

ミニステップサンプラーを用いた黄砂の分析

松山成男, 石井慶造, 山崎浩道^{*1}, 菊池洋平, 山本竜也, 猪俣一正, 渡辺慶人
石崎 梓, 百瀬元紀, ニッ川章二^{*2}, 世良耕一郎^{*3}, 荒生公雄^{*4}

東北大学大学院工学研究科量子エネルギー工学専攻
980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 01

^{*1}東北大学サイクロترونラジオアイソトープセンター
980-8578 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 01

^{*2}(社)日本アイソトープ協会アイソトープ部
113-8941 東京都文京区本駒込 2-28-45

^{*3}岩手医大サイクロترونセンター
020-0173 岩手県岩手郡滝沢村字留ヶ森 348-58

^{*4}長崎大学環境科学部
852-8521 長崎県文教町 1-14

1. 緒言

西日本での大気汚染としては、黄砂が最も有名である。黄砂は、砂漠や黄土地帯で吹き上げられた多量の砂塵が上空の風より運ばれてきたものである。黄砂はエアロゾルの中でも、鉱物ダストの種類に含まれる。この黄砂は、近年、北東アジア地域において、交通や人の健康などへの被害が急激に拡大しており、日本、韓国、中国及びモンゴルの共通の関心事項となっており、黄砂問題への対応は緊急の課題である。また、従来黄砂は、砂漠等から発生する自然現象であると理解されていたが、東アジアの上空を経由して日本に飛来するまでに変成を起し、人為起源の大気汚染物質を含んだりしているため、性状の解明を進める必要がある。

また近年長崎地方では、黄砂現象に加え、煙霧やもやが観測される日が増えつつある。煙霧やもやが観測される場合に対応し、小粒径エアロゾル(直径 $0.3\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$)も増加しているため、小粒径エアロゾルの元素組成を知ることで、煙霧やもやの原因の解明が出来ると考えられる。そこで我々は、長崎大学構内にて、2005年3月から6月の3ヶ月間にわたり、光散乱式自動粒子計数器(OPC)による粒子数の連続観測と、ミニステップサンプラーを用いた連続サンプリングを行い、PIXE分析により粒子数と元素の関係を調べた。

2. サンプリング

黄砂飛来時のエアロゾル分析を行うため、黄砂飛来の見込まれる前後の期間として2005年3月16日から6月3日にわたり、長崎大学環境科学部（長崎市文教町）においてエアロゾルのサンプリングを行った。エアロゾルのサンプリングは、以前に開発したミニステップサンプラーを使用したⁱ。ミニステップサンプラーはサンプリングユニット、制御部、真空ポンプ、流量計、マスフローメーターから構成される。ミニステップサンプラーのサンプリングユニットを図1に示す。吸入口は、設定した時間だけ大気を吸入後、異なる位置に移動する。図1に示すように、2軸のモータにより2次元平面を移動することにより長期のサンプリングが可能となる。フィルター上には最大で、30×30個の試料を捕集することが出来る。試料を捕集するためのフィルターは、通常は低原子番号の元素で構成され、不純物含有量が少なく、かつ機械的強度の大きいものが望ましい。本研究では、ポア径1 μm のNuclepore filterを使用したⁱⁱ。吸入速度は80m/minで、カットオフ粒径は0.2 μm 以下であるⁱⁱⁱ。サンプリング時間は2時間または3時間であり、900個以上の試料を収集した。

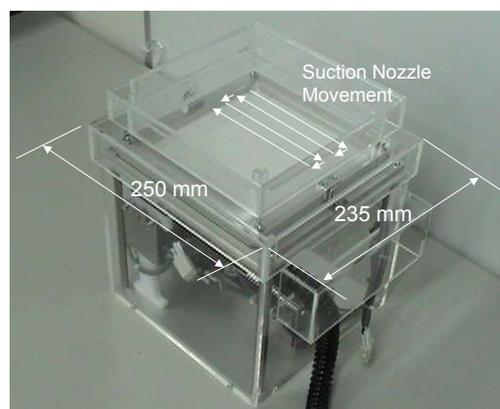


図1 ミニステップサンプラー

3. 自動測定システムの開発

分析は、東北大学の大気PIXE分析装置を用いて行った。大気PIXE分析装置では、試料を大気に配置するために迅速な分析が可能であるが、今回のエアロゾル試料のように、大量の試料の分析を行うには、分析の自動化も必要となる。そこで、分析、データ保存、試料の移動、分析・・・という連続するタスクを自動的に行えるシステム（Laboratory Equipment Co.Ltd, NT2400）の導入を図り、分析の自動化を図ることとした。また、エアロゾル試料のように、元素の濃度分布が、時間により大幅に異なり、同一のビーム条件では、ある試料については統計誤差が少ないが、別の試料では、誤差が大きくなったり、またパイルアップ等で検出限界が低下してしまうということが生じてしまう。そこで、自動測定装置だけでなく、高エネルギー用と低エネルギー用の2台のX線検出器を用いることにより、同一のビーム条件でもパイルアップを抑えつつ十分な統計精度での測定を可能とした。低エネルギー用の検出器は、面積は10mm²と小さいものの、高分解能(138eV)の検出器を用いた。大気PIXE分析であるため、検出器と試料位置の距離を16mmと短くし、空気による低エネルギーX線の吸収を

最小にした。このことにより、Al以上の元素の検出が可能となった。高エネルギー用のX線検出器としては、低エネルギー検出器の6倍の面積(60mm²)を持つ検出器を用いた。これにより、濃度の低い重金属の検出が容易に行えるようになった。低エネルギーX線によるパイルアップによって、重金属の検出限界が低下するので、200ミクロンのマイラーフィルターを用いることにより低エネルギーX線を低減した。今回の試料の分析の際、軽元素の強度が強いため、ビーム量を高エネルギー検出器の計数率にあわせて設定すると、低エネルギー側検出器の計数率が高くなりすぎた。そのため、低エネルギー用検出器には、500ミクロン厚のピンホール付きマイラーフィルターを取り付け、高エネルギー用検出器の計数率との同程度になるよう設定した。両検出器により得られたエアロゾル試料の特性X線のスペクトルの一例を図2に示す。低エネルギー用の検出器では、Al以上の元素が高感度に測定されており、高エネルギー用の検出器では、Fe以上の元素が十分な統計精度で測定されているばかりでなく、低エネルギー検出器では測定されていないPbやCuのピークが観測されており、2検出器システムで、低エネルギーX線から濃度の低い高エネルギーX線まで効率よく測定されていることが確認できる。

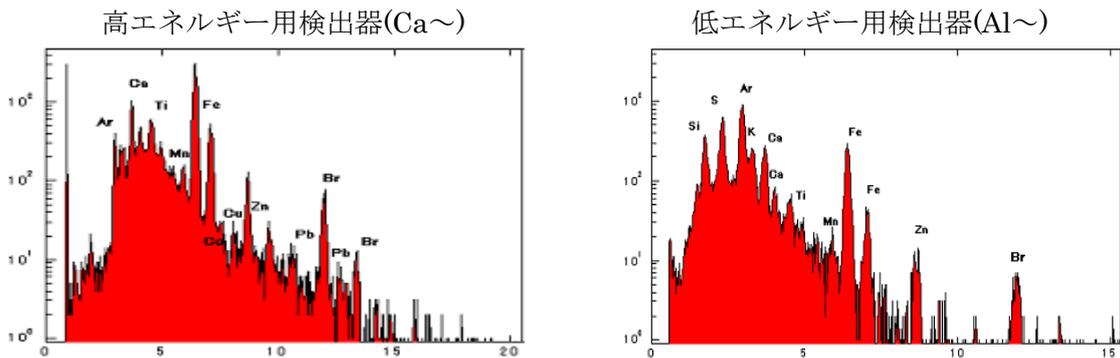


図2 PIXE分析による大気エアロゾルの特性X線スペクトル (4月3日, もや, 煙霧)

4.分析

今回サンプリングした試料数は、900個にも上る。そこで、自動測定システムの導入に加え、OPCにより微小粒子濃度と粗大粒子濃度が高い日についての試料を分析を行うことにした。ここで微小粒子は主に燃焼過程を中心とした人為起源の一次粒子や大気中でガスから粒子化した二次粒子からなり、煙霧やもやの原因となっている。また、粗大粒子は主に自然起源であり、粗大粒子の数が増加した場合は黄砂が飛来している。分析日の一覧を表1に示す。全部で150この試料について分析を行った。

表1 サンプルについての概況および粒子数

2005年	概況	特記事項
3月31日	海台ナシ;晴→快晴;NW風&乾燥	2340小粒子 MAX36万個;SPM21時 86 μ g
4月3日	海台もや→煙霧;曇→一時雨→晴;WNV風	1130小粒子 56万個;SPM12時 90 μ g
4月15日	海台黄砂;晴→薄曇	2350小粒子 45万個;SPM22時 69 μ g;1430大粒 MAX63個
4月16日	海台黄砂;快晴→晴	1150小粒子 50万個;SPM02時 92 μ g;0900大粒 MAX199個
4月21日	海台黄砂;晴→晴	0140小粒子 49万個;SPM12時 97 μ g;0500大粒 MAX69個
4月22日	海台黄砂;晴→薄曇	0140小粒子 49万個;SPM02時 92 μ g;0500大粒 MAX69個
5月12日	海台黄砂;曇→一時雨→晴;もや→黄砂	1500小粒子 51万個;SPM16時 110 μ g;1740大粒 MAX129個
5月23日	海台煙霧;晴→曇;	0820小粒子 60万個;SPM11時 131 μ g;0820大粒 MAX23個
3月22日	雨+海台もや;雨のあと清澄化	S風が夕方からN風に変わり,小粒子が著しく低下 16h28万個→22h1.6万個
5月3日	快晴→晴;小粒子低濃度	清澄日;0520小粒子 MIN3.4万個,0920大粒 MAX69個
6月2日	雨→晴;前線南下	降雨の後→1320小粒子極端に低濃度になる MIN5800個

5.結果

これにより,各元素濃度の時間変化のデータを得た。図3,4に2005年4月21日の元素濃度と微小,粗大粒子数の時間変化を,図4,5に日変動を示す。図3は粗大粒子数の変化のパターンと元素濃度変化のパターンが似ているものを示し,図4は微小粒子数とパターンが一致している元素を示している。図5,6も同様である。粗大粒子と微小粒子は異なったパターンをしており,Fe, Si, Ca, Al, Hg, Pbは5 μ mの粗大粒子と,S, Znは0.3 μ mの微小粒子とそれぞれ相関があることがわかる。他の分析日でも,同様の傾向が見られた。微小粒子はSと一致しているが,これは,煙霧やもやを引き起こしている微小粒子が人工起源の硫酸エアロゾルであることを示しており,黄砂とは別のメカニズムで輸送されていることがわかった。

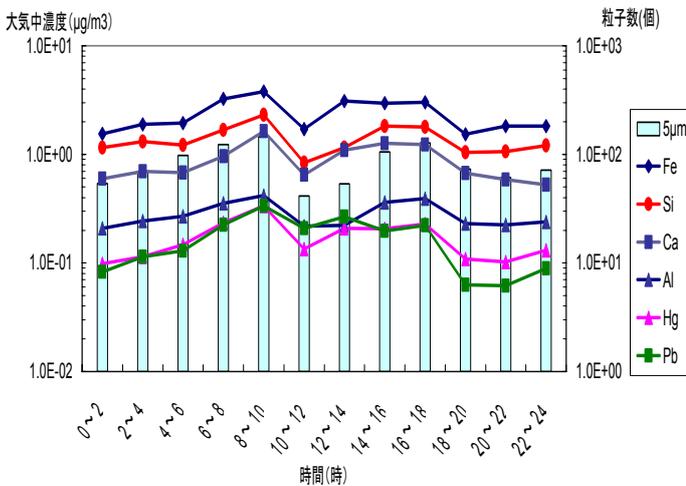


図3 元素濃度と粗大粒子数の時間変化

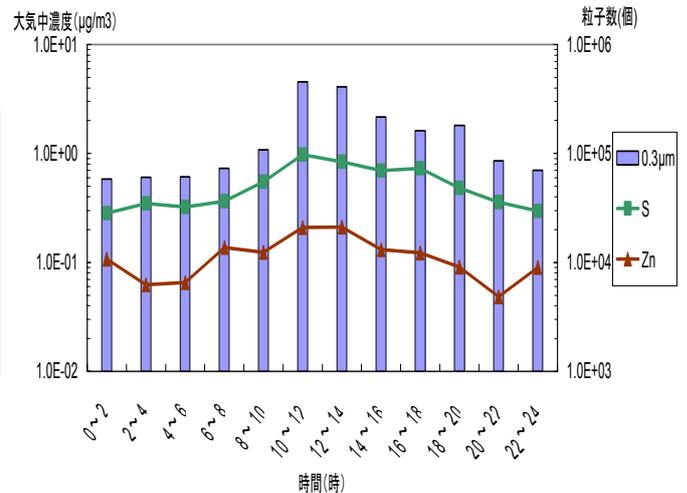


図4 元素濃度と微小粒子数の時間変化

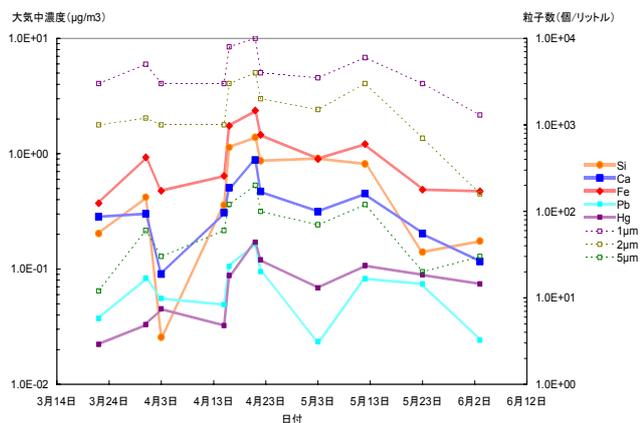


図5 元素濃度の日変動

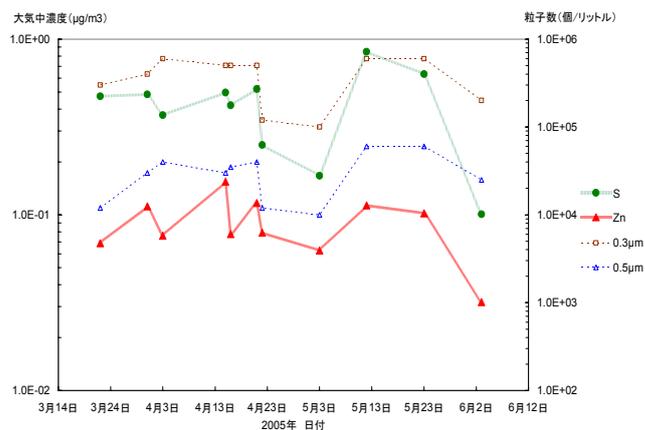


図6 元素濃度の日変動

6.まとめ

西日本の大気汚染の原因究明のために、ミニステップサンプラーを用いて長期にわたるサンプリングを行った。サンプリングした試料を、開発した PIXE 自動測定システムによって分析した。自動測定システムは、大量の試料を分析するのに非常に有効であった。分析の結果、微小粒子と S,Zn に相関が見られ、煙霧、もやを引き起こしている原因が硫酸エアロゾルであることが確かめられた。ミニステップサンプラーによるエアロゾルのサンプリングと、PIXE 分析は、大気汚染の原因を確認する上で非常に有効であることが分かった。

参考文献

- i.S.Matsuyama et.al., Multi-site Aerosol Monitoring Using Mini Step Sampler, *International Journal of PIXE*, **13** (1&2), 65-80(2003)
- ii. K.R.Spurny et. al., “Aerosol filtration by means of Nuclepore filters”, *Environmental Science and Technology*, **3**, 453-464 (1969).
- iii. B.Y.H.Liu and K.W.Lee, “Efficiency of membrane and Nuclepore filters for submicrometer aerosols”, *Environmental Science and Technology*, **10**, 345-352 (1976).

Analysis of yellow sand using mini step sampler

S.Matsuyama, K.Ishii, H.Yamazaki, Y.Kikuchi, T.Yamamoto, K.Inomata, Y.Watanabe, A.Ishizaki
G.Momose, ¹S.Futatsugawa, ²K.Sera and ³A.Kimio

Department of Quantum Science and Energy Engineering, Tohoku University
Sendai 980-8579, Japan

¹Radioisotope section, Japan Radioisotope Association
2-28-45 Honkomagome, Bunkyo, Tokyo 113-8941, Japan

²Department of Cyclotron Research Center, Iwate Medical University
Takizawa, Iwate 020-0173, Japan

³Faculty of Environmental Studies, Nagasaki University
Nagasaki, Nagasaki 852-8521, Japan

Abstract

Fine particles sometimes cause turbid conditions in spring without the influence of yellow sand dust particles. Aerosols were continuously collected for 2 or 3 hours during the period of 16 March – 3 June 2005 at Nagasaki to study atmospheric turbidity in western part of Japan. Aerosol samples were analyzed by in-air PIXE system at Tohoku University. An automatic PIXE analysis system was newly developed for this analysis. As a result, time dependence of the density of fine particles are related to that of elemental concentrations of sulfur which transported from the Asian continent. Therefore, fine particles should be take care from the viewpoint of air quality conservation over East Asia, and PIXE is very useful for aerosol monitoring.