

奄美大島で春期に採取した大気エアロソル中の微量元素の 時系列変化とその発生源推定

鶴田治雄^{1), 2)}、須藤重人³⁾、米村正一郎³⁾、白砂裕一郎⁴⁾、平野耕一郎⁴⁾
前田高尚⁵⁾、世良耕一郎⁶⁾、二ツ川章二⁷⁾、斉藤義弘⁷⁾、中島映至¹⁾

¹⁾ 東大気候システム研究センター
153-8904 東京都目黒区駒場 4-6-1

²⁾ (独) 科学技術振興機構
332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8

³⁾ (独) 農業環境技術研究所
305-8604 茨城県つくば市観音台 3-1-3

⁴⁾ 横浜市環境科学研究所
235-0012 横浜市磯子区滝頭 1-2-15

⁵⁾ (独) 産業技術総合研究所 環境管理部門・地球環境評価研究グループ
305-8569 つくば市小野川 16-1

⁶⁾ 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

⁷⁾ 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
020-0173 岩手県岩手郡滝沢村滝沢字留が森 348-58

1. はじめに

大気エアロソル中の微量元素を定量するいくつかの分析方法のなかで、PIXE 分析法は、少量の試料で前処理なしに多元素を迅速にしかも高感度で分析できる (Sera et al., 1992,

1997; 齊藤, 2001) ので、エアロソル中の化学成分を総合的に解析するのに適している。そこで、APEX プロジェクトの総合観測の一環として奄美大島で、インパクター法で採取した大気中のエアロソルの微量元素(Na から Pb まで、約 30 元素)を、PIXE で分析し、主要な元素のデータを解析したので、その概要を報告する。なお、奄美で採取した大気エアロソルの化学分析は、その他に、元素状炭素と有機炭素、水溶性イオンなどであり、それらの総合解析結果は、他の報告書(Tsuruta et al., 2003)に述べられている。

ところで、大気エアロソル中に含まれる微量元素の起源は、土壌、人為汚染、海塩などがあり、これまでに知られている主要な起源を、それぞれ、表 1 に示す。なお、粒径別に見ると、土壌および海塩粒子は粗大粒子 (粒径 1-2 μm 以上) に、人為起源の元素は微小粒子 (粒径 1-2 μm 以下) に主に存在する。しかし、大気エアロソルに含まれる微量元素を総合的に分析および解析した報告は、これまでほとんどないので、その第 1 報として紹介する。

2. 調査方法

(1) 試料：奄美大島で 2001 年 4 月 11 日～4 月 29 日(E2 期間)と 2003 年 3 月 15 日～4 月 16 日(E3 期間)に、改良 NILU 型インパクターで 3 段階に粒径別 (粒径 $d>10\mu\text{m}$, $10\mu\text{m}>d>2.5\mu\text{m}$, $2.5\mu\text{m}>d$) にポリカーボネートフィルター (直径 47mm) に採取した大気エアロソル。なお、粒径 2.5 μm 以下のエアロソル (PM_{2.5}) は、スポット採取ではなくフィルター全面に均一に採取した。

(2) PIXE 分析：仁科記念サイクロトロンセンター(NMCC)で PIXE により、Na から Pb など約 30 元素を分析した。

(3) NIST 標準試料との比較：NIST 標準試料 (1633a と 688) を PIXE 法で分析し、NIST の保証値と定量比較を行ったが、その結果は、昨年報告 (須藤ら、2003) したので、ここでは省略する。

3. 結果と考察

3.1. 大気エアロソルの重量濃度と微量元素の時系列変化

3.1.1 E2 期間

図 1 と図 2、および図 3 と図 4 は、E2 期間中のエアロソルの総重量濃度、微小粒子中の組成別重量濃度、および微小粒子中の微量元素濃度の時系列変化である。

E2 期間中、エアロソルの総重量濃度で約 40 $\mu\text{g m}^{-3}$ 以上の高濃度期間は 2 回観測され、それぞれ、2001 年 4 月 11-16 日(Q1)と 4 月 26-27 日(Q2)であった。前者の期間は 80-140 $\mu\text{g m}^{-3}$ と、E2 期間中で最高を示し、この間日本の各地の気象台では“黄砂”現象を観測した。また、後方流跡線解析 (図 5) によれば、前者の期間は、モンゴル共和国から中国の北京などの大都市を通過し、東部沿岸域から東シナ海上を輸送されてきた気塊が奄美に到着した。後者の高濃度期間 (約 40-60 $\mu\text{g m}^{-3}$) は、中国北東部から朝鮮半島を通過して、奄美

に到達した。都市工業地帯の汚染物質の指標である、微小粒子中の非海塩起源の硫酸イオン(nssSO_4^{2-})濃度は、 $Q1>Q2$ であった(図2)。一方、微小粒子中の、土壌構成主要元素や汚染物質の指標である Zn、Pb の濃度も、図3と図4に示すように、 $Q1>>Q2$ であった。

3.1.2 E3 期間

E3 期間中は、図6に示すように、エアロソルの総重量濃度の高濃度は、3月25-27日(P1)、4月1日(P2)、4月8-10日(P3)、4月13-15日(P4)に、4回観測された。微小粒子中の非海塩起源の硫酸イオン(nssSO_4^{2-})濃度は、 $P3=P1>P1>P4$ の順に高かった(図7)。一方、微小粒子中の微量元素については、土壌構成主要元素は $P4>P1\geq P3>>P2$ であったが、汚染物質の指標の Zn と Pb は、 $P1=P3>>P2>P4$ であった(図9)。P1、P2 と P4 の期間は、E2 の Q1 期間と同様にモンゴル共和国から中国東部の沿岸域を通過した気塊が奄美に到達し、P2 では、中国東部付近を通過した気塊が奄美周辺を時計回り輸送されて南方から奄美に到達したと推測された(図12)。なお、P4 期間中の4月13日は、西日本の気象台で黄砂現象が観測された。

3.2. 微量元素の平均値とその濃度範囲

E2 と E3 の期間中における、微小粒子と粗大粒子中の微量元素の平均値と濃度範囲を表2に示した。E3 と E2 とでは、測定期間の長さやその間の気象条件も異なるので、単純な比較は出来ないが、大気汚染物質の指標である微小粒子中の S と Zn の平均値は、1.16-1.33 と E3 の方が大きく、土壌の構成元素の指標である、Si, Al, Fe, Ti は、0.53-0.63 と E2 のほうが約2倍であった。この違いは、E2 期間中での高濃度は、2001年4月11-16日で、前述したように、モンゴル共和国や中国内陸部で発生した大規模な土壌粒子の巻き上げ、およびその下流側の北京などの東部沿岸域で発生した汚染物質が混合して、直接運ばれたと推測された。一方、E3 時期は、P4 では土壌粒子が、P1 と P3 では汚染物質がそれぞれ卓越し、P2 では降雨のため粗大粒子が非常に少なかったため、と推定される。

3.3. 微量元素の平均濃度と大陸における地殻上部の各元素の平均組成比との比較

E3 期間中における、大気エアロソル中の微量元素の(粗大粒子+微小粒子)平均濃度を、大陸における地殻上部の各元素の平均組成比(Taylor and Mclenan, 1985; 以下 UCC と呼ぶ)とを比較すると(図13)、Si, Al, Fe, Ti, Mn, Sr などに比べて、Na, Mg, Zn, Pb は、相対的に高い値を示していた。もし、UCC が中国北西部の土壌の微量元素の組成比と大差ないとすると、Na, Mg, Zn, Pb などの元素は、他の発生源の影響を強く受けたと推測され、Na と Mg は海塩粒子(粗大粒子)、Zn と Pb は大都市産業地帯の大気汚染物質(微小粒子)と推測される。また、V, Cr, Ni, Cu, Co なども、Zn と Pb ほどではないが、他の発生源(大気汚染物質など)の影響を受けていると考えられる。なお、黄砂が各地の気象台で観測された、2001年4月11日と、2003年4月13日の微量元素と UCC とを比較しても、前述した各元素の特徴は、図13の E3 期間中のエアロソル平均濃

度の場合とほぼ同様であった (図 14)。

3.4. 微量元素の特徴

3.4.1 粗大粒子と微小粒子中の各元素の平均重量濃度

E3 期間中の粗大粒子と微小粒子中の各元素の平均濃度を、図 15 に示す。図 15 と表 2 から、微量元素を重量濃度別に見ると、濃度の平均値と範囲から、大別して、次の 2 グループに分類された。

(1) 粗大・微小のどちらかの濃度が 100 ng m^{-3} 以上 (A) : S, Si, Al, Fe, Na, Mg, K, Ca, Cl

これらのなかで、S は微小粒子中におもに存在し汚染物質起源で、Cl は粗大粒子中に存在し海塩起源であり、他の Si, Al, Fe, Na, Mg, K, Ca は、おもに土壌構成主要元素である。

(2) 粗大・微小のどちらの濃度も 30 ng m^{-3} 以下 (B) : Ti, Mn, Sr, Zn, Pb, Br, Co, Hg, V, Cr, Ni, Cu

3.4.2 微量元素同士の相関

(1) 粗大粒子

1) 表 3 に示すように、Si, Al, Fe, K, Ca, Ti, Mn, Sr, V の 9 元素同士では、強い正の相関 ($r > 0.90$ 以上) がみられ、Co を含んだこれらの 10 元素同士で、あるいは Mg を含んだ 10 元素同士で、それぞれ 0.85 と 0.80 以上の強い正の相関がみられた。これは、粗大粒子中のこれらの 11 元素が、おもに土壌粒子中に存在していて、風送ダストとして大気中に運ばれたことを示している。

2) しかし、土壌の主要構成元素の一つでもある Na は、Cl とだけ強い正の相関 ($r > 0.90$ 以上) がみられ、Na と Cl とともに、Br と $r = 0.59, 0.61$ だった以外は、他の元素とほとんど相関がみられなかった。また、Br は、その他に Mg と $r = 0.61$ だった以外は、相関がほとんどみられなかった。これらから、粗大粒子中の Na, Cl, Br は、おもに海塩粒子中に存在していることがわかった。

3) Zn と Pb との正の相関 ($r = 0.88$) は、それぞれ他の元素との相関よりも強く、これら 2 元素は、粗大粒子中でも大気汚染物質の寄与があることが示唆された。ただし、後述するように、これら 2 元素は、微小粒子のほうが粗大粒子よりも濃度が高いことがわかり、主に微小粒子中に存在している。

4) Ni は、どの元素ともほとんど相関がみられなかった。

(2) 微小粒子

E3 期間中の微小粒子中の元素同士の相関表を、表 4 に示した。なお、E2 期間中は、4 月 11 日-16 日に、黄砂と汚染物質が同時に測定されているので、E3 期間よりも傾向がはっきりせず、ここでは記述を省略する。

1) S は、K, Mn, Zn, Pb, Cu との間に強い正の相関 ($r > 0.90$ 以上) がみられ、これら 6 元素同士では、 $r = 0.81$ 以上の正の相関がみられた。この中で最も大きい相関係数は、K と Mn

の 0.98、Zn と Pb の 0.97 であった K および Mn は、微小および粗大粒子とで濃度は、ほぼ同じであったが、K の濃度は Mn に比べて、微小および粗大粒子中で、それぞれ 32、48 倍だった。両元素ともに、粗大粒子中では主に土壌粒子が起源である。一方、微小粒子中のこれら 6 元素はおもに、バイオマスや焼却炉や工場の燃焼、あるいは自動車など、人間活動に伴って大気中に排出された汚染物質中に含まれている元素である。

2) Si, Al, Fe, Ca, Ti は、お互いに $r=0.96$ 以上の最も強い相関が見られた。また、これらの 5 元素と強い相関のある元素は、Mg で $r=0.87-0.92$ だった。Mg を含むこれら 6 元素は、土壌の主要構成元素になっており、主な発生源は土壌粒子であることがわかった。

3) Sr は、Si, Al, Fe, Ca, Ti と正の強い相関($r=0.79-0.85$)があり、微小粒子中の Sr は、粗大粒子と同様に、おもに土壌粒子中に存在することがわかった。

4) Co は、上記 6 元素と、Mg, K, Mn, V を含む 10 元素との間に強い相関($r=0.77-0.88$)がみられた。微小粒子中の Co は、粗大粒子と異なり、土壌粒子だけでなく、人間活動からも排出されていると推測された。

5) Hg は、S, K, Mn, Zn, Pb, Cu との間に正の相関($r=0.71-0.81$)がみられ、人間活動に伴って大気中に排出されると推測される。

6) Ni は、粗大粒子と同様に、どの元素ともほとんど相関がみられなかった。

3.4.3 同一元素における粗大粒子と微小粒子中の濃度の関係

同一元素で、粗大粒子と微小粒子中の濃度の直線回帰を求め、表 2 に併せて示した。また、おもな元素の散布図を、図 16 に示した。

1) 最も R^2 の大きい元素は、Ca, Si, Al, Ti, Fe(0.97-0.88)であった。これらの元素の個々のデータは、ほとんど同一直線上に存在するが、Ca だけは、他の元素よりも粗大粒子側に偏っていた。これは、大気中を輸送される過程で粒径依存の分別効果の寄与によると推測される。

2) Na は、常に $C>F$ であったが、 $R^2=0.52$ と小さく、黄砂時や汚染気塊の到達時だけでなく、他の時にも高濃度となったので、土壌粒子だけでなく、海塩粒子の影響も大きかったと推測された。

3) Mg も Na と同様に常に $C>F$ だったが、 $R^2=0.7$ と Na よりも大きかったので、おもに土壌粒子の寄与が大きかったと推測された。

4) 一方、K の発生源は、汚染起源と土壌起源と両方なので、それぞれの寄与が大きかった P1、P3 と P4 の高濃度は、図 16(3)に示すように、P4 では $C>F$ 、P1 と P3 では $F>C$ であった。これらが原因で、 R^2 は 0.42 と小さかった。

5) Mn も、K と同様な傾向を示した。したがって、K と Mn とは、重量濃度は $K>>Mn$ だったが、それらの発生源が非常に似通っていることを示唆している。

6) 微小粒子のほうが卓越する Zn と Pb は、重量濃度は $Zn>Pb$ だったが、回帰直線はほとんど一致した。また、両元素ともに、P4 時に粗大粒子中の濃度が高くならなかったの

で、土壌粒子からの寄与は少ないことがわかった。

7) Sr は、全データで $C > F$ であり、とくに P4 (最高濃度の 4 月 13 日を除く) と P1 および P3 のデータは、粗大粒子中の濃度は微小粒子中よりも 4-5 倍であり、図 16(5)に示すようにほぼ同一直線上に位置した。これらから、Sr は粗大および微小粒子ともに常に、ほとんど土壌粒子の寄与であることが明らかになった。

8) Co は、粗大粒子および微小粒子濃度が検出限界以上のデータ数が 9 個と非常に少なかった。なお、P4 と P1 では $C > F$ だったが、P3 では $F > C$ であり、土壌粒子の寄与は、P1 のほうが P3 よりも大きいことが推測された。

9) V は、3 つのデータを除いたすべてのデータで $F > C$ であった。なお、P4 と P1 では $F > C$ だったが、P3 (および P2) では $F \gg C$ であり、微小粒子の濃度は P3 のほうが P4 および P1 よりも高かった。これらから、V は、土壌粒子よりもおもに汚染物質からの寄与であることが推測された。

10) Cu は、P4 では $C > F$ だったが、P1 と P3 では $F > C$ であり、P1 と P3 の微小粒子の濃度が P4 の粗大粒子の濃度より高かった。したがって、Cu は、汚染物質のほうが土壌粒子よりも寄与が大きいことがわかった。

11) Cr は、P4 と P1 (3 月 25 日) では、 $C > F$ だったが、P3 (および P2) では $F > C$ であり、P4 と P1 のほうが P3 と P2 よりも、粗大粒子濃度は高く、微小粒子濃度は低かった。これらから、P4 と P1 の期間は土壌粒子の、P3 の期間は汚染物質の、影響をより強く受けていた。

12) Ni は、ほとんどのデータが粗大粒子及び微小粒子ともに 2 ng m^{-3} 以下と低かった。微小粒子中の濃度が 3 ng m^{-3} 以上を示した、P2 (4 月 2 日)、3 月 20 日、P3 で $F > C$ だったが、黄砂の飛来した P4 でも、粗大・微小粒子とも、 1.6 ng m^{-3} 以下と低かったので、Ni はおもに汚染物質に含まれていると推測される。

13) Hg は、粗大粒子および微小粒子濃度が検出限界以上のデータ数が 7 個と非常に少なかった。なお、P4 では $C \gg F$ であり、P1 と P3 では、 $F > C$ であり、汚染物質の影響がみられるが、粗大粒子中での高濃度の原因は現時点では不明である。

14) Br は、ほとんどのデータで粗大粒子中の濃度が微小よりも高く、海塩粒子の寄与が大きいと推測される。

3.4.4 異なる元素間の関係

つぎに、異なる元素間の関係で、特徴的な結果について述べる (図 17 参照)。

(1) Si/Al は、2.50 (E3 の粗大粒子、 $R^2=0.99$)、2.34 (E3 の微小粒子、 $R^2=0.99$)、2.22 (E2 の微小粒子、 $R^2=0.99$) で、粗大粒子の比は、名古屋の都市大気エアロゾルでの値 2.56 (Kadowaki, 1979) とほぼ等しかった。なお、測定期間中の最低濃度は、名古屋では Si と Al でそれぞれ、 1.23 、 $0.436 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ であったが、奄美では、約 100 ng m^{-3} の低濃度領域まで、両者の直線性が見られた。

(2) Al/Fe は、1.35 (E3 の粗大、 $R^2=0.95$)、2.37 (E3 の微小粒子、 $R^2=0.98$) で、九州地方で 1988、1989 年の黄砂時に測定された大気エアロソル中の比 1.9 前後 (金森ら、1991) と異なっていた。

(3) 土壌構成主要元素の Si、Al、Fe の 3 元素間における重量濃度比について、その時系列変化を、図 2 (E2 の微小粒子) と図 10 に併せて示した。これらの図からわかるように、これら 3 元素の濃度比は、各期間中、大きな変化を示さず、また、E2 と E3 期間中でも大きな差は見られなかった。なお、黄砂が飛来した時は、これらの重量濃度は非常に増加するが、3 元素間の濃度比は、黄砂が飛来しない時のそれと比較して、大きな差はみられなかった。ただし、Fe 濃度が他の元素より相対的に高くなる傾向が見られた (図 2, 図 10 および図 17)。

(4) Si/Ti は、粗大および微小粒子の濃度とも非常に強い正の相関がみられたが、微小粒子の比の方が粗大粒子の比よりも大きかった。これは、土壌粒子が巻き上げられた時点で、Si の粒径分布が Ti よりも大きい方に偏っている、あるいは、大気中を輸送されるときに粒径依存の分別効果の寄与によると推測される。

(5) Sr/Ti は、粗大および微小粒子の濃度とも非常に強い正の相関がみられたが、粗大粒子の比の方が微小粒子の比よりも大きかった。なお、粗大粒子間の回帰係数は 0.113 で、UCC の 0.117 とほとんど同じであった。

(6) K/Mn は、粗大および微小粒子の濃度とも非常に強い正の相関がみられたが、微小粒子の比の方が粗大粒子の比よりも大きかった。これは、前述したように、K のほうが Mn に比べて、人間活動による燃焼などの発生源から放出される微小粒子の濃度が、土壌などの発生源による粗大粒子の濃度よりも、はるかに高いためである。

(7) Zn/Pb は、両元素とも微小粒子中の濃度が粗大粒子中よりも高かったが、E3 期間中は、両元素の回帰係数は 1.68 (粗大) と 1.53 (微小) でほぼ等しかったが、E2 時の微小粒子中では、1.06 と E3 の微小粒子中の比よりも小さかった。この原因は、発生源に起因すると推測されるが、現時点では不明である。なお、Okuda et al.(2004)が、2001 年 3 月から 2003 年 8 月まで中国の北京市内で測定した PM₁₀ 中の Zn と Pb の平均濃度は、それぞれ、0.77、0.43 $\mu\text{g m}^{-3}$ で、Zn/Pb は 1.79 であった。E3 時の粗大粒子と微小粒子中の各濃度を合計した平均濃度の中の両元素の比 1.74 は、北京市内の比とほぼ等しく、これらの元素が大都市の大気汚染気塊に含まれて奄美に到達したとの推測をさらに支持する結果となった。

(8) そこで、前述した、北京市内で測定されたエアロソル中の各元素の平均濃度と、E3 期間中の平均濃度、および、人為的な汚染物質が卓越した P3 時の濃度との関係を、図 18 に示した。これらから、北京市内では、Al よりも Fe のほうが高く Fe の人為発生源からの寄与が大きいこと、P3 時のデータとの比較でも、Zn、Pb、Cu などの元素は北京市内のほうが奄美よりはるかに高く、北京などの大都市/工業地帯を通過した汚染気塊が、奄美に到達した可能性は非常に高いことが推測された。なお、両者のデータは、測定原理や定量検

出限界も異なっているので、厳密な比較は出来ないので、さらに同一手法での測定および解析が望まれる。

4. 結論

以上の解析結果から、奄美大島で春季（おもに E3 期間）に測定された大気エアロソル中の約 20 の微量元素の特徴について、次のようなことが明らかになった。

(1) 各元素における粗大粒子と微小粒子中の平均濃度の関係から、つぎの二つのグループに大別された。一つは粗大粒子あるいは微小粒子中の平均濃度が 100 ng m^{-3} 以上で、S, Si, Al, Fe, Na, Mg, K, Ca, Cl が含まれていた。他のグループは、粗大粒子および微小粒子中の平均濃度が 30 ng m^{-3} 以下で、Ti, Mn, Sr, Zn, Pb, Br, Co, Hg, V, Cr, Ni, Cu が含まれていた。

(2) 粗大粒子中の平均濃度が微小粒子中のそれよりも高い元素は、Si, Al, Fe, Na, Mg, Ca, Cl, Ti, Mn, Sr, Co, Hg, Cr, Br であり、微小粒子中の平均濃度のほうが高い元素は、S, K, Zn, Pb, V, Ni, and Cu であった。

(3) 粗大粒子中のほうが濃度が高い（あるいは微小粒子中の濃度とほぼ同等な）元素の中で、Si, Al, Fe, Mg, K, Ca, Ti, Mn, Sr, Co, V の主な起源は、これらの各元素間に強い正の相関 ($r > 0.80$) がみられたので、おもに中国北西部の内陸域から輸送されてきた土壌粒子と推測された。一方、Na, Cl と Br のおもな起源は、海塩粒子であった。

(4) 微小粒子中のほうが濃度が高い（あるいは粗大粒子中の濃度とほぼ同等な）元素の中で、S, K, Mn, Zn, Pb と Cu の主な起源は、これらの各元素間に強い正の相関 ($r > 0.81$) がみられたので、中国北部の大都市/工業地帯で排出された汚染物質と推測された。

(5) 微小粒子中で最も強い正の相関が見られた元素は、K と Mn ($r = 0.98$)、および Zn と Pb ($r = 0.97$) であった。粗大粒子および微小粒子中の濃度がほぼ等しかった K と Mn（ただし両元素の絶対濃度は $K \gg Mn$ ）の起源は、粗大粒子中では土壌粒子であり、また、微小粒子中では、前述した都市/工業地帯の大気汚染物質であった。一方、微小粒子中の濃度が粗大粒子中よりも 4-5 倍であった Zn と Pb の主な起源は、都市/工業地帯の大気汚染物質であった。

(6) 2 元素間での回帰分析から、粗大粒子中の Si と Al の濃度の回帰係数(Si/Al)は 2.50 ($R^2 = 0.99$) であり、名古屋で 1976-1978 年に測定された都市大気エアロソル中の値 2.56 とほぼ等しかった。一方、粗大粒子中の Al/Fe は 1.35 ($R^2 = 0.95$) で、1988 年と 1989 年の春季の黄砂時に九州地方で測定された値（約 0.9）と大きく異なった。

(7) 粗大粒子中の Si、Al と Fe の濃度比は、E2 と E3 期間中の時系列変化では、ほとんど一定であった（なお、黄砂時は、Fe の相対濃度が Si と Al よりも少し高くなった）。これは、黄砂の飛来時であろうとなかろうと、これらの土壌粒子中の主要な 3 元素は、常にほぼ一定であったことを示し、中国北西部の内陸地帯で強風により大気中に巻き上げられた土壌粒子が、奄美大島の大气エアロソル中には常に存在していたことを示唆している。

(8) また、大陸の上部地殻の主要な元素の平気濃度、および 2001 年 3 月から 2003 年 8 月まで北京市内で測定された大気エアロソル中の主要元素濃度と、奄美で測定された微量元

素との間の関係についても、比較検討を行った。

5. 今後の課題

今回の解析では、おもに2変量解析を中心に行って、元素間の特徴を明らかにした。今後は、2004年3～4月(E4)に実施したAPEX強化観測データをも利用して、次の点について、解析を深める必要がある。

- (1) 多変量解析をおこない、多元素間の関係をより明確にする必要がある。
- (2) また、風系別に解析を行い、元素間に違いがあるかどうかを、明らかにする。
- (3) さらに、中国北西部およびモンゴル共和国の土壌の微量元素、あるいはそれらのダスト発生源地域、また、北京などの大都市での大気エアロソル中の微量元素のデータを入手(あるいは同一手法で測定)して、それらと、本測定結果との比較を行い、発生源推定をより正確に行う必要がある。

文献

Kadowaki, S.: Silicon and aluminum in urban aerosols for characterization of atmospheric soil particles in the Nagoya area, *Environmental and Science and Technology*, 13, 1130-1133 (1979)

金森 悟・金森暢子・西川雅高・溝口次夫: 黄砂の化学像、名古屋大学水圏科学研究所編、黄砂、古今書院、124-156 (1991)

Okuda, T., J. Kato, J. Mori, M. Tenmoku, Y. Suda, S. Tanaka, K. He., Y. Ma, F. Yang, X. Yu., F. Duan: Daily concentrations of trace metals in aerosols in Beijing, China, determined by using inductively coupled plasma mass spectrometry equipped with laser ablation analysis, and source identification of aerosols, *Science of the Total Environment*, 330, 145-148 (2004)

斉藤勝美: Bio-PIXE その理論と応用、第9章環境科学への応用、(2) 大気粉じん中元素の日内変動、*Radioisotopes*, 50, 94-99 (2001)

Sera, K., Yanagisawa, T., Tsunoda, H., Futatsugawa, Hatakeyama, S., S., Saitoh, Y., Suzuki, S. and H. Orihara: Bio-PIXE at the Takizawa Facility. (Bio-PIXE with a Baby Cyclotron), *Int'l Journal of PIXE*, Vol. 2- 3, 325-330 (1992)

Sera, K., Futatsugawa, S. and Saitoh, K.: Method of Quantitative Analysis Making Use of Bromine in a Nucleopore Filter, *Int'l Journal of PIXE* Vol. 7-1,2, 71-85 (1997)

須藤重人・二ツ川章二・斉藤義弘・世良耕一郎・鶴田治雄: PIXE を利用したアジア域の大気質広域輸送過程解明への試み、第10回 NMCC 共同利用研究成果報告書(CD-R) (2003)

Taylor, S. R. and S. M. McLennan: *The Continental Crust: its Composition and Evolution*, Blackwell Scientific Publications, pp46 (1985)

Tsuruta, H., S. Sudo, S. Yonemura, Y. Shirasuna, K. Hirano, K. Sera, S. Futatsugawa, T. Maeda, Naoki Kaneyasu, N. Takeuchi, T. Takamura, and T. Nakajima: Characterization, source

identification, and optical properties of atmospheric aerosols measured at Amami-Oshima, southwest Japan, during spring seasons under the APEX field campaign program, in Findings and current problems in the Asian particle environmental Change Studies:2003, ed. by T. Nakajima and APEX Science Team, JST/CREST/APEX 2003 Interim Report, 21-40 (2003)

表1 大気エアロソルに含まれる微量元素の主な起源

微量元素	土壌	海塩	人為
Si, Al, Fe, Ti, Sr, Co	◎		○
Na, Mg, Ca	◎	◎	○
K, Mn, Zn, Pb, V, Cr, Ni, Cu, Hg	◎		◎
S, Cl, Br		◎	◎

注1 : Si, Al, Fe, Tiなどは、土壌粒子の舞い上がりだけでなく、石炭燃焼などに伴って大気中に放出される。
 注2 : Sは石膏 (Ca2SO4) として、NaやClは岩塩などに含まれており、これらは大陸内部の土壌にも含まれている。

表2 E2およびE3期間中の微小粒子と粗大粒子中の各元素の平均、最低-最高濃度とE3時の各元素の粗大と微小粒子の直線回帰式

element	E3: Coarse particles (ng m ⁻³)		E3: Fine particles (ng m ⁻³)		X(G)=a*X(F)+b		R2	E2: Fine particles (ng m ⁻³)	
	Mean	(min-max)	Mean	(min-max)	a	b		Mean	min-max
S	354.65	163-697	2277.68	364-7786	0.067	202.42	0.589	1963.82	371-3907
Si	1662.98	55.0-7912	906.37	32.5-3787	1.952	-105.77	0.935	1593.06	49.2-6931
Al	702.10	54.4-3170	358.34	0-1633	1.825	48.07	0.935	681.29	0-3107
Fe	376.77	8.16-2529	163.16	6.84-670.8	3.085	-126.53	0.887	259.54	2.77-1083
Na	1633.55	668-3016	642.69	142-1228	1.648	574.31	0.522	360.95	89.1-1249
Mg	453.99	149-1062	203.65	0-640	1.328	183.54	0.753	225.72	44.4-967
K	253.14	74.0-1050	268.86	25.9-1023	0.538	108.49	0.417	319.83	16.7-953
Ca	651.39	66.1-3911	131.88	19.6-647	5.793	-112.56	0.966	189.62	3.01-784
Cl	2349.79	470-4634	21.16	0-152	12.926	2076.30	0.347	11.62	0-47.9
Ti	30.23	0-184	11.25	0-55.4	3.121	-4.87	0.932	19.68	0-85.8
Mn	7.98	0-53.8	5.63	0-23.5	1.339	0.44	0.504	7.79	0-27.7
Sr	5.05	0.72-25.6	0.84	0-5.09	3.375	2.21	0.683	1.14	0-6.22
Zn	5.71	0.66-24.7	27.74	1.56-156	0.151	1.52	0.771	20.79	0-63.0
Pb	4.13	1.05-14.0	15.09	0.67-77.7	0.140	2.02	0.667	17.09	0.91-51.8
Co	1.01	0-11.2	0.79	0-4.29	1.372	-0.07	0.510	3.07	0-18.0
Hg	2.18	0-15.0	0.60	0-6.24	0.853	1.67	0.163	1.96	0-14.3
V	1.59	0.42-5.69	2.88	0-7.09	0.453	0.29	0.458	1.84	0.31-3.25
Cr	3.24	1.28-7.90	1.83	0.02-5.04	0.417	2.47	0.059	1.69	0-10.8
Ni	0.74	0 -1.84	1.23	0 -9.78	0.089	0.63	0.107	0.54	0.14-1.10
Cu	0.66	0 -3.33	1.65	0 -9.65	0.239	0.27	0.337	1.33	0-3.39
Br	9.27	3.38-17.7	3.67	0.09-8.91	0.334	8.04	0.056	1.78	0-4.32

表3 E3期間中の大気エアロソル(微小粒子)の微量元素同士の相関表

E3(d<2.5)	S	Si	Al	Fe	Na	Mg	K	Ca	Cl	Ti	Mn	Sr	Zn	Pb	Co	Hg	V	Cr	Ni	Cu	Br
S	1.000	0.580	0.549	0.636	0.224	0.477	0.929	0.505	-0.170	0.448	0.903	0.336	0.913	0.944	0.662	0.711	0.733	0.670	0.153	0.940	0.618
Si	0.580	1.000	0.997	0.993	0.115	0.912	0.787	0.966	-0.092	0.969	0.832	0.790	0.412	0.547	0.852	0.466	0.755	0.306	-0.093	0.511	0.312
Al	0.549	0.997	1.000	0.988	0.117	0.920	0.761	0.970	-0.074	0.967	0.808	0.796	0.379	0.516	0.850	0.451	0.743	0.283	-0.089	0.478	0.274
Fe	0.636	0.993	0.988	1.000	0.105	0.897	0.829	0.962	-0.107	0.956	0.873	0.788	0.485	0.612	0.877	0.526	0.771	0.358	-0.056	0.583	0.338
Na	0.224	0.115	0.117	0.105	1.000	0.354	0.251	0.181	0.510	0.041	0.135	-0.001	0.184	0.216	0.153	0.134	0.197	0.117	-0.382	0.189	0.245
Mg	0.477	0.912	0.920	0.897	0.354	1.000	0.674	0.907	0.040	0.871	0.693	0.742	0.289	0.412	0.789	0.395	0.683	0.243	-0.218	0.378	0.201
K	0.929	0.787	0.761	0.829	0.251	0.674	1.000	0.733	-0.086	0.672	0.980	0.507	0.860	0.930	0.797	0.750	0.786	0.605	0.059	0.905	0.603
Ca	0.505	0.966	0.970	0.962	0.181	0.907	0.733	1.000	0.024	0.961	0.781	0.853	0.359	0.513	0.770	0.486	0.665	0.212	-0.098	0.444	0.240
Cl	-0.170	-0.092	-0.074	-0.107	0.510	0.040	-0.086	0.024	1.000	-0.091	-0.180	-0.128	-0.107	-0.098	-0.131	-0.164	-0.168	-0.392	-0.167	-0.125	0.069
Ti	0.448	0.969	0.967	0.956	0.041	0.871	0.672	0.961	-0.091	1.000	0.738	0.834	0.271	0.415	0.765	0.355	0.664	0.196	-0.143	0.371	0.241
Mn	0.903	0.832	0.808	0.873	0.135	0.693	0.980	0.781	-0.180	0.738	1.000	0.577	0.806	0.894	0.812	0.747	0.776	0.564	0.061	0.869	0.557
Sr	0.336	0.790	0.796	0.788	-0.001	0.742	0.507	0.853	-0.128	0.834	0.577	1.000	0.178	0.343	0.516	0.388	0.453	0.141	-0.023	0.257	0.102
Zn	0.913	0.412	0.379	0.485	0.184	0.289	0.860	0.359	-0.107	0.271	0.806	0.178	1.000	0.966	0.552	0.743	0.672	0.728	0.315	0.954	0.568
Pb	0.944	0.547	0.516	0.612	0.216	0.412	0.930	0.513	-0.098	0.415	0.894	0.343	0.966	1.000	0.608	0.811	0.681	0.664	0.247	0.970	0.578
Co	0.662	0.852	0.850	0.877	0.153	0.789	0.797	0.770	-0.131	0.765	0.812	0.516	0.552	0.608	1.000	0.456	0.800	0.472	-0.016	0.644	0.320
Hg	0.711	0.466	0.451	0.526	0.134	0.395	0.750	0.486	-0.164	0.355	0.747	0.388	0.743	0.811	0.456	1.000	0.472	0.518	0.213	0.754	0.346
V	0.733	0.755	0.743	0.771	0.197	0.683	0.786	0.665	-0.168	0.664	0.776	0.453	0.672	0.681	0.800	0.472	1.000	0.617	0.123	0.666	0.378
Cr	0.670	0.306	0.283	0.358	0.117	0.243	0.605	0.212	-0.392	0.196	0.564	0.141	0.728	0.664	0.472	0.518	0.617	1.000	0.260	0.678	0.407
Ni	0.153	-0.093	-0.089	-0.056	-0.382	-0.218	0.059	-0.098	-0.167	-0.143	0.061	-0.023	0.315	0.247	-0.016	0.213	0.123	0.260	1.000	0.217	-0.253
Cu	0.940	0.511	0.478	0.583	0.189	0.378	0.905	0.444	-0.125	0.371	0.869	0.257	0.954	0.970	0.644	0.754	0.666	0.678	0.217	1.000	0.585
Br	0.618	0.312	0.274	0.338	0.245	0.201	0.603	0.240	0.069	0.241	0.557	0.102	0.568	0.578	0.320	0.346	0.378	0.407	-0.253	0.585	1.000

表4 E3期間中の大気エアロソル(粗大粒子)の微量元素同士の相関表

E3(2.5<d<10)	S	Si	Al	Fe	Na	Mg	K	Ca	Cl	Ti	Mn	Sr	Zn	Pb	Co	Hg	V	Cr	Ni	Cu	Br
S	1.000	0.708	0.715	0.681	0.342	0.800	0.740	0.715	0.278	0.697	0.690	0.765	0.749	0.769	0.592	0.615	0.644	0.517	-0.247	0.723	0.516
Si	0.708	1.000	0.997	0.978	-0.075	0.812	0.979	0.963	-0.046	0.990	0.975	0.918	0.567	0.704	0.879	0.751	0.897	0.851	-0.283	0.864	0.220
Al	0.715	0.997	1.000	0.974	-0.066	0.805	0.975	0.959	-0.038	0.986	0.970	0.914	0.583	0.709	0.876	0.748	0.900	0.851	-0.287	0.866	0.203
Fe	0.681	0.978	0.974	1.000	-0.139	0.803	0.986	0.992	-0.085	0.997	0.998	0.951	0.529	0.647	0.945	0.766	0.904	0.827	-0.277	0.885	0.210
Na	0.342	-0.075	-0.066	-0.139	1.000	0.330	-0.008	-0.145	0.899	-0.114	-0.150	-0.035	0.124	0.070	-0.282	0.022	-0.135	-0.162	-0.205	-0.163	0.590
Mg	0.800	0.812	0.805	0.803	0.330	1.000	0.883	0.808	0.396	0.806	0.801	0.836	0.435	0.538	0.703	0.660	0.690	0.691	-0.385	0.644	0.605
K	0.740	0.979	0.975	0.986	-0.008	0.883	1.000	0.979	0.053	0.987	0.983	0.951	0.533	0.654	0.907	0.767	0.886	0.824	-0.315	0.856	0.326
Ca	0.715	0.963	0.959	0.992	-0.145	0.808	0.979	1.000	-0.083	0.987	0.994	0.971	0.567	0.674	0.950	0.779	0.904	0.807	-0.235	0.905	0.235
Cl	0.278	-0.046	-0.038	-0.085	0.899	0.396	0.053	-0.083	1.000	-0.071	-0.099	0.015	-0.033	-0.024	-0.202	-0.004	-0.114	-0.161	-0.264	-0.132	0.607
Ti	0.697	0.990	0.986	0.997	-0.114	0.806	0.987	0.987	-0.071	1.000	0.994	0.946	0.553	0.669	0.927	0.760	0.906	0.834	-0.275	0.889	0.219
Mn	0.690	0.975	0.970	0.998	-0.150	0.801	0.983	0.994	-0.099	0.994	1.000	0.954	0.557	0.665	0.946	0.766	0.905	0.819	-0.261	0.895	0.221
Sr	0.765	0.918	0.914	0.951	-0.035	0.836	0.951	0.971	0.015	0.946	0.954	1.000	0.575	0.652	0.883	0.855	0.845	0.764	-0.286	0.856	0.311
Zn	0.749	0.567	0.583	0.529	0.124	0.435	0.533	0.567	-0.033	0.553	0.557	0.575	1.000	0.876	0.471	0.436	0.597	0.480	0.140	0.724	0.303
Pb	0.769	0.704	0.709	0.647	0.070	0.538	0.654	0.674	-0.024	0.669	0.665	0.652	0.876	1.000	0.562	0.492	0.734	0.589	0.022	0.790	0.272
Co	0.592	0.879	0.876	0.945	-0.282	0.703	0.907	0.950	-0.202	0.927	0.946	0.883	0.471	0.562	1.000	0.616	0.854	0.721	-0.198	0.877	0.119
Hg	0.615	0.751	0.748	0.766	0.022	0.660	0.767	0.779	-0.004	0.760	0.766	0.855	0.436	0.492	0.616	1.000	0.683	0.671	-0.234	0.573	0.193
V	0.644	0.897	0.900	0.904	-0.135	0.690	0.886	0.904	-0.114	0.906	0.905	0.845	0.597	0.734	0.854	0.683	1.000	0.811	-0.095	0.847	0.188
Cr	0.517	0.851	0.851	0.827	-0.162	0.691	0.824	0.807	-0.161	0.834	0.819	0.764	0.480	0.589	0.721	0.671	0.811	1.000	-0.111	0.662	0.265
Ni	-0.247	-0.283	-0.287	-0.277	-0.205	-0.385	-0.315	-0.235	-0.264	-0.275	-0.261	-0.286	0.140	0.022	-0.198	-0.234	-0.095	-0.111	1.000	-0.106	-0.115
Cu	0.723	0.864	0.866	0.885	-0.163	0.644	0.856	0.905	-0.132	0.889	0.895	0.856	0.724	0.790	0.877	0.573	0.847	0.662	-0.106	1.000	0.211
Br	0.516	0.220	0.203	0.210	0.590	0.605	0.326	0.235	0.607	0.219	0.221	0.311	0.303	0.272	0.119	0.193	0.188	0.265	-0.115	0.211	1.000

図1 E2期間中の粒径別
エアロソル重量濃度

E2(2001年4月11-30日)

粗大粒子(2.5<d<10 um)

自然起源

微小粒子(d<2.5um)

人為起源(特に燃焼)

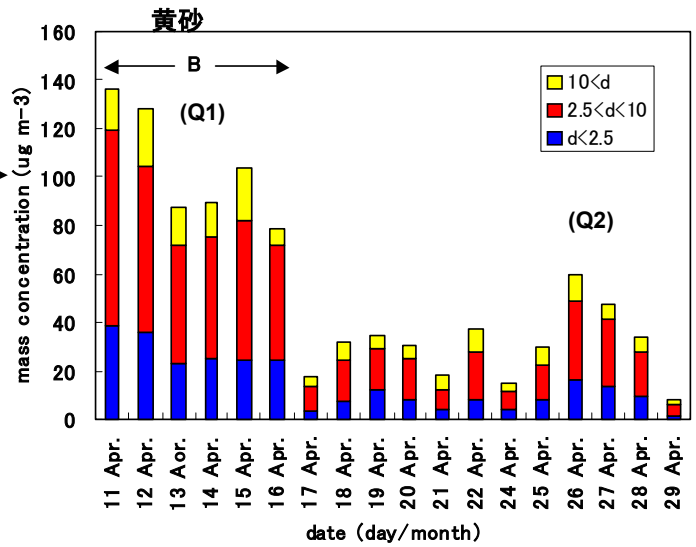


図2 微小粒子中の組成別
エアロソル重量濃度

E2(2001年4月11-30日)

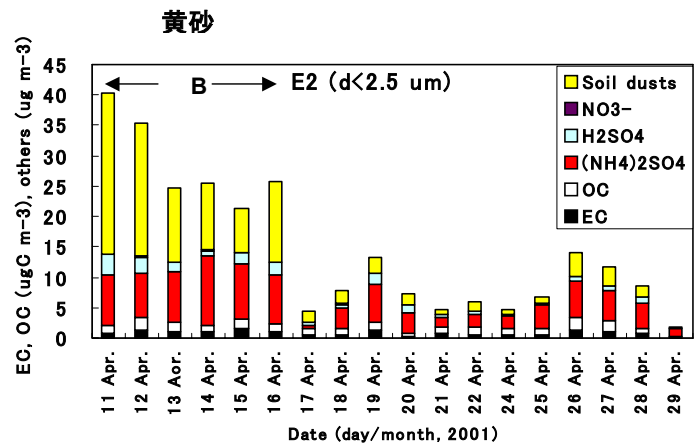
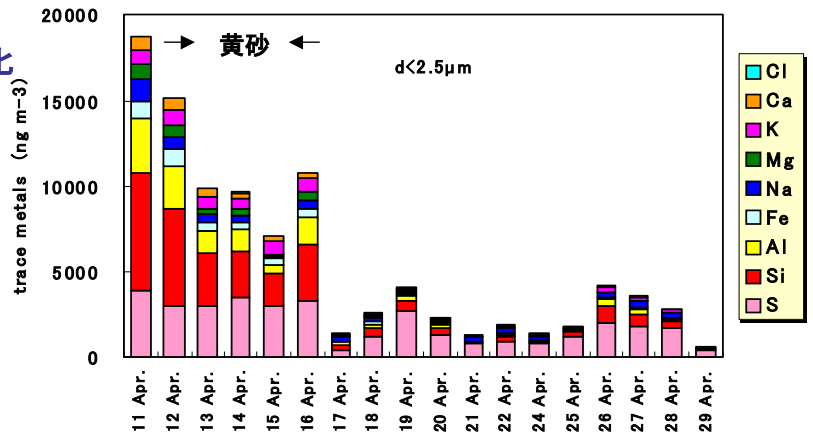


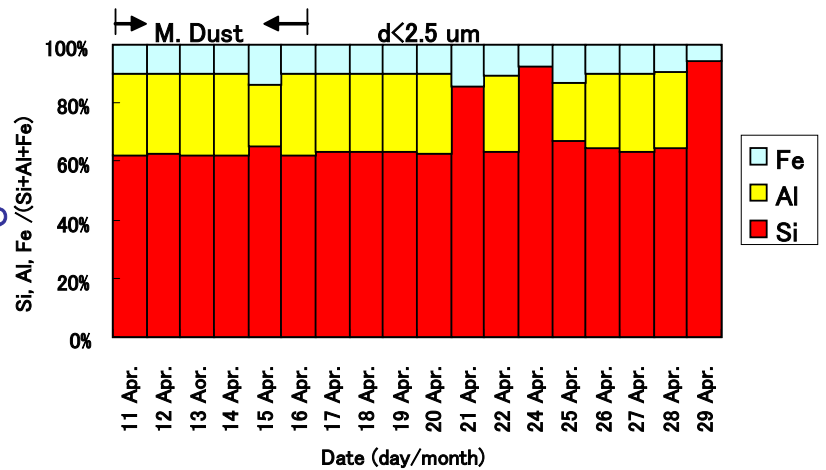
図3 E2期間中の微小粒子中の微量元素濃度の時系列変化

(1) 高濃度元素



(2) Si, Al, Feの重量濃度比
(なお、4月21日、24日、29日はFeの濃度が検出限界以下のため比較は不可能)

黄砂時には、非黄砂時に比べて濃度は増大するが重量濃度比はほぼ同じ



Na, Mg, K, Ca

微小・粗大粒子中
黄砂時に濃度が
増大し、Caの組成
比が大となる

K

微小粒子中の
K濃度は黄砂時とともに
汚染気塊時にも高濃度

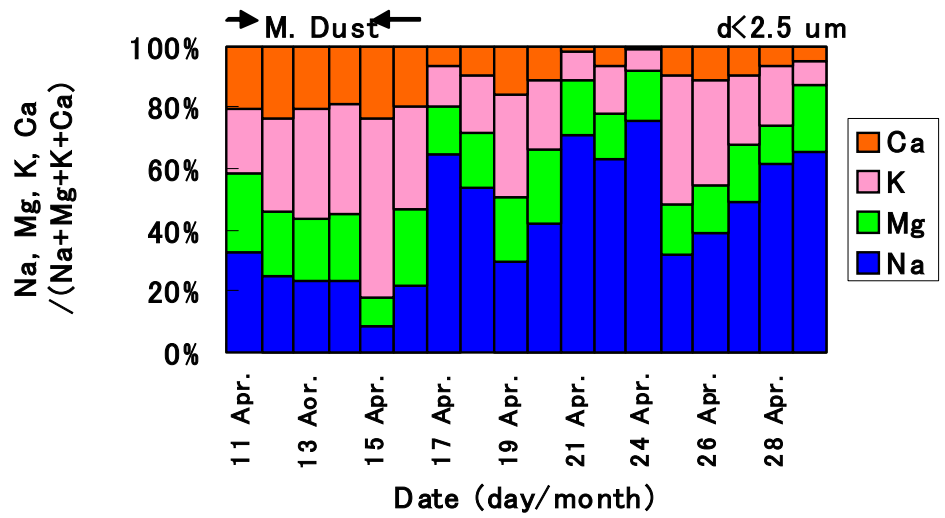
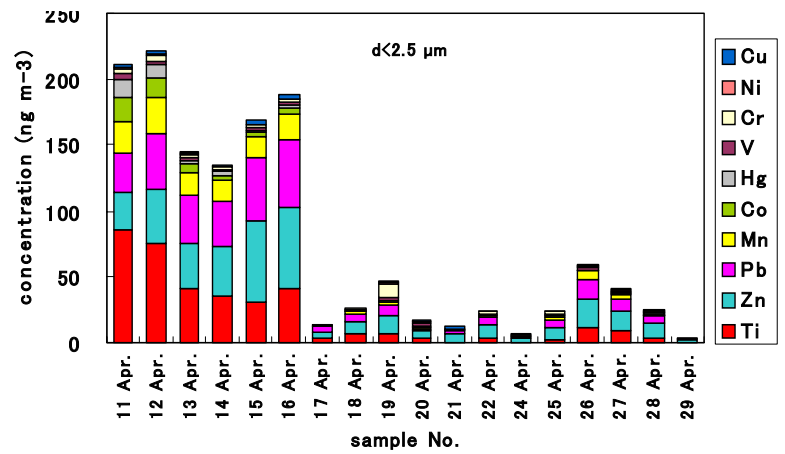


図4 E2期間中の微小粒子中の
微量元素濃度の時系列変化
(2) 低濃度元素



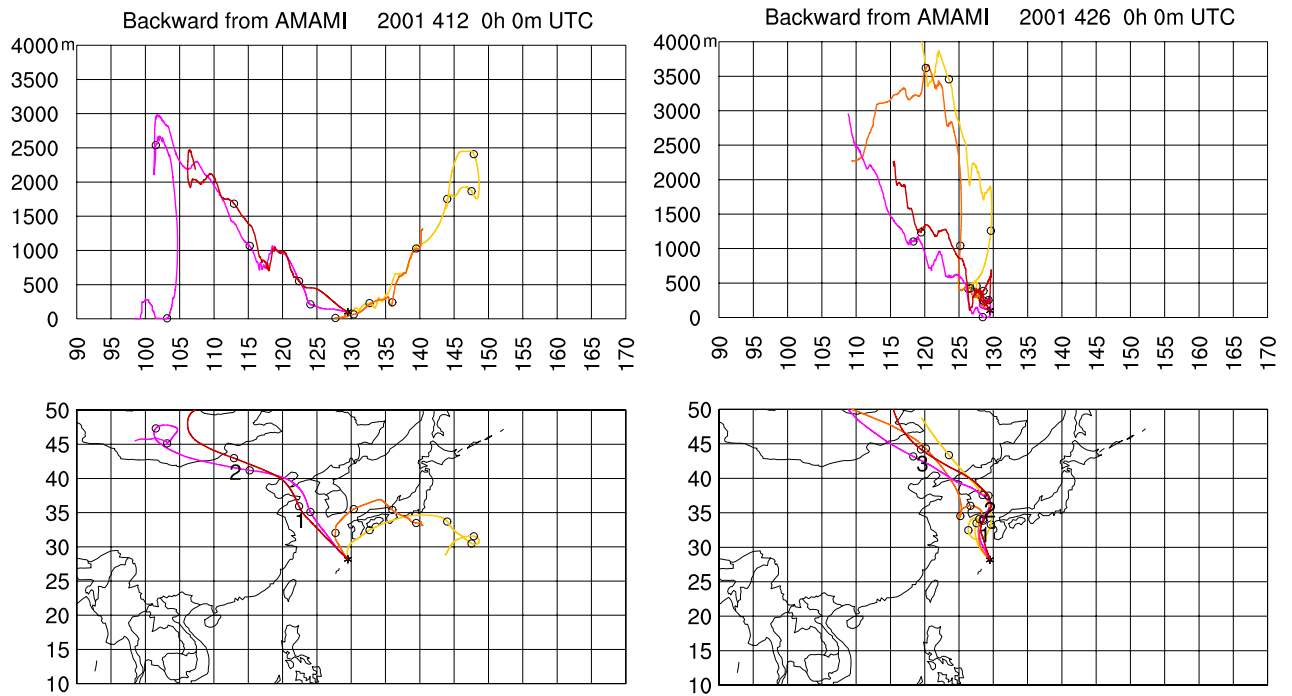


図5 奄美大島に到達した大気塊の後方流跡線解析
 (1) 2001年4月11日-12日 (2) 2001年4月25日-26日
 黄砂観測 (气象台)

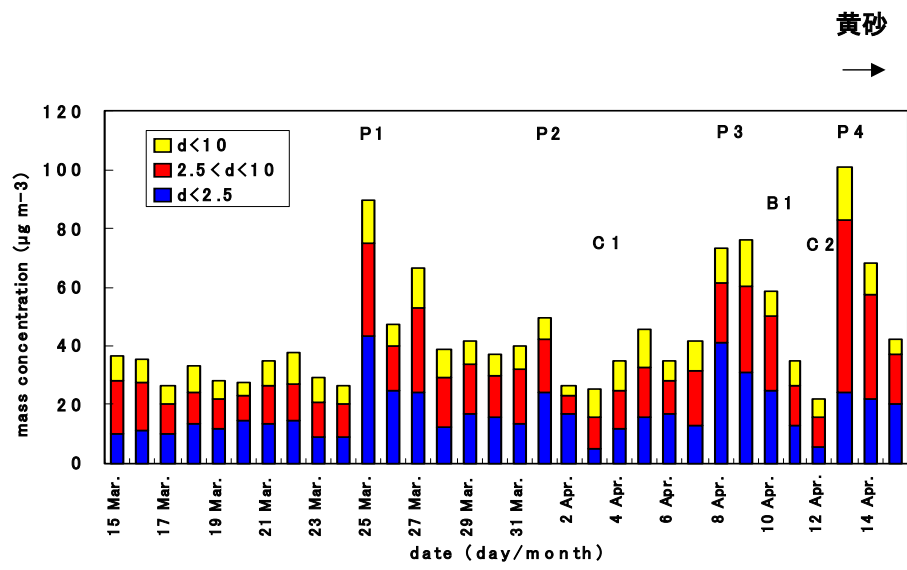


図6 E3期間中の粒径別エアロソル重量濃度
E3(2003年3月15日-4月16日)

図7 微小粒子中の組成別エアロソル重量濃度

微小粒子
 EC, OC
 (NH₄)₂SO₄:NS
 粗大粒子
 NO₃
 土壌粒子:海塩粒子

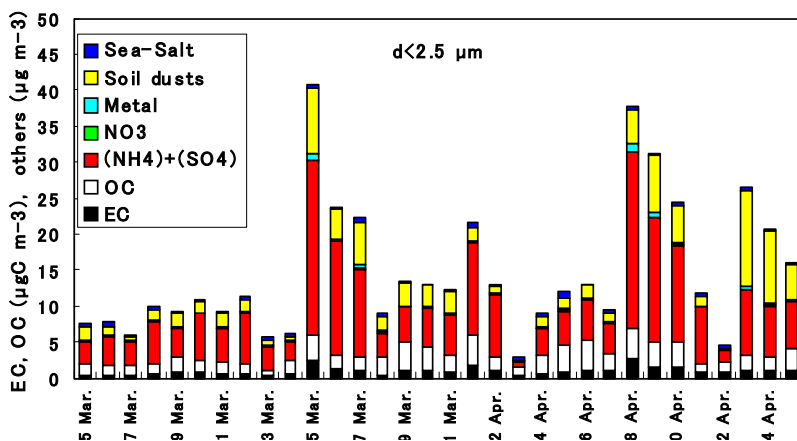


図8 粗大粒子中の組成別エアロソル重量濃度

粗大粒子
 黄砂、汚染気塊時は
 土壌 > 海塩
 その他
 海塩 > 土壌

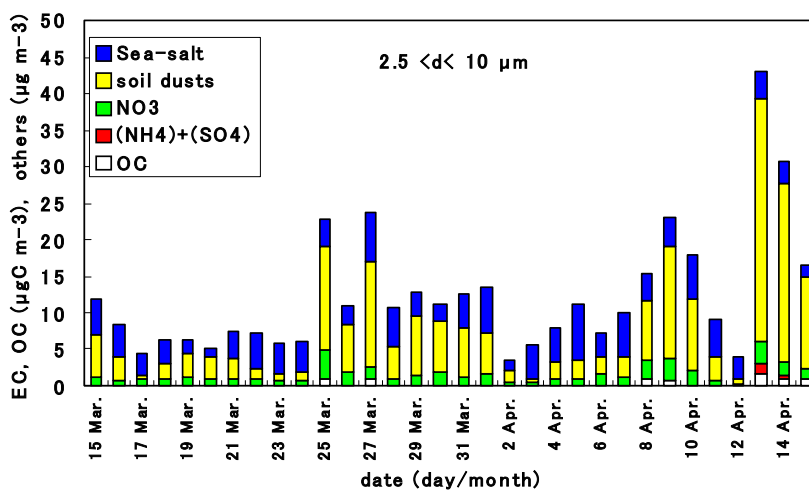
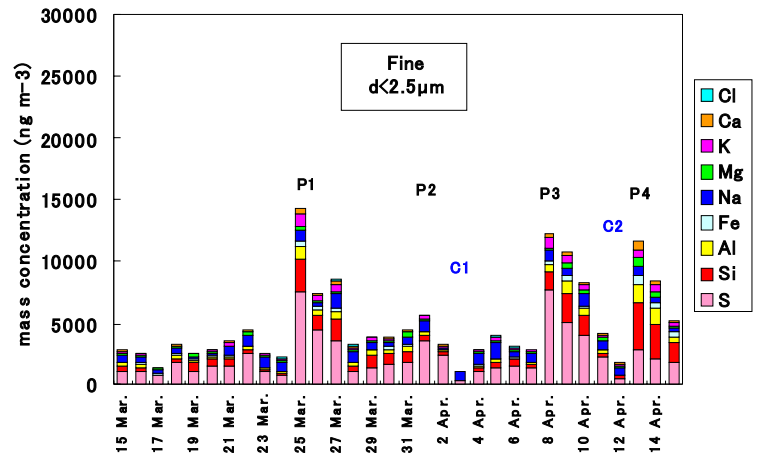


図9 E3期間中の微小粒子中の
微量元素濃度の時系列変化
(1)高濃度元素



(2)低濃度元素

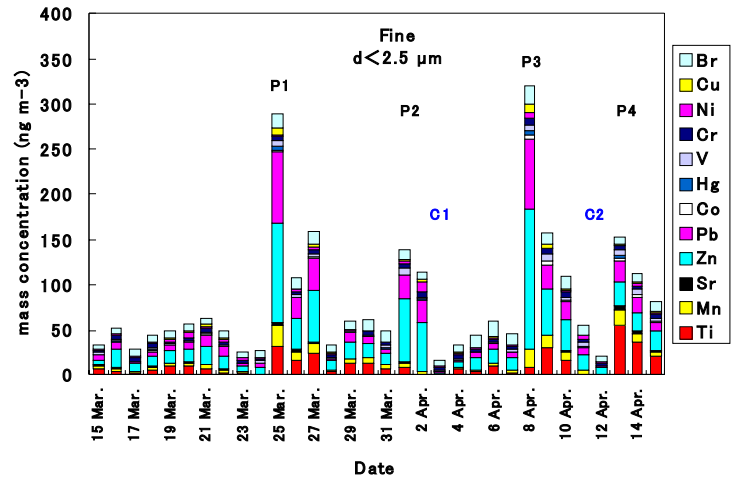
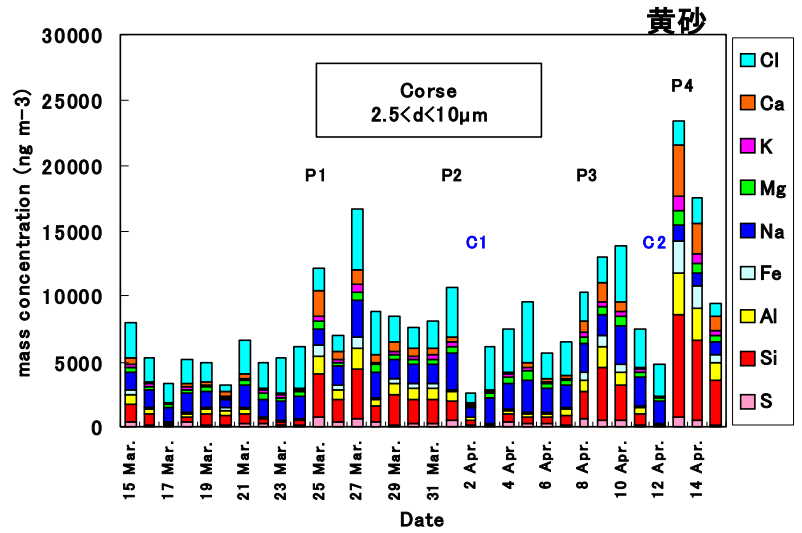
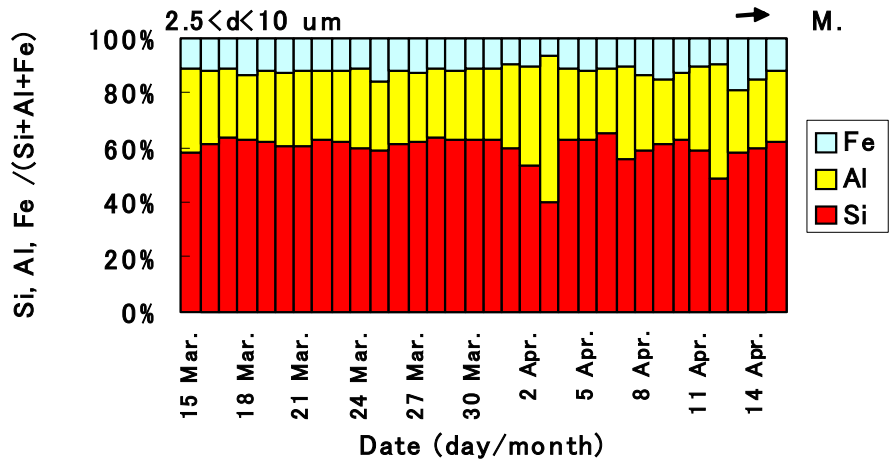


図10 E3期間中の粗大粒子中の微量元素濃度の時系列変化 (1)高濃度元素



(2) Si, Al, Fe間の重量濃度比 (4月3日と12日は、Fe濃度が各8.2, 16.5 ng m⁻³と非常に低かったので誤差も大きかったと推測される)

黄砂時には、非黄砂時に比べて重量濃度は増大するが濃度比はほぼ同じ (Feが若干増大?)



微量元素(3)

黄砂時と非黄砂時

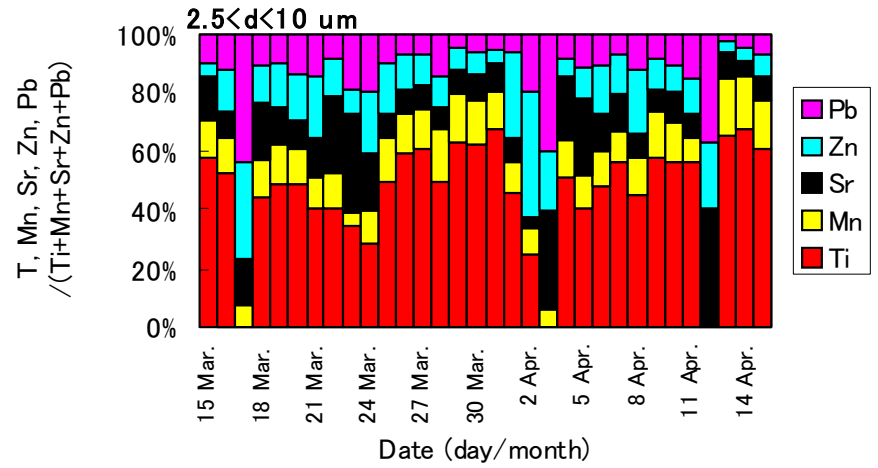
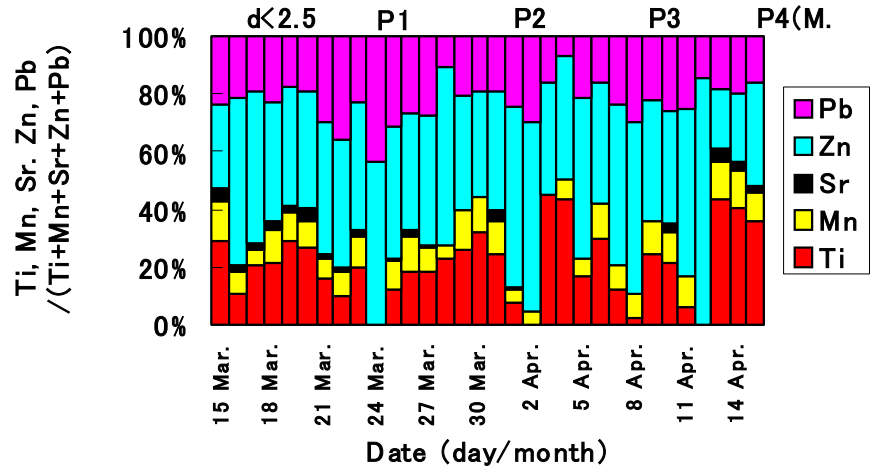
Ti, Mn, Sr, Zn, Pb

Ti, Sr, Mn

微小<粗大粒子
黄砂時に濃度高い

Zn, Pb

微小>粗大粒子
汚染気塊時に高濃度



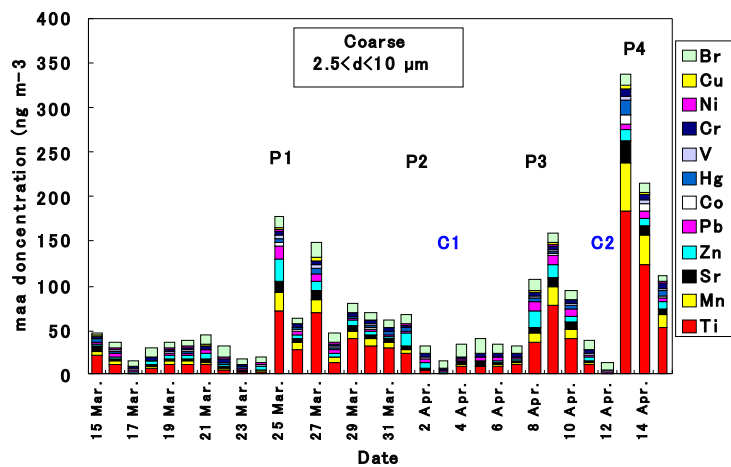


図11 E3期間中の粗大粒子中の微量元素濃度の時系列変化
(2) 低濃度元素

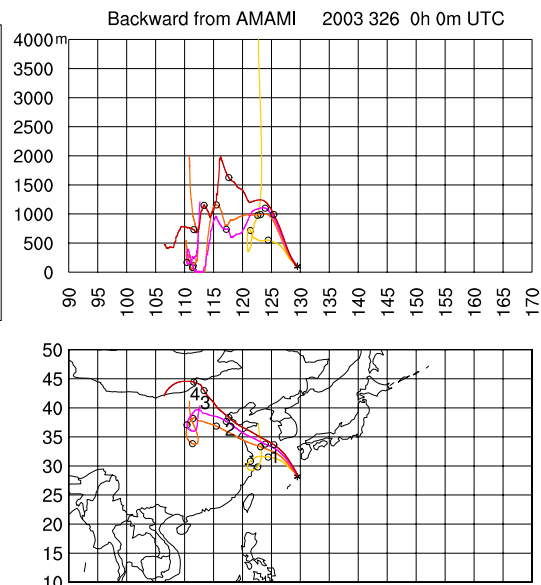


図12 奄美大島に到達した大気塊の後方流跡線解析
(1) 2003年3月25日-26日

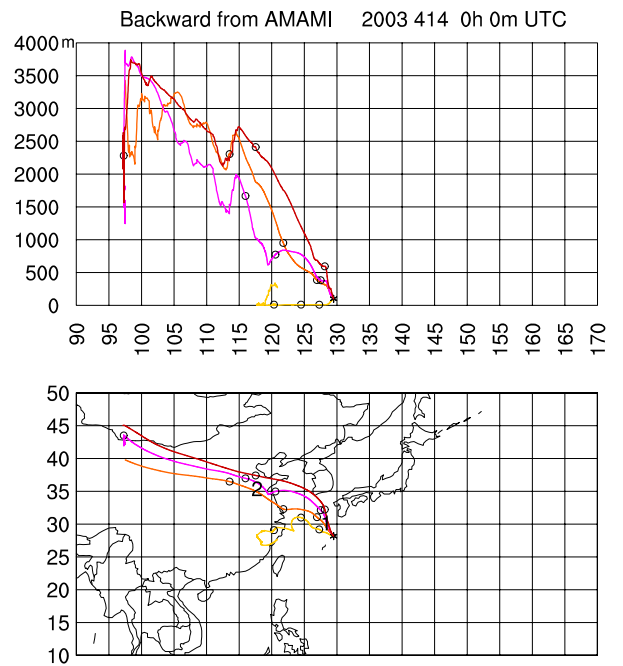
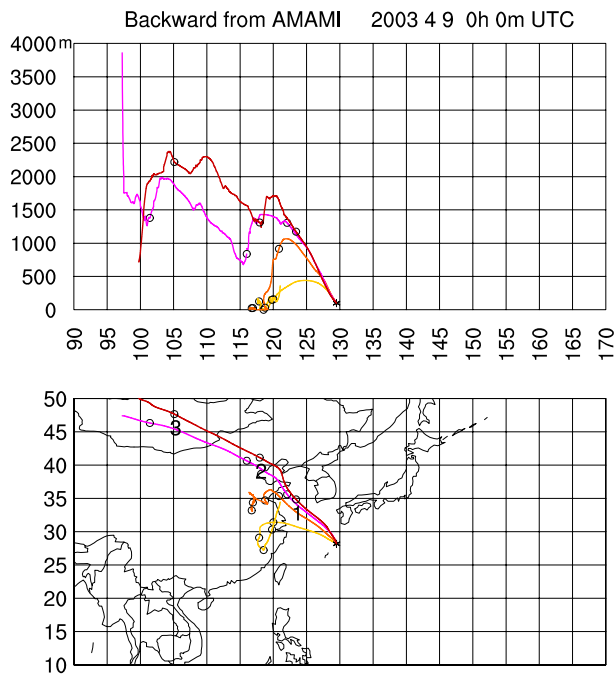


図12 奄美大島に到達した大気塊の後方流跡線解析 (続き)
 (2) 2003年4月8日-9日 (3) 2003年4月13日-14日
 黄砂観測(气象台)

図13 微量元素の平均濃度 (E3)と大陸における地殻上部の各元素の平均組成比(UCC)との比較

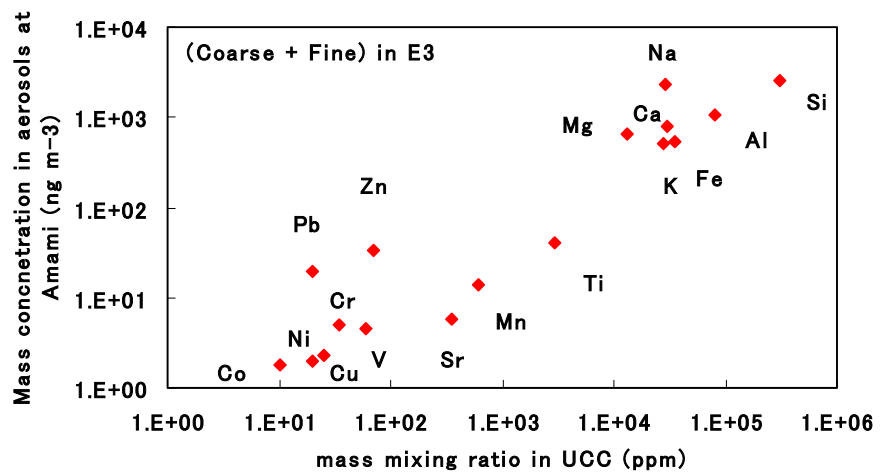
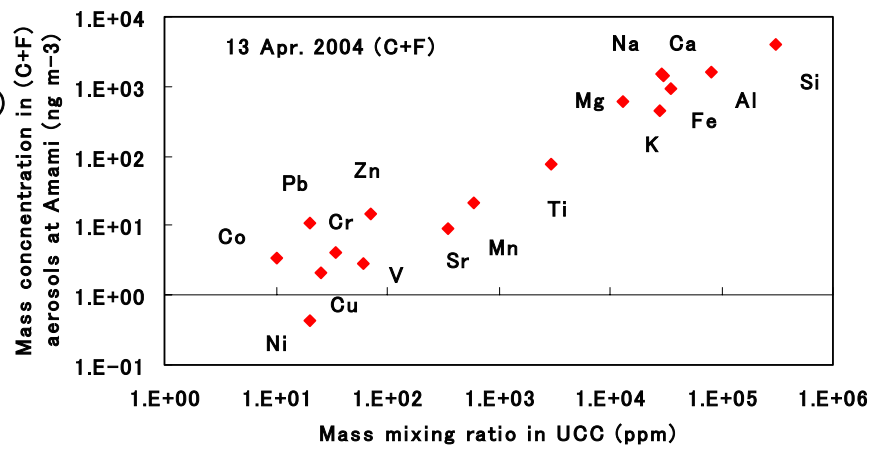


図14 2003年4月13日(黄砂時)の微量元素の平均濃度と大陸における地殻上部の各元素の平均組成比との比較



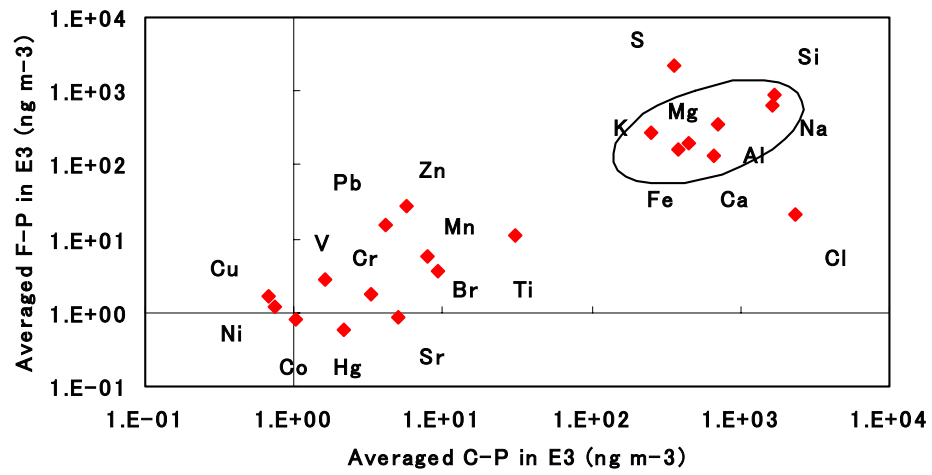
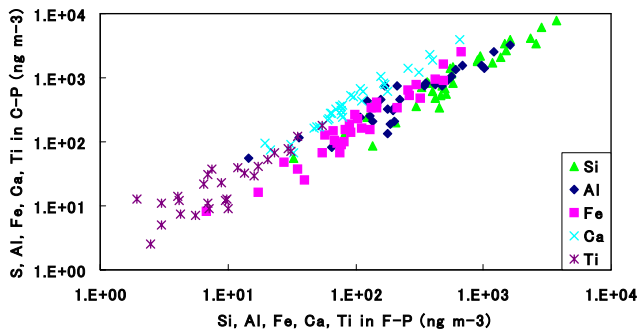
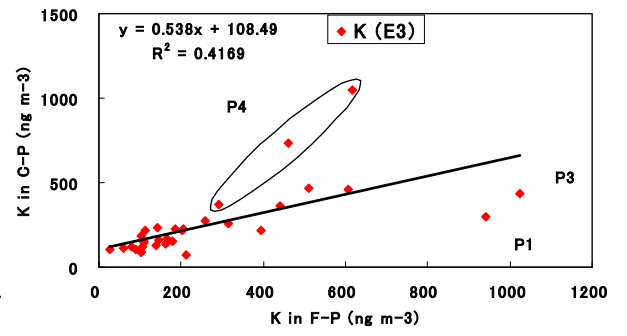


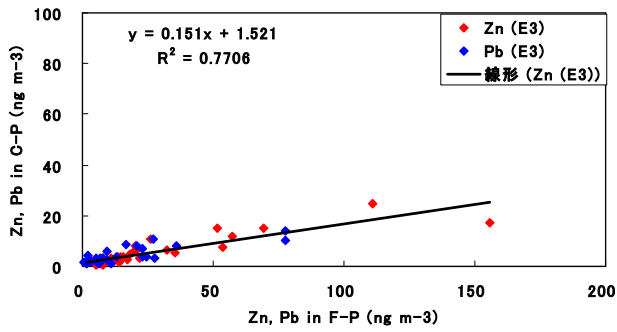
図15 E3期間中の粗大粒子(C-P)と微小粒子(F-P)中の各元素の平均濃度の散布図



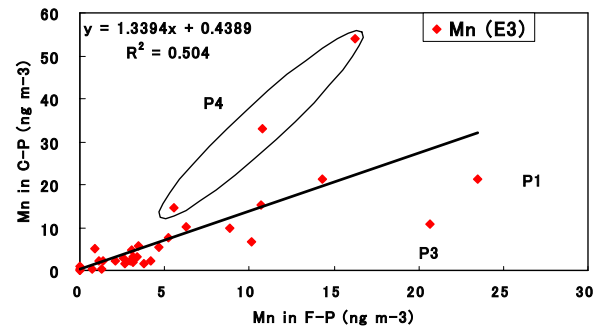
(1) Si, Al, Fe, Ca, Ti



(3) K

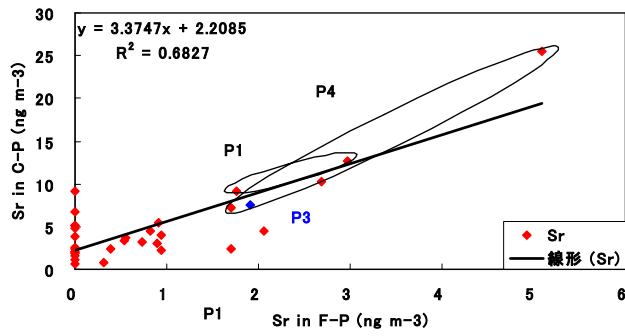


(2) Zn

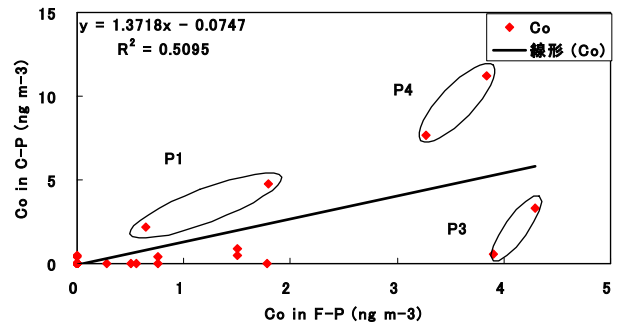


(4) Mn

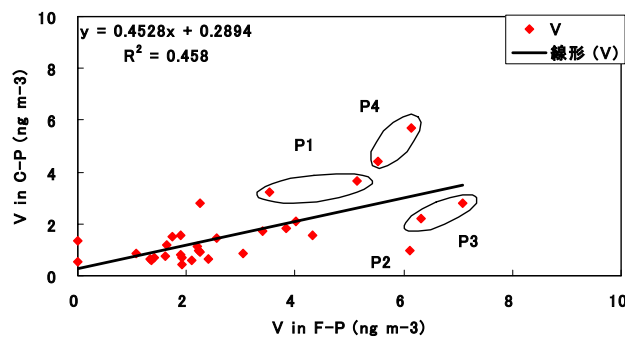
図16 微量元素の粗大粒子中濃度と微小粒子中濃度の散布図 (E3)



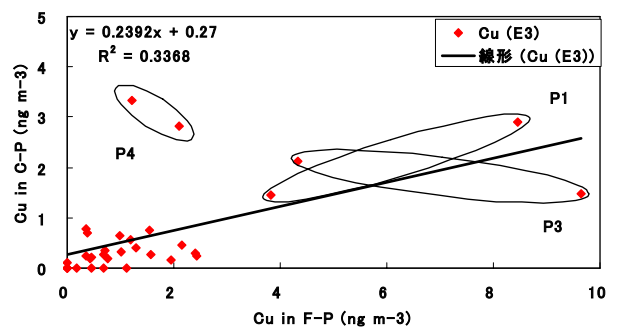
(5) Sr



(6) Co

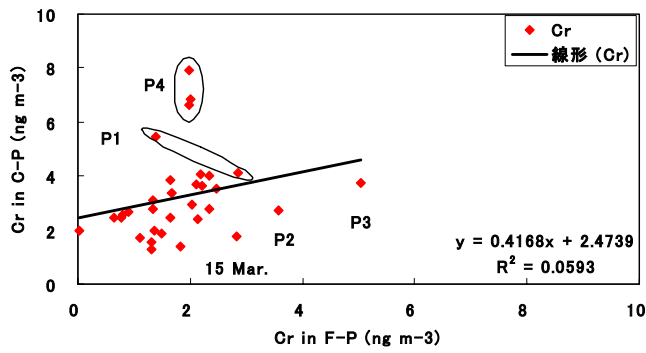


(7) V

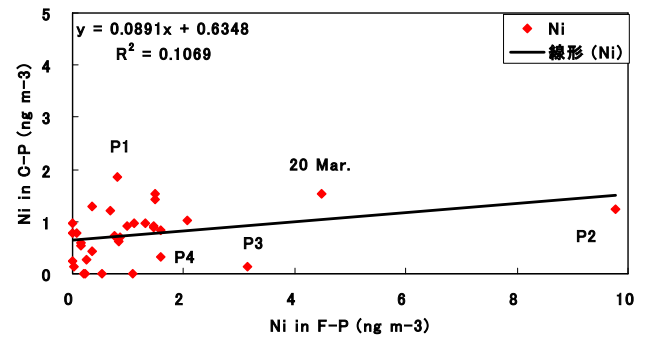


(8) Cu

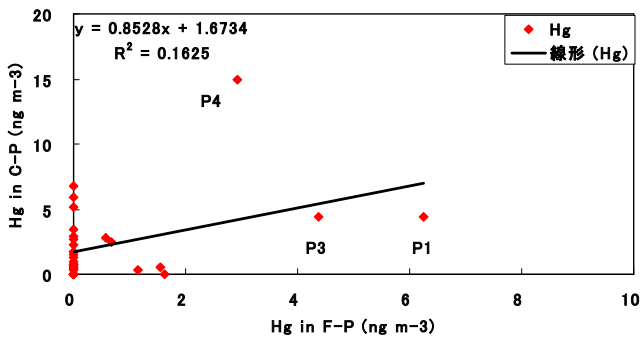
図16 微量元素の粗大粒子中濃度と微小粒子中濃度の散布図(E3) (続き)



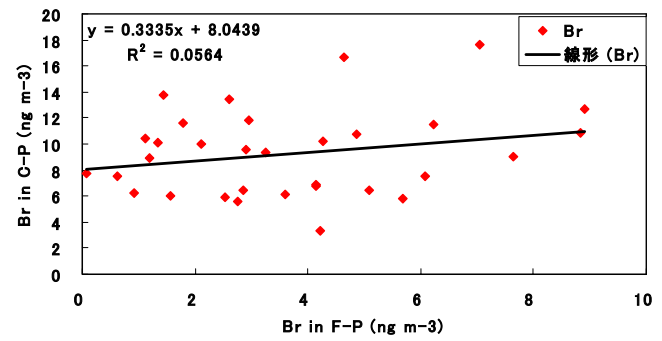
(9) Cr



(10) Ni



(11) Hg

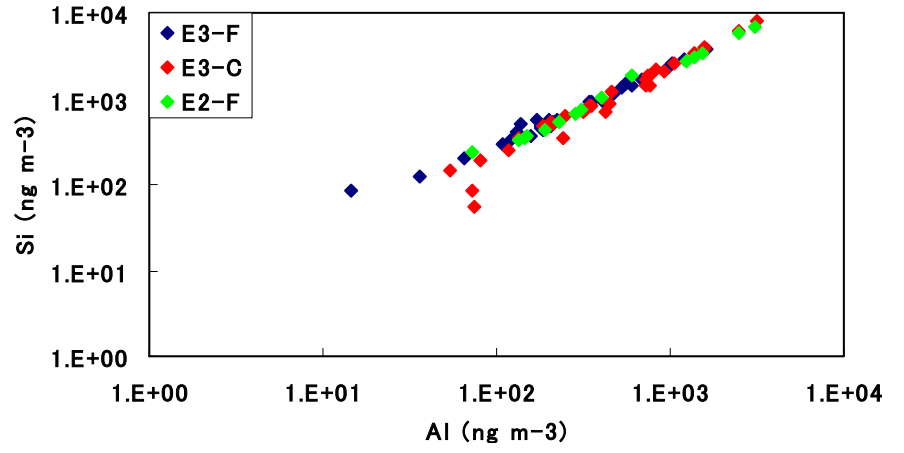


(12) Br

図16 微量元素の粗大粒子中濃度と微小粒子中濃度の散布図(E3) (続き)

図17 異なる元素間の重量濃度の散布図

(1) Si と Al



(2) Al と Fe

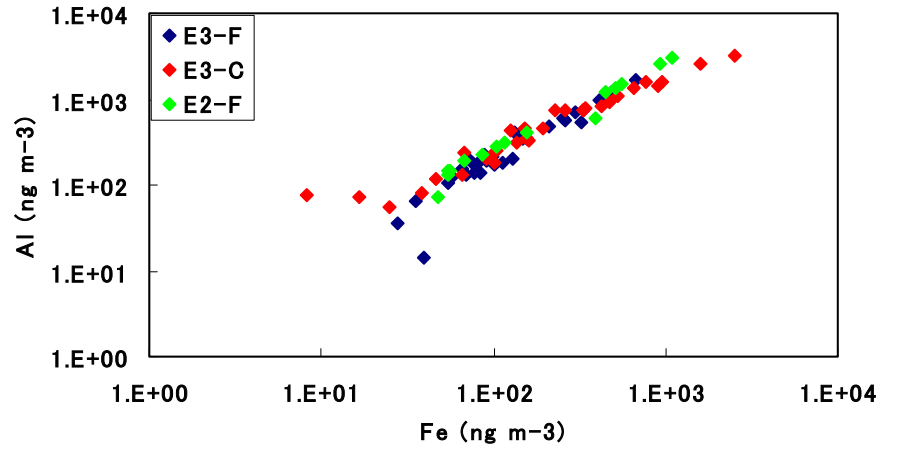
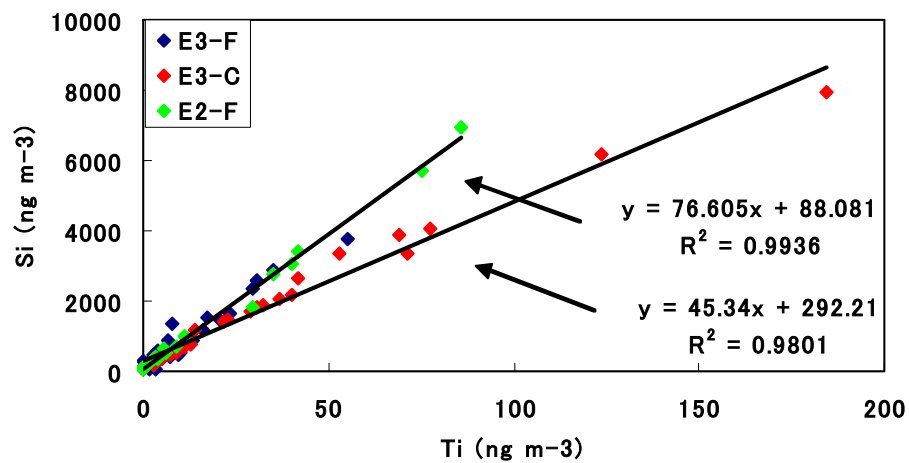


図17 異なる元素間の重量濃度の散布図 (続き)

(3) Si と Ti



(4) Sr と Ti

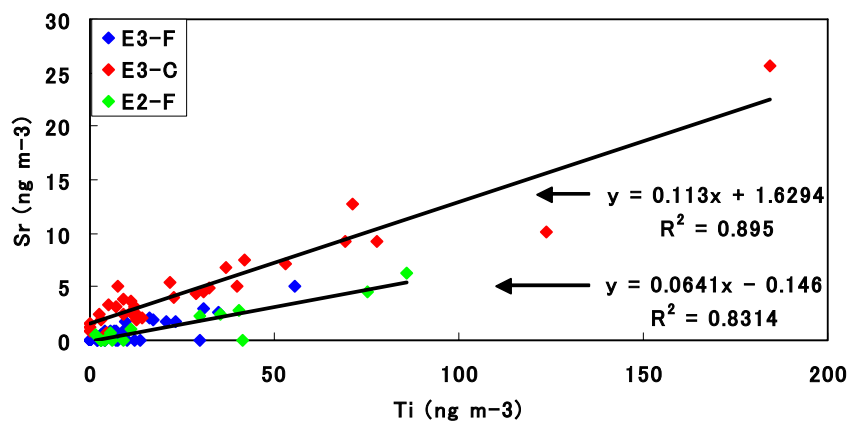
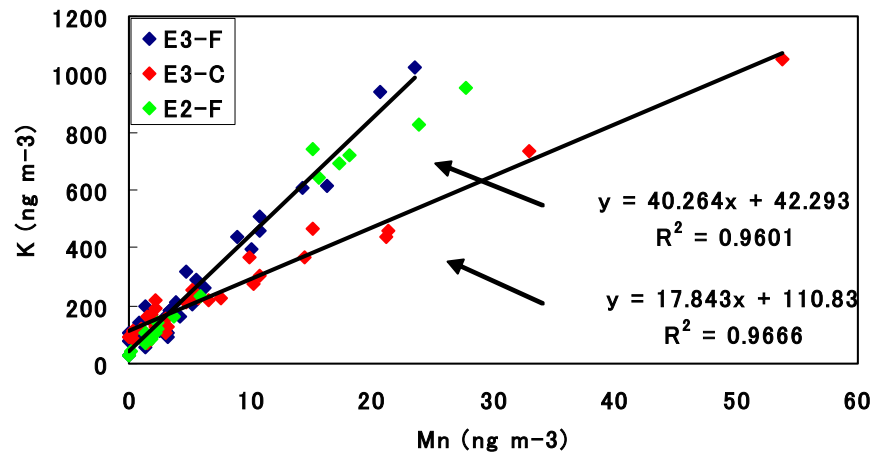


図17 異なる元素間の重量濃度の散布図 (続き)

(5) K と Mn



(6) Zn と Pb

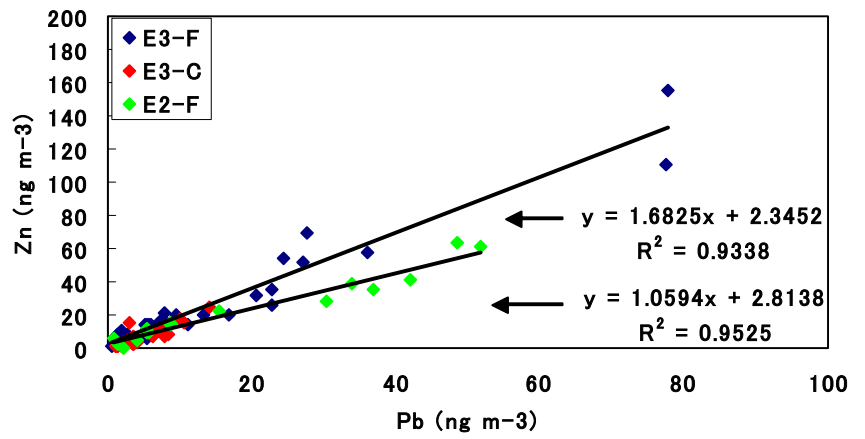
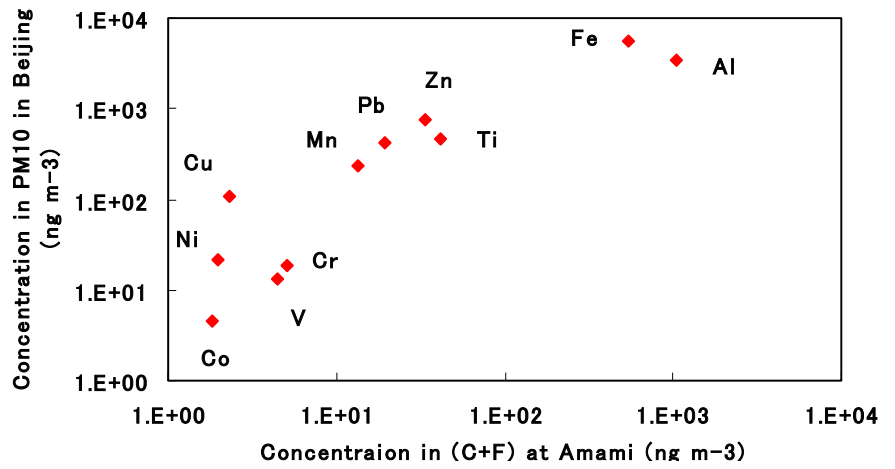


図18 北京市内の大気エアロソル(PM10)中の微量元素の平均濃度と奄美での(粗大+微小)粒子中の微量元素濃度との比較

(1) 奄美のE3期間中の平均濃度との比較



(2) 奄美のP3時(2003年4月8日)の濃度との比較

