

生活水の中の重金属 — 煮沸による鍋からの重金属 —

春山 洋一・戸崎 充男・青木 敦・富田 道男*

Heavy Metals in Living Water — Heavy Metals from a Pan by Boiling —

YOICHI HARUYAMA, MITSUO TOSAKI, ATSUSHI AOKI
and MICHIO TOMITA*

With the aid of the external beam PIXE we have developed a method for analysis of heavy metals in the water boiled with a pan. It was shown that this method could successfully determine the concentration of nickel in the water boiled with a pan of aluminium.

(Received August 10, 1990)

はじめに

私たちの身体が必要とする水分は上水道から、または、牛乳等の加工飲料から、あるいは食物の含む水分により補われている。これらに含まれる重金属の量は水質汚濁防止法や食品衛生法により規制されているが、調理に使用する金属製の鍋から食物に移動する重金属に対する規制は銅、鉛およびアンチモンについてのみに設けられており、他の重金属についての規制は明確ではない¹⁾。そこで、金属製鍋を使用して煮沸した場合、水中に溶け出す重金属の種類と量の測定を行うために、イオン加速器を利用する分析装置を工夫した。このような分析には多元素の同時分析が最も適している。微量元素の同時多元素分析法には原子炉を利用する中性子放射化分析法 (INAA) や、イオン加速器を使用する粒子誘導放出X線分析法 (PIXE) あるいは蛍光X線分析法 (XRFS) などがある。カルシウムより質量数の大きい重金属元素が混在する液体中のそれぞれ

の濃度を一度に分析するには、大気中引き出しビーム PIXE (External Beam PIXE, 以下E-PIXEと略記する) 法に有利な点が多い²⁾。E-PIXEにおいては、分析に使用する粒子のエネルギーが一定の場合、誘導放出X線の収量は元素の原子番号Zともになめらかに減少する。これに対してINAAでは元素の種類により中性子の放射化断面積に大きな差がみられ、また、放射化された元素の崩壊形式も元素により様々であり³⁾、元素によっては、ニッケルなどのように、検出感度が非常に低いものもある。XRFSは、液体中の微量元素の検出感度がE-PIXEの約1/10程度であり²⁾、この研究には不向きである。

E-PIXE分析装置

使用したイオン加速器は京大工学部の4 MVバンデグラフ型加速器である。90°電磁石により水平に偏向されたエネルギー2 MeVのプロトンビームを、図1

生活科学部応用物理学講座

Laboratory of Applied Physics, Faculty of Living Science, Kyoto Prefectural University

*京都大学工学部原子核工学教室

*Department of Nuclear Engineering, Faculty of Engineering, Kyoto University

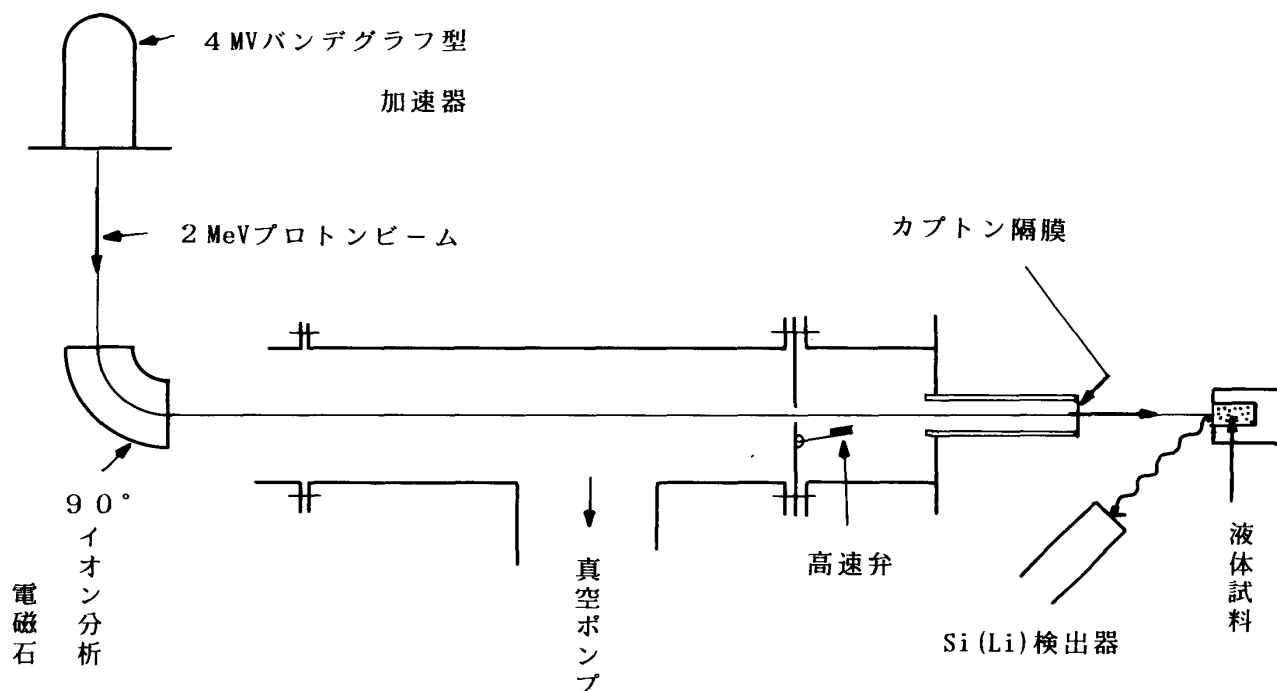
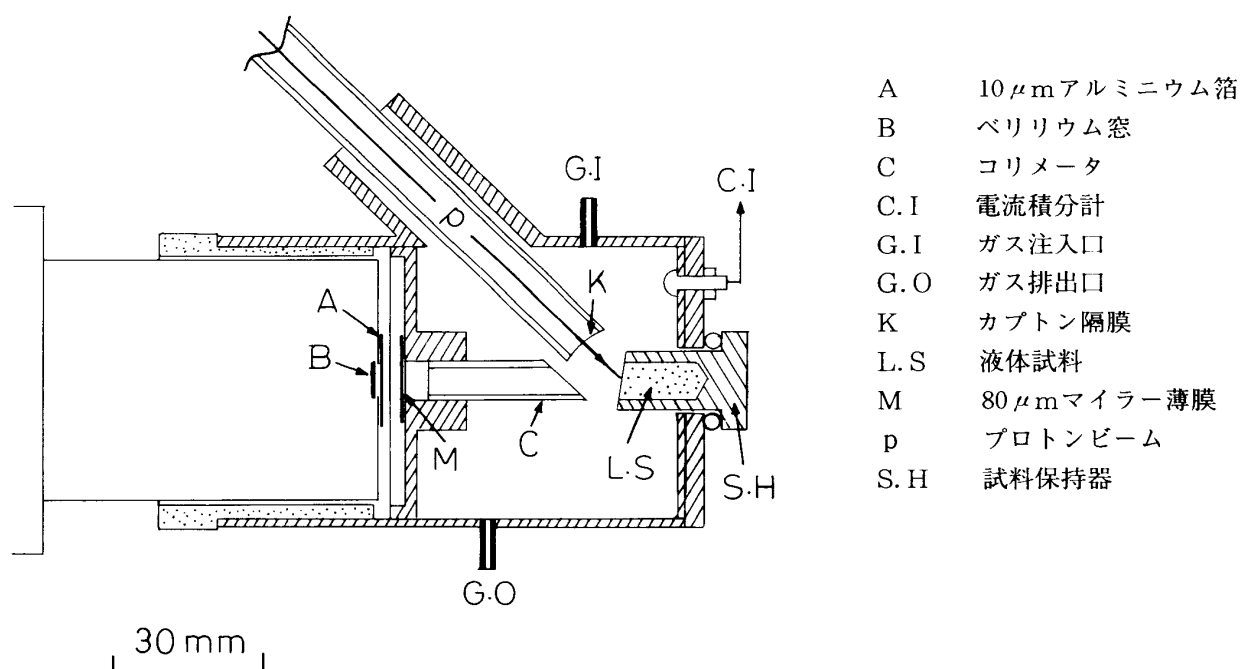


図1 イオン加速器とE-PIXE装置の概略。

に示すように、高速弁の小孔（直径4 mm）を通した後、真空との隔膜を貫通させて大気中に取り出した。高速弁は、隔膜破損時に、1秒以内に弁を閉じて加速器側の真空系を保護することができる。隔膜通過後のビームの直径は1.5mmであった。隔膜には厚さ7.5 μm のカプトンフォイル（米国デュポン社製の有機薄膜）を外径10mm内径7 mmで長さ200mmのアルミニウム製パイプの先端にアラルダイトで貼りつけて使用した。2 MeVのプロトン照射に対するカプトン膜の寿命は、6~17 nA/mm²のビーム電流を貫通させた場合、総電荷量にして0.8~1.0 mCであった⁴⁾。したがって、照射量700~800 μC 毎にカプトン膜を新しいものと交換した。

入射エネルギーが数MeVの場合、粒子エネルギーの減少とともにX線生成断面積は急激に減少するので⁵⁾、粒子が隔膜を貫通した後走る大気圧中の距離はできる限り短くしてエネルギー損失を小さくする必要がある。この方針に従って分析試料を入れるターゲットチェンバーとX線検出器の配置を決めたが、これの詳細を図2に示す。X線のエネルギースペクトル測定には米国ORTEC社製のリチウム拡散型シリコン検出器（以後Si(Li)と略記する）を用いた。この検出器のエネルギー分解能はMnのK α -X線（5.89 keV）に対して半値幅164 eVである。全体がアクリル樹脂製のターゲットチェンバーは検出器の円筒状のコンテナ部にはめ込まれてこれに支えられている。液体試料のホルダーもアクリル樹脂の棒に直径8 mm深さ16 mm

の円筒状の穴をあけて作ったもので、その容積は約0.5 cm³である。これに試料液体を満たし軸を水平にしてターゲットチェンバーに取り付けても、液面が少し傾くだけで、表面張力により液はこぼれることなく穴の中に保持されていた。カプトン膜から試料液面までの距離は10 mmである。また、この配置で液面からSi(Li)のベリリウム窓までの距離を50 mmまで近づけることができた。ターゲットチェンバーはSi(Li)側と厚さ2 mmのアクリル樹脂板で遮断され気密性が保たれている。このアクリル樹脂板の中央でSi(Li)のベリリウム窓の前面に当たる箇所に直径10 mmの孔をあけ、ここに厚さ80 μm のマイラー膜をアラルダイトで貼り付けて、X線の通り道としてある。ターゲットチェンバーをSi(Li)側と遮断して気密性を保つ理由の一つは、試料として使用する強い酸性溶液からSi(Li)のベリリウム窓を保護するためである。ターゲットチェンバーの内面及びターゲットホルダーは高純度の炭素で薄く被覆され導電性を持たせてある。それ故、試料に流れ込んだビーム電流は図2のC.I端子を通じて外部のビーム電流積分計に導かれて計数される。測定の際には、空気に含まれるアルゴンのK α -X線（2.96 keV）がバックグラウンドとしてスペクトルを乱すことを防止し、また、隔膜貫通後の粒子に対して単位飛距離当りのエネルギー損失が小さく且つ化学的に安定である利点をいかして、ヘリウムガスをターゲットチェンバー内に流して空気と置換した。



- A 10 μm アルミニウム箔
- B ベリリウム窓
- C コリメータ
- C.I 電流積分計
- G.I ガス注入口
- G.O ガス排出口
- K カプトン隔膜
- L.S 液体試料
- M 80 μm マイラー薄膜
- p プロトンビーム
- S.H 試料保持器

図2 ビーム引き出し隔膜，試料及びX線検出器を上から見た詳細配置図。斜線部はアクリル樹脂を表す。

E-PIXE装置の検出感度

液体等の厚い試料をPIXEで分析する場合，入射した粒子が試料中でのエネルギー損失のために大きくそのエネルギーを変え，しかも，X線生成断面積が入射粒子のエネルギーに強く依存するので³⁾，計算によりX線の発生量を求めることは大変困難であった。それ故，いくつかの元素について，あらかじめ濃度の既知な標準試料溶液を用いて，濃度 1 ppm 当たり，照射量 1 μC 当たりのX線収量 E ($\text{counts} \cdot \mu\text{C}^{-1} \cdot \text{ppm}^{-1}$)，すなわち検出感度を求めた。未知試料のエネルギースペクトルから特定元素の 1 μC 当たりのX線の計数値 N ($\text{counts} \cdot \mu\text{C}$) が求まると，その元素の濃度 C (ppm) は式

$$C = N / E \quad (1)$$

によって直ちに求めることができる。チタンより原子番号の大きい10個の元素に対して求めた $K\alpha$ -X線の検出感度を表1に示す。図3には検出感度が原子番号とともに変化する様子が示してある。原子番号の小さいチタン (Ti)，クロム (Cr) 付近で曲線が水平に近づくのは，強い低エネルギーのX線成分を弱めるためにSi (Li) のベリリウム窓の前に厚さ 10 μm のアルミニウム吸収箔を貼つけたためである。標準試料溶液として用いたのは市販されている原子吸光分析用の標準試薬である。

さらに濾過蒸留水 (蒸留水を孔径 0.45 μm のミリポアフィルターで濾過したもの) ですすいだ。この鍋で 1000cc の濾過蒸留水を，500cc ずつ 2 回に分けて，水が極少量になるまで煮沸蒸発させた。残った水の量は 8 cc であったが，これを E-PIXE 装置にかけて分析した。プロトン 100 μC の照射に対して得られたX線スペク

表1 $K\alpha$ -X線に対する検出感度 ($\text{counts} \cdot \mu\text{C}^{-1} \cdot \text{ppm}^{-1}$)

原子番号	元素	ピーク・チャンネル	検出感度	誤差*
22	Ti	315	4.11	±0.24
24	Cr	377	3.74	0.18
25	Mn	410	3.37	0.17
26	Fe	445	3.12	0.15
27	Co	481	2.50	0.18
28	Ni	519	2.23	0.14
29	Cu	558	2.06	0.18
30	Zn	599	1.32	0.10
33	As	731	0.562	0.079
38	Sr	980	0.054	0.013

* 標準偏差のみ

試料の調製と測定

アルミニウム製の16cm鍋を購入し水洗いした後，

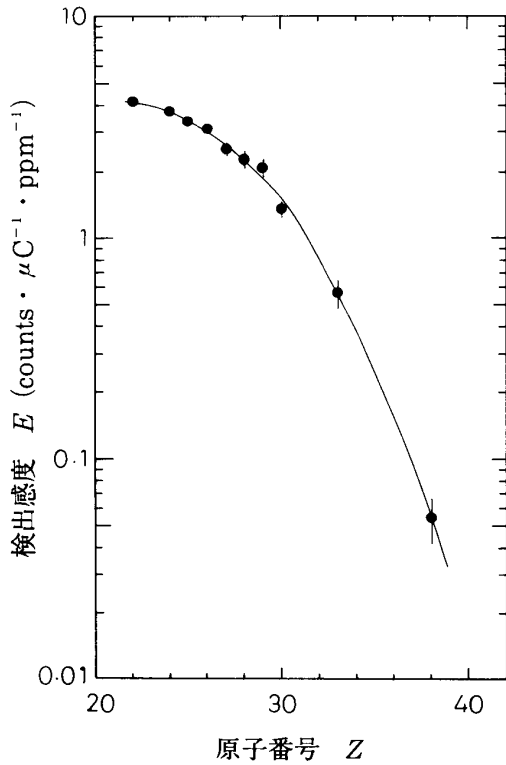


図3 チタン（原子番号=22）からストロンチウム（原子番号=38）までの検出感度。●は測定点を表し実線はこれらを滑らかに結んだもの。

トルを図4に示す。チャンネル数が262と519にカルシウムとニッケルのK-X線が見られるが、(1)式より残水中のニッケル濃度は 1.1 ± 0.5 ppmとなった。そこで、煮沸のときに水に触れなかった鍋の縁のところを切りとり、E-PIXEで分析したところ、図5に示すスペクトルが得られた。アルミニウムの他にチタン等9種類の重金属の存在が認められたが、アルマイト加工を施された鍋で水を煮沸した場合、水中に移行する重金属はニッケルのみであった。表面皮膜が化学的あるいは物理的損傷を受けた場合のこれら重金属の動態は今後の研究課題の一つであろう。

むすび

E-PIXE分析法は、煮沸によって鍋から水中へ移行する重金属の種類と量を知る上で、有効な測定手段であることが示された。特に、われわれの工夫になる表面張力を利用した液体試料保持機構は、水平ビーム加速器が多く用いられている現状から、試料をそのまま分析に供し得る点で、また、標準試薬を試料として装置の検出感度を絶対値で求め得る点で大変有力な装置であることが示された。

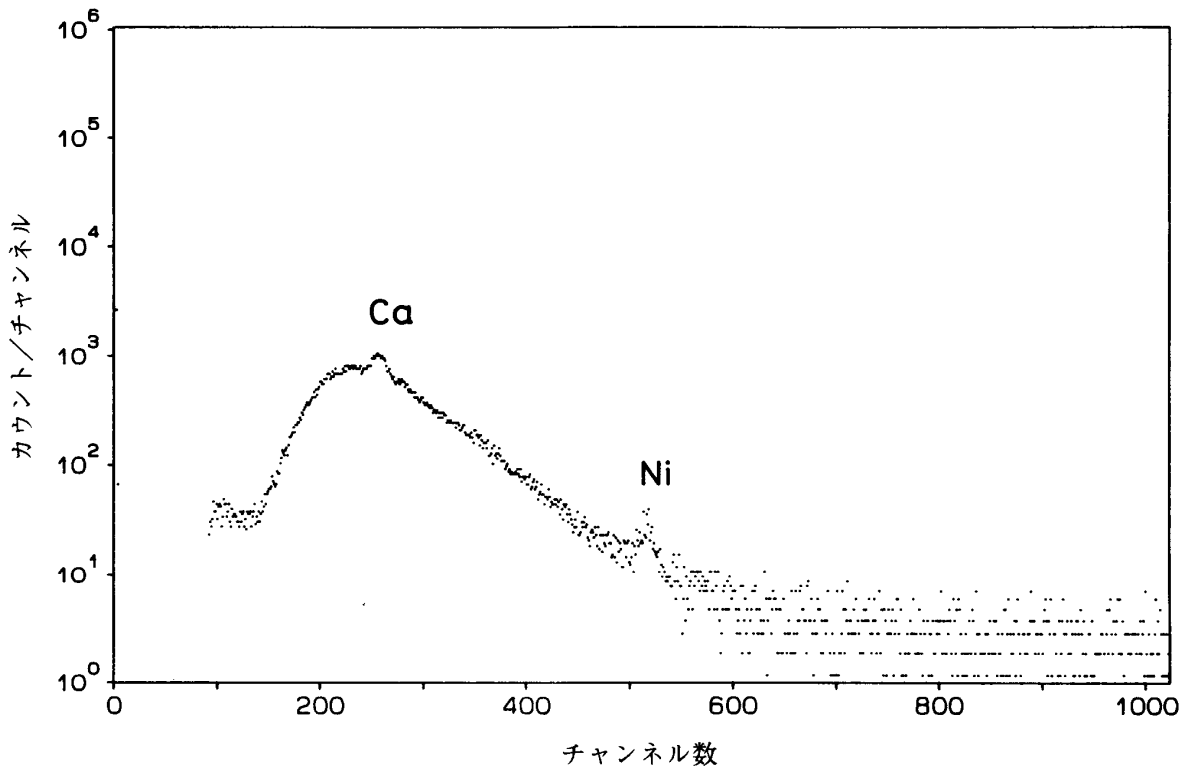


図4 アルマイト加工を施したアルミニウム製鍋で煮沸濃縮した蒸留水のE-PIXEによるX線スペクトル。カルシウムとニッケルのK-X線が認められるが、これらのあいだの連続スペクトルは水を構成する原子の原子核による入射プロトンの制動放射X線である。

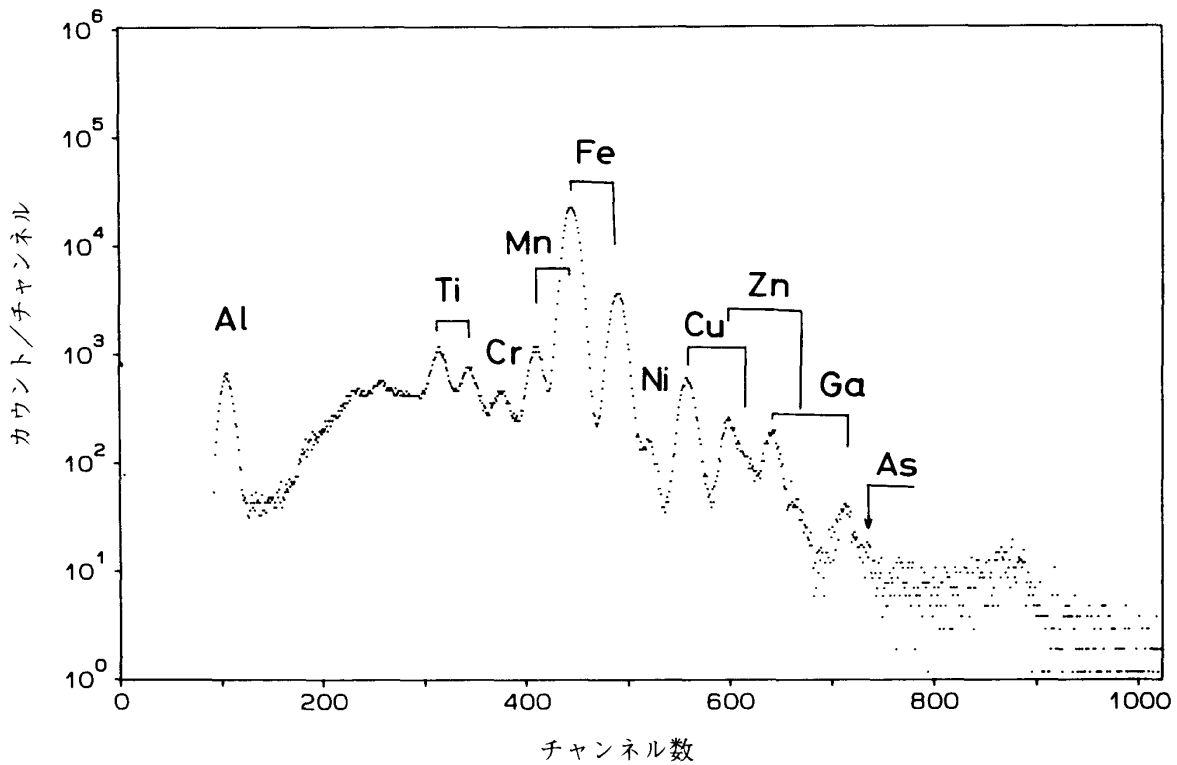


図5 煮沸濃縮に使用した鍋の水に浸らなかった部分のE-PIXEによるX線スペクトル。アルミニウムの他にチタン等9種類の重金属元素のX線が認められる。

要 約

大気中引き出しビーム法を利用して、煮沸により鍋から水に移行する重金属の分析法を工夫した。アルミニウム製の鍋を用いて煮沸した場合、この方法により水中に移行したニッケルの量をうまく定量できることが示された。

文 献

- 1) 食品衛生法に基づく厚生省告示(昭和34年) 第370号第3 器具及び容器包装
- 2) J. P. Willis, Nucl. Instr. Meth., B35, 378 (1988)
- 3) Adnan A. Shihab-Eldin, Leslie J. Jardine, Jagdish K. Tuli and Audrey B. Buyrn, "Table of Isotopes", 7th edition (John Wiley & Sons, 1978 New York)
- 4) 富田道男, 春山洋一, 戸崎充男, 向正道, 永井亨, "第3回タンデム加速器とその周辺技術報告集(1990)"
- 5) J. A. E. Johansson and T. B. Johansson, Nucl. Instr. Meth. 137, 473 (1976)