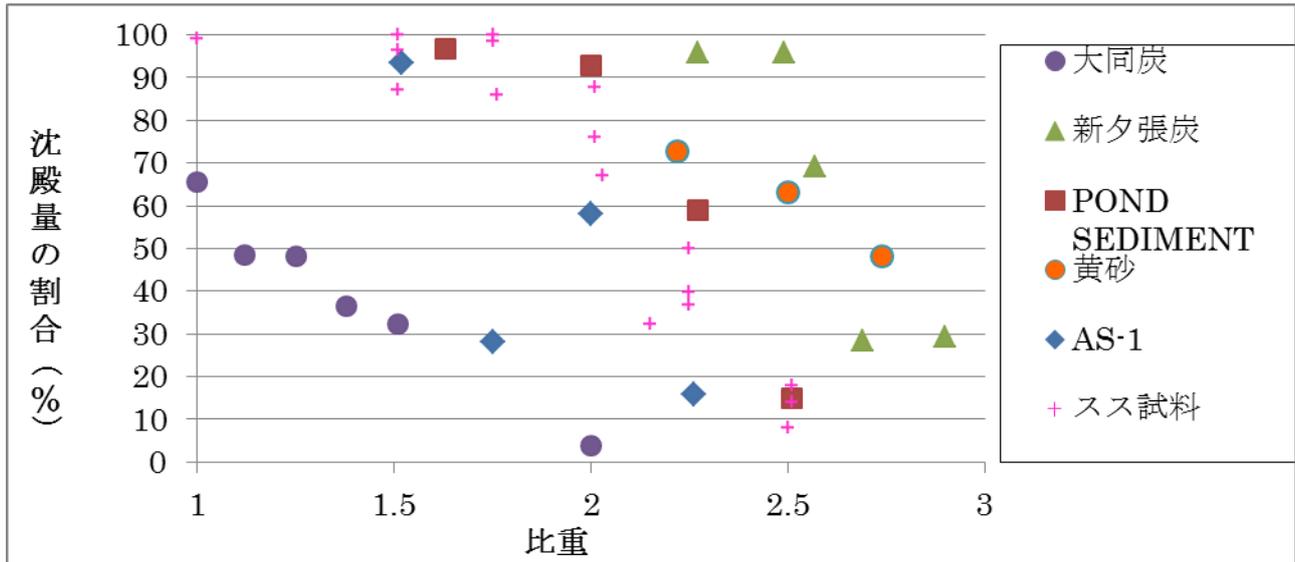


図7. スス試料，黄砂，標準物質の比重分離結果

図7にある大同炭は燃焼前の石炭、新夕張炭は燃焼後の石炭であり、AS-1は均一大気粉塵試料である。スス試料の沈殿量の割合は1.5~2.5の間で変化しており、沈殿が50%となるときの比重をその物質の比重とするとスス試料の比重は2.2付近である。これに近いのは大気粉塵であるAS-1や標準土壌試料であるPond Sedimentであり、スス試料に混ざっていると考えられる黄砂や石炭灰は大きな比重となった。

## 7 結果

スス試料の分析結果を補正し、Aグループ(Fe、K、Ti、Ca、P、Mn、微量元素)の元素は補正を行わずに生データを採用し、Bグループ(Si、Al、Na、Mg)は生データに標準土壌係数と100%補正係数をかけて、酸化物の合計値がAグループも合わせて100%になるようにする。補正した結果から、スス試料はSi、Al、Fe、LOIが90%以上を占めていることがわかった。PIXE1分析では微量元素の測定が可能であり、その結果、Br/Cl比からスス試料には化石燃料の特徴がみられ、PbやZnの汚染物質が多く吸着していた。スス試料は深層土壌に似た組成であり、比重でもPond Sedimentと近い値であった。このことからスス試料が土壌に混合しているならば深層土壌にある可能性がある。今後、スス試料の起源や濃縮先の解明が期待される。

## **Chemical characteristics of soot samples collected in Mt.Gassan and Mt.Chohkai**

Makoto Tsurumi, Yuka Ogino and Erina Maeda

Graduate School of Science and Technology, Hirosaki University  
3 Bunkyocho,Hirosaki,Aomori 036-8561, Japan

### **Abstract**

Composition and chemical characteristics of soot samples were analyzed with XRF ,PIXE and CN-corder methods, these samples were collected in Mt.Hakkoda, Mt.Iwaki, Mt.Gassan and Mt.Chokai. Soot samples were compared in chemical composition to yellow-sand “kohsa” and surface soil. Br/Cl ratio in samples is 0.02~0.1 weight/weight, that is higher than 0.0034 in sea salt, suggesting the contribution of fossil fuel to soot samples. The specific gravity of the samples were also measured and discussed.