

# 分析装置のオンライン化による環境・実習教育の高度化

新聞 隆\*, 吉原 富子\*\*, 土屋 京子\*\*\*, 川崎 克則\*\*\*\*, 小宮 圭示\*\*\*\*\*,

(平成 18 年 10 月 5 日受理)

## Development of Environmental and Experimental Education Using an On-line Analyzing System

NIIZEKI, Takashi YOSHIHARA, Tomiko TSUCHIYA, Kyoko  
KAWASAKI, Katsunori and KOMIYA, Keiji

(Received on October 5, 2006)

キーワード：環境教育, 元素分析, 物質循環, イオンクロマトグラフィー, PIXE, オンライン分析装置  
Key words: environment education, element analysis, element cycle, ion chromatography, PIXE, on-line analyzing system

### I はじめに

近年, 日本において「環境の保全のための意欲の増進及び環境教育の推進に関する法律」が制定され, 「国連持続可能な開発のための教育の10年」の実施計画も決まり, 国際的な取り組みがなされている. このような環境教育の高まりに伴い, 大学での環境教育の高度化が求められている.

そこで, 著者らの個別テーマを有機的に結びつけ, 統計解析により大量なデータから有意義な相関を見出せるようにした環境・実習教育を行うことを目的に本研究を行った. そのような教育では, 各テーマが及ぼしあう影響を学ぶ必要がある. しかし, 対象が広範・多岐に渡るそのような学習の仕方は容易に行えない. そこで, 環境中の物質循環に着目し分かりやすく整理した.

その概略を示した図1では, 人間をとりまく環境を気

圏, 水圏, 岩石・土壌圏に分け, 人間を含めた生物圏を中央の円で表した<sup>1)</sup>. 外を取り巻く矢印は物質が循環する様子を表す. また, 人間を介した矢印は人間の営みによっても物質が移動することを表す.

炭素の循環を例にこの図による環境問題の捉え方を見してみる. 地球温暖化の原因であるCO<sub>2</sub>が気圏に増え続けているのは, 私たち人間が岩石・土壌圏に固定されている炭素を掘り起こして利用し気圏へ放出していること

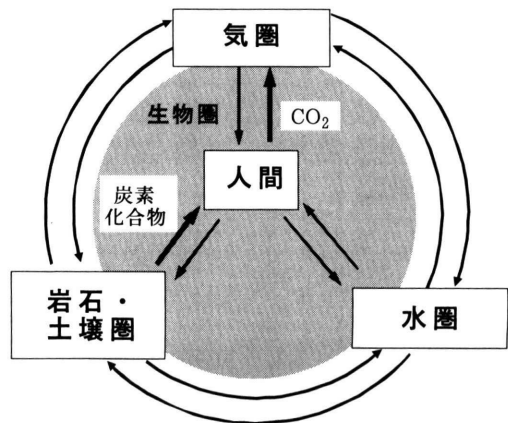


図1 環境中の物質循環の概略図

- \* 環境情報学科 情報教育研究室
- \*\* 環境情報学科 生活環境学研究室
- \*\*\* 栄養学科 調理学第2研究室
- \*\*\*\* 東京工業大学大学院 基礎物理学専攻
- \*\*\*\*\* 北海道大学 北方生物圏フィールド科学センター

に由来する。図1において人間を経由した炭素移動の矢印を太くし、それを表すことができる。一方、細い矢印は収支のバランスがとれた自然の炭素循環である。つまり人間を経由する太い矢印が、物質循環のバランスを人間が乱していることを表す。

この見方から、1. 自然の物質循環について、2. 自然の物質循環を乱さない程度に人間が利用できる量について、3. 自然の循環を乱すほどの人間の営みについて学ぶことが重要であることが分かる。これに対し、著者らがこれまで取り組んできた研究・教育テーマは、これらの内容を学習するのに適している。それを図2に示した。

私たちは、飲料水や食物を通して循環している物質を摂取して生きている。その部分は矢印①で表される。また、土壤に含まれる養分やミネラル成分を吸収して成長した食物を人間が取り込む。それは矢印②で表される。さらに、岩石・土壤圏からの溶脱や気圏からの降下物により、河川水に物質が流れ込み移動する。それは矢印③で表される。

そこで、①飲料水や食物を通して人間が取り込む循環性の高い物質の成分、②土壤から食物中に取り込まれそれを人間が摂取する成分、③岩石・土壤圏などから水圏に流入してくる成分を分析することで、矢印①～③について知ることができる。

著者らはこれらに対応する研究・教育を次のような卒業研究を通して行ってきた。①「女子学生の紅茶に対する嗜好性－抽出条件とバリエーション－」、②「植物葉のポリフェノール類およびマグネシウム含有量」、「植物葉のイオン濃度とマグネシウム供給源としての検討」、

③「環境の違いによる陸水の成分への影響調査」である。これまで単独で学んでいたこれらの事柄をコンピュータネットワークにより有機的につなげられれば、広い視野に立ち、理解が深まる教育が行えると考えている。その例として、③のテーマをさらに進めて行っている「北海道天塩川の成分分析」について述べ、この目的のために構築した分析装置のオンライン化の有用性や環境データのデータベース化について説明する。

## II 調査および実験方法

### 1. 調査対象

#### 1) 北海道天塩川

調査対象とした天塩川を図3に示す。天塩川は北海道北部を南北に流れ日本海に注ぐ本流の長さ256km、流域面積約5,590km<sup>2</sup>であり、開発を免れた森林が多く残っている。また、流域の人口は約14万人であり人口密度は低い。上流には岩尾内ダムがあり、中流域での農業用水等に利用されている。中流域では稲作・畑作、下流域では畑作・酪農が行われている。また、河口ではシジミ漁、サケ・マス漁が行われている。このように、流域での主な産業は農林水産業であり、これらの人間活動が始まったのは、100年ほど前からである。

このように、自然が多く残っており、人間活動が盛んになったのが比較的最近であることがこの流域の特徴と言える。このことから、自然に対する人間活動の影響を調べるのに適した地域と言えよう。また、森林生態系と環境との関わりを解明するための長期研究が行われている場所でもある<sup>2)</sup>。

そこで、この調査対象の分析に本システムを用い、このシステムの利用方法や有効性を確認することとした。著者らは約1年に渡り天塩川の本流と一部の支流の河川水を採取し、分析を行った。図3の地図上にその採取地点および略称を示しておく。

### 2. 調査時期

試料は2005年9月7日、10月12日、12月21日、2006年5月11日、7月27日の5回にわたり採取した。その多くは、北海道大学における天塩川プロジェクトの一環として定期的に採取された試料である。

採取試料や分析にはいくつかの欠損があるため1回につき最大10箇所、計5回の採取に対して、34の試料を得て、イオンクロマトグラフ分析及びPIXE分析を行った。

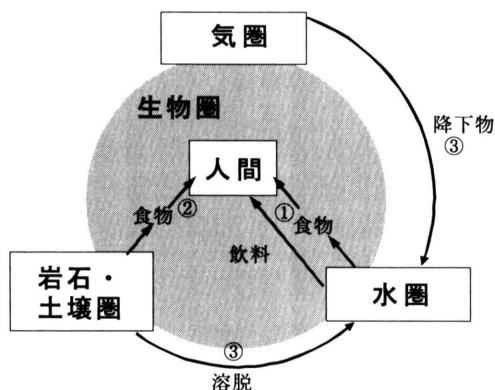


図2 研究テーマと環境中の物質循環の関係

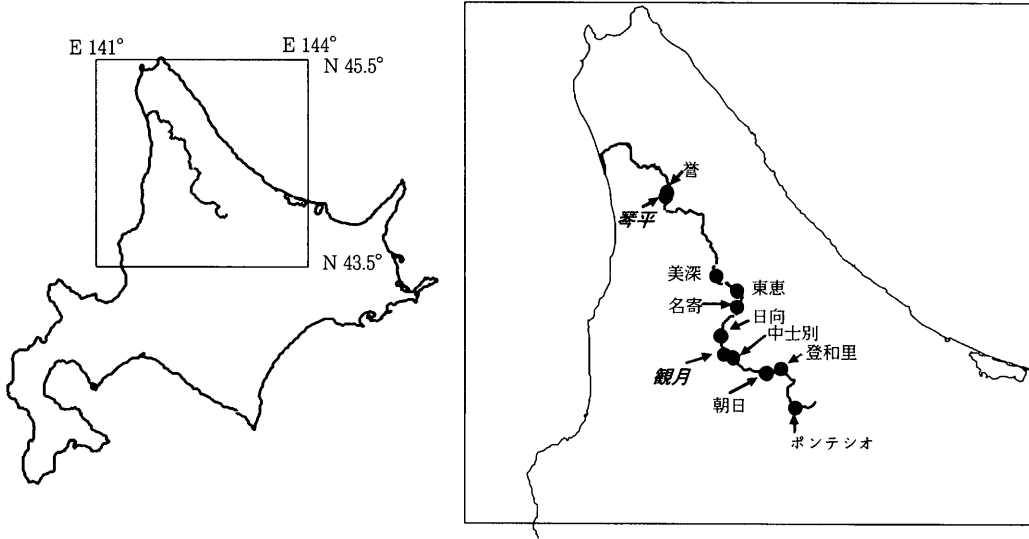


図3 天塩川および試料採取地。  
斜体で示した琴平と観月での試料は支流の河川水である。

### 3. 採水および分析方法

採水は橋上などから河川中央部に採水バケツを投げ込み、それを引き上げて行った。採水したものを2mlのサンプル容器に保存するとともに、その場で300mlをフィルタ試料調整に用いた。容器に保存した2mlの試料はイオンクロマトグラフィーによる分析用であり、フィルタ試料はPIXE分析用である。

採取地でのフィルタ試料調製は次のように行った。300mlの水試料を約50ml/minの速さで吸引ろ過により3枚のフィルタに通過させた。1枚目のフィルタはボトルトップ用の直径47mmプレフィルタ (Millipore AP15-4700) である。そのフィルタの出口に直径25mmの2枚のフィルタを挟み込んだフィルタホルダーを取り付けた。2枚のフィルタは、孔径0.4 μm ミリポアフィルタ (Millipore HAWP02500) と陽イオン交換ろ紙 (Whatman P81 Ion Exchanger) である。ミリポアフィルタには不溶成分が捕えられ、イオン交換ろ紙には可溶成分が捕えられる。

#### 1) イオンクロマトグラフィーによる分析

2ml容器に保存した試料は冷蔵保存し、東京家政大学でイオンクロマトグラフィーを用いて分析した。その分析条件を表1に示す。

表1 イオンクロマトグラフィー分析条件

カラム	TSKgel SuperIC-A/C (東ソー株式会社)
	ベースゲル基材: ポリアクリレート 固定相の官能基: カルボキシル基 内径 6.0mm × 長さ 15cm
移動相	5.0mmol/l 酒石酸, 0.45mmol/l スルホサリチル酸, 6.0mmol/l 18-crown-6エーテル, 5% アセトニトリル
	20 μlループによる試料注入 カラム, 検出器温度 40°C 移動相の流速 0.6ml/min
その他	

分析には陰イオンと陽イオンを同時に分析できる分析カラムを用いた。陰イオンをイオン排除、陽イオンをイオン交換で分離するため、陰イオンが先に現れ、陽イオンが後に溶出する。水や有機酸は陰イオンと陽イオンの間に分離できない大きなピーク (システムピーク) として現れる。18分程度で1つのクロマトグラムが得られる。分析できるものは、陰イオン3種 ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ), 陽イオン5種 ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) である。

## 2) PIXE分析

PIXE (Particle Induced X-ray Emission) 分析は加速器からの陽子ビームを試料に照射して放出される特性X線を検出し、試料中の元素を分析する。特性X線のエネルギーはシリコンリチウム半導体 (Si (Li)) 検出器で測定する。特性X線のエネルギーは原子番号Zと単純な関係にあり、エネルギースペクトルから容易に元素を同定できる。また、多様な試料に対応するため、大気エアロゾルをフィルタに捕集した試料や、水溶液を薄膜上に滴下乾燥させた試料、鉱物、生体試料などの分析に用いられている。測定できる濃度範囲も広いため、一つの試料に対し、主要成分からppb程度の微量成分までを同時に測定できる特徴を持つ。このPIXE分析を東京工業大学ヴァンデグラフ実験室で行った<sup>3)</sup>。

PIXE分析用試料として調製したミリポアフィルタとイオン交換ろ紙に2.5MeVのエネルギーの陽子ビームを照射し、そこから放出されるX線を測定した。低エネルギー側と高エネルギー側を2台の検出器で分けて測定した。低エネルギー側では原子番号Z=12のMgからZ=20のCaまでを測定する。高エネルギー側ではCaからZ=38のSrまでとZが大きいBaから放出されるL-X線と呼ぶ特性X線を測定した。

## III 結 果

### 1. イオンクロマトグラフィーによる結果について

図4は2006年7月27日に登和里と琴平の試料に対するクロマトグラムを重ねて示したものである。黒色の実線は琴平、灰色の実線は登和里の試料に対して得られたものである。横軸は時間、縦軸は相対的な電気伝導度である。縦軸の基準は分析装置全体が安定状態であるときの値であり、陰イオンは基準より上側に、陽イオンは基準より下側に現れる。

このクロマトグラム上のピーク面積と標準溶液での対応ピークの面積の比から定量分析を行った。その結果も図4に示す。琴平の試料はイオン濃度が多い場合であり、登和里の試料は少ない場合の例である。どちらの場合も、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ は十分な精度で定量分析が行えた。一方、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 濃度は1mg/l以下であり、分析の下限値に近い。 $\text{SO}_4^{2-}$ と $\text{K}^+$ は2箇所での違いはあまり大きくないが、 $\text{Ca}^{2+}$ の違いは2倍程度であった。場所による違いが大きい成分は $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ であった。

### 2. PIXE分析による結果について

図5に2006年7月27日の観月におけるミリポアフィルタに対するPIXEスペクトルをバックグラウンド曲線

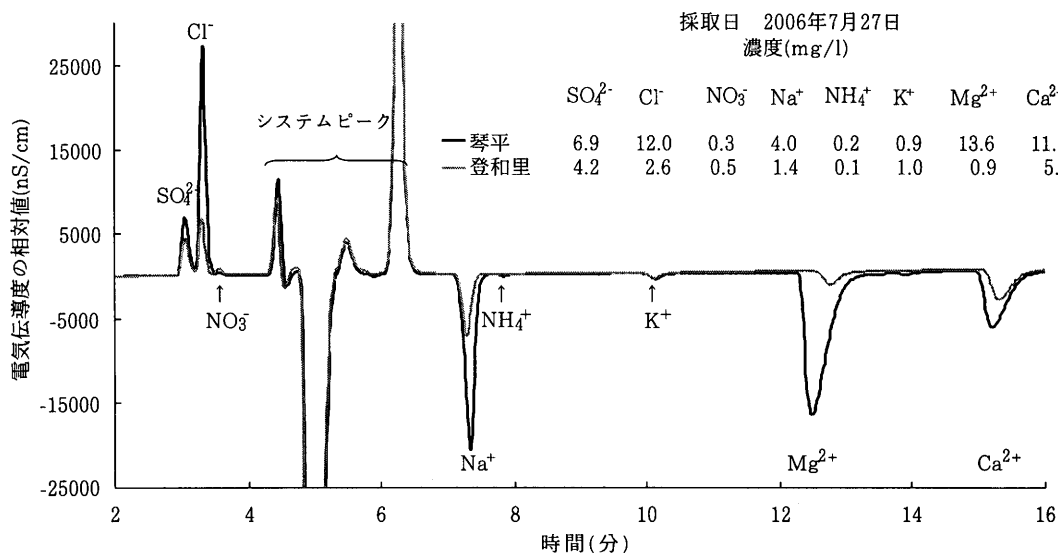


図4 イオンクロマトグラム

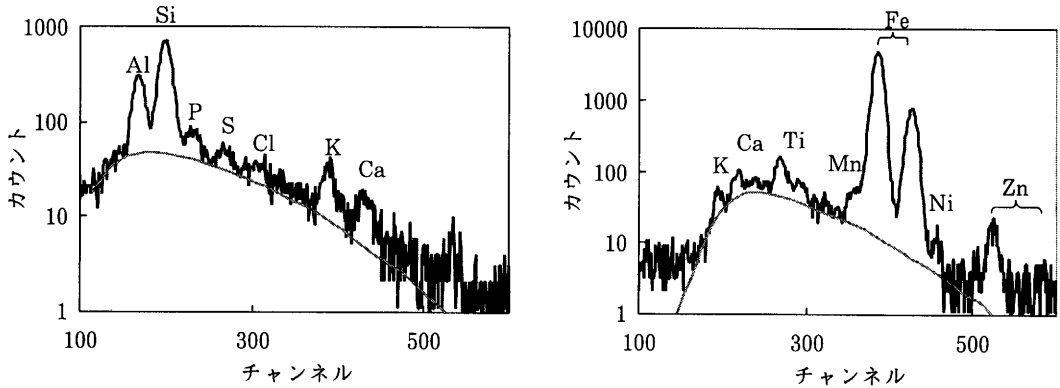


図5 2006年7月27日観月でのミリポア試料PIXEスペクトル  
左が低エネルギー側、右が高エネルギー側

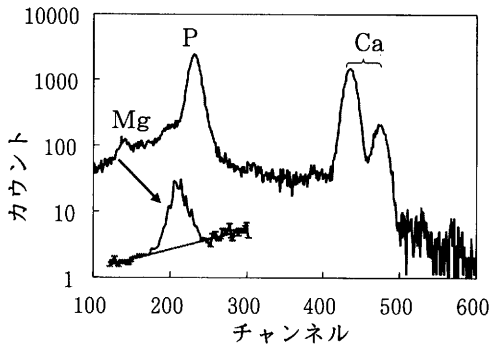


図6 2006年7月27日観月でのイオン交換ろ紙試料に対する低エネルギー側PIXEスペクトル

ともに示す。低エネルギー側スペクトルでは、Al～Caの元素が検出される。試料によってはMgが見えることがあるが、Naより小さい原子番号の元素は検出効率の低さから検出されない。高エネルギー側スペクトルでは、Ti～Znの元素が分析できる。ミリポア試料のほとんど全てで検出された元素はAl, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Znであった。

同じ2006年7月27日観月におけるイオン交換ろ紙に対する低エネルギー側のPIXEスペクトルを図6に示す。大きなピークであるPとCaはイオン交換ろ紙に元々含まれている。より低エネルギーのところに試料からのMgが見られる。図にはMgのピーク面積を求めるために用いたバックグラウンドとともにMgピークの拡大図も示しておく。

2006年7月27日に採取した試料に対し、PIXEスペクトルによるMgピークの面積を電流量で割った値とイ

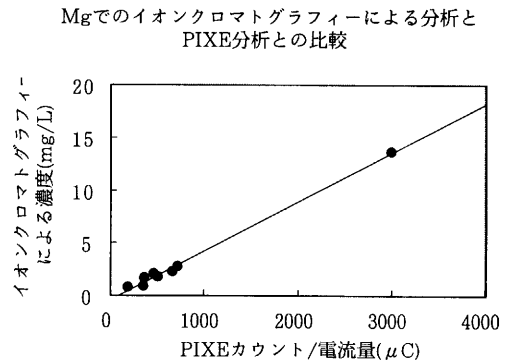


図7 Mgでのイオンクロマトグラフィーによる分析とPIXEとの比較

オンクロマトグラフィーによる定量分析の結果とを比較した。その結果を図7に示す。このグラフから、Mgに対し、独立した2つの分析方法の間に整合性があることが確認できる。他の元素についての整合性は確認していない。しかしながら、より低流量でイオン交換ろ紙の試料を調製した場合、多くの元素に対する収率が十分高いことが報告されている<sup>4)</sup>。

イオン交換ろ紙に対する高エネルギー側スペクトルを図8に示す。ここでのピークは、Baを除いて、K-X線によるものである。一方Baのピークは、L-X線による。K-X線によるMn, Fe, Zn, Srは強度比が決まっている2つのピークが対になって現れる。ただし、Mnの対となるべきピークはFeのピークに埋もれているため直接確認できない。試料によってはCu, Niが見られることがある。L-X線で分析されるBaは3つのピークが対になって現れる。

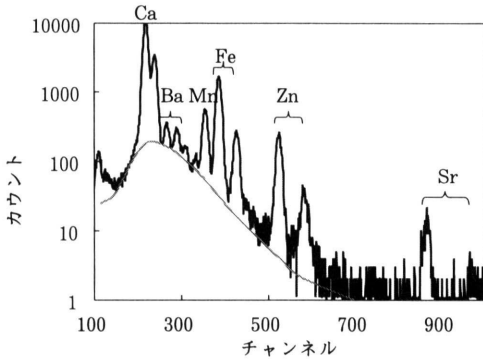


図8 2006年7月27日観月でのイオン交換ろ紙試料に対する高エネルギー側PIXEスペクトル

Caはイオン交換ろ紙そのものに含まれる量が無視できないため、PIXEでの分析値は導出しなかった。

#### IV 分析データ活用のためのネットワークシステムの構築

放射線計測技術を用いたPIXE分析では早くから、データ収集・解析のオンライン化が行われている。一方、イオンクロマトグラフィーによる分析では、現在急速にコンピュータ化が進んでいる。

そこで本研究では、イオンクロマトグラフィーの分析装置をコンピュータ化し、その利便性を生かすことにした。そのために既存の高速液体クロマトグラフィーへ機能追加として、島津製作所製電気伝導度検出器CDD-10Avp、コントローラSCL-10Avp及び、ワークステーションLCSolutionを導入した。

さらに、クロマトグラムとPIXEスペクトルを統一的に保存し解析ツールを提供するサーバーコンピュータを導入した。このサーバーコンピュータをインターネット上で運用した。そのURLは<http://tku-inf.jp/env/>である。

ここから、元データであるクロマトグラムとPIXEスペクトルが参照できる。また、Microsoft社の表計算ソフトExcelによるクロマトグラムやPIXEスペクトルの解析、統計解析ツールを提供し、解析の便宜を図っている。このシステムの概念図を図9に示す。

網掛けしたものが本研究で導入した装置であり、太い実線がコンピュータネットワークを表している。

このシステムの利用方法として次のことを検討している。実験科目では、各自が得た実験データに基づき報告

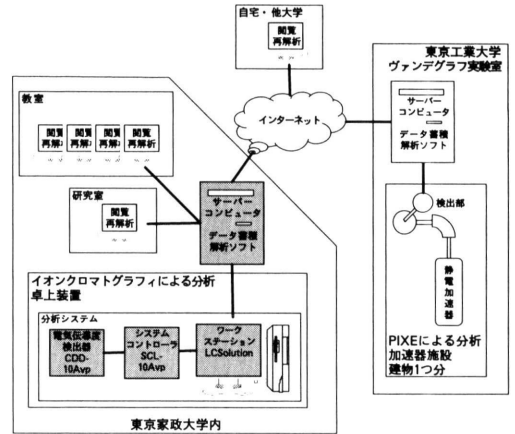


図9 ネットワークを使った分析データ活用の概念図

し、一つの課題をこなす。一方、環境科学では、限られたデータだけでなく、長期間・広範囲にわたり得られた多量なデータを元に議論する必要がある<sup>2)</sup>。

そこで環境関連の実験科目において、各自の実験データを正確に得ることはもちろんであるが、他の学生や他の機関で得られたデータと合わせて総合的に調べることが学ばせたい。それには、一人ひとりの実験データを信頼し得る環境データとして蓄積していくことが必要となる。これを長期間・広範囲に継続し、大量のデータの統計解析が行うようにすることで、より高度な環境・実習教育が行えると考えている。

#### V 考察

本システムの有用性を確認するため、2つの方法を組み合わせて天塩川河川水を分析し、それを統計解析し、得られた結果について考察を行った。

約1年にわたり得た天塩川河川水の34試料を2つの装置の特徴を生かして、不溶成分と可溶成分に分けて分析した。そしてこれらのデータを統合してサーバーコンピュータに保存した。その結果は<http://tku-inf.jp/env/>から閲覧できる。河川水の成分は流量など様々な要因により変化すると考えられる。そのため、年間を通して得た試料に対し因子解析を行い、各採取地の特徴を調べることにした。

統計解析はイオンクロマトグラフィーによる分析値とPIXE分析による電流量当たりのカウント数を元にした。これらの値を各項目の値を平均値が50になるよう相対

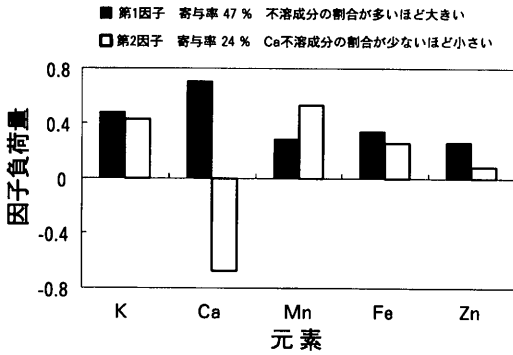


図10 K, Ca, Mn, Fe, Znそれぞれの(不溶成分のカウンツ数)/(不溶成分の量+可溶成分の量)の値に対する因子解析による各元素の因子負荷量

化し, 因子解析を行った<sup>5)</sup>.

河川水成分の起源を知ることを目的とし, PIXE分析の定量値の不確かさを軽減するため, 不溶成分と可溶成分の比に着目した. ほとんどの試料に対し, 不溶成分と可溶成分の両方が分析されているK, Ca, Mn, Fe, Znの各元素について, 以下の式で求めた値を元とした.

$$\frac{\text{不溶成分の量}}{\text{不溶成分の量} + \text{可溶成分の量}}$$

得られた各元素に対する因子負荷量を図10に示す.

第1因子の寄与率は47%であり, Caに対し最も大きい負荷量を示し, すべての元素について正である. 上の式から分かるように, 不溶成分の割合が多い場合ほど第1因子が大きくなる. 言い換えると, 風化などによる全

体の物質供給が大きい地点で第1因子が大きくなると考えられる.

第2因子の寄与率は24%であり, Caに対し負の負荷量を示し, その他の元素に対し正の負荷量を示す. このことは, Caの河川への供給はK, Mn, Fe, Znと同じように行われる第1因子と異なる形で行われる第2因子があることを示していると考えられる. Caの不溶成分に対する可溶成分の割合が大きい場合, 第2因子が大きくなる.

この解析結果に対する各試料採取地の平均を求め, その因子の大きさを円の直径に対応させて図11に示した.

第1因子が大きい地点は観月と美深である. 観月での試料は天塩川に合流する直前の剣淵川の河川水である. 観月で第1因子が大きいことは, 剣淵川が不溶成分を天塩川へ供給していることを示していることを表していると考えられる. 同じような物質供給が美深においても行われているのかも知れない.

第2因子が大きい地点は朝日である. これは, 朝日町付近に石灰岩の地層があることと関係があるかも知れない.  $\text{CaCO}_3$ が主成分である石灰岩地帯を流れる水には, Caの不溶態を含まずに溶存態である $\text{Ca}^{2+}$ を含みやすい可能性がある. このような水が河川に流れ込むとしてここで得られた結果が説明できるかも知れない.

2つ分析装置のデータを統一的に蓄積し, まとめて解析することで行うことで, このような考察が行えるようになった. 分析装置のオンライン化の特徴を利用するこ

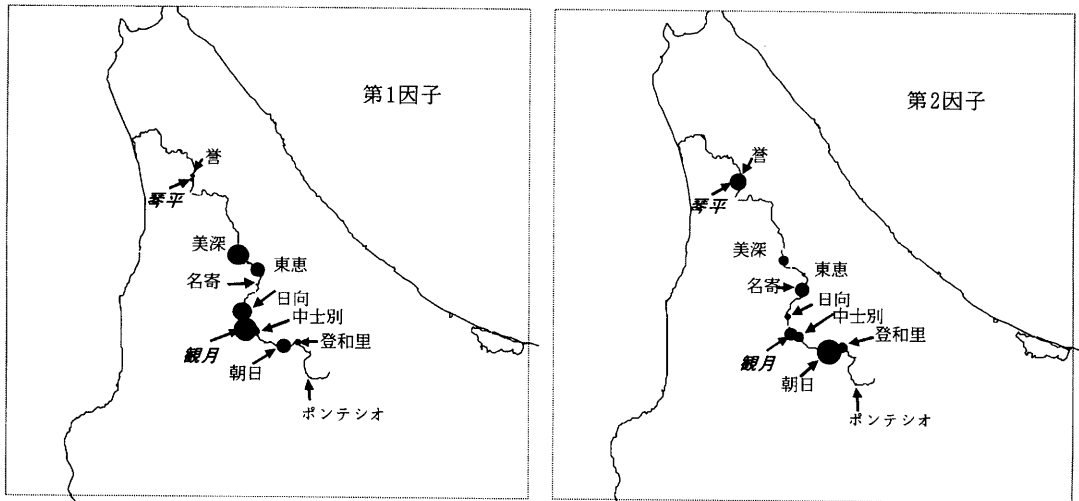


図11 因子解析の結果を試料採取地ごとに示した. 因子が大きいほど円が大きい. 左が第1因子, 右が第2因子. 斜体で示した琴平と観月での試料は支流の河川水である.

とで、効率的にこのような考察までたどり着くことができるようになると思われる。

分析データの蓄積・統計解析だけでなく、地理情報などの組み合わせが行えるようになれば、さらに効率的な環境・実習教育が行えると期待できる。

## VI ま と め

より広い視野にたった環境・実習教育が行えるよう、これまで著者らが行ってきた個々の教育テーマを有機的に結びつけることを目的に本研究を行った。そこでは、人間を含めた環境における物質循環に着目した。特に水質や食物に含まれる無機物の移動を知ると、食と環境を結びつけてみるができる。

具体的には、イオンクロマトグラフィーに用いる装置をオンライン化し、そのデータをネットワーク上に蓄積し、各研究室、教室、さらに学外からも利用できるようにした。また、同一試料を離れた機関での別の装置で分析した結果と合わせて利用できるようにした。

その結果約1年間にわたり蓄積した分析データを元に、イオンクロマトグラフィーによる分析とPIXE分析による各成分の分析値をネットワーク上で利用できるようにした。さらに統計解析ツールや地理情報も提供できるよう発展させている。このシステムにより、各成分の値の導出から統計解析や地理情報と組み合わせる、といった高度な解析まで一貫して行えるようになった。

このシステムの有用性について、天塩川河川水の分析を例に報告した。その結果、2通りの河川水への物質の供給経路が見出された。このような、データの蓄積と効率的な解析により、物質循環についての知見を得ることが容易になると考えられる。このことは、より高度な理

解を深め充実した環境・実習教育につながると期待できる。

## 謝 辞

自然環境における物質循環の研究についてご指導いただいた北海道大学 北方生物圏フィールド科学センターの柴田英昭助教授に深く感謝いたします。また、東京家政大学情報教育研究室、生活環境学研究室、調理学第2研究室において、関連した卒業研究に取り組みされた卒業生の皆さんに心から感謝いたします。

本研究で導入した装置は平成16年度高等教育研究改革推進経費によっている。また、本研究の一部は北海道大学北方生物圏フィールド科学センター森林圏ステーションとの共同研究「天塩川流域における環境変化と水棲生物群集の関係」の一環として実施された。あらためて関係諸氏に感謝いたします。

## 参考文献

- 1) 多賀光彦, 那須淑子: 地球の化学と環境第2版, 三共出版(東京), 1998, p.166
- 2) 柴田英昭: 地球環境, 9, pp.75~82,(2004)
- 3) 新関隆, 辻正道, 川崎克則, 服部俊幸: 東京家政大学紀要, 41 pp.111~115, (2000)
- 4) Amartaivan Ts., Yamazaki H., Ishii K., Matsuyama S., Takahashi Y., Satoh T., and Orihara H.: CYRIC Annual Report 2001, pp.93~103,(2001)
- 5) 井上勝雄, 広川美津雄: エクセルで学ぶ多変量解析の作り方, 丸善(東京) 2000

## Abstract

The study of global element cycles is important to environment science. We introduced on-line ion chromatography for efficient analysis of elements in river water and environment samples. Using the merit of the on-line system, we combined the data from ion chromatography with others from PIXE analysis.

To confirm the feasibility of this system, we studied the elements in Tesio River water. We reanalyzed the stored data and found two types of element supply. One is eminent in insoluble material; it may be the cause of weathering. The other is eminent in soluble  $\text{Ca}^{2+}$ ; it is possible that the  $\text{Ca}^{2+}$  came from limestone.

From this demonstration, we think that our on-line analyzing system is useful for environment study in university.