

大気エアロゾルの PIXE 分析

-テフロンフィルターの場合-

酒井正治¹、世良耕一郎²、後藤祥子³

¹ 森林総合研究所立地環境研究領域
305-8687 茨城県つくば市松の里 1

² 岩手医科大学サイクロトロンセンター
020-0173 岩手県岩手郡滝沢村滝沢字留が森 348-58

³ (社) 日本アイソトープ協会滝沢研究所
020-0173 岩手県岩手郡滝沢村滝沢字留が森 348-1

1 はじめに

黄砂、花粉、ディーゼルすすなど、エアロゾルによる大気汚染や地球温暖化に及ぼす影響が大きな問題になっている。森林はエアロゾルを大気から取り除く大気浄化機能を持っているとされ、森林によって大気から除去されるエアロゾルの成分および量を正確に把握することが重要な課題である。PIXE 分析は試料の溶解処理もなく、極少量の試料を用いて $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上の感度で多元素同時分析ができる。しかも一試料の分析所要時間がおおよそ 10 分と短い利点等のため、大気エアロゾルの分析には最適な分析法と考えられる。そこで、乾性降下物測定法の一つであるフィルターパック法を使って森林の外で半月毎に採取したエアロゾルの PIXE 分析について報告する。

2 試験地

エアロゾル採取地点は、森林総合研究所九州支所構内（熊本市黒髪4-11-16、32-49-12.26N, 130-44-0.09E、45m標高）である。九州中部に位置する熊本市は人口73万人の熊本県の県庁所在地である。熊本市は北、東、南側の山々に囲まれた熊本平野の南西部に位置し、西側は有明海に面している（図-1）。調査地点は、熊本市の北東部に位置し、市の中心街から約3kmの距離にあり、白川と坪井川に挟まれた小高い丘陵地（立田山）の南西斜面の山麓にある。立田山は、落葉/常緑広葉樹二次林、スギ・ヒノキの人工林の森林に覆われており、市民の憩いの場となっている。隣接して熊本大学、泰勝寺があり閑静

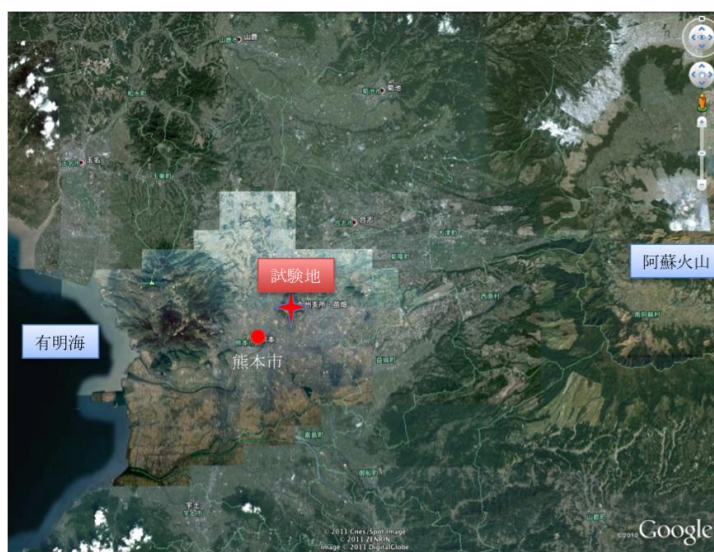


図-1 試験地の位置図

な住宅街となっているが、自動車の交通量も多い国道3号線や旧国道57号線が近くに走っており、道路から舞い上がる粉塵、自動車排ガスの影響をうけていると考えられる。また、北北東の方向、直線で30km強の距離に阿蘇火山があり、現在もSO₂を放出している。その二次生成物としての硫黄の影響が及んでいると推定される。

3 測定方法

3.1 エアロゾル採取

3.1.1 採取法

森林総合研究所九州支所構内に設置されたポールの7mの高さに1段フィルターパック（ダイレック社製）をセットし、地上の測定室まで配管したチューブを通して、ダイヤフラム式エアポンプ（ULVAC DA-30S）で2～31/分の流量で大気を連続吸引した（図-2）。図-3に採取設置状況を示した。マスフローメーター（ESTEC SEF51）で積算吸引量を計測し、また、吸引開始および終了時の吸引速度に差がないことをチェックした。採取間隔は半月とし、採取回数は2004年3月15日から2006年12月31日（2年9.5ヶ月）までの67回であった。但し、フィルターパック落下を除いた計66枚のフィルターについてPIXE分析を行った。エアロゾル採取フィルターはテフロンフィルター（孔径0.8μm、直径47mm、ADVANTEC T080A047A）を使った。なお、このエアロゾル採取法は全国環境研協議会・酸性雨調査研究部会/第4次酸性雨共同調査実施要領に準拠している。

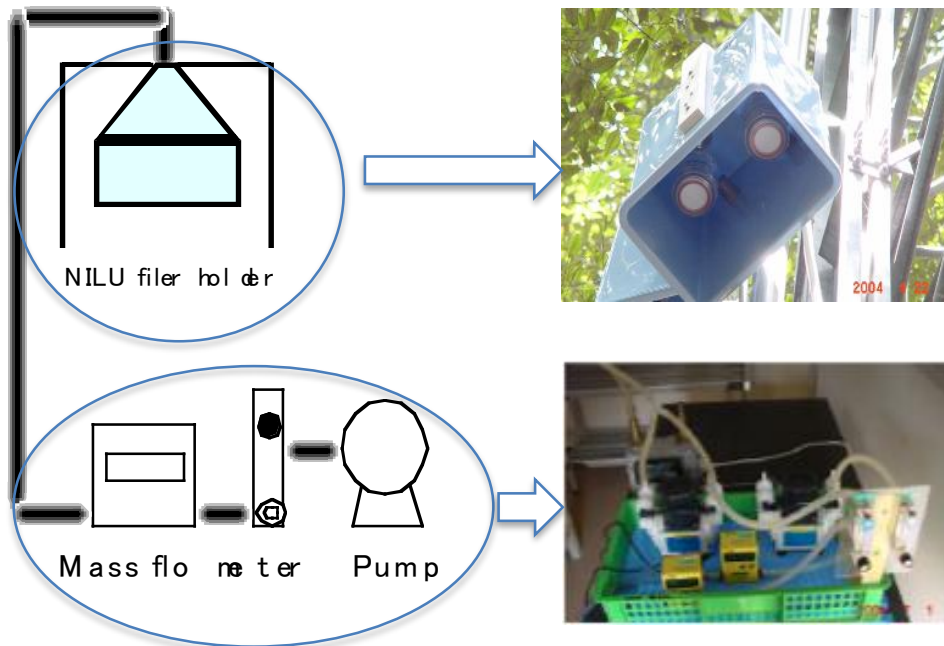


図-2 エアロゾル採取装置の概要



図-3 エアロゾル採取設置状況

3.1.2 質量濃度測定法

エアロゾル捕集前後のフィルターの質量は、デシケーター内に 72 時間以上静置後、恒温恒湿（25℃、35-40%）に調整した天秤室で、セミマイクロ天秤を使って測定し、その値を大気吸引量で除することによって質量濃度（ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）をもとめた。

3.2 PIXE 分析

小型サイクロトロン（島津製作所 MCY-1750）により加速された 2.9 MeV の陽子線をエアロゾル試料に照射した。エアロゾル試料は、短冊状に切り、PIXEホルダー（ルミラー製、25mmx60mmx0.5mm、中央に直径 20mm 孔あき）に貼付けた。今回はいずれの場合にも、直径 5mm のビーム径を用いた。測定時間は 5 -30 分であった。発生した X 線は二検出器同時測定システム¹⁾により検出し、高エネルギー用 Si(Li)半導体検出器には X 線吸収体として 300 μm Mylar 膜を使用した。スペクトルは PIXE 専用スペクトル解析プログラム SAPIX 及び定量計算プログラム KEI により各元素濃度（ ng/cm^2 ）を求めた²⁾。

3.3 データ解析

なお、PIXE 分析値に対する誤差（特性 X 線スペクトル解析による誤差）が 50%以下の元素について、JMP 統計解析ソフト(Mac 版 v.9、SAS 社)を用いて統計分析及び作図をおこなった。

4 結果

4.1 エアロゾル質量濃度

図-4 にエアロゾル質量濃度の季節変化を示した。春季（3月-5月）にピークを示す季節変化を示した（平滑線）。これは主に赤丸で示した黄砂飛来に起因していた。

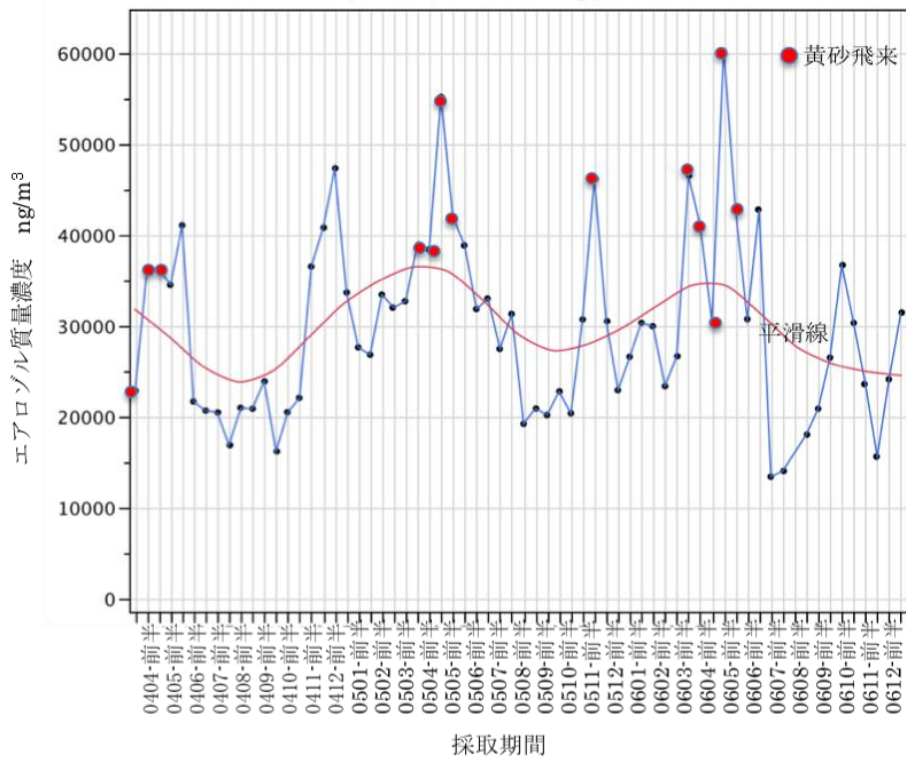


図-4 エアロゾル質量濃度の季節変化（2004年3月後半～2006年12月後半）

図-5 に、熊本市で観測された黄砂飛来日数の経年変化（1951年～2006年）を示した。2000年以降黄砂飛来回数が急増し、2006年には1951年（集計の開始年）以降の最高値を記録した。黄砂はアルカリ性の炭酸カルシウムを含むため酸性雨の緩和作用をもつと同時に、大陸で発生したSO₂を吸着し酸性エアロゾルの性質も併せ持つが、西川（2003）によれば日本への黄砂飛来量は年間1～5トン/km³にも達するとも言われている3)。近年春季の高濃度のエアロゾルは主として黄砂に由来すると考えられ、その特性を明らかにすることが重要である。

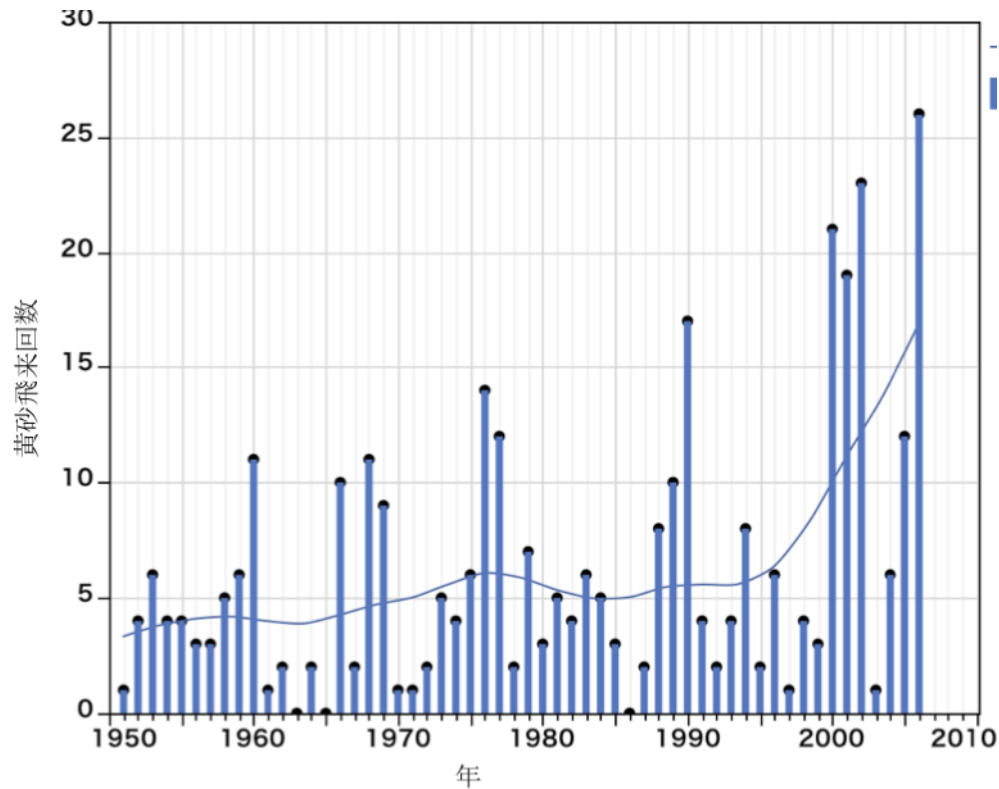


図-5 黄砂飛来回数（熊本气象台）（1951-2006）

4.2 検出元素数

図-6 に検出元素数の季節変化を示した。各採取期間の検出元素数は 5～16 であった。ただし、全採取期間（66 回）の 95%以上で 10～16 の元素が検出された。なお、赤丸で示した黄砂飛来期間に特に多くの元素が検出された訳ではなかった。

フィルター上のエアロゾル量が検出元素数に影響するかどうかを調べため、エアロゾル量と検出元素数の関係を示した（図-7）。フィルター1枚あたりの重量が 0.6mg～0.8mg の低濃度の範囲では検出元素数が少ない採取期間（5～9 検出元素数が 4 期間、赤丸枠）も見受けられるが、それらを除く 62 採取期間（全期間の 95%を占める）は前述の通り検出元素数が 10～16 の範囲に入り、エアロゾル量と検出元素数との間に明確な関係は認められなかった。従って、黄砂飛来期間（赤丸）はエアロゾル量が多い傾向にあったが、今回のエアロゾル量の範囲（0.6～2.3mg）では、エアロゾル量が元素検出に影響はないとして、黄砂飛来期間とそれ以外の期間（通常期間）の元素の比較検討を行った。なお、前述の低い検出元素数（5～9）を示す原因は明確ではないが、2006 年の 7 月～9 月に集中しているため、降雨・台風などの気象要因などが考えられるが、今後の検討課題である。

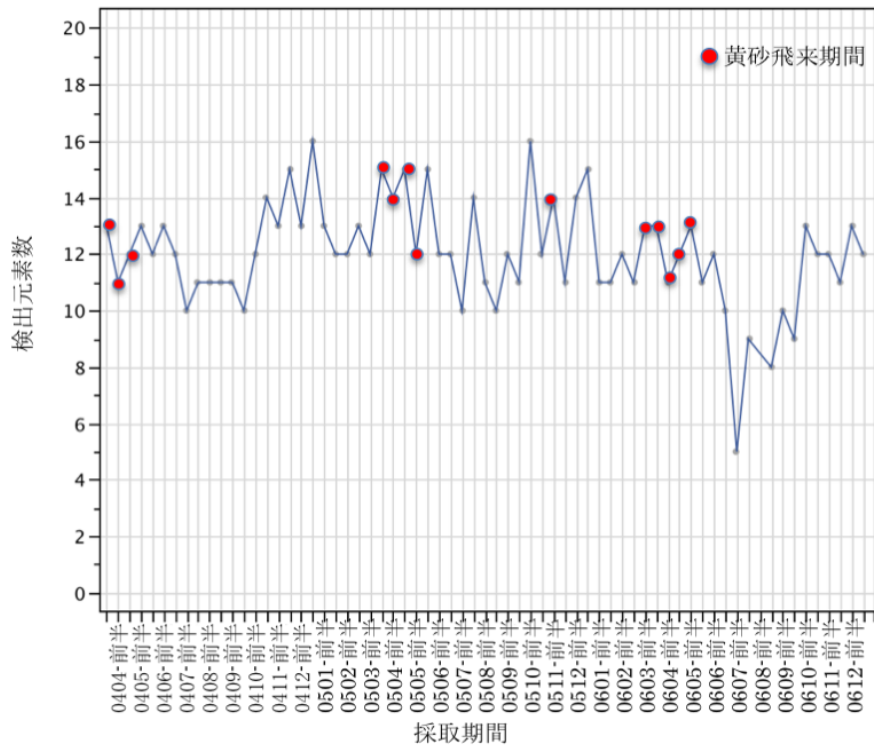


図-6 検出元素数の季節変化 (2004年3月後半～2006年12月後半)

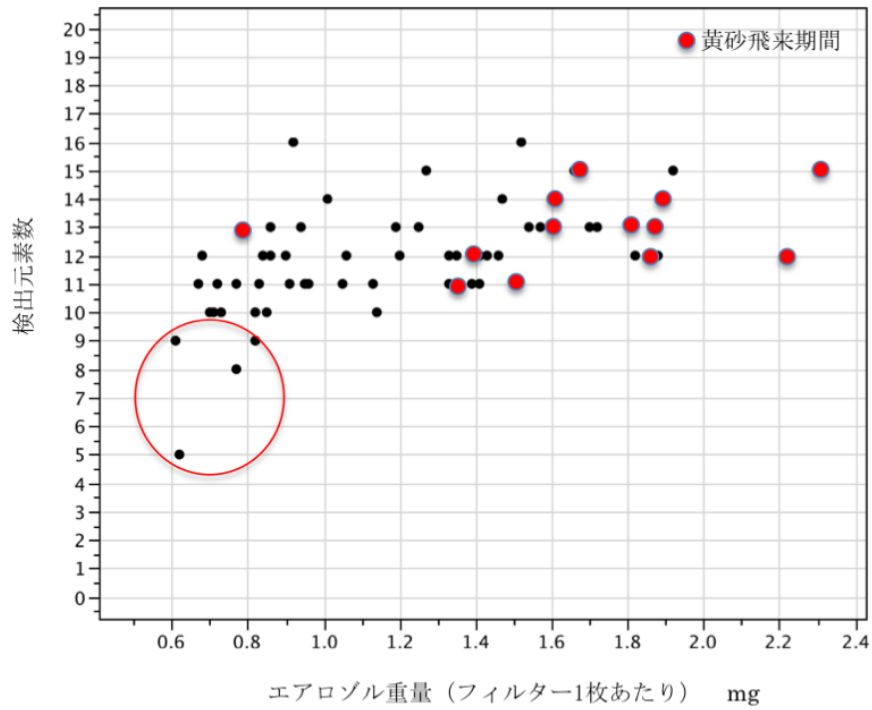


図-7 エアロゾル量 (フィルター1枚あたり) と検出元素数との関係

4.3 各元素の検出頻度

4.3.1 全採取期間

全採取期間（66回）において26の元素が検出された（図-8）。そのうちFe、Na、S、Znの4元素が全ての期間で検出され、90%以上の高頻度で検出された元素はCa、K、Si、Al、Mg、70%台はTi、60%台はMnであった。

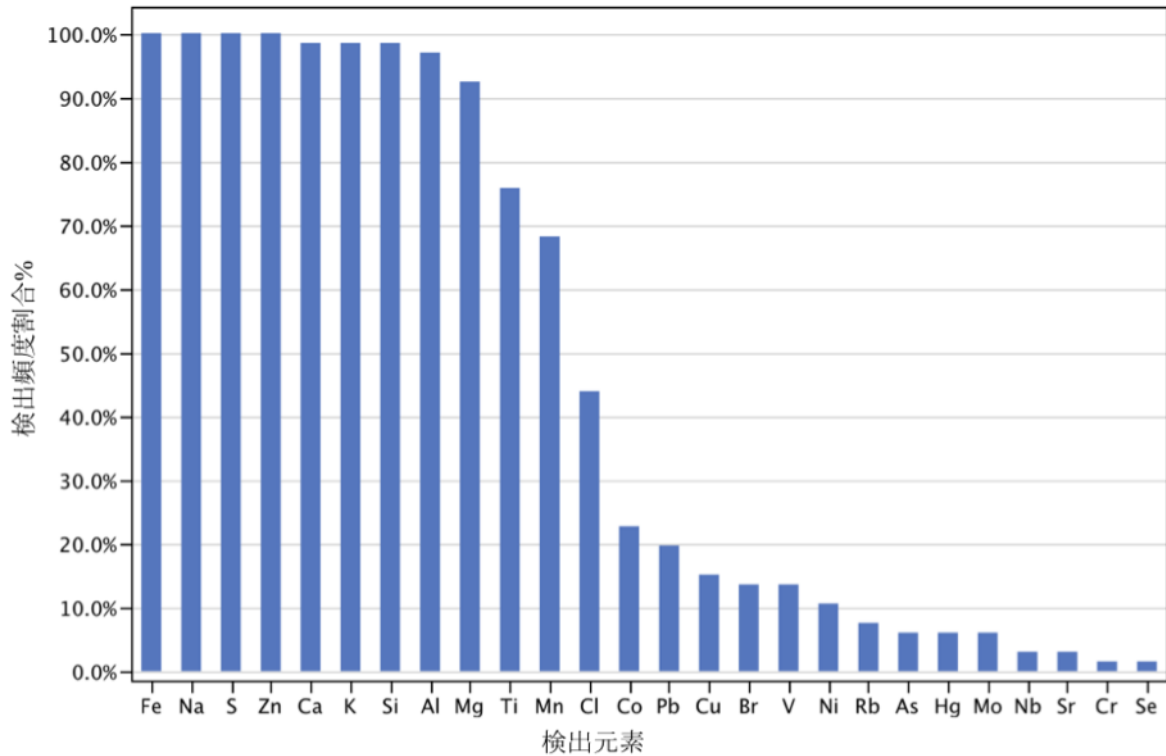


図-8 全採取期間において検出された各元素の検出頻度 %

4.3.2 黄砂飛来期間と通常期間との比較

黄砂が飛来したと認められる採取期間（黄砂飛来期間と呼ぶ）のエアロゾルの特性を調べるため、図-9に、黄砂飛来期間と黄砂飛来期間以外の期間（通常期間と呼ぶ）にわけて、各元素の検出頻度割りを示した。全採取期間（66回）のうち、黄砂飛来期間は13回、検出元素数は20元素であった。そのうち全ての黄砂飛来期間で検出された元素は、Fe、Na、S、Zn、Ca、Si、A、Tiの8元素であった。Mg、Mnも90%以上の高頻度で検出された。また、Co、Pb、V、Hg、Mo、Srの6元素は通常期間に比べ2倍以上の頻度で検出され、Cu、Rbは低頻度ながら通常期間と同程度、Clは通常期間の半分の頻度で検出された。なお、通常期間に検出されるが、黄砂飛来期間に検出されない元素はBr、Ni、As、Nb、Cr、Seの6元素であった。

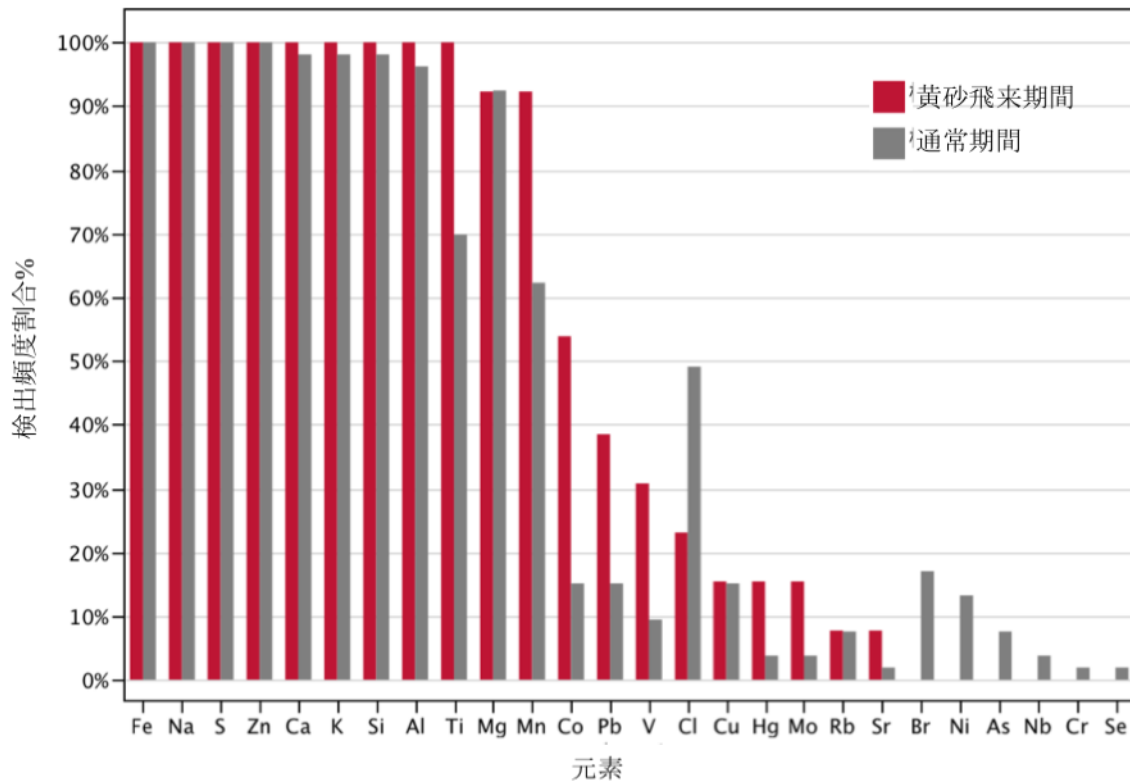


図-9 黄砂飛来時およびそれ以外で検出された各元素の検出頻度 %

4.4 各元素濃度

図-10 に、全採取期間（66回）において検出された 26 元素の濃度を示した。エアロゾルの各元素を平均濃度の降順に記述すると以下の通りである。1000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上：S、Si、100 ng/m^3 ～1000 ng/m^3 ：Al、Na、Fe、K、Ca、Mg、Cl、Sr、Mo、Rb、10 ng/m^3 ～100 ng/m^3 ：Nb、Br、Pb、Hg、Zn、Ti、Co、Se、Mn、V、Cr、As、10 ng/m^3 以下：Cu、Ni。

笠原（1993）はエアロゾル粒子の PIXE 分析をおこない、Si、S、Ca、Mn、Fe、Zn、Pb の濃度範囲はそれぞれ今回の測定結果とほぼ同じであった。

図-11 に黄砂飛来期間と通常期間における元素濃度（ ng/m^3 ）の平均値に差が認められる 6 元素を示した。黄砂飛来期間と通常期間の間で平均値に差が認められたのは、Si、Al、Fe、Ca、Ti、S の 6 元素である。S 以外は黄砂飛来期間の方が通常期間に比べて 1.6 倍～2.3 倍高い濃度を示した。Si、Al、Fe、Ca、Ti はいずれも土壌粒子を起源とする元素であることから、左記 5 元素は大陸から飛来した土壌粒子（黄砂）が主に起因したと推定された。なお、Ca、Ti 自動車走行にも起因すると考えられているため 4)、大陸の影響の他にローカルな影響もうけているため、Ca、Ti は 2 以上の倍率を示す Si、Al、Fe に比べ、1.6 前後の低い倍率を示したと推定された。S は通常期間の方が黄砂飛来期間より高い値を示したが、これはローカル起源、特に火山起源が強く影響していると推定された。

また、比較的高い濃度、ここでは 50 ng/m^3 以上、を示す元素、かつ 20%以上の検出頻度割合を示す元のうち、海塩（Na、Cl）、自動車排ガス（Pb、Br）、重油燃焼（V）、廃棄物焼却炉（Zn、K、Na、Cl）を起源とする元素については、統計的に有意な差は認められなかった。

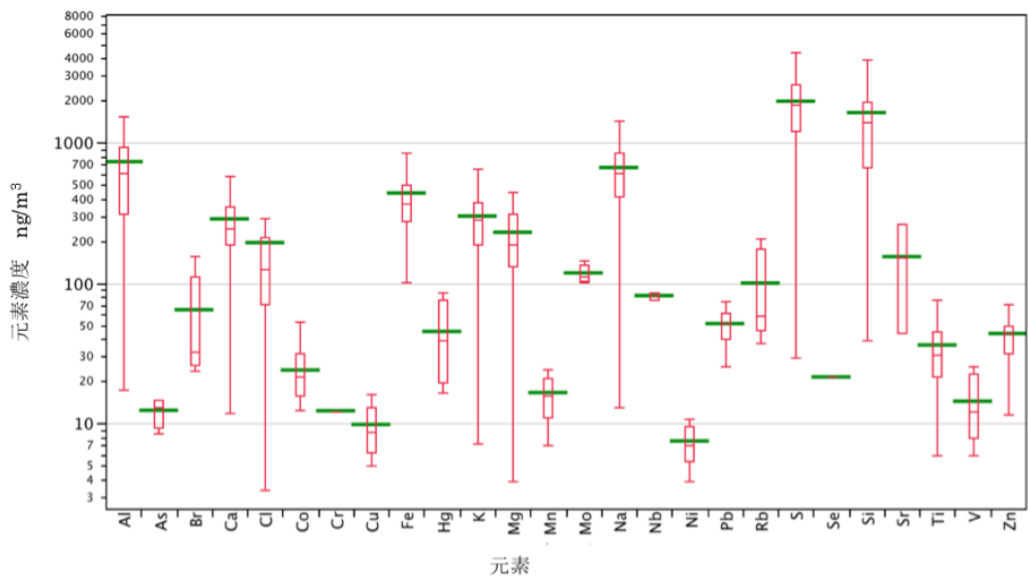


図-10 全採取期間（66回）において検出された26元素の濃度 ng/m^3
 (図中の緑線は平均値、箱ひげ図は最大値、75%、中央値、25%、最小値をそれぞれ示す)

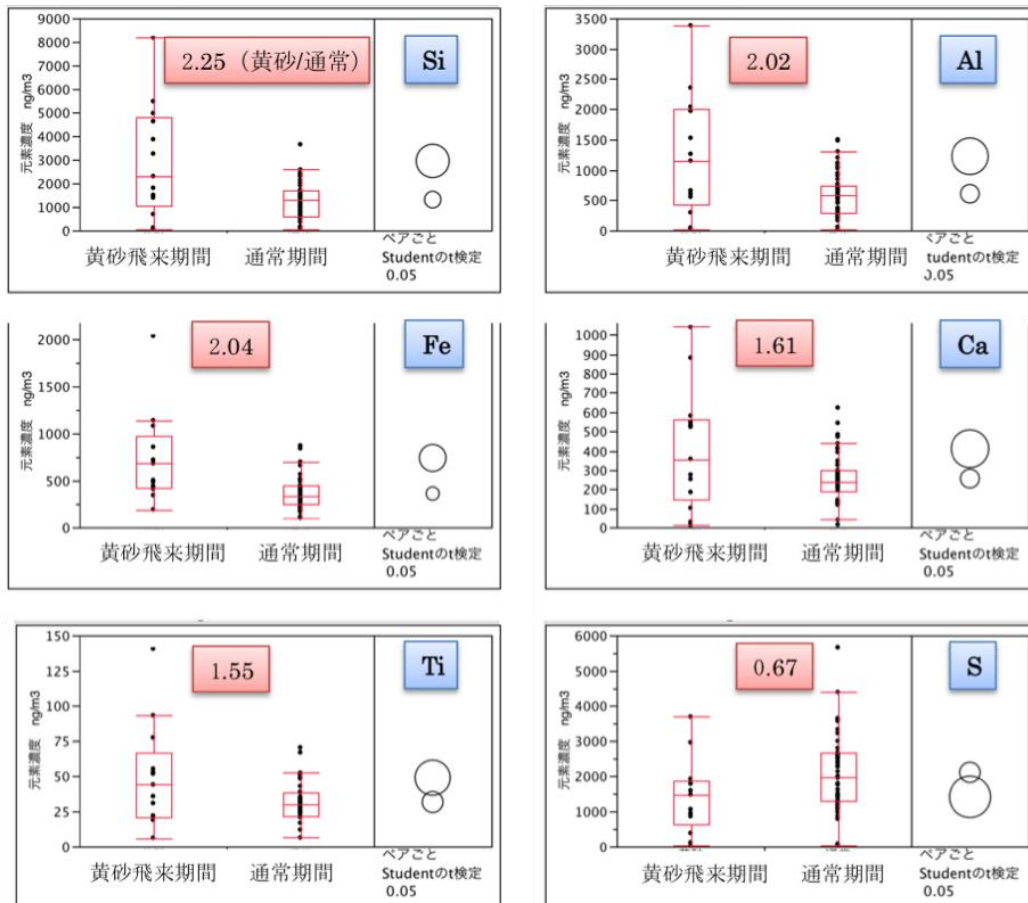


図-11 黄砂飛来期間と通常期間における元素濃度 (ng/m^3)の比較
 (平均値において差が優位と認められた元素、 $\alpha=0.05$ 、Studentのt検定)

5 まとめ

近年 PM2.5 の健康被害実態、黄砂飛来の急増などから、健康および環境に及ぼす大気エアロゾルの影響が社会的に問題になっている。森林の持つ機能の一つである各種汚染物質（エアロゾル等）の除去機能を解明することを目的に、フィルターパック法も用いて森林を取り巻く大気エアロゾルの水溶性成分および成分濃度を解析しているが、その研究の一環としてテフロンフィルター上に採取したエアロゾルの PIXE 分析を試みた。森林の外で半月毎にフィルターパック法（一段）で採取したエアロゾルの PIXE 分析について、黄砂飛来期間とそれ以外に期間（通常期間）との比較を中心に解析した結果、以下の成果を得た。

1. 通常期間（53 回）、黄砂飛来期間（13 回）において、26、20 元素がそれぞれ検出され、Fe、Na、S、Zn、Ca、Si、Al、Ti、Mg、Mn が高頻度で検出される元素であった。
2. 黄砂飛来期間と通常期間の間で平均値に差が認められたのは、Si、Al、Fe、Ca、Ti、S の 6 元素で、いずれも土壌粒子起源であった。
3. S は通常期間の方が黄砂飛来期間より高い値を示したが、これはローカル起源、特に火山起源が強く影響していると推定された。
4. 今回のエアロゾル量の範囲（0.6～2.3mg）では、エアロゾル量の多寡が元素検出に影響することはなかった。
5. なお、テフロンフィルターの場合、材料であるフッ素元素の X 線スペクトルが極めて大きく、他の元素の特性 X 線がフィルターのバックグラウンドに埋没するため、検出が困難になる可能性が指摘されている（5）が、今回、主要な元素（Fe、Na、S、Zn、Ca、Si、Al、Ti、Mg、Mn）が高頻度で検出されていること、Si、S、Ca、Mn、Fe、Zn、Pb の元素濃度が既存データの範囲内になることから、主要元素については、テフロンフィルターで捕集されたエアロゾルの PIXE 分析結果は解析可能と考えられた。

参考文献

- 1 Sera, K., Yanagisawa, T., Tsunoda, H., Futatsugawa, S., Hatakeyama, S., Saitoh, Y., Suzuki, S. and Orihara, H, “Bio-PIXE at the Takizawa Facility. (Bio-PIXE with a Baby Cyclotron).”, Int'l Journal of PIXE Vol. 2- 3, 325-330 (1992)
- 2 Sera, K. and Futatsugawa, S. : Personal Computer Aided Data Handling and Analysis for PIXE, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 109/110, 99 -104 (1996)
- 3 西川雅高、黄砂研究最前線、環境気、Vol8,4-9 (2003)
- 4 笠原三紀夫：PIXE 法によるエアロゾル粒子の元素分析、エアロゾル研究、8 (2) 、118-123、1993
- 5 斉藤勝美：PIXE 法による大気エアロゾルの元素分析、NMCC 共同利用研究成果集 13、301、2005

Characteristics of KOSA aerosols by PIXE method in southwestern Japan

M.Sakai¹, K.Sera² and S.Goto³

¹Forestry and Forest Products Research Institute
1 Matsunosato, Tsukuba, Ibaraki, 305-8687 Japan

²Cyclotron Research Center, Iwate Medical University,
348-58 Tomegamori, Takizawa, Iwate 020-0173, Japan

³Takizawa Laboratory, Japan Radioisotope Association,
348-1 Tomegamori, Takizawa, Iwate 020-0173, Japan

Abstract

Atmospheric particle including KOSA (Asian dust) has lately attracted considerable attention due to their potential to affect human health and environment. From March to May, a huge volume of yellow sand (KOSA) is whipped up in the Taklamakan and Gobi deserts, riding westerly winds to sweep down on Kyushu island of Japan. Observation frequency of KOSA is an increasing tendency for the long term. In this study, we compared the elements and their concentrations of aerosol between KOSA event and non-KOSA events to reveal the characteristics of KOSA aerosols. Research site is located at Tatsutayama Experimental Area (Long.130°44' E, Lat.32°49' N) in Kumamoto Prefecture, the southwestern region of Japan. Aerosol samples were collected bimonthly by filter pack method from April 2004 to December 2006. A PTFE filter of 47 mm in diameter set up to Nilu filter holder was placed in a height of 7m above the ground. Sampling flow rate was 2 to 3 liters per minute. We obtained 66 filters. We classified to thirteen KOSA events determined by the Kumamoto meteorological observatory and fifty-three non-KOSA events. The element concentrations were determined by Proton Induced X-ray Emission (PIXE) method at NMCC. The mass concentration of aerosol showed seasonal variation with an increase in KOSA event. Concentrations of Si, Fe, Al, Ca, and Ti in KOSA event were 2.3, 2.0, 2.0, 1.6, and 1.6 times higher than those in no-KOSA event respectively. Those elements are expected to be the sources of soil particle. On the other hand, S concentrations in KOSA event were 0.7 times smaller than those in non-KOSA event. In other elements there were no differences between KOSA and non-KOSA events.