

## おおよそ 40 年間で成した研究の一部ご紹介

小川 信明\*

## 1. はじめに

筆者は、大阪大学と秋田大学において、ほぼ 42 年間研究・教育をさせていただいておりましたが、その中でも秋田大学では 36 年間、教育・研究に従事していました。ただ、今ではすでに退職（2020 年 3 月）しております。大阪大学理学部の池田重良先生（故人）の研究室にお世話になっていましたところ（1976 年–1983 年度）及び米国アリゾナ大学に留学しておりました時（1988 年 10 月–1989 年 9 月）に行いました電気分析化学的研究と、秋田大学に赴任（1984 年）しましてから、近赤外分光分析装置を用いる応用研究及び秋田の酸性降水・霧・PM に関する研究を行いましたが、ここでは、紙面の都合上、全貌はご紹介できませんので、これ等の研究で得られました知見の一部をご紹介申し上げます。

## 2. 電気分析化学的研究

## 2-1. 位相弁別型交流ポーラログラフイー

大阪大学の池田重良先生のところでこの交流法のテーマをいただき、池田先生、渡辺巖先生（現立命館大学）と尾関徹さん（元兵庫教育大学教授）のご指導の下、研究をさせていただきましたが、実験場所の提供、装置の購入、システム構築、など、なにからなにまで、お世話になりました。このころ、交流ポーラログラフイーは、アメリカの D.E. Smith, 国内では、京大の千田研、藤永研、東大の藤原研の梅沢先生等のグループで精力的に取り組まれており、筆者がやれることはないとも思いましたが、そこは、池田先生がおっしゃっていました「温故知新の分析化学」を思い出し、図書館にこもり、文献検索から始めました。その中

で、交流法でも、高次高調波の部分や、交流法の位相  $0^\circ$  成分ではなくその他の位相成分を使った研究は行われていないことを知り、その応用を手がけました。

2-1-1. 第 2 高調波交流の位相成分を用いる同時分離定量法の開発<sup>1)</sup>

還元電位が接近した金属イオンの電気化学的分離分析は、ボルタモグラムが重なるので、むつかしいのですが、筆者らは、これを交流法の位相成分を用いることにより可能にしました。取り上げました系は、Cd(II)/Cd(0) (Hg), In(III)/In(0) (Hg)系と Ni(II)/Ni(0) (Hg), Zn(II)/Zn(0) (Hg)系であり、還元電位の差は、それぞれ、45 mV, 60 mV であり、通常のボルタンメトリーでは、分離分析は、不可能です。これらの系に対して、通常の交流ポーラログラフイー（セルに与えた交流と同じ周波数成分の電流を  $1f$ , 第 2 高調波の成分を  $2f$  と表記し、与えた交流の位相と同じ位相の電流成分（ $0^\circ$  成分）を  $1f(0^\circ)$  と表記する）の  $1f(135^\circ)$ ,  $2f(45^\circ)$  成分では、Cd(II) の電流が 0 となり、In(III) の電流だけが観測され、Cd(II) 多量中の In(III) の定量が可能になります。この現象は、Cd(II) の電極反応が、この周波数領域では、可逆（拡散律速）系であり、In(III) の電極反応が、準可逆系であることによることも明確にしました（図 1a）。また、Ni(II) と Zn(II) 系では、Ni(II) 系の電極反応が、不可逆系であり、Zn(II) 系が準可逆系であるため、 $1f(90^\circ)$ ,  $2f(0^\circ)$  成分では、Ni(II) の電流は観測されず、Ni(II) 多量中の Zn(II) の定量が可能であることも示しました（図 1b）。さらに、 $1f$  と  $2f$  を比較す

\*秋田大学名誉教授

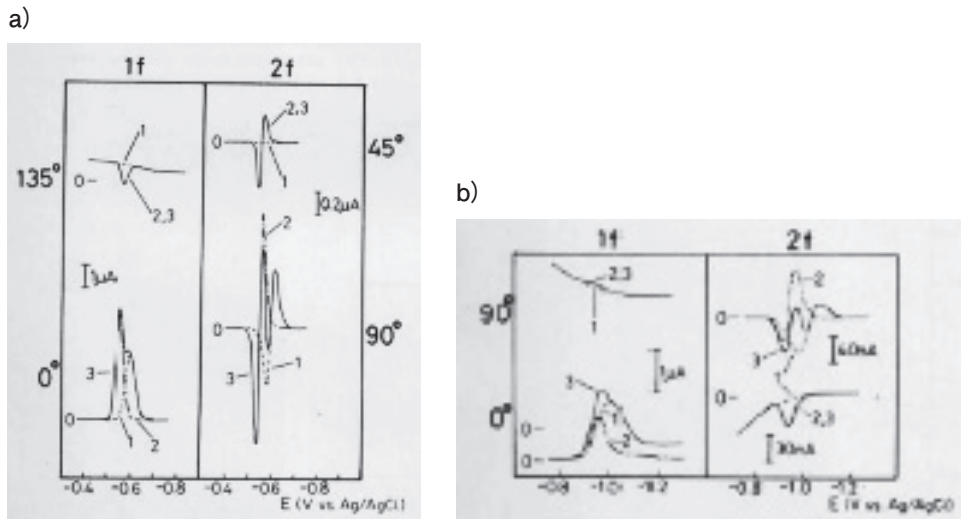


図1. 位相弁別型交流ポーラログラム及び第2高調波交流ポーラログラム, a) Cd(II)/Cd(0) (Hg) (1), In(III)/In(0) (Hg) (2)系, 混合系 (3), b) Ni(II)/Ni(0) (Hg) (1), Zn(II)/Zn(0) (Hg) (2), 混合系 (3). (*Anal. Chim. Acta*, 141, pp. 123-9 (1982).)

表1. カーブフィッティングにより得られた電極反応パラメータ

電極反応	$k_s/\text{cms}^{-1}$
1) $\text{Cr(VI)} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cr(IV)}$	$7.5 \times 10^{-5}$
2) $\text{Cr(IV)} + e^- \rightleftharpoons \text{Cr(III)}$	$1.4 \times 10^{-3}$

電極反応生成物:  $\text{Cr(OH)}_2^+$  ( $E_{1/21}^* = -0.32 \text{ V}$ ,  $E_{1/22}^* = -0.52 \text{ V}$  vs. NHE より)

(*J. Electroanal. Chem.*, 177, pp. 191-9 (1984).)

ると、電気二重層への充放電電流の寄与が2f成分を用いる方が、圧倒的に低く、2fが定量分析に向いていることも明らかにしました<sup>1)</sup>。

### 2-1-2. 交流法の位相成分を用いる Cr(VI)/Cr(0) 電極還元反応の研究<sup>2a)</sup>

アルカリ溶液中の Cr(VI) の直流ポーラログラムは、図2のA)にあるようにだらだらとした不可逆な波形を示し、通常の交流ポーラログラム(図2のB)) (実線: 1-3) も、低周波数では、直流ポーラログラムを一回微分したような一つのピークを示しませんが、周波数を500 Hz に上げ、45°の位相成分を見ますと、台形状のポーラログラム(破線)が見え、少なくとも2つ以上の電極反応が観測できているものと考えられました。そこで、筆者らは、トータル3電子反応を2電子-1電子、又は、1電子-2電子の連続電子移動反応に分けられると仮定し、理論式で交流ポーラログラムをカーブフィッティングし

ましたところ、表1のようにトータル3電子の還元反応は、2電子-1電子の反応で、1段階目が2段階目より2桁ほど遅い反応であることを明らかにしました。また、計算で得られました2つの電極反応の可逆な半波電位<sup>2b)</sup>と、知られている Cr(III) の溶存化学種(還元生成物)の表<sup>2b)</sup>から、電極反応生成物(3価)が、 $\text{Cr(OH)}_2^+$ であることも予測できました<sup>2a)</sup>。

### 2-2. 電流規制のボルタンメトリーを用いた溶媒抽出反応(液液界面イオン移動反応)の解析<sup>3)</sup>

この電流規制のボルタンメトリーは、池田重良先生(大阪大学名誉教授、故人)と、渡曾仁先生(元秋田大学教授・大阪大学教授)の推薦を受けまして、教育学部におりました1988年10月から、1989年9月まで、米国アリゾナ大学理学部 Henry Freiser 先生(写真、故人)のところに留学させていただいておりました時に行った研究で

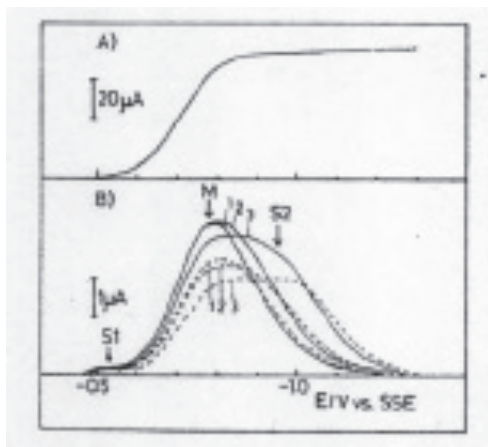


図2. 1M NaOH中のCr(VI)/Cr(III)の直流ポーラログラム(A)と位相弁別型交流ポーラログラム(B) (実線: 0°成分, 点線: 45°成分,  $f = 15, 50, 500$  Hz). (*J. Electroanal. Chem.*, 177, pp. 191-9 (1984)).



写真. Henry Freiser 先生

す。当時、Freiser 先生は、皆さんご存知のように、多くの日本人やアジア系の研究者をポストドクとして雇っておられ、多くの研究成果をお残しになられ、数々の学会から多くの賞を受賞されておられました。筆者がお世話になっておりました当時、研究室には、研究スタッフの Dr. Subra Muralidharan, Dr. Roger P. Sperline, Dr. Massoud Hojjatie の3人と、秘書の Ms. Mary Pappas, そして、筆者より前に Freiser 研に来ておられました土江秀和先生(当時、大阪市立大学)がおられました。

皆様ご存知のように、Freiser 先生は、溶媒抽出そのものの研究および、溶媒抽出の反応機構を知るための様々な新しい研究手法の開発をなされ、世界的に有名な研究者であられまして、筆者も、その研究室の中で、上記のスタッフと土江先生の

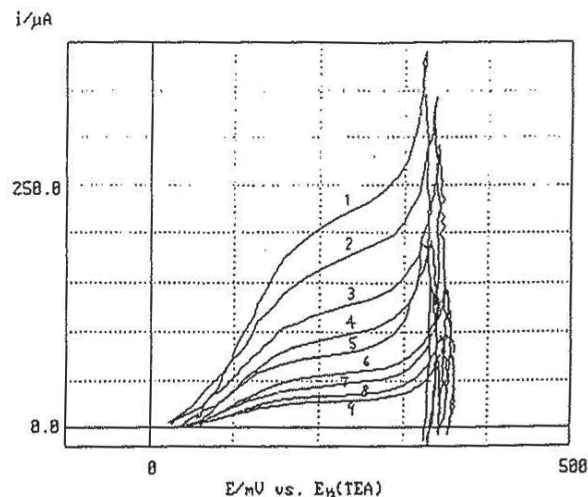


図3. 種々の掃引速度 ( $v$ ) での phen-phen · H<sup>+</sup>系の電流掃引液界面イオン移動ボルタモグラム. 水相: 0.17 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 0.01 M 酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液 (pH 4.6), 有機相: 0.2 mM phen + 0.01 M THA<sup>+</sup>TPB<sup>-</sup>DCE soln.  $v/\mu\text{As}^{-1}$ : (1) 488, (2) 245, (3) 98.07, (4) 50.2, (6) 10.1, (7) 5.04, (8) 2.52, (9) 1.01. (*Anal. Chem.*, 65, pp. 517-22 (1993).)

ご指導をうけ、液液界面イオン移動反応の解析に利用するための電流規制のボルタメトリーの研究に取り組みました。実験系は、1,10-Phenanthroline -Phenanthroline System であります。電流規制のボルタモグラムは、図3の様であり、当然ではあります。掃引速度 ( $v/\mu\text{As}^{-1}$ ) を上げて電位規制のボルタモグラムのようなピークはありません。その飽和電流 ( $i_s$ ) は、拡散方程式を解き、理論式を誘導しまして、

$$i_s = (3\pi^{1/2}/4)^{2/3} (nFAc_L)^{2/3} D_L^{1/3} v^{1/3}$$

と表わされることを示しましたが、実験では、

$$\log i_s = (1.88 \pm 0.02) + (0.64 \pm 0.02) \log c_{\text{phen}} \quad \gamma = 0.998$$

$$\log i_s = (1.38 \pm 0.01) + (0.33 \pm 0.01) \log v \quad \gamma = 0.998$$

となりました。また、理論上の半波電位 ( $E(1/2)$ ) は、可逆な半波電位 ( $E_{1/2}^r$ ) から

$$E(1/2) = E_{1/2}^r + (0.016/n)$$

となると誘導しましたが、実験的には、

$$E(1/2) (0.115 \pm 0.004) = E_{1/2}^r (\text{ポーラロ}) \\ (0.102 \pm 0.004) + 0.013 (\pm 0.006)$$

$$V \text{ vs. } E_{1/2} \text{ (TEA)}$$

となり、別に測定しましたポーラログラムの半波電位 ( $E'_{1/2}$ (ポーラロ)) から、+13 mV のところにこの半波電位があり、掃引速度 ( $v$ ) には依存せず、一定でありましたので、ほぼ理論を再現しており、理論式の誘導も正しかったことを証明できました。これらの解析で、phen-phen · H<sup>+</sup> の液液界面イオン移動反応は、拡散律速であることがわかり、電流掃引のイオン移動ボルタンメトリーという研究手法がイオン移動反応の解析に使えることを明らかにできました<sup>3)</sup>。

### 3. 液液界面外部及び部分内部反射法の開発<sup>4)</sup>

上記の液液界面イオン移動反応、酸化還元反応及び溶媒抽出に用いられる液液界面の機能およびそこでの反応機構を詳細に理解する試みは、当時、電気化学的な研究以外でも、世界的には、オーストラリアの Stevens 先生、国内では、渡曾先生などが、さかんに研究をしておられました。細々と溶媒抽出の研究をしておりました秋田大学の研究グループでは、液液界面にある化学種のスペクトルを取るために、プリズムとスペーサー (adjuster) を用いて、液液界面の外部および部分内部反射スペクトルをとれるセル配置 (図4) を構築しました。

当時、液液界面のスペクトルをとる場合、光のロスがない ATR 法が一般的でした。しかし、筆者らは、溶媒抽出のような系では、有機相から光

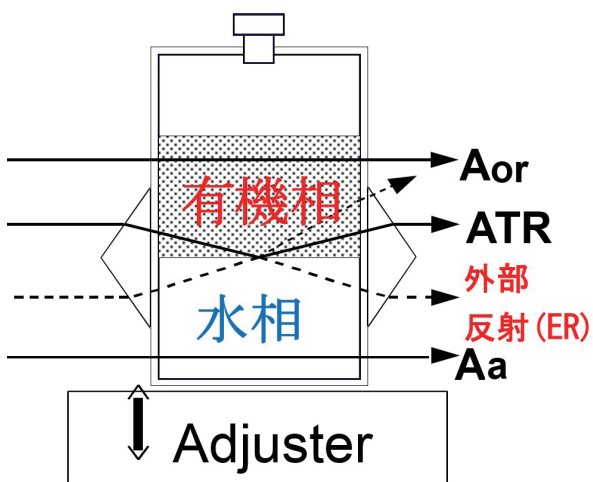


図4. セル配置

を入れると有機相バルクに多くある有機配位子が邪魔になり、界面種だけのスペクトルはとれないと考え、光のロスはあるが、水相側から光を入れる外部反射法 (ER) でもスペクトルをとってみました (TPP-トルエン/硫酸系)<sup>4a)</sup>。その結果、図5 B の ATR 法では、TPP の界面種と大量にある有機相のバルクの TPP のスペクトルが重なりますが、C の ER スペクトルを見ますと、有機相の影響はなく、TPP の界面種だけのスペクトルがとれていることがわかりました。また、この界面種のスペクトルの 475 nm 付近の大きな負のピークが、ATR より、約 7 倍も感度が良いことも明らかにしました<sup>4a)</sup>。さらに、部分反射の界面スペクトルが、正負に出ることは、界面分子のクロモフォアが、界面に垂直であるか、平行であるのかと光の入射角の関係によることも明らかにし<sup>4b,c)</sup>、これらを総合すると、TPP が瓦状に界面に並んでいるというこれまでの推定も正しいと考えられました。筆者らの研究により、部分反射法が界面化学種の構造決定に有力な手法であることも明らかにできました<sup>4a,b,c)</sup>。

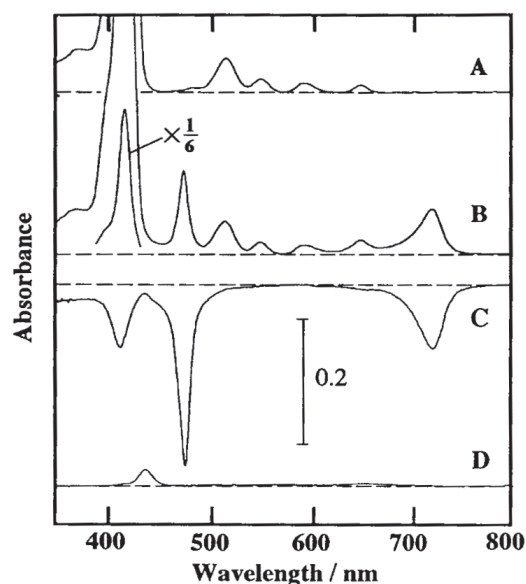


図5. テトラフェニルポルフィリン (TPP) -トルエン・硫酸溶液系の5種の可視スペクトル<sup>4a)</sup>  
A: 有機相のスペクトル, B: 全反射界面スペクトル (ATR), C: 外部反射 (ER) スペクトル, D: 水相のスペクトル (Chem. Lett., 1998, 221)

#### 4. 近赤外分光法の新規な応用

赤外分光法 (IR) に比べ、近赤外分光法 (NIR) は、スペクトルがブロードで、ピークの振動・回転モードの帰属も難しく、分析化学的な研究・利用も遅れていましたが、1960年代に Norris<sup>5a,b)</sup> によって発展させられ、日本では、尾崎 (関学大) によって、研究が続けられてきました<sup>6)</sup>。筆者らは、オプト技研社製の携帯可搬型の分光分析装置 (図6) を使い、その場測定が可能な種々の系についての応用研究を行いました。ここでは、そのような応用研究を2, 3ご紹介いたします。

##### 4-1. 毛髪の保湿力の新たな分析法の開発<sup>7)</sup>

NIR の分析化学的な特徴の一つは、水の OH の振動モードのスペクトル強度が、IR に比べ、かなり低いことであり、このことを利用して、種々の実用的な水分測定を行いました。その中でも、現場で行えることに着目して、ポータブル近赤外分光分析装置で、提供者の了解を得まして、毛髪中の水分測定を行いました。図7には、測定しました毛髪の正規標準化二次微分スペクトルを示します。ここで、毛髪の主成分は、水とケラチンですが、もともとの NIR における H<sub>2</sub>O に関するピーク (負) は、960 nm, 1430 nm, 1910 nm にあり、3つの水の基準振動  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  の結合音  $2\nu_1+\nu_3$ ,  $\nu_1+\nu_3$ ,  $\nu_2+\nu_3$  によるもの<sup>6)</sup> と、ケラチンのスペクトルの重ね合わせです。ただ、今回は、毛髪の水分の定量には、この2次微分スペクトル (NIR) と実際の水分量 (加熱減量) を、重回帰



図6. 測定装置：携帯可搬型近赤外分光分析装置 PlaScan-SH (オプト技研社製)、測定条件：波長範囲 1200~2400 nm, 波長点数 800, 波長分解能 1.5 nm (n=3), 分光方式 音響光学可変波長フィルタ (AOTF) 測定時間 0.1~3 s/回, 重量 1.7 kg

分析して、縦軸に NIR 予測値、横軸に実際の水分量をプロットしておこない、水分量の定量が可能であることを示しています (図8)。

さらに、図9には、男女5名ずつ計10名 (毛

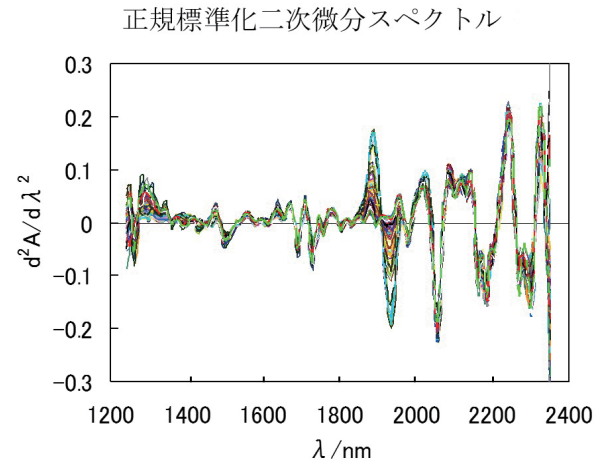


図7. 毛髪の正規標準化二次微分スペクトル (BUNSEKI KAGAKU, 58(8), pp. 667-673 (2009))

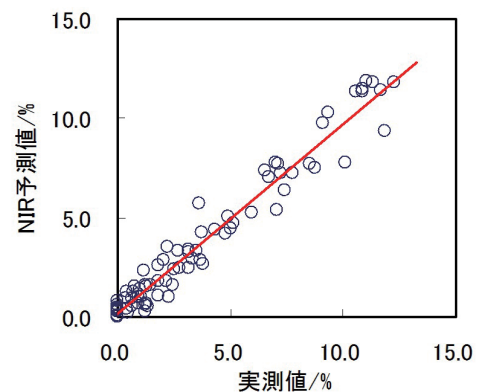


図8. 水分量予測 (重回帰分析). 含水量 / % = 2.76 - 61.3(A<sub>λ1</sub>) - 183.8(A<sub>λ2</sub>) + 60.2(A<sub>λ3</sub>) - 82.7(A<sub>λ4</sub>), λ<sub>1</sub>: 1923 nm, λ<sub>2</sub>: 1449 nm, λ<sub>3</sub>: 1489 nm, λ<sub>4</sub>: 1786 nm, r<sup>2</sup> = 0.96. (BUNSEKI KAGAKU, 58(8), pp. 667-73 (2009))

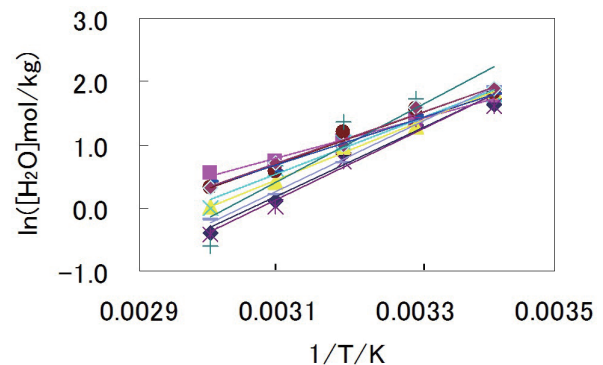


図9. ln[H<sub>2</sub>O] vs. 1/T プロット. (BUNSEKI KAGAKU, 58(8), pp. 667-73 (2009))

髪は、脱色や染色処理はしていない) の  $\ln[H_2O]$  vs.  $1/T$  プロットを示していますが、この時の傾きは、 $\Delta H/R$  であり、 $\Delta H$  は、蒸発エンタルピーであり、個人差があることも分かりました。この値は (24-47 kJ/mol) の範囲でした。つまり、 $\Delta H$ : 蒸発エンタルピーは、毛髪内の水の蒸発のしにくさ = 保湿力であるので、この値が小さい (負で大きい) ほど、保湿力があり、毛髪は、しっとりとしているということになります。24 kJ/mol の人は、保湿力があり、しっとりとした髪の毛質であることを示しています。そのように考えますと、この分光装置は、個人の毛髪の“しっとり度センサー”として使えることも提案いたしました。

#### 4-2. バーコードスペクトルを用いるプラスチックの判別分析法の開発<sup>8)</sup>

先に述べましたように、一般に NIR スペクトルは、IR に比べ、ブロードであり、本研究で用いた携帯可搬型のプラスチックの判別計 (図 6) においても、生データを用いていると、まだまだ、判別がむつかしいケースが多くありました。そこで、筆者らは、スペクトルデータを 2 次微分し、さらにデータを 2 値化 (バーコードスペクトル) して (図 10)、70 の実試料について、主成分分析による判別を試みたところ、判別が、非常に良くなるのがわかり (図 11)、これは、2 次微分して、バックグラウンドを低減し、バーコード化することにより、データを単純化でき、各プラスチック

の特徴を抽出できたことによるものと考えました<sup>8)</sup>。

#### 4-3. プラスチックの劣化度の分析法の開発<sup>9)</sup>

太陽光電池のバックパネル材質は、ポリエチレンテレフタレート (PET) やポリフッ化ビニリデン (PVDF) が使われますが、図 12a には、A-C 社のバックパネル材 (プラスチック) と塩化ビニル (PVC) およびポリフッ化ビニリデン (PVDF) の熱・湿度安定性試験 (85°C x 85% RH)

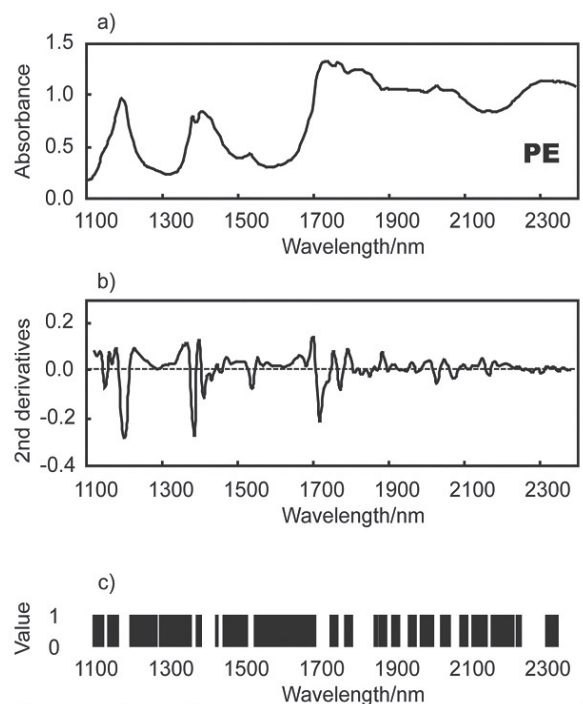


図 10. ポリエチレン (PE) の種々の処理スペクトル, a) 生データ, b) 2 次微分スペクトル, c) バーコードスペクトル (J. Near Infrared Spectrosc., 10, 247 (2002).)

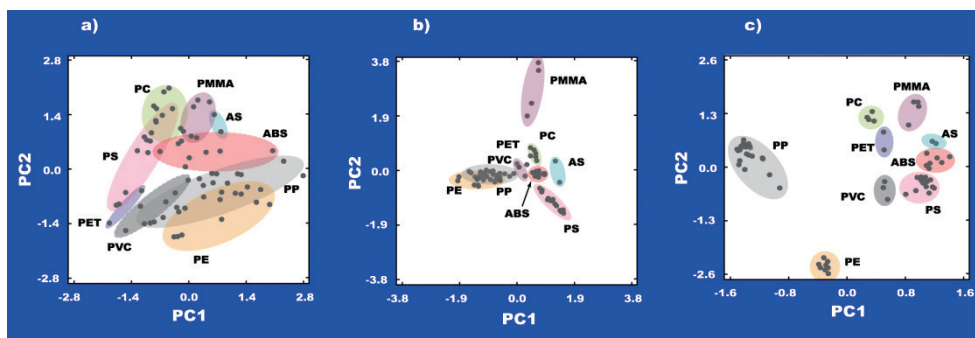


図 11. 主成分分析によるプラスチック類の判別 (PC1: 主成分 1 のスコア, PC2: 主成分 2 のスコア). a) オリジナルスペクトル使用, b) 2 次微分スペクトル使用, c) バーコードスペクトル使用 (J. Near Infrared Spectrosc., 10, 247 (2002).)

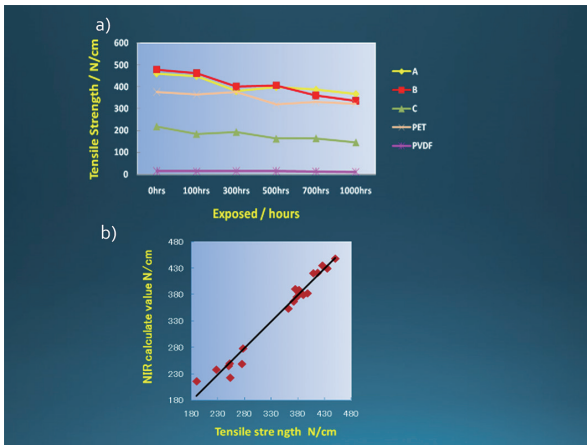


図 12. 太陽光電池バックパネル材の熱安定性（促進劣化試験結果）(a) と引張試験強度と NIR 予測値（劣化の指標）の重回帰プロット (b). (*SolarEnergyMat.SolarCells*, 101, 166 (2012))

（縦軸に材料の引張試験強度，横軸に熱・湿度試験の時間）の結果を示していますが，A, B, C 社の材質は PVDF であり，A 社の強度と熱安定性が高いことを示しています。

また，図 12b は，バックパネル材の引張試験強度に対して NIR スペクトルからの予測値をプロットしたものであり，両者は相関が取れており，屋外にあってもバックパネル材の強度（劣化）を NIR スペクトルの測定から予測できることを示しており，さらに，NIR スペクトルから，バックパネル材の熱・湿度劣化がポリエステル加水分解反応 ( $R-COO-R' + H_2O \rightarrow R-COOH + R'OH$ ) でエステル結合が切れ R-COOH (2213 nm) が増加し，進行していくことも確認できました。これらの解析により，携帯可搬型の NIR スペクトル測定装置により，バックパネルの非破壊・迅速・その場分析・評価が可能であることを提案できました<sup>9)</sup>。

## 5. 酸性雨・霧・PM の生成・汚染機構の解明

筆者らが酸性雨関連の研究に興味を持ち始めた当時は，既に酸性降水の採水・pH 測定などが盛んにおこなわれており，研究も進んでおりました<sup>10a)</sup>。筆者らができることも限られるとは思いましたが，ここでも，池田重良先生がおっしゃって

おりました「温故知新の分析化学」を思い出し，当時の環境白書（1999 年）<sup>10b)</sup> をみてみました。すると，東北の他の県には降水の pH のデータがあるのに，秋田のデータがありませんでした。そこで，ぜひ，筆者らが秋田でデータをとりたいと思いましたが，さらに，秋田の雨だけでなく，霧水・PM も採集し，pH 以外にイオン組成や不溶性成分の分析をすることにより，秋田の降水・霧水・PM の特徴を把握し，全国にこのデータを公開しようと考え，酸性雨関係の研究を行うことにしました。このような中で，得られました新しい知見を 2, 3 紹介いたします。

### 5-1. 秋田の降水のイオン組成<sup>11a,b)</sup>

図 13 には，秋田市及び湯沢市の降水中のイオン組成を分析しそのデータを主成分分析した結果を示しています<sup>11a,b)</sup>。秋田の降水（1993-1995 年）のイオン成分を，尾関らが開発した制限斜交回転因子分析法を用いて解析しました<sup>11a,b)</sup> が，この因子分析法は，定量的に成分を表すことができるのが特徴であり，秋田のデータからは，4 成分（海塩，農業，酸，土壌）（冬期は 3 成分）に分けて解析することができました。第 1 主成分は，“海塩” 起源であり，これは，秋田が日本海に面しており，その季節変動（図 13A の右図）からは，

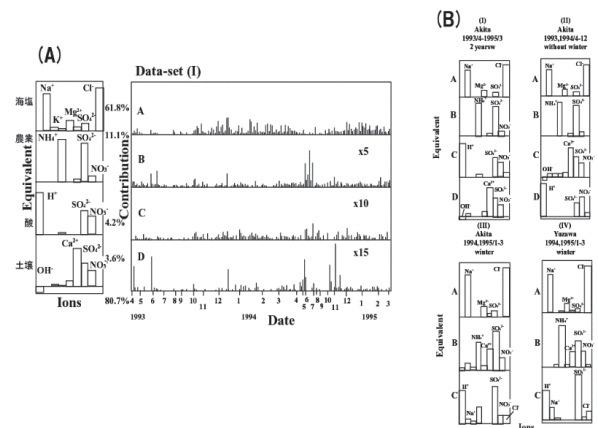


図 13. 秋田市・湯沢市の降水のイオン成分に対する制限斜交回転因子分析法の適用<sup>11a,b)</sup>

A：秋田市の各因子のイオン組成と因子毎の季節変動寄与，B：秋田市，湯沢市の冬期及び全期間の因子のイオン組成．(*BUNSEKI KAGAKU*, 47, pp. 503-11 (1988))

表2. 第1因子の海塩成分と海塩の組成との比較  
(表中の数値は [ion]eq/L/[Cl<sup>-</sup>]eq/Lである)

Data-set	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
(I) Akita 1993/4~1995/3 (2 years)	0.855	0.022	0.201	0.048	0.140
(II) Akita 1993, 1994/4~12 (without winter)	0.858	0.023	0.206	0.052	0.138
(III) Akita 1994, 1995/1~3 (winter)	0.849	0.019	0.196	0.046	0.111
(IV) Yuzawa 1994, 1995/1~3 (winter)	0.824	0.019	0.195	0.050	0.080
Sea-salt*	0.858	0.019	0.194	0.038	0.103

\* R. F. McAllister, E. F. Corcoran: "Chemical Oceanography" "Hand Book of Ocean and Underwater Engineering", Ed. by J. J. Myers, p. 1~17 (1969), (McGraw-Hill, New York)

(Atmos. Res., 54, pp. 279-83 (2000))

冬期に高くなります。これは、北西の季節風が強くこの季節風により、日本海から運ばれた海塩成分が大量に降水に含まれることがわかりました。第2成分は、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が主であり、“農業”起源と推定できます。第3成分は、硫酸、硝酸が成分であり、降水を酸性化している“酸”起源と考えられ、さらに、第4成分は、Ca<sup>2+</sup>やOH<sup>-</sup>から構成されるので、“土壌”起源の成分因子であることが推定できました。

また、この秋田の降水のイオン組成を因子分析した第1因子（海塩起源）について、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>の各濃度をCl<sup>-</sup>の濃度に対する比をとって、海塩のそれと比較したところ（表2）、第1因子のイオン組成は、海塩の比とよく一致し、使用した因子分析法が、定量的にイオン組成を表現できていることも示しました<sup>11a,b)</sup>。

## 5-2. 秋田八幡平で採水した霧水中のイオン濃度と霧の粒径との関係

降水の前段階と考えられます霧（雲）水のサンプリングは、図14にあるような多くのテフロン細線（0.3 mmφ）を張ったサンプラーで行いました。また、図14は、秋田八幡平で、実際に霧粒が細線にあたり、霧水が落ちてきている様子も示しています。

図15には、秋田八幡平で採水した霧水中のイオン濃度と霧の粒径の関係を示しています。この図は、log-logプロットであり、全体のイオン濃度や主成分のイオン濃度は、傾きが-3に近く、八幡平で採水できる霧水は、生成してからほとん

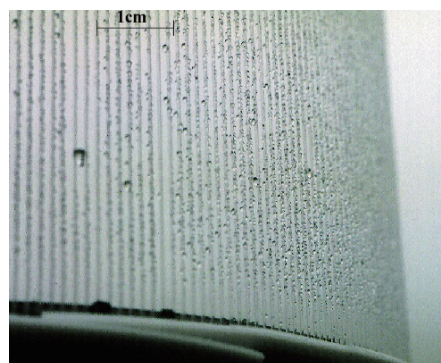


図14. 細線式霧水捕集器による霧水のサンプリングの様子（秋田八幡平にて）

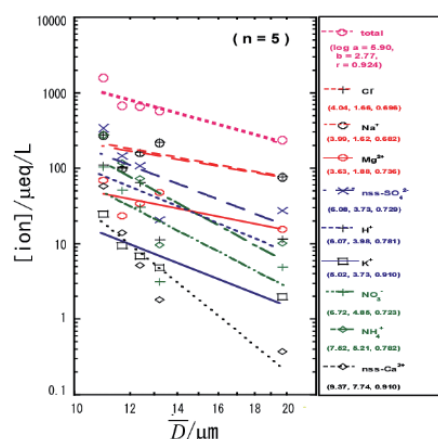


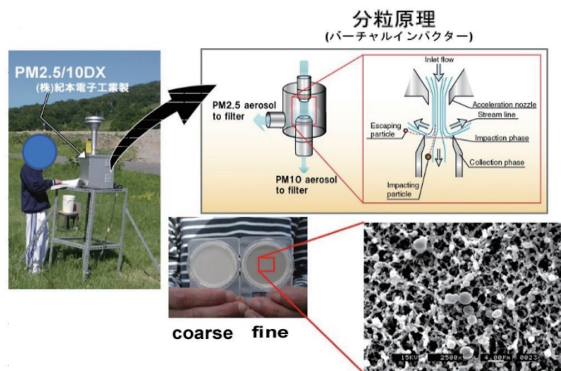
図15. 霧水中のイオン濃度と霧の粒径の関係、観測日：9/26-28, 1997, 観測地点：秋田八幡平 (Atmos. Res., 51, pp. 77-80 (1999))

ど時間を置かずに採水していることにはなりますが、そのため霧粒が生成するときに核として取り込まれるイオン成分だけが汚染物質として取り込まれ、その後霧粒は、周辺の水蒸気だけを付与しながら成長するものと考えられます。そのために霧は水の体積 ( $4\pi r^3/3$ ) で希釈されていくので、log [イオン] vs. log [粒径 (D)] プロットの傾きは-3となる ( $D=2r$ ) のものと考えられます<sup>12)</sup>。著者らは、このような、霧の成長を“単純水希釈成長機構”と名付けました<sup>11c)</sup>。

## 5-3. 秋田八幡平で採集したPM2.5/10の性状

秋田八幡平では、酸性降水・霧水とともに、PM2.5/10を図16にあるような紀本電子工業社製PM2.5/10DX サンプラーを使って採集しました。図17に示しますように、SEM/EDX分析により、fine (PM2.5)には、球状のFly ash (飛灰)やディー





フィルター：Millipore社製 Nitrocellulose,孔径,0.8  $\mu\text{m}$ ,47mm  $\phi$   
 図 16. PM 採集装置 (PM2.5/10DX) [(株) 紀本電子工業社製]

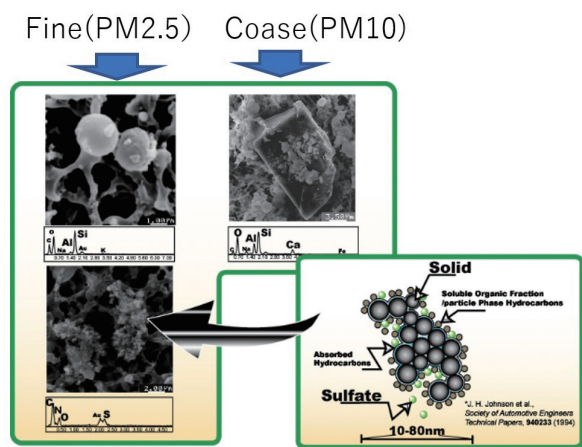


図 17. 秋田八幡平で採集された PM の SEM/EDX 分析結果

ゼル排ガス粒子 (DEP) が見られ, EDX 分析により, DEP には, 硫酸イオンが吸着していることも分かりました. また, coarse (PM10) には, 角のある土壌粒子が多く採集されました.

#### 5-4. 秋田八幡平で採集した PM2.5/10 の濃縮係数 (EF 値)

秋田八幡平で採集された PM の元素ごとの濃縮係数 (EF 値) を求めました.

濃縮係数 (EF 値 = Enrichment Factor)<sup>13)</sup> は次式で定義され,

$$EF = ([E] / [R])_{\text{sample}} / ([E] / [R])_{\text{crust}}^{14)}$$

E: element, R: reference element in crust (Al, Fe, Si, Mg, Ca etc.)

ですが, 本研究では, 参照元素 (R) には, Fe を用いました. 結果を図 18 に示します.

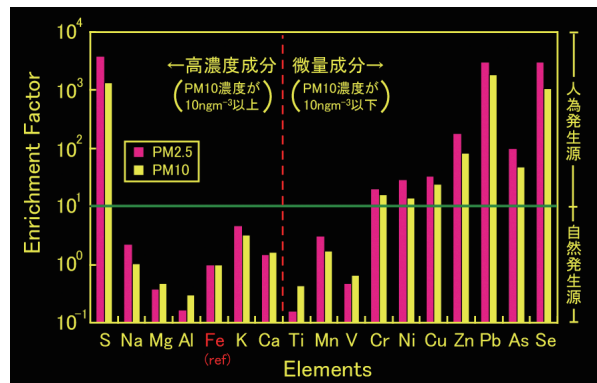


図 18. 秋田八幡平の PM2.5/10 の各成分元素分析値の EF 値  
 (Int. J. Soc. Mater. Eng. Resour., 17, pp. 177-181 (2010))

この EF 値は, 10 以下であれば, 自然発生源 (主に地殻) であり, 10 以上の場合は, 人為発生源とされます<sup>2)</sup>. この観点で, 本研究のデータ (図 18) を見ますと, 高濃度成分 ( $> 10 \text{ ngm}^{-3}$ ) のほとんど (Na, Mg, Al, Fe, K, Ca) は, EF 値  $< 10$  であり, 自然発生源 (地殻) と考えられますが, S については, 当初は, 八幡平には, 硫黄が析出していることや, 硫化水素の発生も観測されているところもあり, また温泉も硫化水素泉があるなど, 地殻起源のものの寄与が高いのではないかと考えておりましたが, EF 値は 10 をはるかに上回っており, 人為発生源 (例えば, 上記酸性降水のデータにあったような硫安など) の寄与が高いことが分かりました. また, 微量成分 ( $< 10 \text{ ngm}^{-3}$ ) では, Ti, Mn, V は自然発生源と考えられますが, Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, As, Se などは, 人為発生源であると考えられます. これは, 秋田には, 亜鉛や銅などの金属の精錬工場や金属加工の産業があることによるものとも考えられます.

#### 6. まとめ

電気分析化学的研究では, 溶媒抽出反応 (液液界面イオン移動反応) の研究のために, 電流掃引のボルタンメトリーを構築・開発し, また, 位相弁別型交流ポーラログラフィーの位相成分を用いて, 電極反応の新しい解析方法及び新しい定量分

析方法を開発しました。液液界面外部及び部分内部反射法の開発研究では、外部反射法により、はじめて界面種のみスペクトルをとることができ、s, p 偏光法を用いて界面への配向構造との関係の選択率を明らかにし、新しい界面構造解析法を確立しました。また、近赤外分光法の新規な応用研究では、毛髪保湿力の分析、プラスチックの判別分析におけるバーコードスペクトルの提案、プラスチックの劣化度の分析などに応用し、新しい分析・解析手法を提案しました。さらに、酸性雨・霧・PM の生成・汚染機構の解明研究では、秋田八幡平の霧粒は単純水希釈成長機構によって成長することを見出し、イオン成分を起源ごとに定量的に評価できる制限斜交回転因子分析法を開発・提案でき、八幡平に輸送されてくるPMの性状を明らかにし、清浄だと思われ八幡平でも、人為起源のPMの影響が大きいことを明らかにしました。

最後になりますが、筆者は、高齢になり、実験・研究を続けることもできませんが、今後は、これらの研究を何らかの形で引き継いでくれる研究者が出てきますことを期待し、ペンを置きます。

## 7. 謝辞

ここで紹介いたしました研究は、筆者個人でできるものではなく、立命館大学、大阪大学、秋田大学の研究室内外の教職員の皆様、学生さん、研究を一緒に進めていただきました他大学・他研究機関の先生方・その研究室の学生さん方、及びそのご家族のご支援・ご助力があってこそ可能となったものでございます。ここに、飛び切りの感謝を述べさせていただきます。本当に、ありがとうございました。また、今回、京都化学者クラブの第385回例会での講演の機会を与えていただきました京都大学化学研究所の宗林由樹教授に感謝申し上げます。

## 文献

1) Nobuaki Ogawa, Iwao Watanabe and Sigerō

Ikeda, *Anal. Chim. Acta*, 141, pp. 123-9 (1982).

2) a) Nobuaki Ogawa, Iwao Watanabe and Shigerō Ikeda, *J. Electroanal. Chem.*, 177, pp. 191-9 (1984). b) A.J. Bard, R. Parsons and J. Jordan, *Standard Potentials in Aqueous Solution* (pp. 843), 16 Chromium, Molybdenum, and Tungsten pp. 453-61, IUPAC, Oxford, UK, Marcel Dekker, New York and Basel (1985).

3) Nobuaki Ogawa and Henry Freiser, *Anal. Chem.*, 65, pp. 517-22 (1993).

4) a) Yoshio Moriya, Nobuaki Ogawa, Tomokazu Kumabe and Hitoshi Watarai, *Chem. Lett.*, 1998, pp. 221-2 (1998). b) Y. Moriya, T. Hasegawa, K. Hayashi, M. Maruyama, S. Nakata and N. Ogawa, *Anal. Bioanal. Chem.*, 376, pp. 374-8 (2003). c) Yoshio Moriya, Takeshi Hasegawa, Tetsuo Okada, Nobuaki Ogawa, Erika Kawai, Kosuke Abe, Masataka Ogasawara, Sumio Kato and Shinichi Nakata, *Anal. Chem.*, 78, pp. 7850-6 (2006).

5) a) D.R. Massie and K.H. Norris, *Trans. of ASEAE* 8, 598 (1965). b) J.R. Hart, K. H. Norris and C. Golumbic, *Cereal Chem.*, 39, 94 (1962).

6) 尾崎幸洋, 河田聡 編, “近赤外分光法” (日本分光学会測定法シリーズ 32), pp. 224, (1996) 学会出版センター.

7) 竹山舞子, 菊地良栄, 熊谷昌則, 天野敏男, 尾関徹, 藤原一彦, 小川信明, *BUNSEKI KAGAKU*, 58(8), pp. 667-73 (2009).

8) Masanori Kumagaki, Hideo Suyama, Tomoaki Sato, Toshio Amano and Nobuaki Ogawa, *J. Near Infrared Spectrosc.*, 10, pp. 247-55 (2002).

9) Hua Li, Ryoei Kikuchi, Masanori Kumagai, Toshio Amano, Haoning Tang, Jin-Ming Lin,

- Kazuhiko Fujiwara and Nobuaki Ogawa, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 101, pp. 166–9 (2012).
- 10) a) 村野健太郎著, 酸性雨と酸性霧, 裳華房, pp. 179, (1993). b) 平成 11 年版環境白書(総務), 環境庁, 大蔵省印刷局 (1999).
- 11) a) 小川信明, 菊地良栄, 後藤博, 梶川正弘, 尾関徹, *BUNSEKI KAGAKU*, 47, pp. 505–11 (1998). b) Nobuaki Ogawa, Ryoei Kikuchi, Tomoko Okamura, Junko Inotsume, Tetsuya Adzuhata, Toru Ozeki and Masahiro Kajikawa, *Atmos. Res.*, 54, pp. 279–83 (2000).
- c) 小川信明, *Review of Polarography* (Kyoto), 48(1), pp. 17–27 (2002).
- 12) Nobuaki Ogawa, Ryoei Kikuchi, Tomoko Okamura, Tetsuya Adzuhata, Masahiro Kajikawa and Toru Ozeki, *Atmos. Res.*, 51, pp. 77–80 (1999).
- 13) Ki-HyunKim, Gyoo-HoonChoi, Chang-Hee Kang, Jin-Hong Lee, J.Y. Kim, Y.H. Youn and S.R. Lee, *Atmospheric Environment*, 37, pp. 753–65 (2003).
- 14) [http://home.hiroshima-u.ac.jp/er/Min\\_G1.html](http://home.hiroshima-u.ac.jp/er/Min_G1.html)