連載総説

Bio-PIXE その理論と応用

第9章 環境科学への応用

(1) 大気粉じん中微量元素測定とその意義[†]

笠原三紀夫

京都大学大学院エネルギー科学研究科
611-0011 京都府宇治市五ヶ庄

Key Words: particle-induced X-ray emission (PIXE), aerosol particles, atmospheric environment, chemical property, global warming

1. はじめに

大気中の粉じんが人体や生活環境に及ぼす影響を評価したり、粉じんの大気中における挙動や大気環境に及ぼす影響を解析したり、また汚染源としての粉じんの発生源を同定・汚染寄与率を解析するような場合、大気粉じん中の化学組成に関する情報は粒径とともに最も重要な因子である。

粉じんの化学的性状といった場合、粉じん粒子一粒一粒の化学性状を意味する場合と、バルク試料としての、多数の粒子の平均的な化学性状を意味する場合とがある。また、化学的性状も大気粉じんの場合には、元素成分、イオン成分、含有炭素成分など多種多様であり、目的に応じて対象となる化学組成や分析法は異なってくる。

ここでは、最初に大気粉じんの発生源と物理・化学的性状について概観し、次に大気粉じんの PIXE 分析による元素組成分析の測定とその意義について、実用的な測定・解析例を基に

述べる。

2. 大気粉じんの発生源と物理・化学的性状^{①)}

2・1 大気粉じんの発生源

大気粉じんの発生・生成過程には、土壌粒子のように、飛散や破碎など機械的な力を受けて粉じんが発生・生成する過程と、燃焼など高温下でガス化したものが冷やされ凝縮し発生・生成する過程、さらには大気中で物理・化学的反応を起こしガスから粒子となる過程がある。これらの発生・生成過程で、もともと粒子として大気中に直接放出される粒子は「一次粒子」、放出時にはガス状であるが、大気中で粒子化してできる粒子は「二次粒子」と呼ばれている。

一方発生源からは、土壌粒子や海塩粒子のように自然の力により発生・生成する自然起源粒子と、ばいじんやディーゼル黒煙のように人間の活動に伴い人為的に発生・生成される人為起源粒子とに分類でき、これらの分類に従い具体的な発生源を表1に例示した。このように大気粉じんは発生源が多岐にわたる上に、ガス状汚染物質の発生源と比較した場合、

- ① ガス状汚染物質の場合には通常無視できる自然起源が、大気粉じんの場合には都市域でも20-40%と大きな割合を占める。

[†] Bio PIXE, Theory and Applications. Chapter 9. Application to the Environmental Science. (1) Micro Elemental Analysis of Atmospheric Aerosols and Their Significances. Mikio KASAHARA: Graduate School of Energy Science, Kyoto University, Uji, Kyoto 611-0011, Japan.

表 1 大気粉じんの発生源

	自然発生源	人為発生源
一次粒子	土壌粒子 海塩粒子 火山粒子 その他 森林火災粒子, 宇宙塵等	ばい煙発生施設からの排出粒子 粉じん発生施設からの排出粒子 家庭等群小発生源からの排出粒子 自動車, 航空機, 船舶等からの排出粒子 その他 火災粒子, 野焼き粒子等
二次粒子	SO_4^{2-} 粒子 (海洋, 生活活動由来の H_2S 等から変換) NO_3^- , NH_4^+ 粒子 (生活活動由来の NO_x , NH_3 等から変換) 炭化水素化合物粒子 (植物由来のテルペン等から変換)	SO_4^{2-} 粒子 (燃焼由来の SO_2 から変換) NO_3^- 粒子 (燃焼由来の NO_x から変換) 炭化水素化合物粒子 (燃焼, 産業活動由来の HC から変換)

② 二次粒子の割合が大きく, 地球規模的には 40-50% に及ぶと推測される。

③ 多種多様の化学成分を含み複雑であるが, 逆に発生源に関する多量の情報を有する。などの特徴を持っている。

2.2 大気粉じんの性状

大気粉じんの性状は, 化学組成や粒径, 濃度, 形状, 光学的特性, 反応性, 水溶性など, 多数の因子により表され, そしてそれらの性状は, 個々の粒子が持つ固有の性状はもとより, 媒質空気や湿度, 他の物質との反応といった物理・化学的条件, さらには建物や土壌, 森林といった境界条件など各種条件と密接な関係を持ちつつ, 時々刻々と変化していく。したがって, 大気粉じんの性状は, 地域的にも, 時間的にも大きく異なったものとなる。

そしてこのような, 大気粉じんの性状がきわめて多様であること, また時間的にも大きく変動し, 地域的に不均一であること, が大気粉じんの動態や大気環境影響に関する知見が乏しく, かつ不確かである最大の原因となっている。

前述した各種性状因子中, 粒径, 濃度, 化学組成は, 粉じんの挙動や影響に係わる最も重要な因子である。図 1 は都市大気粉じんの典型的な質量粒度分布を示したものである²⁾。発生源

図 1 大気粉じんの典型的質量粒度分布

構や消滅機構の違いにより, 粒径 $1-2\mu\text{m}$ 前後を谷としてその両側にピークを持つ二山型分布となり, おおの微小粒子, 粗大粒子と呼ばれる。微小粒子は, 主として燃焼過程を中心とした人為起源の一次粒子や, 大気中でガスが粒子化してできる二次粒子からなり, 主要成分としては元素炭素や有機炭素, SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , Pb, V などを含んでいる。一方, 粗大粒子は, 主として機械的な力により分散した土壌粒子や海塩粒子など自然起源の一次粒子からなり, 主要成分は Si, Al, Fe, Na などである。

都市域における粉じんの長期平均的な化学的性状は, 炭素成分が最も大きく 20-40% を占め, このうち元素炭素と有機炭素の比率は, 都市や季節により異なるが, およそ 1:1.5 程

度である。有機炭素粒子は、一次粒子と有機ガスが大気中で凝縮し粒子化した二次粒子よりなるのに対し、元素炭素（黒煙粒子）は、主として燃焼プロセスからの一次粒子よりなる。

SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ など主として二次生成粒子よりなるイオン成分も 20 - 30% を占め、それらは季節的に大きく変動する。硫酸塩粒子は夏期に濃度が高くなり、硫酸塩のみで $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上に達することもある。

金属成分は全体のわずか十数%程度を占めるに過ぎないが、発生源に関する多量の情報を含んでいることから、発生源を同定したり、各発生源の汚染寄与率を解析するためには不可欠な情報である。

3. PIXE 分析による大気粉じんの元素分析

21世紀を間近に控えた今日、酸性雨や地球温暖化など地球環境問題が、人類の生存をも脅かす可能性があるとして世界的に大きな問題となっている。大気粉じんは地域汚染の原因となる一方、地球温暖化や酸性雨などの地球環境問題とも深く関わっている。大気中における大気粉じんの挙動や現象、人の健康や生活環境、自然環境に及ぼす影響を解明するためには、粒径や濃度とともに粒子の化学性状に関する情報が必要であり、しかも時間分解能の高い情報が必要である。

近年の微量分析技術の進展に伴い、大気粉じんの化学的性状に関しては、現在時間オーダーの情報が得られるようになった。このような微量分析法の一つに PIXE (Particle Induced X-ray Emission, 荷電粒子励起 X 線) 分析があり、大気粉じんの元素分析にきわめて適していることから、大気粉じんの性状調査や基礎研究などに広く利用されてきた。

PIXE 分析による大気粉じんの元素分析において分析感度や精度に影響する因子としては、

(1) 粒子のサンプリング方法

- バッキング材（不純物、強度等）

- 試料量（捕集法、捕集時間、捕集流量等）
- 捕集の対象とする粒子の大きさ
- 捕集された粒子の均一性

(2) PIXE 分析条件

- イオンビーム（種類、エネルギー、形状等）
- 照射条件（ビーム電流、照射電気量等）
- 測定系（検出器分解能、測定系配置等）
- X 線アブソーバ（種類、厚み等）

(3) PIXE スペクトルの数値解析法

などがある。

大気粉じんの PIXE 分析では、通常大気粉じんをバッキング材上に捕集したものをを用いる。大気粉じんの質量粒度分布は、二山型分布となり粗大側、微小側粒子間で元素組成は大きく異なる。したがって、大気粉じんの元素分析に当たっては、少なくとも粗大・微小粒子別に分級捕集することが望ましい。さらに PIXE 分析用試料としては、均一でかつ適当な質量厚みであることが望ましい。粒子捕集における分級性や均一性は、粒子の捕集方法に依存する。

PIXE 分析における X 線収率は試料量（質量厚み）に依存し、分析の感度や精度の面からは試料量が多い方がよいが、試料量が多過ぎると、イオンビームのエネルギーは試料中で減衰し、また発生した特性 X 線は試料中で吸収され、分析精度は悪くなる。アブソーバは、軽元素と重元素との測定効率を調整することができ、適切なアブソーバを用いることにより、総合的に効率的な分析が可能となる。

東京都内の幹線道路沿いで、大気粉じんを微小・粗大粒子に分級、1.5時間捕集した微小粒子に対し、イオンビームに 2.5 MeV- H^+ 、アブソーバに 40 μm 厚マイラー膜を用いて分析した際の、PIXE スペクトルとその解析結果を図 2³⁾ に例示した。

ここにみられるように、大気粉じん粒子中には S, Cl, Fe など多数の元素を含んでいることがわかる。また、1.5時間程度の捕集時間に対してもサンプリング条件を適切にとれば、十分

図 2 沿道粉じん中の微小粒子のPIXEスペクトルと分析結果例

なPIXEスペクトルを得ることができ、従来の測定法に比べ1桁程度時間分解能が高い情報を得ることができる。なお、ここには示していないが、道路沿道では粗大粒子が圧倒的に多く、本微小粒子と同時に得られた粗大粒子のCa, Fe濃度は各5850, 2860ng/m³であった。

4. 大気粉じんによる地域環境汚染の解析

地域環境汚染はいわゆる公害問題であり、人の健康や生活環境への直接的な影響が重要な問題となる。したがって、地域環境汚染では各発生源の影響度合いを定量的に評価すること（環境アセスメント）が大切となる。大気汚染の場合には、通常大気拡散シミュレーションモデルを用いて、地域に及ぼす各発生源の影響を予測するが、大気粉じんの場合には、自然発生源粒子のように排出強度や排出条件が不明なものが大きい割合を占めているなど、大気粉じんの発生源の特徴から、シミュレーションモデルのみにより予測することは困難である。逆に大気粉じんの場合には、大気粉じんが有する多量の化学成分データを用い、発生源種別の汚染寄与率を推定する手法として、多変量解析を基本とし

たりセプターモデルがある。

発生源粒子中含有率が高く、あるいは発生源に固有な元素は、発生源種の同定や各発生源の汚染寄与率の推定に用いられ、指標元素と呼ばれる。各種発生源の指標元素を表2に示した。粒子の発生源や環境中での元素濃度測定データを基に、各元素の化学収支をとること（CMB法）により、発生源種別の汚染寄与率を求めた一例を図3に示した。微小粒子と粗大粒子では発生源種の寄与が大きく異なり、前者では二次粒子やディーゼル自動車等に起因する含有炭素

表 2 発生源の指標元素

発生源種	指標元素	
	微小粒子	粗大粒子
石油燃焼	V, S, As	
石炭燃焼	Sc, S, Se	Al, Sc
鉄鋼業	Mn, Cr	Mn, Fe, Cr
非鉄金属工業	Cu, Zn, As, Sm	Cu
セメント製造		Ca
廃棄物焼却	K, Zn, Pb, Sb	K
自動車	C, (Pb, Br)	
土壌粒子		Si, Al, Ti, Sc
海塩粒子		Na, Cl

図3 化学組成データを用いた発生源寄与率解析例

粒子の寄与が大きく、一方後者の粗大粒子では、自然起源の土壌粒子が圧倒的に高い寄与を示している。

大気粉じん濃度は、このように各発生源の発生条件・排出条件とともに気象条件にも大きく依存する。図4³⁾は、黄砂、夏期光化学スモッグ、清浄大気（視程が50km以上）の三つの異なるエピソード時における、大気粉じん中のSi, S, Zn等の元素濃度レベルを比較したものである。黄砂時には、主として土壌粒子起源のSi, K, Ca, Ti, Feが、粗大、微小粒子とも著しく増大している。Siは分析対象元素中最大の濃度を持ち、典型的な黄砂時には、Siの全（粗大+微小粒子）質量濃度は50~200μg/m³に達した。光化学スモッグ時には、微小粒子中のSが著しく増大している。粒子状のSをすべて硫酸塩と仮定すれば、顕著な光化学スモッグ時には、硫酸塩濃度は20μg/m³を超えるものと推定される。光化学スモッグは、風が弱くかつ大気が安定な、空気が淀んだ状態のときに発生しやすいことから、PbやZnなど主として人為発生源由来の元素濃度も増大する傾向がみられる。清浄大気中では、粗大、微小粒子ともすべての元素の濃度が低下し、汚染時と比較すると1~2桁低い濃度を示している。

5. PIXE分析を応用した大気環境現象の解析

大気粉じんは、地球温暖化や酸性雨、成層圏オゾン層破壊などにも関与している。これらの現象には粒子の濃度、粒径、化学組成が大きく関わっており、現象を解明し適切な対策を策定するためには、粒子の元素別、粒径別濃度の情報が不可欠となる。

ここでは、地球温暖化と大気粉じんの粒径および化学的性状、すなわち粉じんの光学的特性との関係についてみることにする。大気粉じんは太陽光や地球の放射熱を吸収・散乱（直接効果）し、あるいは雲の生成に関与（間接効果）し、総合的には冷却化効果を持つと推測されている。しかしながら、粉じんの性状の複雑さや空間的分布の不均一性などのために未知な問題が多く、また推定精度、特に間接的効果の推定精度はきわめて低い⁴⁾。

太陽光の減衰は、主として大気粉じんの散乱や吸収に起因している。放射特性と大気粉じんの粒径別化学組成、すなわち光学的特性を京都と名古屋で測定し、放射強制力（気候変動を引き起こす重要さを表す指標の一つ）を推定した。大気粉じんの平均的な化学組成と放射強制力を図5、図6に示す。京都における大気粉じ

図 4 各種エピソード時における粉じん中の元素濃度範囲

図 5 京都, 名古屋で測定した放射強制力

図 6 京都, 名古屋における微小大気粉じん中の平均的化学組成比

んの平均放射強制力は $-1.5 \text{ W}/\text{m}^2$ となり冷却化効果を, 一方名古屋における平均放射強制力は $+3.3 \text{ W}/\text{m}^2$ で温暖化効果を示した。これらの差は大気粉じんの性状, 特に光の吸収に関係する元素状炭素の違いによるものである。ここに示した例にみられるように, 地球温暖化問題においても大気粉じんの化学的性状は重要な役割を果たしており, 時間分解能が高くまた大気粉じん分析に適した PIXE 分析法のさらなる応用が望まれる。

6. おわりに

ここでは, 大気粉じん中微量元素測定とその意義について述べた。感度の高い PIXE 分析法は, 大気粉じんの化学性状の時間分解能, 粒径分解能を飛躍的に高め, 大気環境現象の解明に大きく貢献している。しかしながら, 大気粉じんの PIXE 分析では, 通常バルク試料を対象と

していることから, 得られる情報は多量の大気粉じんの平均値としての性状である。マイクロプローブ技術を応用し, 粒子一つ一つの物理・化学的性状に着目していけば, さらなる発展があるものと期待される。

文 献

- 1) 笠原三紀夫: 粒子状物質による大気汚染問題, 大気汚染学会誌, 27, A 53-A 64 (1992)
- 2) Whitby, K. T., Hauser, R. B. and Liu, B. Y. H.: "Aerosols and Atmospheric Chemistry", (Hidy, G. M. ed.), pp.237-284, Academic Press, New York (1972)
- 3) Kasahara, M.: "Analytical Chemistry of Aerosols", (Sprun, K. R. ed.), pp.145-171, Lewis Publisher, New York (1999)
- 4) IPCC 2nd Report: Climate Change 1995: The Science of Climate Change, pp.13-26, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1996)