

PIXE法による樹木組織中の無機微量元素の定量

小藤田久義*・渡部久哉**・世良耕一郎***・二ツ川章二****

Determination of Inorganic Trace Elements in Wood Materials by PIXE Method

H. Kofujita*, H. Watanabe**, K. Sera*** and S. Futatsugawa****

1. 緒言

紙パルプの製造において、樹木中の無機微量元素は様々な好ましくない影響を及ぼすことが知られている。例えば、製造ラインへのシュウ酸カルシウムの沈殿・固着や種々の重金属による漂白剤（過酸化水素）の触媒の分解を引き起こすことなど、特に用水のクロード化が想定される場合には影響が大きい(1)。このほか、組織中の微量元素の分布を調べることにより環境汚染の生物指標として樹木を用いる試みもなされている(2)。また、木質バイオマスを燃焼してエネルギー化する際には、樹木中の無機成分が木灰として排出されるが、このような灰分の利用あるいは廃棄処理の方法を検討する上でその組成を明らかにしておくことは重要である。

木質系試料中の微量元素の測定には、従来から原子吸光法や中性子放射化分析法等が行われてきたが(3-5)、前者は多元素同時測定が不可能なため実験操作が極めて煩雑であり、後者では分析可能な元素が限定される等の問題がある。近年、短時間で広範囲の元素種を同時に測定可能な方法として荷電粒子励起X線法(Particle induced X-ray Emission Method, 以下PIXE法と略す)が開発され、生体組織を含む多様な試料に対して応用されつつある(6)。本研究では樹木組織中の無機微量元素の測定におけるPIXE法の適用可能性について検討し、さらに国内産の代表的な5種類の樹木を対象として樹幹(辺材)および樹皮中に含まれる微量元素の定量を行った。

Received January 16, 2005

Accepted February 18, 2005

* 岩手大学農学部農林環境科学科森林科学講座

** 岩手大学連合農学研究科

*** 岩手医科大学サイクロトロンセンター

**** 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

2. 実験

2.1 試料

岩手大学附属御明神演習林において伐採したアカマツ *Pinus densiflora*, カラマツ *Larix leptolepis*, スギ *Cryptomeria japonica*, ブナ *Fagus crenata*, ミズナラ *Quercus mongolica var. grosseserrata* の5樹種の辺材を試料としてウイレーミルを用いて粉碎し, 40~100 meshに篩別した。樹皮についても, 剥皮したのち, 内・外樹皮を合わせて同様に粉碎・篩別した。

2.2 前処理

辺材試料300mg(乾燥重量)を磁製ルツボに取り, 電気炉を用いて600℃で6時間加熱して試料を灰化し, 灰化後の試料を濃硝酸1.0 mlに溶解した。樹皮については, 濃硝酸のみでは灰化試料を完全に溶解できなかったため, 以下の操作を行った。樹皮粉試料360 mg(乾燥重量)を電気炉にて500℃で10時間処理したのち, 灰分に0.1N硝酸を3滴加えて100℃のオープン中で蒸発乾固し, 再び電気炉にて500℃で2時間処理した。さらに, 得られた灰化試料に濃硝酸および濃塩酸をそれぞれ0.5 ml, 1.5 ml 加えて溶解し, フタをせずにドラフト中に一晩放置した(王水処理)。

2.3 分析

原子吸光法による分析は日立170-10型原子吸光光度計により, 適宜希釈した試料溶液を用いて行い, 予め作成した検量線をもとにCaおよびMn濃度を算出した。PIXE分析は日本アイソトープ協会仁科記念サイクロترونセンター(NMCC)において行った。定量はInを用いた内部標準法により行い, 灰化前の試料300 mgに対して100 μ gとなるようにInを添加した。分析用ターゲットは, 試料溶液をポリプロピレンフィルム上に5 μ l 滴下・乾燥することにより調製した。測定されたデータはNMCCのシステムプログラム「SAPIX」(7)で解析して濃度を算出した。

3. 結果および考察

3.1 分析結果の再現性

少量の試料を採取する際にもなう誤差, あるいは各元素固有の値の変動等について検討するため, 同一のブナ辺材試料を5回採取し, それぞれを灰化して調製した溶液を用いてPIXE分析を行うとともに, 過去の文献に記載されているデータとの比較を行った。誤差範囲の大きかった元素はK, Na, Mg およびAlであり, それぞれの変動係数(CV: Coefficient variation)が40%を越える値だったが, その他の元素に関しては概ね良好な結果が得られた(Table 1)。PIXE法では原子番号の低い元素のバックグラウンド値が高く, 一定濃度以下では正確な定量が困難であることから, このような結果になったものと考えられる。同様のことはCaについてもあてはまるが, 樹木試料では他の軽金属元素に比べてCa濃度が著しく高いため, 比較的精度の高い分析が可能と思われる。原子吸光法により測定された文献値(3)との比較では,

Table 1 Reproducibility of determination of metal elements in Sugi wood by PIXE analysis ($\mu\text{g/g}$)

No.	Ca	K	Mg	Na	Si	Sr	Fe	Mn	Zn	Al	Cu
1	704.7	455.0	35.8	20.8	11.9	6.87	4.92	1.10	1.42	2.04	1.40
2	959.5	141.4	114.4	68.3	14.3	6.37	4.81	1.33	1.10	8.46	1.28
3	905.1	166.0	84.9	69.8	10.4	6.03	6.73	1.26	1.18	2.00	1.37
4	866.5	158.9	55.0	42.8	13.4	6.28	4.26	1.18	1.21	3.43	1.36
5	927.4	154.2	104.7	83.8	8.8	6.01	4.90	1.27	1.26	2.06	1.27
Mean	872.6	215.1	79.0	57.1	11.7	6.31	5.12	1.23	1.23	3.60	1.33
SD	99.8	134.4	33.1	25.1	2.2	0.3	0.9	0.1	0.1	2.8	0.1
CV(%)	11	62	42	44	19	5	18	7	10	77	4
Ref.	606.0	771.0	92.5	85.4	-	-	6.81	2.03	1.65	-	1.21

SD: Standard deviation, CV: Coefficient variation

Table 2 Determination of Ca and Mn by PIXE and AAS analyses ($\mu\text{g/g}$)

No.	Sugi wood				Buna wood			
	PIXE		AAS		PIXE		AAS	
	Mn	Ca	Mn	Ca	Mn	Ca	Mn	Ca
1	705	1.10	1079	1.16	1089	52.0	979	67.6
2	960	1.33	1047	0.74	1156	58.0	918	69.7
3	905	1.26	1118	0.86	1169	57.0	870	72.2
4	866	1.18	920	0.76	1155	54.0	868	65.4
5	927	1.27	836	0.97	1186	57.0	913	67.5
Mean	873	1.23	1000	0.90	1151	55.6	827	68.5
SD	100	0.08	106	0.15	37	2.2	40	2.3
CV(%)	11	7	11	17	3	4	4	3

SD: Standard deviation, CV: Coefficient variation

Kがかなり低い値となったことを除いて、試料の違いから想定される数値の変動の範囲を大きく越えるものはなかった。

3.2 原子吸光法との比較

原子吸光法（AAS法）で容易に測定できる微量元素のなかで、樹木中の含有量が最も高いCaと含有量が広範囲にわたるMnを分析対象としてスギおよびブナの辺材中の濃度を測定し、PIXE法で得られた結果と比較した（Table 2）。それぞれの元素についての定量の再現性を比較すると、いずれの元素においてもPIXE法で得られた値の変動係数はAAS法と同等もしくはそれ以下であり、分析精度に関して遜色のない測定が可能と思われる。

また、各データの数値の比較においては両測定法で若干の差異が認められたことから、多検体分析におけるPIXE法とAAS法の定量値の相関についても調べた（Fig. 1, 2）。両者のプロットより得られた相関係数はCa, Mnいずれにおいても0.98以上の値となり、PIXE法とAAS法は高い相関関係にあることが確認された。それぞれの測定法により得られる数値に関しては、各プロットの傾きの値（Ca: 0.93, Mn: 0.79）からCaはほぼ同程度であると見積られるが、

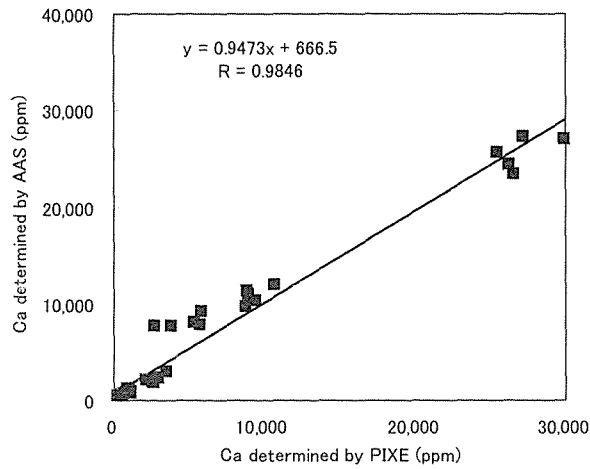


Fig. 1 Relationship between PIXE and AAS on values of Ca concentration

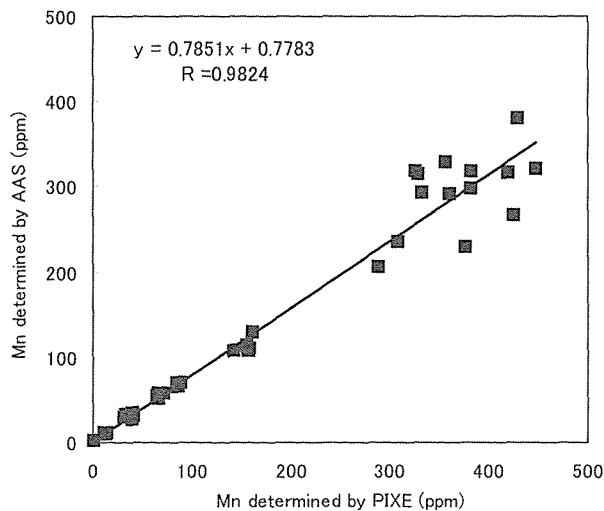


Fig. 2 Relationship between PIXE and AAS on values of Mn concentration

MnではPIXE法で得られる値がAAS法のものと比較して若干低くなった。なお、全試料の平均濃度を比較すると、CaはPIXE法の6203ppmに対してAAS法では5915ppmであり、MnはPIXE法の117.4ppmに対してAAS法では148.5ppmであった。これらの結果より、PIXE法により得られた値を過去に測定されたAAS法によるデータと比較する際には注意が必要であると思われるが、PIXE法単独で特定元素の濃度の違いを評価するにあたっては特に問題は生じないと判断される。

3.3 辺材および樹皮試料の分析

国産5樹種の辺材および樹皮についてPIXE分析により広範囲に渡る種類の元素を対象として定量を行った結果、各元素の濃度は樹皮中では樹種毎に大きく異なっていたのに対して、辺材中では概ね一定の範囲内であった。したがって辺材に関しては、測定を行った元素について以下のように分類することが可能であった。但し、ここでは灰化処理にともなう濃度変化が著しい非金属元素は、分析対象から除外している。

グループA：全ての樹種に普遍的に存在（数ppm～数万ppm）

Ca, K, Mg, Na, Mn, Si, Fe, Al, Sr, Cu および Zn

グループB：全ての樹種に検出されたが極めて微量（0.01～1ppm）

V, Cr, Rb, Nb, Mo, Hg および Pb

グループC：一部の樹種に検出されたが極めて微量（0.01～1ppm）

Ti および Y

グループD：全く検出されなかったもの

Co, Ni, Ga, Ge, Pd, Ag, Sn, Sb, Cs, Ba, Ce, W, Pt および Au

Table 3 Determination of metal elements in stems of trees by PIXE analysis

($\mu\text{g/g}$)

Element		Species				
		Sugi	Karamatsu	Akamatsu	Buna	Mizunara
Ca	Mean	873	471	759	1151	564
	\pm SD	100	18	66	37	92
K	Mean	215	517	173	522	1089
	\pm SD	134	151	92	327	373
Mg	Mean	79.0	150	97.9	309	112
	\pm SD	33.1	23.1	35.5	47.6	46.8
Na	Mean	57.1	58.3	53.7	37.6	65.6
	\pm SD	25.1	18.6	18.3	7.5	33.1
Mn	Mean	1.20	67.2	31.3	55.4	31.4
	\pm SD	0.1	2.5	1.5	2.4	3.0
Si	Mean	11.7	34.5	18.5	23.2	14.1
	\pm SD	2.2	9.7	8.3	4.9	5.8
Fe	Mean	5.12	13.1	8.66	12.6	18.2
	\pm SD	0.94	5.04	2.02	0.82	1.75
Al	Mean	3.60	17.9	10.8	2.34	3.80
	\pm SD	2.78	6.61	8.46	1.67	3.82
Sr	Mean	6.31	5.65	5.21	6.42	3.81
	\pm SD	0.35	0.42	0.50	0.60	0.19
Cu	Mean	1.33	1.38	2.20	1.58	2.25
	\pm SD	0.06	0.14	0.22	0.16	0.26
Zn	Mean	1.23	5.75	4.86	2.55	1.73
	\pm SD	0.12	2.84	0.71	0.48	0.64

SD: Standard deviation

Table 4 Determination of metal elements in barks of trees by PIXE analysis ($\mu\text{g/g}$)

Element		Species				
		Sugi	Karamatsu	Akamatsu	Buna	Mizunara
Ca	Mean	10844	2279	8112	25317	26353
	\pm SD	844	429	636	2211	3006
K	Mean	1640	923	1066	1835	1444
	\pm SD	172	159	128	130	231
Mg	Mean	341.5	144.0	305.4	185.5	249.3
	\pm SD	173.6	37.2	52.2	21.5	56.9
Na	Mean	88.7	96.1	133.2	102.9	237.6
	\pm SD	46.5	34.2	59.7	22.6	50.6
Mn	Mean	10.0	251.3	113.6	303.2	322.0
	\pm SD	0.9	44.5	9.2	19.8	36.0
Si	Mean	42.5	64.0	76.3	180.4	79.3
	\pm SD	20.1	8.7	33.3	66.7	23.7
Fe	Mean	99.05	67.22	104.58	67.22	50.54
	\pm SD	17.42	12.23	11.47	7.72	8.40
Al	Mean	63.48	72.18	206.26	37.06	91.84
	\pm SD	35.65	22.03	43.87	13.86	8.95
Sr	Mean	26.67	27.94	31.71	90.24	92.91
	\pm SD	1.46	5.43	2.92	8.70	6.05
Cu	Mean	4.85	6.92	4.18	4.88	11.76
	\pm SD	0.56	1.52	0.94	0.92	1.65
Zn	Mean	11.16	32.23	29.90	6.07	7.33
	\pm SD	0.34	12.84	5.67	0.99	0.94

SD: Standard deviation

辺材および樹皮について分析を行った元素のなかでグループAに分類されたものについては、得られたデータをそれぞれTable 3 および4 に示した。一般的にCa, K および Mgは高等植物において多量に含まれており、各樹種ともに最主要な金属元素であったが、いずれも樹皮中により多く存在していた。特にCaは樹皮中の含有量が圧倒的に高く、辺材の数倍から数十倍の濃度で含まれていた。樹皮の灰分は材部に比較して多量であることが知られているが、成分的にはCa含有量の差が大きく影響しているものと考えられる。なお、K, Mg, NaおよびAlの定量値に関しては参考としてデータを示したが、既に述べたように数値変動の幅が大きいため、より正確な値を知るためには別の測定法を用いる必要があると思われる。

以上のように、PIXE法を用いることにより樹皮を含む木質試料の多元素分析を迅速かつ簡便に行うことが可能であった。本方法は樹木組織そのもののみならず極めて広い範囲の試料に対して適用し得るので、多元素同時分析が必要とされる場合においては非常に有用性が高いと考えられる。

引用文献

- (1) 具 延 (2004) クラフトパルプ工場のシステムクローズド化と最新のファイバーライン技術. 紙パ技協誌58 (7) : 929-937.
- (2) 片山幸士 (1983) スギ樹幹中の微量元素の分布 - 樹軸方向の分布と移動性 -. 文部省環境科学特別研究 環境科学研究報告集M-4-45 : 37-40.
- (3) Taneda, K., Ota, M. and Nagashima, M. (1986) The radial distribution and concentration of several chemical elements in woods of five Japanese species. *Mokuzai Gakkaishi* 32 (10): 833-841.
- (4) Okada, N., Katayama, Y., Nobuchi, T., Ishimaru, Y. and Aoki, A. (1993) Trace elements in the Stems of Trees V. *Mokuzai Gakkaishi* 39 (10): 1111-1118.
- (5) Okada, N., Katayama, Y., Nobuchi, T., Ishimaru, Y. and Aoki, A. (1993) Trace elements in the Stems of Trees V. *Mokuzai Gakkaishi* 39 (10) : 1119-1127.
- (6) 世良耕一郎 (1992) PIXE法の医学・生物学試料への応用. *Biomedical Res Trace Elements* 3 (2) : 93-94.
- (7) Sera, K., Yanagisawa, T., Tsunoda, H., Futatsugawa, S., Hatakeyama, S., Saitoh, Y., Suzuki, S. and Orihara, H. (1992) Bio-PIXE at the Takizawa facility (Bio-PIXE with a baby cyclotron). *International Journal of PIXE* 2 (3): 325-330.

Summary

The analysis of wood materials for the determination of trace elements by particle induced X-ray emission (PIXE) method was performed. Sap woods and barks of Japanese five tree species (Akamatsu, *Pinus densiflora*; Karamatsu, *Larix leptolepis*; Sugi, *Cryptomeria japonica*; Buna, *Fagus crenata*; and Mizunara, *Quercus mongolica var. grosseserrata*) were examined. Relatively large amounts of Ca, K, Mg, Na, Mn, Si, Fe, Al, Sr, Cu, and Zn were present. Trace amounts of V, Cr, Rb, Nb, Mo, Hg, and Pb were also present in all the samples. Co, Ni, Ga, Ge, Pd, Ag, Sn, Sb, Cs, Ba, Ce, W, Pt, and Au were not detected from sap woods, but some of these elements were present in several barks. In general, the amount of each metal element in the barks was higher than that in the sap woods. The data obtained by PIXE analysis showed good reproducibility with the exception of K, Mg, Na, and Al. Regarding the Ca and Mn concentrations, values determined by PIXE and those determined by atomic absorption spectra showed a strong correlation.