

XRF による昭和基地大気中浮遊粒子状物質の特性化

青山朋樹^{1*}・浅野 比²・菊地 正²・和田 誠^{3,4}

Characterization of aerosol in the atmosphere at Syowa Station by X-ray fluorescence spectrometry (XRF)

Tomoki Aoyama^{1*}, Hitoshi Asano², Tadashi Kikuchi² and Makoto Wada^{3,4}

(2010年2月15日受付; 2010年4月9日受理)

Abstract: The particle size distribution has been continuously measured by optical particle counter at Syowa Station. Physical and chemical properties of particulate matter have been analyzed in the laboratory after arriving in Japan. However, the properties of particles may be changed in this case. In the present work, the atmospheric particulate matter at Syowa Station, Antarctica was characterized by X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) at Syowa Station. The advantages of this method have non destructive, rapid and simple analysis. The particle samples were collected on a Teflon filter; the obtained particles were measured by XRF (HORIBA, X-ray Analytical Microscope XGT-5000) on site soon for elemental analysis. The obtained results show that collected particles mainly contain sea salt (Na, Mg, Cl, K, Ca) and soil (Si, Fe) origin components. The particles from sea salt and soil origin increased under blizzard and strong wind condition. Sulfur increased in summer, and decreased in winter while particles from sea salt decreased in summer.

要旨: 本研究では、南極昭和基地に蛍光 X 線分析顕微鏡を持ち込んで大気中浮遊粒子状物質の分析を行い、各成分の季節変化を調査した。粒子状物質は海洋起源である Na, Mg, S, Cl, K, Ca を多く含むことが明らかとなった。また、ブリザードなどの強風時には土壌起源と考えられる Si, Fe も検出

¹ 株式会社堀場製作所, HORIBA, Ltd., 2, Miyanohigashi, Kisshoin, Minami-ku, Kyoto-shi, Kyoto 601-8531.

² 山口東京理科大学工学部応用化学科, Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Tokyo University of Science, Yamaguchi, 1-1-1, Daigakudori, Sanyo Onoda-shi, Yamaguchi 756-0884.

³ 情報・システム研究機構国立極地研究所, National Institute of Polar Research, Research Organization of Information and Systems, Midori-cho 10-3, Tachikawa, Tokyo 190-8518.

⁴ 総合研究大学院大学複合科学研究科極域科学専攻, Department of Polar Science, School of Multidisciplinary Sciences, The Graduate University for Advanced Studies (SOKENDAI), Midori-cho 10-3, Tachikawa, Tokyo 190-8518.

* Corresponding author. E-mail: tomoki.aoyama@horiba.com

されたことから、強風によって土壌成分が巻き上げられていることが示唆される。Sは夏季に増加し、冬季に減少する傾向を示した。S以外の海洋起源粒子は夏季に減少し、ブリザード時に増加する傾向を示した。

1. 緒 言

南極昭和基地（以下、昭和基地）における粒子状物質の観測では、光散乱式粒子計数器、凝結核計数器を用いた粒子状物質の個数濃度の観測（伊藤, 1983）、マイクロパルスライダーを用いた高度別粒子状物質の濃度観測などの光学的な観測（Shiobara *et al.*, 2004）が行われてきた。一方、粒子状物質の成分分析に関しては、採取したサンプルを国内に持ち帰ってから物理・化学分析を行っていた。この持ち帰り分析における問題は、サンプルの変質である。昭和基地では1年に1度しか物資輸送の機会がなく、サンプルを採取してから測定するまでに長い時で1年以上経過するものがあり、変質の影響を除去することは困難であった。また、粒子状物質のサンプリングを行う際にサンプルを測定する手段が無い場合、サンプリングの最適条件を抽出するのが困難であった。この問題を解決するため、第49次日本南極地域観測隊（以下、第49次隊）では昭和基地に蛍光X線分析装置を持ち込むことによって、南極域の粒子状物質を変質のない状態で分析を行った。本観測では粒子状物質の各成分、特に雲核の形成に寄与していると考えられる、海洋起源の硫黄とその他の海塩粒子に着目して年間変動のモニタリングを行い、これら粒子状物質における季節間変化の挙動を解明することを目的とした。

2. 蛍光 X 線分析顕微鏡

蛍光 X 線分析顕微鏡は、照射 X 線と同軸に光学 CCD、透過 X 線検出器を配置し、試料ステージを XY 方向に走査することでサンプルの光学像、透過 X 線像、元素マッピング像を得ることができる。装置概念図を図1に示す。本観測で用いた X 線ガイドチューブ（大

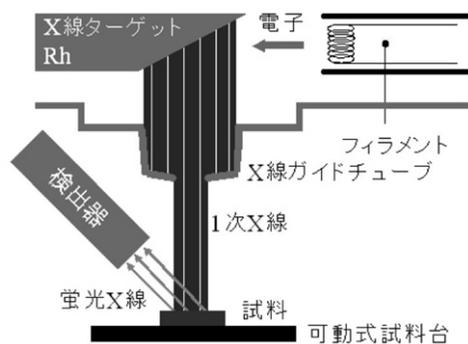


図1 蛍光 X 線分析顕微鏡概念図

Fig. 1. X-ray fluorescence analytical microscope concept chart.

澤, 2007)の照射径は $100\ \mu\text{m}$ であるため, 粒子の個別分析をすることは困難であるが, 採取した粒子状物質のバルク分析であればサンプルを非破壊で定性・定量分析することができるため, ICPなどの精密分析を行う前のスクリーニング分析として非常に有用である。

3. 粒子状物質の分析

3.1. サンプルング条件及び分析条件

粒子状物質のサンプルングは, 昭和基地の清浄大気観測室でエアロゾル観測用インレットに SUS 管を接続し, ULVAC 製真空ポンプ (DA-15D) 及びアルミニウム製ホルダーに固定した PTFE フィルタ ($3\ \text{mm}\phi$, 孔径 $0.5\ \mu\text{m}$) を用いて行った。サンプルングは毎日行ったが, 気象条件により清浄大気観測室に行くことができない日もあった。南極域の粒子状物質の個数濃度は中低緯度域に比べて非常に少ないため, 通常のローボリュームサンブラによるサンプルングでは粒子状物質の濃度が不足し, 計測するのに十分な蛍光 X 線の発生量を確保できない可能性があった。そのため, 従来 $10\ \text{mm}\phi$ であった粒子状物質の集塵径を $3\ \text{mm}\phi$ とし, 粒子状物質の集塵密度を向上させた。サンプルの分析は最初に蛍光 X 線マッピングを行い, 集塵部で粒子が一様に付着している部位を抽出した。その部位に関して $1.2\ \text{mm}$ の X 線照射径でバルク分析を行った。

表 1, 2, 3 にサンプルング条件及び分析条件を示す。

3.2. 蛍光 X 線分析結果の一例

図 2 に, 昭和基地で得られた代表的な粒子状物質のスペクトルを示す。点線はフィルタ

表 1 サンプルング条件

Table 1. Sampling condition for XRF analysis.

サンプルング流量	サンプルング時間	サンプルングフィルタ	ポアサイズ
7l/min	24 h	PTFE フィルタ	$0.5\ \mu\text{m}$

表 2 蛍光 X 線マッピング条件

Table 2. Analytical condition for XRF mapping.

X 線管電圧	X 線管電流	X 線照射径	X 線管ターゲット	マッピング対象元素
50 kV	1 mA	$\phi 100\ \mu\text{m}$	Rh	Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Fe, Zn, Br

表 3 蛍光 X 線バルク分析条件

Table 3. Analytical condition for XRF.

X 線管電圧	X 線管電流	X 線照射径
50 kV	1 mA	$\phi 1.2\ \text{mm}$

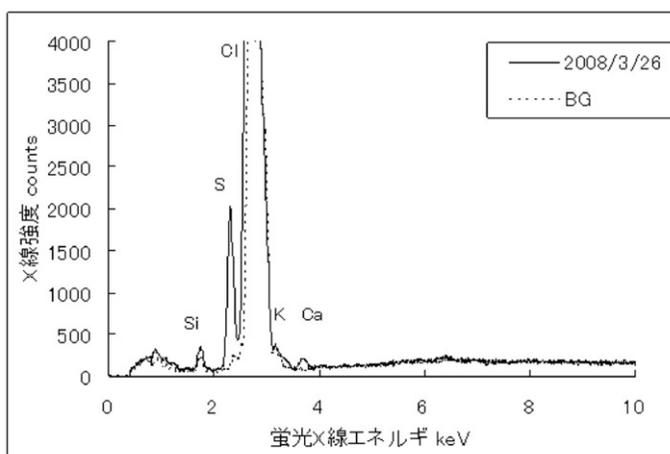


図2 粒子状物質の蛍光 X 線スペクトル
Fig. 2. XRF spectrum of particulate matter.

の未集塵部の測定スペクトルを示している。この結果、フィルタ上に採取された粒子状物質には Na, Mg, S, Cl, K, Ca が観測された。

図3は、平常時と擾乱（ブリザード）時の粒子状物質のマッピング画像である。マッピング時の照射径は $100\ \mu\text{m}$ であるため、1粒子の成分を計測するのは難しいが、サンプリング後の粒子状物質がフィルタにどのように付着しているかを確認することができる。Na, Mg に関しては蛍光 X 線感度が低いため、マッピング対象元素には Cl を選んだ。ブリザード時のマッピング画像から、Si, S, Ca, Fe が斑点状についていることがわかる。Si, Fe に関しては、平常時には観測されない元素であることから、ブリザードの強風によって巻き上げられた土壌粒子がインレット内に混入したものと考えられる。降雪を伴わない強風時にも土壌粒子は混入すると考えられるが、第49次隊ではそのような天候が少なかったため、ブリザードによって輸送されてきたものかどうかの確認はできていない。

4. 粒子状物質の各成分の年間変動

図4に、分析結果より得られた S 強度の季節変化を示す。図中の実線は5区間の移動平均を示している。

S は夏季に増加し、冬季に減少するという傾向を示している。粒子状の大気中 S 濃度は、生物の活動が活発になる夏期に海洋プランクトンなどから硫化ジメチル (DMS) が放出され、大気中で酸化・粒子化するため増加すると考えられる(田中, 1999; Gabroc *et al.*, 2001)。

図5に、分析結果より得られた Cl の X 線強度の季節変化を示す。サンプルごとに濃度差が大きく、冬季における季節的な変動の傾向は見られないが、ブリザード時などには平常時の2倍以上の値を示している。また12月~1月にかけて減少していることがわかる。

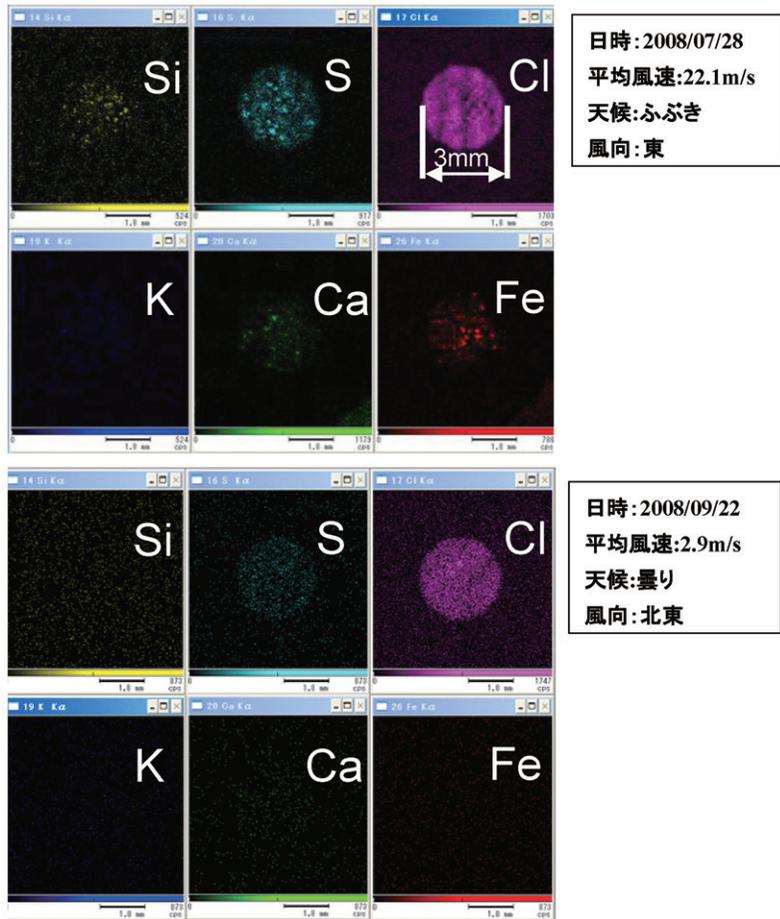


図3 粒子状物質の蛍光 X 線マッピング像比較
 Fig. 3. XRF mapping image of particulate matter.

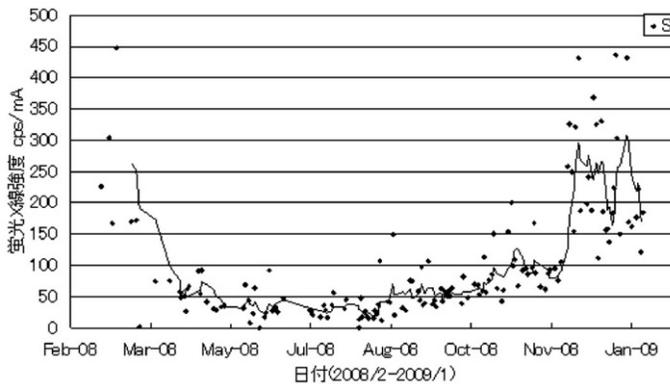


図4 Sの季節変化
 Fig. 4. Seasonal variation of S.

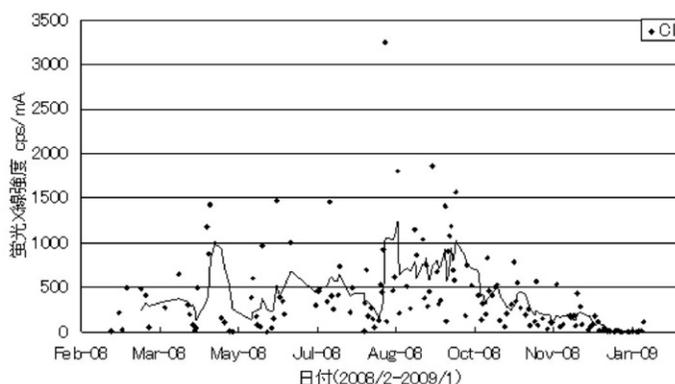


図5 Clの季節変化

Fig. 5. Seasonal variation of Cl.

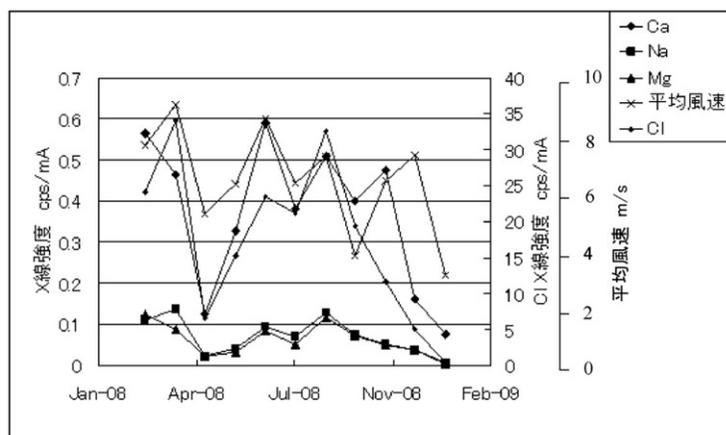


図6 Na, Mg, Cl, Caの月平均X線強度と月平均関連値の季節変化

Fig. 6. Seasonal variation of mean wind speed and Na, Mg, Cl and Ca.

図6に、Na, Mg, Cl, CaのX線強度および風速の月平均値の変動を示す。図6から、3-11月の間は各元素と風速の平均値の変化挙動がほぼ一致することがわかる。

海塩粒子由来と考えられるNa, Mg, Cl, CaのX線強度は、年間を通してブリザードなどの強風時に増加する傾向にある。ブリザード時に大気中海塩粒子濃度が増加するのは、低気圧に伴い、海塩粒子を多く含む気塊が昭和基地沖の開水面から輸送されてきたためと考えられる。ブリザード時にインレット内に混入するものとしては降雪、飛雪がある。降雪、飛雪を分けることは困難であるが、降雪に関しては降雪直後の雪をサンプリングし、融解・乾燥させた蒸発残渣を測定し、その含有成分を調査した。ブリザード時の降雪についての蛍光スペクトルを図7に示す。スペクトルより、降雪中にはNa, Mg, S, Cl, K,

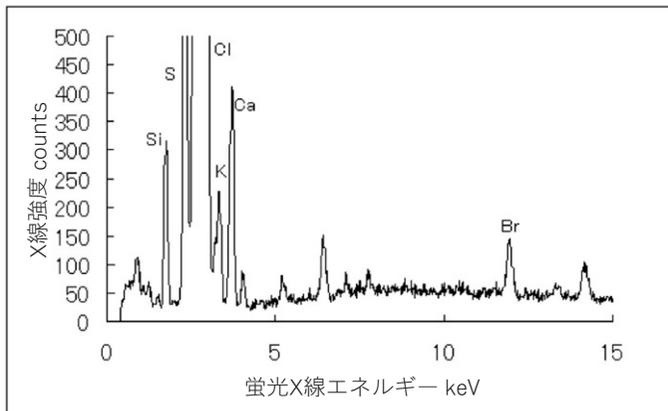


図7 雪中に含まれる物質の蛍光 X 線スペクトル
 Fig. 7. XRF spectrum of dried residue of snow.

Ca, Br が含有されていることがわかる。スペクトル中央の大きなピークは回折 X 線によるものである。これより、ブリザード時の海塩粒子成分の増加には、降雪と積雪の削剝に起因する飛雪も寄与していると考えられる(長田ほか, 1988)。夏季にはこれらの海塩粒子由来と考えられる成分は減少し、蛍光 X 線分析では全く検出されないことがあった。これはブリザードの回数が減少し、開水面からの気塊の輸送が減少したことと、降雪および飛雪が減少したためであると考えられる。

5. 大気中粒子状物質に及ぼす昭和基地からの大気汚染の影響

昭和基地の電源はディーゼル発電機によって電力を得ている。昭和基地には軽油を用いるディーゼル発電機や灯油を用いる暖房機、厨房からの排気、ごみ焼却炉からの排気ガスなど人為的な大気汚染源がある。本研究では、基地中心部から風上に 300 m 離れたところに設置してある清浄大気観測室で粒子状物質のサンプリングを行った。そのため、主風向に対しては汚染の影響を受けない。しかし、風の弱い時や風向が西及び南西の時はサンプリングのフィルタが黒くなり、基地が排出する汚染の影響を受けていた。このような基地由来の汚染影響を受けたサンプル中では S 濃度が高かった。今回の観測での注目元素である S は、基地が排出するガスの影響を受けた時に増加する。この他の元素に影響は無く、影響を受けたときのみ検出される元素も無かった。図 8 は、大気中粒子状 S 濃度を風向(左)、風速(右)別に示したものである。サンプリング日の主風向別に S 濃度を平均して示しており、例えば北の場合には、 $0^\circ \pm 45^\circ$ の区間のデータを平均して示した。図 8 (右)についてはサンプリング日の平均風速別に S 濃度を平均したものである。図 4 に示したように、12 月、1 月は S の X 線強度が増加することと、図 6 で示したように 12 月と 1 月は平均風速が著しく低いため、2-11 月とは分けて考えた。12 月、1 月は風速が 5 m 以下の時 S

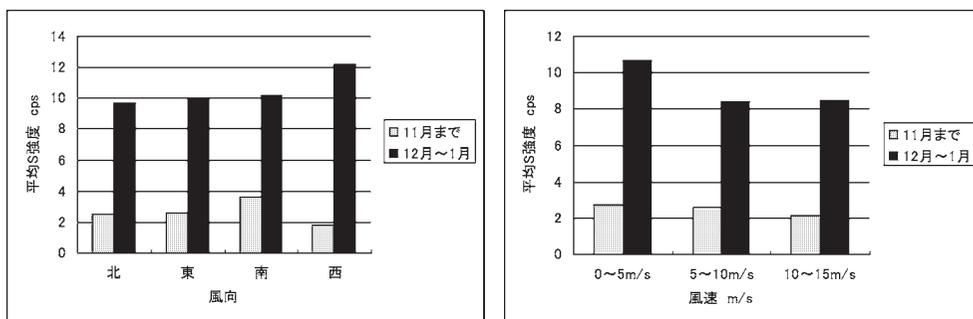


図8 風向・風速別汚染影響

Fig. 8. Pollution effect of wind direction and wind speed.

の X 線強度が増加している。12月、1月は除雪等で多くの重機が可動しており、風が弱いと排気ガスが流されず大気中に漂うため、Sが増加すると考えられる。反対に11月までは、風速によるSの強度変化は見られない。風向に関しては12月、1月は西向き、11月までは南向きのときに増加している。風向が西及び南の場合、発電棟からの排気ガスが清浄大気観測室の方向に流れてくるため、その影響を受けたと考えられる。よってサンプリングを行うときは風向・風速制御を行うことが望ましいが、西風、南風及び風が弱いときの粒子状物質の組成および量を計測する場合は、サンプリングサイトを変える必要がある。

6. 検出確率の低い元素 (Br, Zn)

大気中粒子状物質のサンプルについて、Na, Mg, S, Cl, K, Ca, Si, Feについては常時検出されていたが、まれにBr, Znを検出することがあった。図9に、Br, Zn検出時の蛍光X線スペクトルを示す。Brに関しては海水中や雪中に含まれるため、海塩由来の粒子が増加したか、インレット内に雪が大量に混入したために検出されたと考えられる。Znは燃料および土壌などが起源と考えられる。Br及びZn検出日から10日間遡った後方流跡線解析結果を図10に示す。流跡線の計算及び図の作成には、気象庁及び電力中央研究所によるJRA-25長期再解析データ、及び国立極地研究所流跡線解析モデル (Tomikawa and Sato 2005 <http://fipr-nitram.nipr.ac.jp>) を用いた。いずれも南極大陸近傍から輸送されているが、Brに関しては海洋上を通過している流跡線が多く、海洋上を通過する過程で海塩粒子を多く含み、昭和基地付近に輸送されたと考えられる。Znに関しては、昭和基地付近を囲むように動く空気塊と、昭和基地以東の南極大陸付近から輸送される空気塊がある。放出源は不明であるが、人為的な由来以外は考えにくいいため、基地から何らかのZnを含む物質が放出された可能性がある。

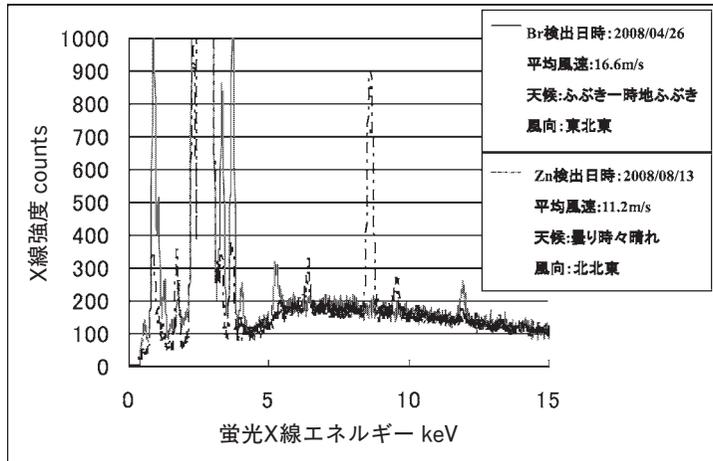


図9 Br, Zn 検出時の蛍光 X 線スペクトル

Fig. 9. XRF spectrum of Br or Zn-containing particulate matter.

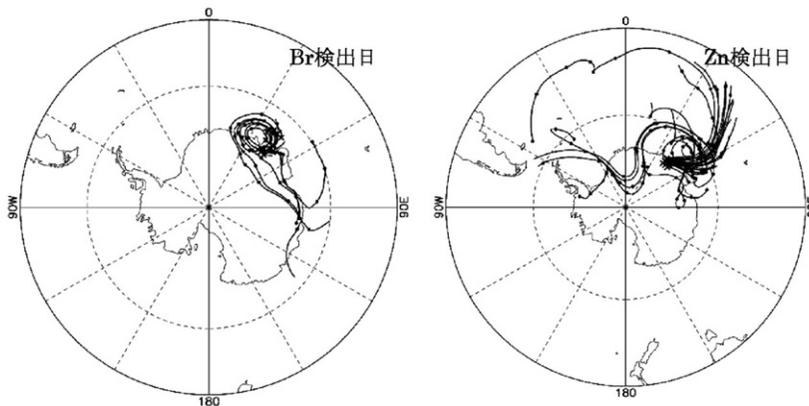


図10 Br 及び Zn 検出日の後方流跡線解析結果

Fig. 10. Results of backward trajectory analysis for the date of Br, Zn detection.

7. ま と め

- 1) 昭和基地大気中粒子状物質の成分には, Na, Mg, S, Cl, K, Ca 元素を含む海塩粒子が多いことがわかった。
- 2) S に関しては冬季に減少し, 夏季に増加する挙動を示した。
- 3) S 以外の海塩粒子に関しては, 風が強く降雪のある時に増加し, 海塩粒子と同様に増減変化することがわかった。
- 4) 降雪には Na, Mg, S, Cl, K, Ca, Br が含まれていることから, 降雪がインレット内に混入することで海塩粒子成分が増加すると考えられる。

- 5) 2008年2月~2009年1月までの期間で採取した135個の日サンプル中、Br及びZnでそれぞれ1度ずつ濃度が高いサンプルがあった。

8. 検討課題

- 1) 持ち帰ったサンプルで特徴的なもの(ブリザード時、汚染時、Br、Zn検出時)を電子顕微鏡で観察を行い、粒子の形態を詳細に解析する。
- 2) 各元素の定量値を濃度として算出する。
- 3) 全てのサンプルについて流跡線解析を行い、粒子状物質の発生起源の推定を行う。
- 4) 持ち帰りサンプルの再分析結果をまとめ、変質の影響を確認する。
- 5) Zn含有物質の発生起源を解明する。

文 献

- Gabroc, A., Gregg, W., Najjar, R., Erickson, D. and Matrai, P. (2001): Modeling the biogeochemical cycle of dimethylsulfide in the upper ocean: a review. *Chemosphere Global Change Sci.*, **3**, 377-392.
- 伊藤朋之(1983): 南極大気中のエアロゾルの性状と起源に関する研究. 気象研究所研究報告, **34**, 151-219.
- 長田和雄・西尾文彦・樋口敬二(1988): 海氷上積雪および飛雪に含まれる海塩. 南極資料, **32**, 17-24.
- 大澤澄人(2007): X線ガイドチューブの開発. *Readout*, **33**, 70-73.
- Shiobara, M., Spinhirne, J.D., Neuber, R., Hashida, G., Osada, K., Yabuki, M., Welton, E.J., Berkoff, T.A. and Campbell, J.R. (2004): Micro-pulse lidar measurements at the Arctic and Antarctic sites for ground truth of the ICESat/GLAS cloud and aerosol measurements. 日本気象学会大会講演予講集, **86**, 338.
- 田中 浩(1999): 海洋性硫黄化合物とエアロゾル. *エアロゾル研究*, **14**, 228-234.