Ⅶ 報 文Ⅷ 調査報告・資料

₩ 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 10 μm 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(Ox)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O_x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5)。

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, 土壤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⁾.

* 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

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 (15×235 mm) に捕集する STEP サンプラー (グリーンブルー㈱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 1µmの Nuclepore filter と した。藤村ら¹²⁾ によると、孔径 1µmの Nuclepore filter で直径 0.3µmの粒子を約 80%捕集でき、圧損 が 200mmHg 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.

Sampler:	STEP-Sampler (Green blue corp.)
Filter:	Ncuclepore filter (N100,1 μm)
Sample trapped area:	4.5 mm Φ
Time interval for sampling:	1 hr
Sampling volume:	1 L/min
Sampling position:	Ground up 1.5-5.0 m

Table 1 Sampling condition for suspended particulates in the atmosphere.

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。

PIXE分析は、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。

able 2 Operating condition for PIX	Table 2	Operating	condition	for	PIXE
------------------------------------	---------	-----------	-----------	-----	------

Excitation								
Charged particle :	Proton							
Source :	Small-size cyclotron (SHIMADZU, MCY-1750)							
Energy :	2.9 MeV							
Current :	25-40 nA							
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 300 μm mylar film as absorber (ORTEC, SLP 06165-P)							
(Detected elements: K-U)								
Data collection and sp	pectrum 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/cm²) 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,Table3 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)

Analysi	s 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			
AI	890±70	Fe	580±30			
Si	3040 ± 210	Co	3.7±1.2			
Р	180±50	Ni	11.5±1.1			
S	5160 ± 350	Cu	11.1±1.1			
CI	1430 ± 100	Zn	141±8.6			
к	410±30	Br	39.0±3.0			
Ca	5430 ± 320	Sr	6.9 ± 1.5			
Ti	58.5±4.4	Pb	12.0±2.8			
V	3.6±1.7					

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

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

** Statistical error by spectrum analysis.

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,秋田 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,

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 SO₂, NO, NO₂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 NO₂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、NO₂の変 動パターンも類似している。SO₂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SO₂、 NO および NO₂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、SO₂、NO および NO₂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	Barajima St.			Akita HC		Syc	Syougunno St.			Syouwa St.			
	Mean *	Max	Min	Mean	Max	Min	Mean	Max	Min	Mean	Max	Min	
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	
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	
Р	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	
к	810	2680	130	750	2400	120	250	580	80	420	1090	70	
Са	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	
Со	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	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	
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 カ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梉日本 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

- 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.
- 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.