

## 熊本近郊林域における大気エアロゾル

酒井正治<sup>1</sup>、世良耕一郎<sup>2</sup>、後藤祥子<sup>3</sup>

<sup>1</sup>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

<sup>2</sup>岩手医科大学サイクロトンセンター

020-0173 岩手県岩手郡滝沢村滝沢字留が森348-58

<sup>3</sup>(公社)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

熊本市近郊林域(森林総合研究所九州支所)において、森林の大気浄化機能を解明することを目的に、フィルターパック法で定期的に採取した大気エアロゾルフィルターをPIXE分析を行ってきた。これまで、Si、Al、Fe、Ca、Tiの5元素が特に黄砂飛来時に高濃度になることなどを明らかにしてきた<sup>1)</sup>。ここでは、エアロゾルの地域特性を明らかにするため、地殻濃縮係数から人為発生源からの影響の度合いを調べるとともに、マスクロージャーモデルからエアロゾルの構成成分割合を解析したので報告する。

### 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。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SO<sub>2</sub>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

森林総合研究所九州支所構内に設置されたポールの7mの高さにフィルターパック（ダイレック社製）を2連セットし、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リットル分の流量で大気を連続吸引した。得られた2枚のエアロゾルフィルターは、それぞれPIXE分析および水溶性イオン分析に供した。採取間隔は半月とし、採取回数は2004年3月15日から2007年3月27日（3年）までの72回（フィルターパックが落下した1回分を除く）であった。エアロゾル採取フィルターはテフロンフィルター（孔径0.8 $\mu$ m、直径47mm、ADVANTEC T080A047A）を使った。なお、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<sup>3)</sup>

#### 3.2 エアロゾル質量濃度

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 $^{\circ}$ C、35-40%）に調整した天秤室で、セミマイクロ天秤（最小読み取り単位：0.01mg）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（ $\mu$ g/m<sup>3</sup>）をもとめた。

#### 3.3 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（レミラー製、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<sup>4)</sup>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 $\mu$ m 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<sup>2</sup>）を求めた<sup>5)</sup>。

#### 3.4 水溶性イオン分析

エアロゾルフィルターを4つに分割し、内容量50mlのキャップ付きポリプロピレン試験管に入れ、純水30mlを加え、20分間振とう器で抽出した。その後、抽出液をメンブランフィルター（孔径0.45 $\mu$ m）でろ過し、そのろ液を分析サンプルとした。

Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>は原子吸光分析装置（日立Z-6100）で、それ以外のイオン（Cl<sup>-</sup>、NO<sup>2-</sup>、NO<sup>3-</sup>、PO<sup>4-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>）はイオンクロマトグラフィ（DIONEX DX-500 & DAS-80タイプ）分析装置で測定した。

## 4 データ解析

#### 4.1 地殻濃縮係数

採取されたエアロゾルの各元素の特徴を地殻濃縮係数（EF、Enrichment Factor）から解析した。各元素の濃縮係数は次式を用いて求めた。

$$EF = \frac{[X/A]}{[X/A]_{\text{地殻}}}$$

Xiは対象元素、分子はエアロゾルのAlとの濃度比、分母は地殻中の既存の平均濃度からAlとの濃度比。EF値が1前後~2以下で、土壌粒子が大きく関わっていることを示し、それ以上の値を示す元素は何らかの人為的発生源の影響を受けていると考えられ、その地域の特徴をEFで表現することができる。

なお、土壌粒子の平均化学組成として便宜上地殻の値を用いた(表-1)<sup>6)</sup>。

#### 4.2エアロゾル構成成分濃度

エアロゾル構成成分のうち、イオン成分、海塩粒子および土壌成分の濃度をマスクロージャーモデルから求められる次式を使ってもとめた<sup>7)</sup>。

$$\text{イオン成分} = 1.375[\text{SO}_4^{2-}] + 1.29[\text{NO}_3^-]$$

$$\text{海塩粒子} = 2.5[\text{Na}^+]$$

$$\text{土壌成分} =$$

$$1.89[\text{Al}] + 1.40[\text{Ca}] + 1.38[\text{Fe}] + 2.14[\text{Si}] + 1.67[\text{Ti}]$$

ここでは、PM<sub>2.5</sub>について全国16箇所5年間にわたって行った調査結果から、わが国の状況に適応したマスクロージャーモデルを検討した結果を応用した。

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%以下の元素を使用した。

統計分析及び作図はJMP統計解析ソフト(Mac版v.10、SAS社)を用いた。

表-1 地殻中の元素存在比

元素名	地殻中の存在度(2) ppm	元素/Al 比
Si	277,100	3.3792683
Al	82,000	1.0000000
Fe	41,000	0.5000000
Ca	41,000	0.5000000
Na	23,000	0.2804878
K	21,000	0.2560976
Mg	23,000	0.2804878
Ti	5,600	0.0682927
Mn	950	0.0115854
S	260	0.0031707
Cl	130	0.0015854
Rb	90	0.0010976
V	160	0.0019512
Cu	50	0.0006098
Cr	100	0.0012195
Zn	75	0.0009146
Sr	370	0.0045122
Se	0.05	0.0000006
Pb	14	0.0001707
Ni	80	0.0009756
Nb	20	0.0002439
Mo	1.5	0.0000183
Hg	0.05	0.0000006
Co	20	0.0002439
Br	0.37	0.0000045
As	1.50	0.0000183

## 5 結果

### 5.1 元素濃度 (PIXE分析)

前報<sup>7)</sup>では、2004年3月15日から2006年12月31日までの解析結果を示したが、今回はその後の3ヶ月分 (2007年1月～3月) のフィルターの測定結果も含めて解析した。

PIXE分析により、27元素が検出された。そのうちFe、Na、S、Znの4元素が全ての期間で検出され、それ以外に90%以上の高頻度で検出された元素はAl、Ca、K、Si、Mg、70%台はTi、60%台はMnであった (図-1)。

高頻度検出元素について、東京都版CMBモデル用発生源プロファイル (表-2)<sup>8)</sup> などから、発生源種別にみると、Si、Al、Fe、Ca、Tiは土壌粒子、Naは海塩、Kは廃棄物焼却、Mnは鉄鋼工業や土壌粒子が起源となっていると考えられた。

また、笠原<sup>9)</sup>が行ったエアロゾル粒子のPIXE分析結果と比較してみると、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-2)。また、前報<sup>7)</sup>同様、フィルター上のエアロゾル質量濃度は検出元素数に影響することはなかった。

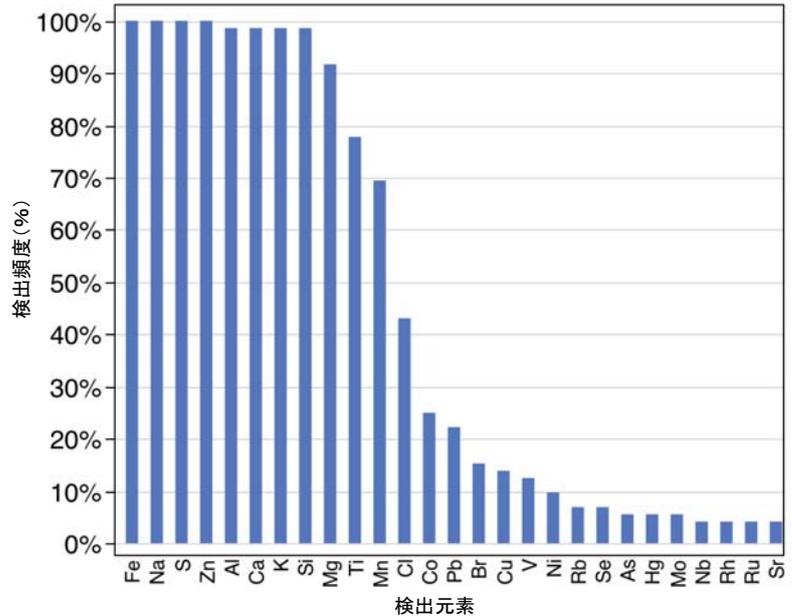


図-1 元素の検出頻度 (PIXE分析)

表-2 東京都版CMBモデル用発生源プロファイル

(単位: mg/kg)

成分		発生源							植物質 燃焼
		道路 粉じん	海塩 粒子	鉄鋼 工業	石油 燃焼	廃棄物 焼却	自動車 排出ガス	プレーキ 粉じん	
1	EC	12800	0.028	5000	300000	50000	494000	153000	97100
2	K	12700	11000	13200	850	200000	197	3500	63200
3	Ca	55200	11700	45100	850	11000	1460	31800	415
4	Na	12500	304000	13600	10000	120000	76.4	7600	6550
5	Al	61100	0.29	9990	2100	4200	1570	19400	370
6	V	108	0.058	125	6380	27	7.25	59	0
7	Mn	1060	0.058	22000	120	330	19.3	720	10
8	Sc	13.3	0.0012	1.32	0.09	0.46	0.119	4	0
9	Cr	279	0.0015	3160	210	850	11.6	421	0
10	Fe	53100	0.29	157000	4600	6100	989	91200	100
11	Zn	1310	0.029	51500	400	26000	624	3260	100
12	As	11.3	0.029	103	23	150	3.69	22	0
13	Se	1.43	0.12	51.1	48	0	1.67	3.5	0
14	Br	4.64	1900	144	8.5	830	24.5	49	280
15	Sb	13	0.014	90	6.9	952	19.6	2130	0
16	La	31.3	0.009	9.75	40	7.7	0.341	7	0

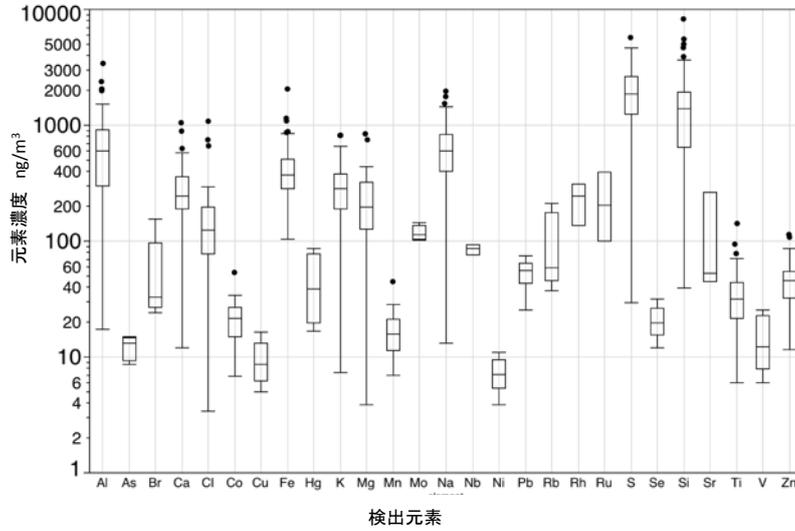


図-2 元素濃度 (PIXE分析)

5.2地殻濃縮係数

大気エアロゾルには、土壌粒子、海塩粒子、無機塩（硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウムなど）および炭素成分（元素状炭素および有機物）が含まれている。土壌粒子の起源の推定には、元素の地殻濃縮係数（EF、Enrichment Factor）による推定がよく用いられる。ここでは、土壌粒子の主要成分であるAlを基準とし、EF値を求めた。EF値が1あるいは1に近いほど土壌粒子起源寄与が高く、EF値が大きくなるほど人為あるいは海塩/火山等の自然起源寄与が大きくなることを示している。図-3に各元素のEF値を示した。なお、検出元素（27元素）のうち、EF値の計算結果、サンプル数が2以下の元素（Cr、Se、Nb、Sr）を解析から除外した。

3元素（Si、Ti、Ca）は1以下のEF値、2元素（Fe、Mg）は1～1.5の間、2元素（K、Mn）は2前後のEF値を示した。Alを含むこれらの8元素は、土壌粒子を起源とすると考えられた。海塩起源と考えられるNa以外の元素は、Ni、Cu、V、Sr、Rb、Zn、Co、Cl、Pb、S、Mo、Br、Hgの順に高いEF値を示した。より高いEF値の元素ほど人為および土壌以外の自然起源であると考えられた。

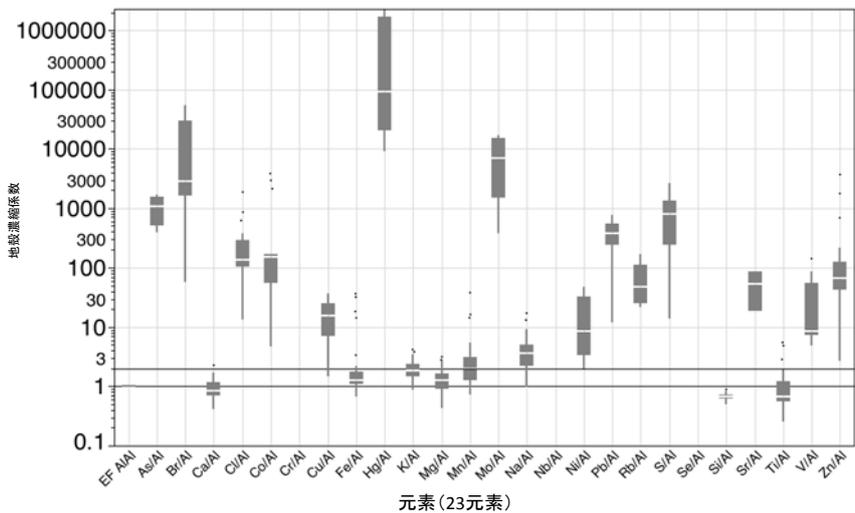


図-3 地殻濃縮係数 (PIXE分析)

### 5.3 マスクロージャーモデル

大気エアロゾル粒子はイオン成分、有機・無機炭素、土壌成分、海塩粒子の4主要成分から構成され、それらの質量濃度からエアロゾル粒子の特性を説明しようとするモデル、マスクロージャーモデルがある。イギリス、アメリカでは、それぞれの気候風土にあったHarrison モデルおよびアメリカEPA モデルが開発されていたが、全国16カ所で5年間の調査結果をもとに日本の風土にあった日本モデル(全国一律モデル)が作成された<sup>7)</sup>。この日本モデルは、今回測定したバルク粒子より小さいPM2.5成分について適応されるものであるが、大気エアロゾル粒子の特性の概略を把握できると考え、今回測定したバルク粒子について解析を行った。エアロゾルの主要構成成分のうち、測定していない炭素成分以外の3成分(土壌成分、イオン成分、海塩粒子)の質量濃度を日本マスクロージャーモデルからそれぞれ推定した。なお、エアロゾル質量濃度と上記3成分濃度の差を炭素質量濃度とした。

図-4に、土壌成分、イオン成分、海塩粒子の質量濃度の季節変化を示した。土壌粒子は黄砂飛来時に高い質量濃度を示し、その平均質量濃度(10.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )は通常期の値(4.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )の約2倍であった(表-3)。イオン成分、海塩成分の質量濃度は通常期と黄砂飛来時で大きな違いはなく、全期間の平均質量濃度はそれぞれ11.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、1.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ となった。表-4に、各成分の構成割合、つまり各成分の寄与率を示した。土壌成分、イオン成分、海塩粒子成分のそれぞれの成分構成割合は18.6%、39.2%、6.0%となり、今回測定しない有機・無機炭素は36.2%と推定された。質量濃度基準でみた場合、イオン成分の寄与は約4割、有機・無機炭素成分が4割弱、土壌粒子成分が2割弱、海塩粒子成分が0.5割強と推定された。イオン成分はエアロゾルが飛来中に生成される硫酸塩、硝酸塩などから構成される二次生成粒子と考えられ、ここでは、エアロゾルの成分はこの二次生成粒子と炭素成分が約8割を占めていた。

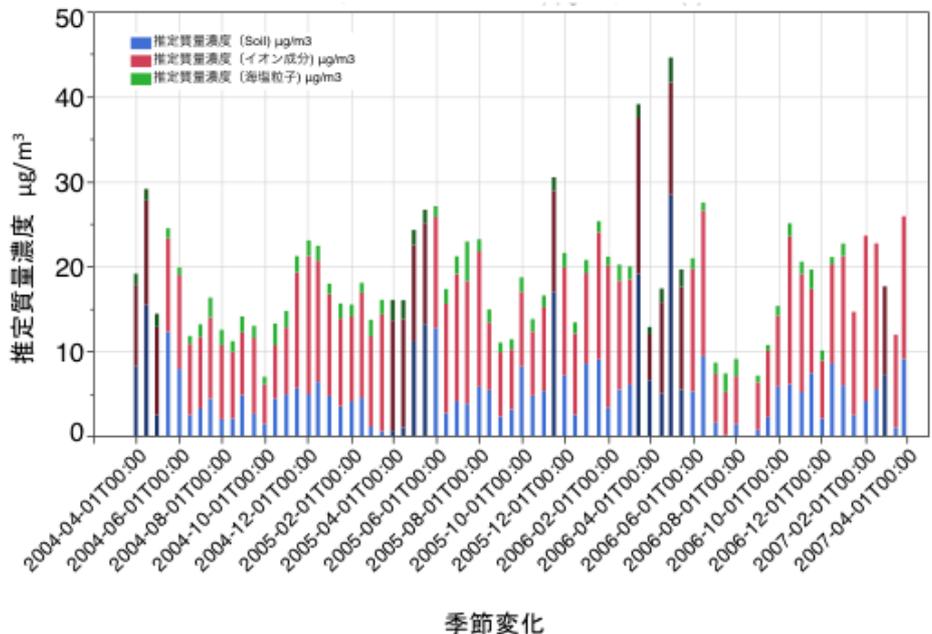


図-4 推定質量濃度

表-3 各成分の平均推定質量濃度  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 

構成成分	全期間	通常時	黄砂飛来時
土壌粒子	5.8	4.7	10.1
イオン	11.1	10.9	11.7
海塩	1.6	1.5	1.8
計	18.2	17.0	23.4
実測エアロゾル質量濃度	29.5	27.0	39.9

表-4 各成分の平均構成割合(寄与率) %

構成成分	全期間	通常時	黄砂飛来時
土壌粒子	18.6	17.1	24.6
イオン	39.2	41.2	30.9
海塩	6.0	3.3	4.3
計(上記3成分)	63.8	61.6	59.8
推定有機・無機炭素成分	36.2	38.4	40.2

## 6 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元素成分を解析している。テフロンフィルター上に採取したエアロゾルの元素はPIXE分析、および水溶性イオンは原子吸光高度分析/イオンクロマトグラフィ分析によって求めた。穀濃縮係数から人為発生源からの影響の度合いを調べるとともに、マスクロージャーモデルからエアロゾルの構成成分割合を解析した結果、以下の成果を得た。

1. 高頻度検出元素について、発生源種別にみても、Si、Al、Fe、Ca、Tiは土壌粒子、Naは海塩、Kは廃棄物焼却、Mnは鉄鋼工業や土壌粒子が起源となっていると考えられた。

2. 3元素(Si、Ti、Ca)は1以下のEF値、2元素(Fe、Mg)は1~1.5の間、2元素(KMn)は2前後のEF値を示した。Alを含むこれらの8元素は、土壌粒子を起源とすると考えられた。

3. 海塩起源と考えられるNa以外の元素は、Ni、Cu、V、Sr、Rb、Zn、Co、Cl、Pb、S、Mo、Br、Hgの順に高いEF値を示した。より高いEF値の元素ほど人為および土壌以外の自然起源であると考えられた。

4. エアロゾルの成分は二次生成粒子と炭素成分が約8割を占めていた。

参考文献

1. 酒井正治、世良耕一郎、後藤祥子：大気エアロゾルのPIXE分析 -テフロンフィルターの場合、NMCC共同利用研究成果報文集17、215-225,,2011
2. M.SAKAI, K.SERA, and S.GOTO : Characteristics of KOSA aerosols by PIXE method in southwestern Japan、7<sup>th</sup> Bio-PIXE, 64,2011
3. 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、
4. 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
5. 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
6. 地質および鉱物：理科年表国立天文台編、644、2012
7. 環境省：大気中微小粒子状物質 (PM2.5) 測定方法 暫定マニュアル 改訂版、2007
8. 東京都版CMBモデル用発生源プロフィール：東京都微小粒子状物質検討会レセプターワーキング報告書,372,
9. 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

## Characteristics of aerosols in the forest area of Kumamoto city

M. Sakai<sup>1</sup>, K. Sera<sup>2</sup> and S.Goto<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Forestry and Forest Products Research Institute  
1 Matsunosato, Tsukuba, Ibaraki, 305-8687, Japan

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

<sup>3</sup>Takizawa Laboratory, Japan Radioisotope Association  
348-58 Tomegamori, Takizawa, Iwate 020-0173, Japan

### Abstract

Atmospheric particles, including Asian dust or Kosa, have gained considerable attention in the recent times because of their potential to affect human health and global environment. In this study, we try to clarify the regional characteristics of atmospheric aerosols by using a crust enrichment factor and mass closure model.

The research site is located in Tatsutayama Forest Area of Kumamoto city (Long: 130°44' E, Lat. 32°49' N) in Kumamoto Prefecture, the southwestern region of Japan. Aerosol samples were collected twice a month by the filter pack method from April 2004 to March 2007. A polytetrafluoroethylene filter with a diameter of 47 mm was set in a Nilu filter holder and placed at a height of 7 m above the ground. Sampling flow rate was 2 L/min. We obtained 72 aerosol filters. The element concentrations were determined by the proton-induced X-ray emission method at Nishina Memorial Cyclotron Center.

The water-soluble cations Ca<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup> in the aerosols were analyzed using an atomic absorption spectrophotometer (Hitachi, Z-6100). The other cations Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, and NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, and the anions Cl<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> were analyzed using an ion chromatograph (Dionex, DX-500).

The values of the enrichment factor of each element suggested that the sources of Si, Ti, Ca, Fe, Mg, K, and Mn are soil dusts; Na is derived from sea-salt; and Ni, Cu, V, Sr, Rb, Zn, Co, Cl, Pb, S, Mo, Br, and Hg originate from anthropogenic emissions. Using a mass closure model, the mass concentrations of the aerosol components soil particles, soluble ions, and sea-salt particles were calculated to be 5.8, 11.1, and 1.6 µg/m<sup>3</sup>, respectively. Soil particles and carbon compounds were the main components of aerosols and accounted for about 80% of the total aerosol mass.