VII 報 文 VIII 調査報告・資料

Ⅵ 報 文

PIXE法による大気浮遊粒子中の多元素定量

斉藤 勝美・藤田 将充・岩田 吉弘*・世良 耕一郎**

要 旨

大気中の粒子状物質(SP: Suspended Particulates)の多元素定量分析法として、微少量の試料をNa~Uまで高感度に分析可能で、分析時間も短時間である粒子線励起X線(PIXE)法に着目し、STEPサンプラーにより一時間毎に連続的に捕集したSP中の多元素定量分析にPIXE 法を用いてみた。その結果、PIXE 法によりSP中から、SPと発生源との関係や大気状態との関係を検討するのに十分な主要元素から微量元素までの28元素を、20分程度の照射時間で迅速に定量できた。各元素濃度はSPの捕集地点によって異なっているが、主要な元素は土壌性粒子および海塩粒子由来のNa、Mg、Al、Si、S、Cl、K、Ca、Ti、Fe、Znであった。各元素とも最大値と最小値には大きな開きがあり、元素によっては4オーダーの違いがみられた。各元素濃度の変動パターンは、SPの捕集地点によって全く異なっており、元素濃度はSPの捕集地点の周辺環境に大きく影響されていると考えられた。元素濃度の合計値とNa、Mg、Sの変動パターンは良く一致した。また、Al、Si、K、Fe、Co、Cuの変動パターンはほぼ同じであった。

1. はじめに

大気中に浮遊する粒子状物質 (SP: Suspended Particulates) のうち、空気動力学的粒径が 10μm 以下の粒子を、日本では浮遊粒子状物質 (SPM: Suspended Particulate Matter) として環境基準を 定めており、ヒトが日常的に生活の場としている地 域と道路沿道に設置されている大気汚染常時監視測 定局において、二酸化硫黄(SO₂)、窒素酸化物 (NO_x)や風向・風速などともに連続測定が行われ ている。全国における大気汚染常時監視測定局での 測定物質のうち、バックグランドオゾンの濃度自体 が、季節によっては環境基準値の 0.06ppm より高 くなる光化学オキシダント (O_x) 1-2) や道路沿道で の二酸化窒素 (NO2) を除く、ガス状汚染物質の殆 どが環境基準を達成しているのに対し、SPM は一般 環境大気測定局測定では60%台,自動車排出ガス測 定局では30%台と低い環境基準の達成状況で、また ガス状汚染物質の濃度が低いレベルにある測定局で も SPM の環境基準を達成していない場合もみられ る 3-4。一方, 秋田県でも Ox を除くガス状物質の全 てが環境基準を達成しているものの、SPM の環境基 準達成状況(平成3年度~7年度)は30~80%とな っている50。

* 秋田大学教育学部

** 岩手医科大学サイクロトロンセンター

ところで、SPは、発生源形態がガス状汚染物質とは異なり、各種の工場・事業所や自動車など人為的発生源からガス状物質とともに排出される一次粒子と、火山などの自然発生源および人為的発生源からのガス状物質が大気中で反応・生成した二次生成物の他、土壌や海洋など自然的発生源からの粒子状物質により形成されている。SPは、発生起源によって特有の粒径分布と化学組成を有しており、大気中では Fig. 1⁶⁾ に示すように 1~2μm を境とした明瞭な

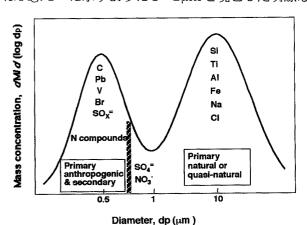


Fig. 1 Idealized mass/size distribution for urban aerosols⁶⁾.

二山型の粒径分布で, 化学組成的には粒径の小さい 方が有機炭素, Pb, V, Br, SO₄2-, NO₃-など, 粒 径の大きい方が Si, Ti, Al, Fe, Na, Cl などであ る。したがって、SPと発生源との関係や汚染物質の 移流,拡散など大気状態との関係を把握し,SPM 濃 度の低減対策を検討する上で, ガス状汚染物質と同 様の時間分解能の高い連続測定された元素成分濃度 を知ることが重要である。これまでの大気中におけ る SPM あるいは SP中の多元素測定の多くは、試料 捕集が数日間又は1日で、せいぜい昼間と夜間を区 別した程度であり⁷⁾,測定値の時間分解能という観 点からすれば、SPと発生源との関係を明らかにする には十分とは云えない。最近、溝畑ら8)は、3時間 間隔でSPを6日間連続的に捕集し、機器的中性子 放射化分析 (INAA) による 30 元素の定量の他, 炭 素量およびイオン成分も測定している。しかし、30 元素の中には SP と発生源との関係を検討するのに 重要な Mg, Si, Sが含まれておらず, これらの元素 は INAA 法では測定が困難な元素である。

そこで、我々は SP の多元素定量分析法として、 微少量の試料を Na~U まで高感度に分析可能で、 分析時間も INAA に比べて短時間である粒子線励起 X線 (PIXE) 法 ⁹⁻¹¹⁾に着目し、STEP サンプラーに より一時間毎に連続的に捕集した SP 中の多元素定量分析に PIXE 法を用いてみた。その結果、幾つか の知見を得たので報告する。なお、本報告は、平成 8 年度と 9 年度の 2 ヶ年計画で行っている大気中SP の起源解析に関する調査・研究の成果の一部である。

2. 方法

2.1 試料と捕集方法

試料は Fig. 2 に示す地点において捕集した SPである。Fig.中に示した地点名で、St.の表示は大気常時測定局を表し、HC は保健所を意味する。試料捕集地点の性格については、茨島大気常時測定局は、昭和初期から工場が立地している茨島工業地帯に近接しているとともに、国道 13 号が国道 7 号に交わる交差点近傍の道路沿道に位置し、工場からのばい煙や自動車排出ガスの影響を最も受けやすい地点である。秋田保健所は、秋田市市街地の中心に位置し、多くの大小規模の小売店がある。将軍野大気常時測定局は秋田市北部の住宅地域にあり、昭和大気常時測定局は秋田市から北部へ約20km離れた田園地帯に位置している。

SPの捕集には、一定の時間毎に吸引口を上方へ段階的に移動して SP をフィルターホルダーに貼った帯状のフィルター ($15 \times 235 \, \mathrm{mm}$) に捕集する STEPサンプラー (グリーンブルー(株製) を用いた。 STEPサンプラーシステムの構造を Fig. 3 に、Table 1 に

はSPの捕集条件を示した。SPの捕集フィルターに関しては、藤村ら $^{12)}$ が PIXE 法に最適なフィルターの材質と孔径を検討しているので、これを参考にポリカーボネイト製の孔径 $1\mu m$ の Nuclepore filter とした。藤村ら $^{12)}$ によると、孔径 $1\mu m$ の Nuclepore filter で直径 $0.3\mu m$ の粒子を約 80% 捕集でき、圧損が 200mm Hg 以内に押さえられ、捕集中のフィルター目詰まりに対しても流量制御が可能であるとしている。SP の捕集は全ての地点とも、11 時から開始して翌日の 11 時に終了するようにし、フィルターに 24 時間連続的に1 時間毎の SPが捕集されるようにした。

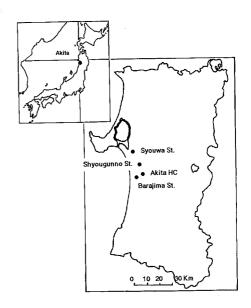


Fig. 2 Locations of sampling sites.

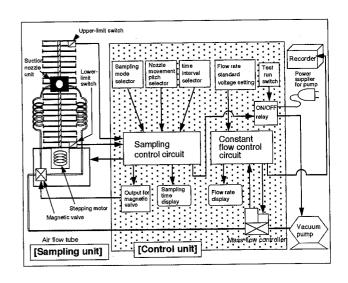


Fig. 3 A schematic view of STEP sampler system.

Table 1 Sampling condition for suspended particulates in the atmosphere.

Sampler:

STEP-Sampler (Green blue corp.)

Filter:

Ncuclepore filter (N100,1 µm)

Sample trapped area:

4.5 mmΦ

Time interval for sampling:

1 hr

Sampling volume:

1 L/min

Sampling position:

Ground up 1.5-5.0 m

2.2 PIXE分析

24 時間連続的に1時間毎のSPが捕集された帯状 Nuclepore filter から、1時間毎の捕集部分をカッタ ーで帯状に切り離し、これをマイラー製のターゲッ トフレームに糊付けして、PIXE分析の照射試料とし た。また、これらの操作は全てクリーンベンチ内で 行った。

イクロトロンセンターで行った。PIXE分析の条件は Table 2 のとおりで、スモールサイズのサイクロト ロンからの2.9MeV陽子を真空チャンバー内で照射 試料に約20分間照射し、これにより発生した特性

X線を低エネルギー用と高エネルギー用の2台のシ リコンリチュウム半導体検出器で同時に測定した。 検出した特性X線は波高分析器でエネルギーを分別 してパーソナルコンピューターに取り込み、特性X 線スペクトルから検出元素の特性X線のピーク面積 を解析するのに Sera ら 9) が開発した解析プログラ ム SAPIX を用いた。検出元素のピーク面積から定量 値を求める方法として、SP の捕集に用いた Nuclepore filter 中に Br が均一に混入していること から、Sera ら ¹³⁾ が開発した Br を内標準とする内部 標準法を用いた。

Table 2 Operating condition for PIXE.

Excitation

Charged particle:

Proton

Source:

Small-size cyclotron (SHIMADZU, MCY-1750)

Energy:

2.9 MeV 25-40 nA

Current: Charge:

1.6-5.0 µC

Beam spot

3 mmΦ

Detection

Low energy X-ray:

Si(Li) detector without absorber (ORTEC, SLP 04160-P)

(Detected elements: Na-Fe)

High energy X-ray:

Si(Li) detector with 300µm mylar film as absorber (ORTEC, SLP 06165-P)

(Detected elements: K-U)

Data collection and spectrum analysis

Energy analyzer:

1024ch peak height analyzer (SEIKO EG & G, MCY-7800)

Analytical program: Spectrum analysis for PIXE (SAPIX)

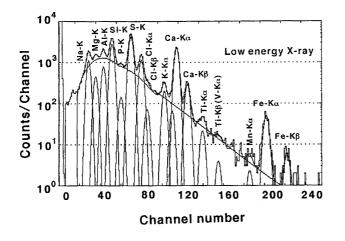
3. 結果と考察

Nuclepore filter に捕集した SP に、2.9MeV 陽子 を照射して得られた特性X線スペクトルの一例と して, 茨島大気常時測定局における平成8年5月11 日, 10~11 時の結果を Fig. 4 に示す。また、 Table 3にはFig. 4に示した特性X線スペクトルに基づく 分析値(ng/cm²)とピーク面積の解析に伴う誤差

の値 (ng/cm^2) を示した。Fig. 4 に示したとおり 低エネルギー用のシリコンリチュウム半導体検出 器で、Na、Mg、Al、Si、P、S、Cl、K、Ca、Ti、 V, Mn, Fe の 13 元素が検出でき、高エネルギー用 のシリコンリチュウム半導体検出器で、K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Br, Sr, Pb の14元素が検出できた。低エネルギー用のシリコ

ンリチュウム半導体検出器で検出された 13 元素のうち,分析値として採用したのは高エネルギー用のシリコンリチュウム半導体検出器で検出された 6元素を除く7元素である。元素の分析精度は, Table 3 からもわかるとおり微量元素でも十分なものであった。4 地点において捕集した SP から定量できた元

素は、SP捕集地点と捕集時間によって異なっているが、上述した元素の他、Ga、As、Se、Rb、Zr、Nb、Moの28元素と、藤村ら 12 がSTEPサンプラーで捕集した大気中SPのPIXE法によって定量したAl、Si、S、Pbなど15元素に比べて2倍近い元素数であった。



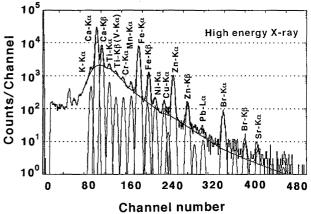


Fig. 4 X-ray spectra of suspended particulate at Barajima Monitoring station . (Sampling: 11/May/'95, 10-11 time)

Table 3 Analytical result of X-ray spectra from suspended particulate by PIXE*.

Analysis value (ng/cm²) ±Error**		Analysis value (ng/cm²) ±Error				
Na	2400±180	Cr	16.1±1.5			
Mg	460±50	Mn	17.7 ± 1.5			
ΑI	890±70	Fe	580±30			
Si	3040±210	Co	3.7 ± 1.2			
P	180±50	Ni	11.5 ± 1.1			
s	5160 ± 350	Cu	11.1 ± 1.1			
CI	1430±100	Zn	141 ± 8.6			
K	410±30	Br	39.0 ± 3.0			
Са	5430±320	Sr	6.9±1.5			
Ti	58.5 ± 4.4	Pb	12.0 ± 2.8			
٧	3.6 ± 1.7					

^{*} Barajima monitoring station for general environmental air and automotive exhaust gas (sampling: 11/May/'96, 10-11 time).

4 地点で定量 (ng/cm²) した元素について、SP の捕集面積と採取空気量から空気中濃度 (ng/m³) を算定し、SP 捕集期間中の平均値、最大値および最小値をまとめて Table 4 に示した。各地点の SP の捕集期間は、茨島大気常時測定局では平成 8 年 5 月 9 日の 11 時から 11 日の 11 時までの 48 時間、料田保健所では平成 8 年 6 月 3 日の 11 時から 5 日の 11 時までの 48 時間、将軍野大気常時測定局では平成 8 年 6 月 17 日の 11 時から 19 日の 11 時までの 48 時間、昭和大気常時測定局では平成 8 年 5 月 20 日の 11 時から 22 日の 11 時までの 48 時間である。なお、

Brは、Nuclepore filter中に混入している元素であることから、Table 4からは除外した。各元素濃度は SP の捕集地点によって異なっているが、主要な元素は土壌性粒子および海塩粒子由来の Na、Mg、Al、Si、S、Cl、K、Ca、Ti、Fe、Znであった。また、各元素とも最大値と最小値には大きな開きがあり、元素によっては4オーダーの違いがみられる。このことは、元素濃度が発生源活動や気象要素に大きく影響されていることをうかがわせるものである。

主要元素の経時的な変動パターンをみてみると、

^{**} Statistical error by spectrum analysis.

Fig. 5 に示すとおり各元素の変動パターンは SP の 捕集地点によって多少異なるが、PIXE 法で定量した 元素のうち Br を除く 27 元素の合計値と Na, Mg お よび S のパターンが良く一致し、また Al, Si, K, Fe, Co, Cu の変動パターンはほぼ同じである。ち なみに、元素の合計値(Br を除く)と SO_2 、NO, NO_2 および SPM の日内変動パターンを比較してみると、 茨島大気常時測定局では元素濃度の合計値と SPM, NO および NO_2 の変動パターンがほぼ同じで、元素と SPM は自動車の走行に影響されていると考

えられる。秋田保健所では、元素濃度の合計値と SPM の変動パターンはほぼ同じである他、 NO_2 の変動パターンも類似している。 SO_2 と NO は濃度が低く、変動の様子はわからない。将軍野大気常時測定局では、SPM だけが変動しており、元素濃度と SO_2 、NO および NO_2 の濃度が低く、変動は殆どみられない。昭和大気常時測定局では、元素濃度の合計値と SPM の変動パターンはほぼ同じであるが、 SO_2 、NO および NO_2 の濃度は低く、変動は殆どみられない。

Table 4 Concentrations (ng/m³) of elements in suspended particulate in the atmosphere.

Element					, ,									
Na 4340 8620 200 5990 18050 1580 820 3710 ND** 1540 4130 ND Mg 890 3110 80 1190 3540 330 320 780 ND 500 1430 ND Al 1040 3420 30 2070 13090 220 530 1870 ND 990 3840 110 Si 3780 13670 420 5400 39770 380 1390 5040 20 2700 12210 210 P 300 1870 ND ND 20 250 ND 20 200 ND S 10790 28890 930 8090 24330 500 1340 3880 310 4720 11280 680 CI 2060 8540 ND 1160 4350 ND 440 3720 ND 10 150 70 <t< th=""><th>Element</th><th colspan="3">Barajima St.</th><th></th><th colspan="2">Akita HC</th><th colspan="3">Syougunno St.</th><th colspan="3">Syouwa St.</th><th></th></t<>	Element	Barajima St.				Akita HC		Syougunno St.			Syouwa St.			
Mg 890 3110 80 1190 3540 330 320 780 ND 500 1430 ND AI 1040 3420 30 2070 13090 220 530 1870 ND 990 3840 110 Si 3780 13670 420 5400 39770 380 1390 5040 20 2700 12210 210 P 300 1870 ND ND ND 20 250 ND 20 200 ND S 10790 28890 930 8090 24330 500 1340 3880 310 4720 11280 680 CI 2060 8540 ND 1160 4350 ND 440 3720 ND 10 150 ND K 810 2680 130 750 2400 120 250 580 80 420 1090 70		Mean *	Max	Min	Mean	Max	Min	Mean	Max	Min	Mean	Max	Min	
AI 1040 3420 30 2070 13090 220 530 1870 ND 990 3840 110 Si 3780 13670 420 5400 39770 380 1390 5040 20 2700 12210 210 P 300 1870 ND ND ND ND 20 250 ND 20 200 ND S 10790 28890 930 8090 24330 500 1340 3880 310 4720 11280 680 CI 2060 8540 ND 1160 4350 ND 440 3720 ND 10 150 ND K 810 2680 130 750 2400 120 250 580 80 420 1090 70 Ca 10550 29950 90 1250 5580 150 300 1340 ND 380 1290 40 Ti 133 2077 ND 121 843 14 12 62 ND 20 112 ND V 18.7 64.3 ND 14.8 44.5 ND 11.2 17.5 ND 14.8 23.5 7.9 Cr 18.8 72.7 ND 5.4 24.4 ND 3.4 15.9 ND 15.6 36.0 0.3 Mn 75 545 3 24 98 3 8 34 ND 12 50 ND Fe 940 4980 80 700 3480 120 240 990 10 350 1060 50 Co 2.0 18.6 ND 5.5 27.5 ND 2.9 18.3 ND 6.0 19.1 ND Ni 15.2 76.0 ND 4.2 28.5 ND 1.5 5.4 ND 2.8 6.9 ND Cu 15.2 52.4 1.8 9.6 28.5 ND 5.8 29.9 ND 7.9 21.7 1.2 Zn 161.8 651.4 16.7 63.1 305.5 7.3 87.5 506.7 4.2 71.7 213.4 21.3 Ga ND ND ND ND ND 0.2 2.7 ND 0.4 7.3 ND Rb 5.3 48.8 ND 2.2 27.1 ND 1.5 16.9 ND 0.8 4.1 ND Sr 16.0 46.4 ND 3.4 23.9 ND 0.6 6.8 ND 0.8 5.4 ND Sr 16.0 46.4 ND 3.4 23.9 ND 0.6 6.8 ND 0.8 5.4 ND Sr 16.0 46.4 ND 3.4 23.9 ND 0.6 6.8 ND 0.8 5.4 ND Sr 16.0 46.4 ND 3.4 23.9 ND 0.6 6.8 ND 0.2 7.3 ND Nb 0.2 8.6 ND ND ND ND ND 0.1 2.4 ND 0.2 7.3 ND Nb 0.2 8.6 ND ND ND ND ND 0.1 2.4 ND 0.2 7.3 ND Nb 0.2 8.6 ND ND ND ND 0.1 2.4 ND 0.2 7.3 ND Nb 0.2 8.6 ND ND ND ND 0.1 4.5 ND 0.3 8.7 ND	Na	4340	8620	200	5990	18050	1580	820	3710	ND**	1540	4130	ND	
Si 3780 13670 420 5400 39770 380 1390 5040 20 2700 12210 210 P 300 1870 ND ND ND 20 250 ND 20 200 ND S 10790 28890 930 8090 24330 500 1340 3880 310 4720 11280 680 CI 2060 8540 ND 1160 4350 ND 440 3720 ND 10 150 ND K 810 2680 130 750 2400 120 250 580 80 420 1090 70 Ca 10550 29950 90 1250 5580 150 300 1340 ND 380 1290 40 Ti 133 2077 ND 14.8 44.5 ND 11.2 17.5 ND 14.8 23.5 7.9 <	Mg	890	3110	80	1190	3540	330	320	780	ND	500	1430	ND	
P 300 1870 ND ND ND 20 250 ND 20 200 ND S 10790 28890 930 8090 24330 500 1340 3880 310 4720 11280 680 CI 2060 8540 ND 1160 4350 ND 440 3720 ND 10 150 ND K 810 2680 130 750 2400 120 250 580 80 420 1090 70 Ca 10550 29950 90 1250 5580 150 300 1340 ND 380 1290 40 Ti 133 2077 ND 121 843 14 12 62 ND 20 112 ND V 18.7 64.3 ND 14.8 44.5 ND 11.2 17.5 ND 14.8 23.5 7.9	ΑI	1040	3420	30	2070	13090	220	530	1870	ND	990	3840	110	
S 10790 28890 930 8090 24330 500 1340 3880 310 4720 11280 680 CI 2060 8540 ND 1160 4350 ND 440 3720 ND 10 150 ND K 810 2680 130 750 2400 120 250 580 80 420 1090 70 Ca 10550 29950 90 1250 5580 150 300 1340 ND 380 1290 40 Ti 133 2077 ND 121 843 14 12 62 ND 20 112 ND V 18.7 64.3 ND 14.8 44.5 ND 11.2 17.5 ND 14.8 23.5 7.9 Cr 18.8 72.7 ND 5.4 24.4 ND 3.4 15.9 ND 15.6 36.0 0.3	Si	3780	13670	420	5400	39770	380	1390	5040	20	2700	12210	210	
CI 2060 8540 ND 1160 4350 ND 440 3720 ND 10 150 ND K 810 2680 130 750 2400 120 250 580 80 420 1090 70 Ca 10550 29950 90 1250 5580 150 300 1340 ND 380 1290 40 Ti 133 2077 ND 121 843 14 12 62 ND 20 112 ND V 18.7 64.3 ND 14.8 44.5 ND 11.2 17.5 ND 14.8 23.5 7.9 Cr 18.8 72.7 ND 5.4 24.4 ND 3.4 15.9 ND 15.6 36.0 0.3 Mn 75 545 3 24 98 3 8 34 ND 12 50 ND	Р	300	1870	ND		ND	ND	20	250	ND	20	200	ND	
K 810 2680 130 750 2400 120 250 580 80 420 1090 70 Ca 10550 29950 90 1250 5580 150 300 1340 ND 380 1290 40 Ti 133 2077 ND 121 843 14 12 62 ND 20 112 ND V 18.7 64.3 ND 14.8 44.5 ND 11.2 17.5 ND 14.8 23.5 7.9 Cr 18.8 72.7 ND 5.4 24.4 ND 3.4 15.9 ND 15.6 36.0 0.3 Mm 75 545 3 24 98 3 8 34 ND 12 50 ND Fe 940 4980 80 700 3480 120 240 990 10 350 1060 50	S	10790	28890	930	8090	24330	500	1340	3880	310	4720	11280	680	
Ca 10550 29950 90 1250 5580 150 300 1340 ND 380 1290 40 Ti 133 2077 ND 121 843 14 12 62 ND 20 112 ND V 18.7 64.3 ND 14.8 44.5 ND 11.2 17.5 ND 14.8 23.5 7.9 Cr 18.8 72.7 ND 5.4 24.4 ND 3.4 15.9 ND 15.6 36.0 0.3 Mn 75 545 3 24 98 3 8 34 ND 12 50 ND Fe 940 4980 80 700 3480 120 240 990 10 350 1060 50 Co 2.0 18.6 ND 5.5 27.5 ND 2.9 18.3 ND 6.0 19.1 ND	CI	2060	8540	ND	1160	4350	ND	440	3720	ND	10	150	ND	
Ti 133 2077 ND 121 843 14 12 62 ND 20 112 ND V 18.7 64.3 ND 14.8 44.5 ND 11.2 17.5 ND 14.8 23.5 7.9 Cr 18.8 72.7 ND 5.4 24.4 ND 3.4 15.9 ND 15.6 36.0 0.3 Mn 75 545 3 24 98 3 8 34 ND 12 50 ND Fe 940 4980 80 700 3480 120 240 990 10 350 1060 50 Co 2.0 18.6 ND 5.5 27.5 ND 2.9 18.3 ND 6.0 19.1 ND NI 15.2 76.0 ND 4.2 28.5 ND 1.5 5.4 ND 2.8 6.9 ND Cu 15.2 52.4 1.8 9.6 28.5 ND 5.8 29.9 ND 7.9 21.7 1.2 Zn 161.8 651.4 16.7 63.1 305.5 7.3 87.5 506.7 4.2 71.7 213.4 21.3 Ga ND ND ND ND 0.2 2.7 ND 0.1 1.4 ND As 1.9 30.9 ND 2.5 14.7 ND 0.8 6.4 ND 1.1 10.0 ND Se 0.2 2.6 ND 0.4 3.3 ND 0.6 3.8 ND 0.8 4.1 ND Rb 5.3 48.8 ND 2.2 27.1 ND 1.5 16.9 ND 0.8 5.4 ND Sr 16.0 46.4 ND 3.4 23.9 ND 0.6 6.8 ND 0.8 5.4 ND 0.8 5.4 ND 0.2 8.6 ND ND ND 0.2 8.6 ND 0.4 7.3 ND ND 0.1 2.4 ND 0.2 7.3 ND ND 0.2 8.6 ND 0.4 7.3 ND ND 0.4 9.5 ND ND ND 0.1 4.5 ND 0.3 8.7 ND	K	810	2680	130	750	2400	120	250	580	80	420	1090	70	
V 18.7 64.3 ND 14.8 44.5 ND 11.2 17.5 ND 14.8 23.5 7.9 Cr 18.8 72.7 ND 5.4 24.4 ND 3.4 15.9 ND 15.6 36.0 0.3 Mn 75 545 3 24 98 3 8 34 ND 12 50 ND Fe 940 4980 80 700 3480 120 240 990 10 350 1060 50 Co 2.0 18.6 ND 5.5 27.5 ND 2.9 18.3 ND 6.0 19.1 ND Ni 15.2 76.0 ND 4.2 28.5 ND 1.5 5.4 ND 2.8 6.9 ND Cu 15.2 52.4 1.8 9.6 28.5 ND 5.8 29.9 ND 7.9 21.7 1.2	Ca	10550	29950	90	1250	5580	150	300	1340	ND	380	1290	40	
Cr 18.8 72.7 ND 5.4 24.4 ND 3.4 15.9 ND 15.6 36.0 0.3 Mn 75 545 3 24 98 3 8 34 ND 12 50 ND Fe 940 4980 80 700 3480 120 240 990 10 350 1060 50 Co 2.0 18.6 ND 5.5 27.5 ND 2.9 18.3 ND 6.0 19.1 ND Ni 15.2 76.0 ND 4.2 28.5 ND 1.5 5.4 ND 2.8 6.9 ND Cu 15.2 52.4 1.8 9.6 28.5 ND 5.8 29.9 ND 7.9 21.7 1.2 Zn 161.8 651.4 16.7 63.1 305.5 7.3 87.5 506.7 4.2 71.7 213.4 21.3	Ti	133	2077	ND	121	843	14	12	62	ND	20	112	ND	
Mn 75 545 3 24 98 3 8 34 ND 12 50 ND Fe 940 4980 80 700 3480 120 240 990 10 350 1060 50 Co 2.0 18.6 ND 5.5 27.5 ND 2.9 18.3 ND 6.0 19.1 ND Ni 15.2 76.0 ND 4.2 28.5 ND 1.5 5.4 ND 2.8 6.9 ND Cu 15.2 52.4 1.8 9.6 28.5 ND 5.8 29.9 ND 7.9 21.7 1.2 Zn 161.8 651.4 16.7 63.1 305.5 7.3 87.5 506.7 4.2 71.7 213.4 21.3 Ga ND ND ND 0.2 2.7 ND 0.1 1.4 ND As 1.9 30.9	· V	18.7	64.3	ND	14.8	44.5	ND	11.2	17.5	ND	14.8	23.5	7.9	
Fe 940 4980 80 700 3480 120 240 990 10 350 1060 50 Co 2.0 18.6 ND 5.5 27.5 ND 2.9 18.3 ND 6.0 19.1 ND NI 15.2 76.0 ND 4.2 28.5 ND 1.5 5.4 ND 2.8 6.9 ND Cu 15.2 52.4 1.8 9.6 28.5 ND 5.8 29.9 ND 7.9 21.7 1.2 Zn 161.8 651.4 16.7 63.1 305.5 7.3 87.5 506.7 4.2 71.7 213.4 21.3 Ga ND ND ND 0.2 2.7 ND 0.1 1.4 ND As 1.9 30.9 ND 2.5 14.7 ND 0.8 6.4 ND 1.1 10.0 ND Se 0.2 <	Cr	18.8	72.7	ND	5.4	24.4	ND	3.4	15.9	ND	15.6	36.0	0.3	
Co 2.0 18.6 ND 5.5 27.5 ND 2.9 18.3 ND 6.0 19.1 ND Ni 15.2 76.0 ND 4.2 28.5 ND 1.5 5.4 ND 2.8 6.9 ND Cu 15.2 52.4 1.8 9.6 28.5 ND 5.8 29.9 ND 7.9 21.7 1.2 Zn 161.8 651.4 16.7 63.1 305.5 7.3 87.5 506.7 4.2 71.7 213.4 21.3 Ga ND ND ND ND 0.2 2.7 ND 0.1 1.4 ND As 1.9 30.9 ND 2.5 14.7 ND 0.8 6.4 ND 1.1 10.0 ND Se 0.2 2.6 ND 0.4 3.3 ND 0.6 3.8 ND 0.8 4.1 ND Rb 5.	Mn	75	545	3	24	98	3	8	34	ND	12	50	ND	
Ni 15.2 76.0 ND 4.2 28.5 ND 1.5 5.4 ND 2.8 6.9 ND Cu 15.2 52.4 1.8 9.6 28.5 ND 5.8 29.9 ND 7.9 21.7 1.2 Zn 161.8 651.4 16.7 63.1 305.5 7.3 87.5 506.7 4.2 71.7 213.4 21.3 Ga ND ND ND ND 0.2 2.7 ND 0.1 1.4 ND As 1.9 30.9 ND 2.5 14.7 ND 0.8 6.4 ND 1.1 10.0 ND Se 0.2 2.6 ND 0.4 3.3 ND 0.6 3.8 ND 0.8 4.1 ND Rb 5.3 48.8 ND 2.2 27.1 ND 1.5 16.9 ND 4.0 25.9 ND Sr 16	Fe	940	4980	80	700	3480	120	240	990	10	350	1060	50	
Cu 15.2 52.4 1.8 9.6 28.5 ND 5.8 29.9 ND 7.9 21.7 1.2 Zn 161.8 651.4 16.7 63.1 305.5 7.3 87.5 506.7 4.2 71.7 213.4 21.3 Ga ND ND ND ND 0.2 2.7 ND 0.1 1.4 ND As 1.9 30.9 ND 2.5 14.7 ND 0.8 6.4 ND 1.1 10.0 ND Se 0.2 2.6 ND 0.4 3.3 ND 0.6 3.8 ND 0.8 4.1 ND Rb 5.3 48.8 ND 2.2 27.1 ND 1.5 16.9 ND 4.0 25.9 ND Sr 16.0 46.4 ND 3.4 23.9 ND 0.6 6.8 ND 0.4 7.3 ND Zr 4.	Co	2.0	18.6	ND	5.5	27.5	ND	2.9	18.3	ND	6.0	19.1	ND	
Zn 161.8 651.4 16.7 63.1 305.5 7.3 87.5 506.7 4.2 71.7 213.4 21.3 Ga ND ND ND ND 0.2 2.7 ND 0.1 1.4 ND As 1.9 30.9 ND 2.5 14.7 ND 0.8 6.4 ND 1.1 10.0 ND Se 0.2 2.6 ND 0.4 3.3 ND 0.6 3.8 ND 0.8 4.1 ND Rb 5.3 48.8 ND 2.2 27.1 ND 1.5 16.9 ND 4.0 25.9 ND Sr 16.0 46.4 ND 3.4 23.9 ND 0.6 6.8 ND 0.8 5.4 ND Zr 4.0 25.4 ND 0.6 13.6 ND 0.5 6.7 ND 0.4 7.3 ND Mb 0.2 <td>Ni</td> <td>15.2</td> <td>76.0</td> <td>ND</td> <td>4.2</td> <td>28.5</td> <td>ND</td> <td>1.5</td> <td>5.4</td> <td>ND</td> <td>2.8</td> <td>6.9</td> <td>ND</td> <td></td>	Ni	15.2	76.0	ND	4.2	28.5	ND	1.5	5.4	ND	2.8	6.9	ND	
Ga ND ND ND ND 0.2 2.7 ND 0.1 1.4 ND As 1.9 30.9 ND 2.5 14.7 ND 0.8 6.4 ND 1.1 10.0 ND Se 0.2 2.6 ND 0.4 3.3 ND 0.6 3.8 ND 0.8 4.1 ND Rb 5.3 48.8 ND 2.2 27.1 ND 1.5 16.9 ND 4.0 25.9 ND Sr 16.0 46.4 ND 3.4 23.9 ND 0.6 6.8 ND 0.8 5.4 ND Zr 4.0 25.4 ND 0.6 13.6 ND 0.5 6.7 ND 0.4 7.3 ND Nb 0.2 8.6 ND ND ND 0.1 2.4 ND 0.2 7.3 ND Mo 0.4 9.5 ND <td>Cu</td> <td>15.2</td> <td>52.4</td> <td>1.8</td> <td>9.6</td> <td>28.5</td> <td>ND</td> <td>5.8</td> <td>29.9</td> <td>ND</td> <td>7.9</td> <td>21.7</td> <td>1.2</td> <td></td>	Cu	15.2	52.4	1.8	9.6	28.5	ND	5.8	29.9	ND	7.9	21.7	1.2	
As 1.9 30.9 ND 2.5 14.7 ND 0.8 6.4 ND 1.1 10.0 ND Se 0.2 2.6 ND 0.4 3.3 ND 0.6 3.8 ND 0.8 4.1 ND Rb 5.3 48.8 ND 2.2 27.1 ND 1.5 16.9 ND 4.0 25.9 ND Sr 16.0 46.4 ND 3.4 23.9 ND 0.6 6.8 ND 0.8 5.4 ND Zr 4.0 25.4 ND 0.6 13.6 ND 0.5 6.7 ND 0.4 7.3 ND Nb 0.2 8.6 ND ND ND 0.1 2.4 ND 0.2 7.3 ND Mo 0.4 9.5 ND ND ND 0.1 4.5 ND 0.3 8.7 ND	Zn	161.8	651.4	16.7	63.1	305.5	7.3	87.5	506.7	4.2	71.7	213.4	21.3	
Se 0.2 2.6 ND 0.4 3.3 ND 0.6 3.8 ND 0.8 4.1 ND Rb 5.3 48.8 ND 2.2 27.1 ND 1.5 16.9 ND 4.0 25.9 ND Sr 16.0 46.4 ND 3.4 23.9 ND 0.6 6.8 ND 0.8 5.4 ND Zr 4.0 25.4 ND 0.6 13.6 ND 0.5 6.7 ND 0.4 7.3 ND Nb 0.2 8.6 ND ND ND 0.1 2.4 ND 0.2 7.3 ND Mo 0.4 9.5 ND ND ND 0.1 4.5 ND 0.3 8.7 ND	Ga		ND	ND		ND	ND	0.2	2.7	ND	0.1	1.4	ND	
Rb 5.3 48.8 ND 2.2 27.1 ND 1.5 16.9 ND 4.0 25.9 ND Sr 16.0 46.4 ND 3.4 23.9 ND 0.6 6.8 ND 0.8 5.4 ND Zr 4.0 25.4 ND 0.6 13.6 ND 0.5 6.7 ND 0.4 7.3 ND Nb 0.2 8.6 ND ND ND 0.1 2.4 ND 0.2 7.3 ND Mo 0.4 9.5 ND ND ND 0.1 4.5 ND 0.3 8.7 ND	As	1.9	30.9	ND	2.5	14.7	ND	0.8	6.4	ND	1.1	10.0	ND	
Sr 16.0 46.4 ND 3.4 23.9 ND 0.6 6.8 ND 0.8 5.4 ND Zr 4.0 25.4 ND 0.6 13.6 ND 0.5 6.7 ND 0.4 7.3 ND Nb 0.2 8.6 ND ND ND 0.1 2.4 ND 0.2 7.3 ND Mo 0.4 9.5 ND ND ND 0.1 4.5 ND 0.3 8.7 ND	Se	0.2	2.6	ND	0.4	3.3	ND	0.6	3.8	ND	8.0	4.1	ND	
Zr 4.0 25.4 ND 0.6 13.6 ND 0.5 6.7 ND 0.4 7.3 ND Nb 0.2 8.6 ND ND ND 0.1 2.4 ND 0.2 7.3 ND Mo 0.4 9.5 ND ND ND 0.1 4.5 ND 0.3 8.7 ND	Rb	5.3	48.8	ND	2.2	27.1	ND	1.5	16.9	ND	4.0	25.9	ND	
Nb 0.2 8.6 ND ND ND 0.1 2.4 ND 0.2 7.3 ND Mo 0.4 9.5 ND ND ND 0.1 4.5 ND 0.3 8.7 ND	Sr	16.0	46.4	ND	3.4	23.9	ND	0.6	6.8	ND	8.0	5.4	ND	
Mo 0.4 9.5 ND ND ND 0.1 4.5 ND 0.3 8.7 ND	Zr	4.0	25.4	ND	0.6	13.6	ND	0.5	6.7	ND	0.4	7.3	ND	
	Nb	0.2	8.6	ND		ND	ND	0.1	2.4	ND	0.2	7.3	ND	
Pb 20.7 107.7 1.3 38.8 128.0 ND 16.9 44.5 3.5 36.6 110.6 ND	Мо	0.4	9.5	ND		ND	ND	0.1	4.5	ND	0.3	8.7	ND	
	Pb	20.7	107.7	1.3	38.8	128.0	ND	16.9	44.5	3.5	36.6	110.6	ND	

^{*} Not detected cases were assumed to be zero for calculation of mean.

^{**} Not detected.

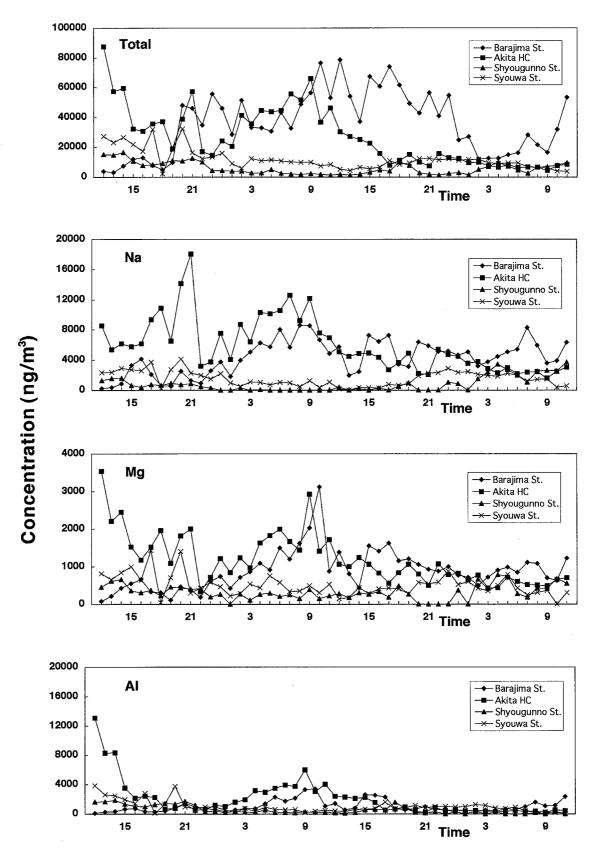


Fig. 5 Diurnal variation of 1-hour for elements in the atmospheric suspended particulates (1).

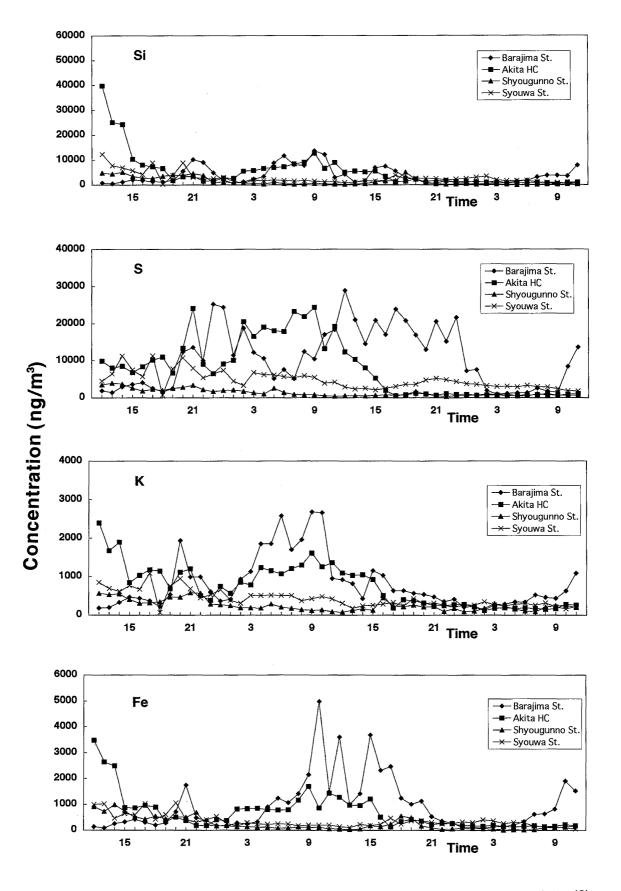


Fig. 5 Diurnal variation of 1-hour for elements in the atmospheric suspended particulates (2).

4. まとめ

PIXE 法により SP中から, SPと発生源との関係や 大気状態との関係を検討するのに十分な主要元素か ら微量元素までの28元素を,20分程度の照射時間 で迅速に定量できた。各元素濃度は SP の捕集地点 によって異なっているが、主要な元素は土壌性粒子 および海塩粒子由来のNa, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Fe, Zn であった。また, 各元素とも最大 値と最小値には大きな開きがあり、元素によっては 4 オーダーの違いがみられた。各元素濃度の変動パ ターンは、SPの捕集地点によって全く異なっており、 元素濃度は SP の捕集地点の周辺環境に大きく影響 されていると考えられた。元素濃度の合計値とNa. Mg, Sの変動パターンは良く一致した。また, Al, Si, K, Fe, Co, Cu の変動パターンはほぼ同じで あった。今後は、PIXE法による各元素の定量結果を もとに、元素間の相関性や気象要素との比較検討、 元素の時経列変動解析や因子分析を行い, SPの発生 源起源解析を行いたいと考えている。

本調査・研究を進めるにあたり、SPの捕集に御協力下さった秋田県の各保健所および秋田市環境保全課のスタッフと、PIXE分析に御協力下さった他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および岩手医科大学サイクロトロンセンターのスタッフに感謝申しあげます。

文 献

- 1)藤田慎一,中山稔夫,矢田部照夫,千秋鋭夫: 地上オキシダント濃度に及ぼすバックグランド オゾンの影響,大気汚染学会誌,19,183~193, 1984.
- 2) 柴田和信:光化学オキシダントの現状と今後の 課題:第12回全国環境・公害研究所交流シン ポジウム予稿集,29~34,1997.

- 3) 環境庁大気保全局大気規制課:平成7年度一般 環境大気測定局測定結果報告,pp.6~70, 1996.
- 4) 環境庁大気保全局自動車環境対策第二課:平成7年度自動車排出ガス測定局測定結果報告,pp. 9~67. 1996.
- 5) 秋田県生活環境部編:平成8年度環境白書,秋田県,pp.36~44,1996.
- 6) G.M. Hidy, et al.: Summary of the California aerosol characterization experiment, J. Air Control assoc., 25, 1106~1114, 1975.
- 7) 環境庁大気保全局大気規制課:浮遊粒子状物質 の発生源寄与評価に係るリセプターモデル適用 の現状と課題(浮遊粒子状物質削減手法検討会 汚染予測手法作業部会), 1992.
- 8) 溝畑 朗, 伊藤憲男, 田口圭介: 堺における初 冬の粒子状物質と化学成分濃度の日内変動, 大 気汚染学会誌, 29, 163~178, 1994.
- 9) K. Sera, T. Yanagisawa, H. Tsunoda, S. Futatugawa, Y. Saitoh, S. Suzuki, H. Orihara: Bio-PIXE at Takizawa Facility (Bio-PIXE with a Baby Cyclotron), International Journal of PIXE, 2, 325~330, 1995.
- 10) 笠原三紀夫: PIXE 法のエアロゾル粒子の元素 分析, エアロゾル研究, 8, 118~123, 1993.
- 11) 岩田吉弘: PIXE 法の生体試料への適用, ぶんせき, 1994, 612~618, 1994.
- 12) 藤村 満,谷 学,橋本芳一:大気粉じん成分 元素測定のための時系列試料の捕集とPIXE分 析,公害と対策,23,No.6,15~24,1987.
- 13) K. Sera, S. Futatsugawa, K. Saitoh: Method of quantitative analysis making use of bromine in a Nuclepore filter, International Journal of PIXE, Accepted, 1997.