

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：15401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24651009

研究課題名(和文) サンゴの重金属汚染履歴記録の精密分析による環境影響評価手法の開発

研究課題名(英文) Development of analysis method to detect pollution record of heavy metal in coral at pollution site

研究代表者

奥田 哲士 (OKUDA, TETSUJI)

広島大学・環境安全センター・助教

研究者番号：60343290

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：ドミニカ共和国における鉛汚染のあった河川河口に生息する珊瑚も発見でき、採取にも成功、既往の分析法(EDX、溶解後のICP-MS)による鉛分析では目標の数十 μm の分解能の測定は行なえるが、環境中の量の検出感度は無いことがわかり、サンゴからのBa L線について大気中での測定をめざし分析装置の開発を行った。試料から39mmの位置に検出器を設置した場合に、真空コリメーターを用いることでマグネシウムについて100倍以上の感度改善できた。コリメーターを用いて不純物のFeの定量分析を行い、軽元素マトリクス中にppm(百万分の一の比)レベルで含まれる重元素について定量分析が可能であることを示した。

研究成果の概要(英文)：In Dominican Republic, we could find and sample some corals survived from 2000 year in the mouth of river in which watershed areas had extensive lead pollution at around 2000. In addition, we analyzed lead concentration for two corals in captivity by the conventional methods, after one year cultivation with lead polluted artificial seawater of one week. It was found that three conventional methods has enough higher resolution (10 micro meter) but doesn't have sensibility to detect lead accumulated in environ.

Improvements in micro x-ray fluorescence analyzer were carried out to detect Ba L lines in coral under atmospheric condition. A special collimator was placed between a sample and the detector, and the interior of the collimator could be evacuated. The sensitivity for Mg and Ka line was gained more than 1000, and the present instrument can be applied to perform quantitative analysis of Fe in the light matrix down to several ppm levels.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境動態解析

キーワード：珊瑚 鉛 重金属 汚染 散乱X線 蛍光X線 定量分析 環境計測

1. 研究開始当初の背景

未だ健康被害が現れるような深刻な重金属汚染が特に発展途上国において起こっている。海域、特に閉鎖性水域の汚染では河川等を経由した陸域からの汚染物質負荷の影響が大きい。その発生源や汚染経路を把握したり、降雨による流出などの汚染機構を把握したりするには、それぞれ短～長期的な連続モニタリングが必要となる。これらは汚染発覚後、過去に遡って把握する必要があるが、既往の研究で年輪を形成するサンゴ骨格をミリ単位で削りだし、その重金属濃度から年単位あるいは数ヶ月単位以上で再現する手法が知られている。

2. 研究の目的

浅海域の重金属汚染の履歴調査法としては、珊瑚骨格の年輪部位の重金属濃度から年～数ヶ月単位で把握する手法が知られている。ここでは数日程度の精度に相当する空間分解能を持つ蛍光X線分析法を活用した高精度の3次元非破壊分析を開発する。これにより、単に重金属の負荷の詳細化のみならず、Ba等の含有量からの降雨等のイベントとその負荷量の増減の把握もできる可能性があり、本技術による大気・陸域の負荷起源の分画・日単位の変動を解析する環境管理ツールの開発に挑むこととしていた。

3. 研究の方法

本研究は浅海域の汚染重金属として鉛を対象とし、大きく二つのパートに分けて行った。一つは鉛汚染河川の河口付近に汚染がひどかった時代から生息する珊瑚を採取し、その含有重金属濃度を既往の方法で測定することであり、もう一つは数日程度の精度に相当する数十 μm の空間分解能を持つ蛍光X線分析法を活用して高精度の3次元非破壊分析を開発するための基礎データを得ることであった。

まず一つ目のパートの測定に必要なサンプルは、非汚染地域のものも含めてそろえた。汚染サンプル(珊瑚)としては次の3種類を用意した。

ドミニカ共和国における鉛汚染河川河口(図1)に生息する約15年齢の"*Diploria SanSalvador*"(図2)

一年半の水槽培養を行い、期間中に一週間程度を二回、海水の鉛濃度を上昇させたキクメイシ(図3)

沖縄県で採取したキクメイシ(*Faviidae*)の骨格をスライス後、塩化鉛を滴下・乾燥して付着させたもの

これらに対して、既往の方法による測定とし、EDX分析装置内蔵 走査型電子顕微鏡(FE-SEM-EDX) 電子線マイクロアナライザ(EPMA) サンプルを数mm毎に粉碎後に酸で溶解させての誘導結合プラズマ(ICP)原子発光分光分析法による測定を行なった。



図1 珊瑚採取場所(ドミニカ共和国ハイナ川河口)



図2 珊瑚サンプル(スライス済み:上が珊瑚表面)

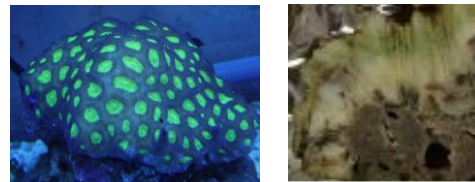


図3 人工的に汚染させて珊瑚サンプル(左:飼育中の外観;右:切断断面)

FE-SEM-EDX および EPMA の測定は広島大学内の共通分析施設にて、サンプルを数mm毎に粉碎後に酸で溶解させてのICP-MSによる測定は(独)産業総合研究所の協力により行った。

次に二つ目のパートとして以下の試験を行った。

微小部蛍光X線分析装置の空間分解能はポリキャピラリーレンズで規定されるビームサイズ(20 μm)で保障されるが、PbやBaの濃度分布像を得るためには、試料内部での蛍光X線の減衰(吸収効果)とビーム照射領域の局所的な試料の疎密や組成を反映した情報が必要である。従って、試料の分析部位に照射されたX線を分光し、局所的な透過率測定によりマトリックス評価を行うことに取り組んだ。小型の精密回転ステージを新規に購入し、Si(111)平板結晶で試料を透過したX線を分散させる分光系を構築した。図4には分散型光学系を組み合わせた微小部蛍光X線分析装置の全体図を示す。

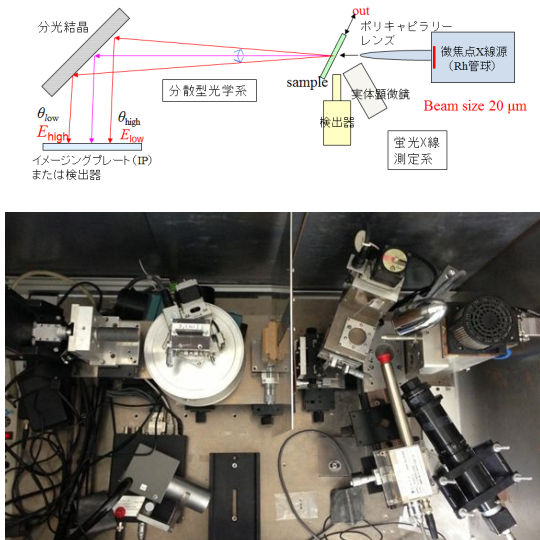


図4 分散型の光学系を組み合わせた微小部蛍光 X 線分析装置：上) 概略図、下) 装置写真

Pb の蛍光 X 線分析については大気中でも L 線を用いて高感度測定が可能である。一方、Ba については K 線の励起が困難であることから、空気吸収の影響を強く受ける L 線の測定が必要である。従って、軽元素や BaL 線に対しての感度向上のために内部を排気したコリメーター（真空コリメーター）を開発した（図 5）。



図5 内部排気可能な真空コリメーター

分散型光学系による透過率測定と真空コリメーターを組み合わせた微小部蛍光 X 線分析装置により炭酸カルシウムを含む軽元素マトリックスの試料に含まれる Pb や Ba などの濃度分布測定が実現した。真空コリメーターの開発が遅れたために、目的としたサンゴ試料についての測定には至っていないが、近日中に成果を出すことができる状況である。

4. 研究成果

3 種のサンプルについて、既往の方法である FE-SEM-EDX、EPMA、サンプルを数 mm 毎に粉碎後に酸で溶解させての ICP-MS による測定をおこなった。例として、に対する FE-SEM-EDX の測定結果、に対する EPMA の測定結果を以下に示す。

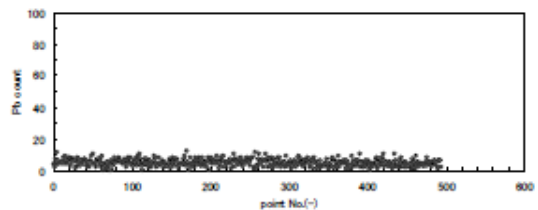


図6 サンプル の測定面と鉛に関する特性 X 線の強度

SEM にて観察しながら珊瑚骨格の汚染がひどかった時代の骨格と思われる内側（下側）を複数箇所測定した。ここでは感度を維持しながらの最小焦点サイズにて観測を行い、スポットしては最低数百 nm の分解能での検出に成功したが、図に示すように鉛の強度としてノイズ以上のものは見られなかった（図 6）。

同様の測定を EPMA でサンプル に対して行った結果を以下に示す。こちらの強度はマッピングのカラーで示す（右の写真の右のインディケーターにあるように黒が弱く、赤になるほど強い）。ここでも感度を維持しながらの最小焦点サイズにて観測を行い、スポットしては最低十 μm の分解能での検出ができたが、FE-SEM-EDX 同様、鉛の強度はノイズ以上のものは見られなかった。

EPMA の測定時には半定量モードによる簡易定量分析も行ったが、鉛は検出されなかった。同様の図 7 の FE-SEM-EDX の測定において鉛の Ca の強度に対する比を数カ所で測定したところ、0.015 ~ 0.032 ときわめて少なく、さらに汚染があったと思われる年代（珊瑚下部）と最近である珊瑚表面で差異がほとんど無く、鉛がほとんど検出されないことがわかった。

これらの測定の結果、目標の数十 μm 以上の分解能の測定は行なえるが、環境中の量の検出感度は無いことを確認した。この検出されない理由としては分析感度が低いことと鉛が珊瑚に取り込まれにくい（移行係数が低い）ことが考えられる。後者の場合、以下の二つ目のパートで測定方法の改善が行えても、数日・数週間単位での測定は困難となることが懸念された。

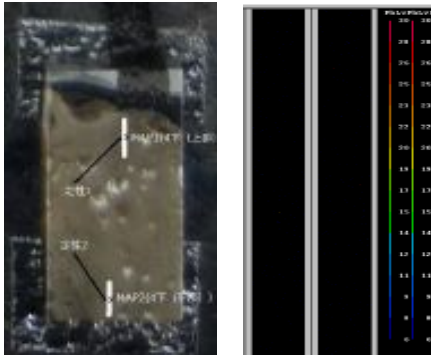


図7 サンプルの測定箇所（左写真の白い帯状部分）と鉛に関する特性X線の強度（右写真）

サンゴ中のPbやBaなどの濃度分布を正確に算出するために、分散型光学系を用いて局所的な透過率測定が可能な微小部蛍光X線分析を実現した。図8には重金属汚染のない深海で採取された宝石サンゴの薄片について20 μm の空間分解能で得られた、Ca、Sr、S蛍光X線および透過X線強度の1次元分布像を示す。Srについて得られた蛍光X線強度の分布が試料の疎密に対応するかどうかを判断するため、10keV X線を用いて透過率測定を行った。透過率測定値から得られた面積密度（ t ）分布とSrの蛍光X線強度分布と比較すると実際に試料中でSrが濃度分布を持っていることが確認された。標準試料との比較により、この試料についてのSr濃度は2000ppm程度であることが確認された。

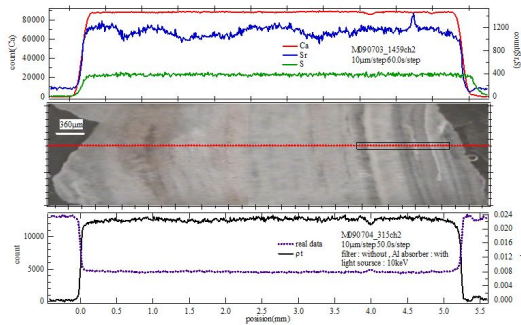


図8 サンゴ薄片試料について得られたSr,C,Sa 蛍光X線および局所的な面積密度像。

また、Pbについての感度を評価するために、薄片化したサンゴに濃度既知（1g/L）のPb溶液0.2 μL をスポット的に滴下した試料を作成し、蛍光X線イメージングおよび局所的なPbについての蛍光X線分析を行った。図9に示すCa蛍光X線強度の2次元分布像は試料内の疎密を強く反映しており、濃度分布を算出するためには前述の透過率測定や散乱X線強度による局所的なマトリックス評価が必要である。

図10には同試料について散乱X線およびPbL線強度の1次元測定を行った結果を示

す。本測定はマトリックス中に含有されたPbの測定ではないが、0.2 μg のPbについて明瞭なピークが得られており、大気中での測定でppmレベルのPbについて測定が可能であると考えられた。

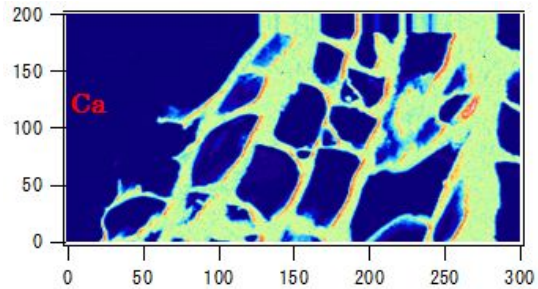


図9 サンゴ薄片について得られたCa 蛍光X線強度分布像

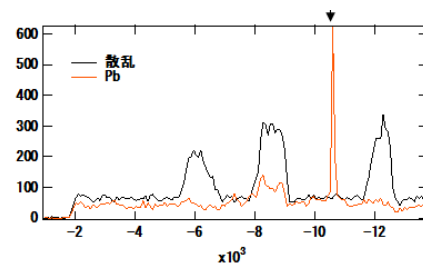


図10 Pb溶液をスポット的に滴下したサンゴ薄片についての散乱X線およびPbL線強度の1次元分布像

大気中において軽元素やBaL線などのような軟X線の測定を実現するために真空コリメーターを開発し、SPring-8からの放射光を用いてその評価を行った。その結果MgK線（1.25keV）について大気中での測定において1000倍以上の強度ゲインを得ることができた。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕(計8件)

1. Tetsuji Okuda, Satoshi Asaoka, Hitomi Yano, Kouji Yoshitsugu, Satoshi Nakai, Wataru Nishijima, Kenji Sugimoto, Daijiro Matsunami, Yorihide Asaoka, Mitsumasa Okada: (2014) Chemical Behavior of Sand Alternatives in the Marine Environment, Chemosphere (in press), 査読あり.
[DOI 10.1016/j.chemosphere.2014.03.075]

2. 牧野泰希、吉岡剛志、百崎賢二郎、辻笑子、野口直樹、西脇芳典、橋本敬、本多定男、二宮利男、藤原明比古、高田昌樹、早川慎二郎、SDD用真空コリメーターの開発と

- 大気中での軽元素蛍光 X 線分析、X 線分析の進歩 45、317-325 (2014)、査読あり。
3. Sakuno Y., Miño, E. R. A., Nakai, S., Mutsuda, M., Okuda, T., Nishijima, W., Castro, R., Garcia, A., Peña, R., Rodriguez, M., and Depratt, G. C.: (2014) Chlorophyll and suspended sediment mapping to the Caribbean Sea from rivers in the capital city of the Dominican Republic using ALOS AVNIR-2 data, Environmental Monitoring and Assessment, Published online (in press), 査読あり。
[DOI 10.1007/s10661-014-3689-6]
 4. Wataru Nishijima, Yoichi Nakano, Satoshi Nakai, Tetsuji Okuda, Tsuyoshi Imai, Mitsumasa Okada : (2013) Impact of flood events on macrobenthic community structure on an intertidal flat developing in the Ohta River Estuary, Marine Pollution Bulletin. 4, 1, 364-373, 査読あり。
[DOI 10.1016/j.marpolbul.2013.06.028]
 5. Yuta Kubouchi, Shinjiro Hayakawa, Hirofumi Namatame and Takeshi Hirokawa : (2012) Direct observation of fractional change of niobium ionic species in a solution by means of X-ray absorption fine structure spectroscopy, X-ray Spectrom., 41,259-263, 査読あり。
[DOI 10.1002/xrs.2390]
 6. Kazuya Tanaka, Yoshio Takahashi, Aya Sakaguchi, Miyuki Umeo, Shinjiro Hayakawa, Hajime Tanida and Takashi Saito : (2012) Vertical profiles of Iodine-131 and Cesium-137 in soils in Fukushima Prefecture related to the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station Accident, Geochemical Journal, 46, 73-76, 査読あり。
 7. 早川慎二郎、島本達也、野崎恭平、生天目博文、廣川健 : (2012)単素子 SDD を用いる蛍光 XAFS 測定系とカルシウム水溶液についての K 殻 XAFS 測定、X 線分析の進歩 43、465-470, 査読あり。
 8. Srinivasa Reddy Mallampati, Yoshiharu Mitoma, Tetsuji Okuda, Shogo Sakita, Mitsunori Kakeda : (2012) Enhanced heavy metal immobilization in soil by grinding with addition of nanometallic Ca/CaO dispersion mixture, Chemosphere, 89, 6, 717-723, 査読あり。

〔学会発表〕(計 5 件)

1. Akiyama Y, Yano H, Katayama T, Okuda T., Nakai S, Nishijima W. (2013-10-30~11-3) Effect of steelmaking slag on marinebenthos. EMECS10-MEDCOAST2013 Joint Conference. No 42. (Marmaris, Turkey).

2. Akiyama Y, Yano H, Katayama T, Koba K, Nagao M, Okuda T., Nakai S, Tanimoto T, Yamamoto T, Nishijima W (2013-10-7~11) Impact of steel slag on benthic community under semi-artificial environment. ISWA World Congress Vienna 2013. No 3. (Vienna, Austria).
3. Wataru Nishijima, Hitomi Yano, Satoshi Asaoka, Tetsuji Okuda, Satoshi Nakai and Mitsumasa Okada : (2012) Evaluation of Steel Slag as an Alternative Material of Sand for Coastal Ecosystem Creation, 2012 ISWA World Solid Waste, P.8, September, Florence, Italy.
4. Yuji SAKUNO, Esteban R. MIÑO A., Satoshi NAKAI, Hidemi MUTSUDA, Tetsushi OKUDA, Wataru NISHIJIMA, Rolando CASTRO, Amarillis GARCÍA, Rosanna PEÑA, Marcos RODRIGUEZ, Conrado DEPRATT, G. (2012). SIMULATION OF CHLOROPHYLL-A ESTIMATION BY WORLDVIEW-2 IN THE URBAN RIVERS OF THE DOMINICAN REPUBLIC USING FIELD SPECTRAL DATA, The 33rd Asian Conference On Remote Sensing, Pattaya, Thailand
5. 早川慎二郎、寶石サンゴの顕微蛍光 X 線分析と Sr 含有量に関する考察、日本分析化学会 第 61 年会、2012 年 9 月 21 日、金沢大学

〔図書〕(計 2 件)

1. 早川慎二郎、CSJ Current Review 14 放射光が拓く化学の現在と未来(分担執筆)(化学同人、2014) 総 184 ページ(分担ページ p130-135)。
2. 早川慎二郎、薄膜の評価技術ハンドブック(分担執筆)(テクノシステム、2013) 総 648 ページ(分担ページ p100-101)。

〔産業財産権〕

- 出願状況(計 0 件)
- 取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等
特になし

6. 研究組織

- (1)研究代表者
奥田 哲士 (OKUDA TETSUJI)
広島大学・環境安全センター・助教

研究者番号：60343290

(2)研究分担者

早川 慎二郎 (HAYAKAWA
SHINJIROU)

広島大学・工学研究科・准教授

研究者番号：80222222

(3)連携研究者

西嶋 渉 (NISHIJIMA WATARU)

広島大学・環境安全センター・教授

研究者番号：20243602