

課題名 B-1006 先端的単一微粒子内部構造解析装置による越境汚染微粒子の起源・履歴説明の高精度化

課題代表者名 藤井 正明 (東京工業大学 ソリューション研究機構/資源化学研究所 教授)

研究実施期間 平成22～24年度

累計予算額 193,490千円(うち24年度54,262千円)  
予算額は、間接経費を含む。

本研究のキーワード 越境汚染、粒別分析、長崎福江島、バルク観測、後方流跡線解析、レーザーイオン化、集束イオンビーム/二次イオン質量分析

#### 研究体制

- (1)レーザーイオン化SIMSによる有機物履歴解析に関する研究(東京工業大学)
- (2)FIB-SIMSによる無機物履歴解析に関する研究(工学院大学)
- (3)エアロゾル質量分析計を用いたバルク連続観測に関する研究((独)国立環境研究所)
- (4)有機エアロゾル・エアロゾル金属成分の観測(に関する研究東京農工大学)
- (5)エアロゾル前駆体の連続観測に関する研究(大阪府立大学)

#### 研究概要

##### 1. はじめに(研究背景等)

東アジア大陸部は経済が著しく発展しており、エネルギー消費量が年々増加の一途をたどっている。これに伴い環境中への大気汚染物質の放出量も急増しており、これらの汚染物質が偏西風によって国境を越えて日本国内にも飛来し影響を及ぼすことが懸念されてきている。このため越境大気汚染に関しては、大気汚染物質の地上観測等による化学的に裏付けされた定量的なデータが必要とされている。これまでエアロゾル質量分析計やフィルターサンプリング法を用いた観測により多くの観測データが得られ、大陸からの大気汚染物質の流入が示唆されている。しかし、このような方法では観測地点での平均的組成は分かるが内部構造は分からないため、粒子の起源や浮遊してきた履歴の推定は困難である。

近年、イオンビームとレーザーイオン化を用いた微細分析技術が発達し、我々は40nm程度の分解能で単一微粒子の内部構造を明らかにできる分析装置を開発した。この方法は、材料分析に用いられているFIB-SIMSとレーザーイオン化を組み合わせた分析装置であり、従来のFIB-SIMSでは困難であった有機化合物の分析も、特定の波長を使用することで特定の化合物を選択的に効率よくイオン化することのできるレーザーイオン化と組み合わせることによって可能となった。このような先端技術を用いれば、単一微粒子内の混合状態や内部構造を明らかにすることができる。つまり、この技術によって越境汚染微粒子の起源や履歴の推定が可能となると期待される。

##### 2. 研究開発目的

越境汚染の影響を強く受けており、かつ、域内では人口も少なく人為起源排出が少ないと考えられる九州沖縄地区の島嶼部をモデル地区とし、大気中の粒子状物質のバルク観測に加え、先端的単一微粒子内部構造解析装置による分析を行い、越境汚染微粒子の起源・履歴説明の高精度化を推進することを目的とする。

これまでエアロゾル質量分析計やフィルターサンプリング法を用いた観測(これらをバルク観測と呼ぶ)の解析では、後方流跡線解析を用いて粒子状物質の輸送経路を計算し、起源の推定を行ってきた。バルク観測の場合、観測地点での平均的組成は分かるが、内部構造はわからないため、粒子が経験してきた履歴推定は困難である。

本申請の研究では、バルク観測により、後方流跡線解析、エアロゾルに含まれる金属元素の存在比、有機エ

エアロゾルに含まれる化合物の化学変化から履歴推定と起源の推定を行うのに加えて、これと同期して粒子状物質を捕集し、単一微粒子内部構造解析装置を用いて、単一微粒子内部の質量イメージングを行う。構成物質毎の粒子内分布(質量イメージ)が当該粒子の生成した場所や浮遊履歴を反映することを利用し、粒子の起源を区別する。たとえば、単一微粒子内部構造解析装置で粒子を分析したときに、中心部に元素状炭素が存在し、その周囲に硫酸塩や有機物が存在するコアシェル型タイプの粒子であるか、硫酸塩が核となりその周囲が有機物となっているタイプの粒子か判別し、粒子の起源・履歴を明らかにする。バルク観測と後方流跡線解析から推定した起源や履歴を反映した粒子の内部構造や化学組成の特徴が、単一微粒子内部構造解析によって明らかになり「推定」から「確定」に向けて大きく前進することができる。統計的に信頼できるほど十分な粒子を解析することで、起源別の粒子の特徴が明らかになり、従来から行われているバルク観測と総合化して越境汚染微粒子の起源・履歴解明の新技术を開発し、高精度化を実現する。

### 3. 研究開発の方法

#### (1) レーザーイオン化SIMSによる有機物履歴解析に関する研究

レーザーイオン化法と集束イオンビーム/二次イオン質量分析(Focused Ion Beam / Secondary Ion Mass Spectrometry : FIB-SIMS)を組み合わせた方法であるレーザーイオン化SIMSを用いて実大気微粒子中の有機物履歴解析を行った。はじめに大気微粒子中の有機化合物をイオン化するのに最適なレーザー波長の選定を行った。次に選定したレーザーを用いて実大気微粒子中の有機物検出を試みた。感度向上のため最適なレーザー照射条件の探索を行った。またSIMSのみでの大気微粒子中の有機物検出も試みた。

#### (2) FIB-SIMSによる無機物履歴解析に関する研究

清浄地域と考えられる離島(長崎県福江島)にある大気観測施設(128.7E、32.8N)において、本研究では、大気微粒子の高精度な起源解明のため、モデル試料を用いて飛行時間型(TOF-)SIMSマッピングとクラスター分析の最適化を行い、大気微粒子のタイプ別分析法を開発した。開発したTOF-SIMSマッピングとクラスター分析による大気微粒子のタイプ別分析法により、小型サンプラーによって捕集した硫酸・硝酸塩微小粒子の増減とAMSなどバルク分析において汚染の指標となる硫酸・硝酸塩の濃度の高低が一致し、汚染の原因が微小粒子であることがわかった。そのため、これらの微小粒子の分析法を用い詳細な粒別分析を単一微粒子内部構造解析装置により、単一微粒子の構造解析を行う。対象として無機元素、無機化合物を中心に分析手順の確立ならびにバルク連続観測班と同期してサンプリングした微粒子の分析応用を行い、クラスター分析により解析を実施した。

#### (3) エアロゾル質量分析計を用いたバルク連続観測に関する研究

長崎県福江島にある大気観測施設(128.7E、32.8N)において、エアロゾル質量分析計およびフィルターパック法を用いて粒子状物質の化学組成を測定し、後方流跡線解析などの結果から長距離輸送された粒子が観測された期間を特定した。微小粒子はエアロゾル質量分析計を用いて測定した。エアロゾル質量分析計は空力学的レンズによってガスと粒子を選別し、粒子ビームを生成する。粒子ビームを600°Cに加熱した蒸発器に衝突させて粒子中の成分を蒸発させ、気化した成分を電子衝撃法(70eV)でイオン化し、四重極質量分析計によって分析する。測定される主要成分はアンモニウム、硝酸塩、硫酸塩、塩化物、有機物である。無機成分はそれぞれのフラグメントのシグナル強度から計算される。有機物は観測されたシグナル全体から、無機成分や窒素などのガス成分を差し引いた残りである。

粗大粒子側には、通常、海塩および土壌(黄砂など)粒子が含まれる。粗大粒子は10点グローバルサンプラーを用いたフィルターパック法による捕集を行い、イオンクロマトグラフィーで組成分析をおこなった(フィルターパック法での捕集やイオンクロマトグラフィーによる化学組成分析については法政大学・村野教授との共同研究として行った。)

#### (4) 有機エアロゾル・エアロゾル金属成分の観測に関する研究

本サブテーマでは、大陸からの輸送の影響を直接受ける福江島においてエアロゾルを採取し、有機成分に含まれる多環芳香族炭化水素類(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)と無機成分に含まれる金属成分を指標として、エアロゾル発生源を推定しようとするものである。PAHsは、化石燃料燃焼およびバイオマス燃焼をはじめとした、様々な燃焼起源から発生する。燃焼過程において、燃料の種類や燃焼時の温度、酸素量などに依存して生成するPAHsの種類や組成が異なるため、燃焼起源エアロゾルのトレーサーとしても注目されている。PAHsは大気中のOHラジカルやオゾン、NO<sub>3</sub>などのオキシダントとの反応によって除去される。PAHsの大気中の寿命は、種や反応条件によって大きく異なり、数時間から数十日以上まで、様々である。このような、種による反応性の違いは、エアロゾルのエイジングの評価に利用されている。

一方、エアロゾル中の金属元素は重量で約1%程度であるが、黄砂や海塩成分などの自然起源の物質とともに、工業や廃棄物燃焼、自動車排ガスなど多岐にわたる人為起源の物質も含まれているため、これらの濃度の違いからエアロゾルの発生の起源や発生源地を推定するには重要な成分である。またサンプルには多様な種が含まれているため、統計的な解析手法を組み合わせることにより、発生源地域の解析・推定を行うことも可能となる。本サブテーマではこのような統計解析手法による発生源地域の推定も行った。

長崎県福江島(128.68E、32.75N)において観測を行った。観測期間は2010年3月25日～4月16日( $n = 22$ )、10月23～29日( $n = 5$ )、12月6～20日( $n = 14$ )、2011年3月14～20日、4月15～21日(3,4月合わせて $n = 12$ )、7月31日～8月10日( $n = 10$ )、11月4～13日( $n = 9$ )、2012年3月7～18日( $n = 11$ )、10月11～17日( $n = 5$ )、12月11～17日( $n = 6$ )、2月18日～3月2日( $n = 12$ )の計10回である。

ハイボリウムエアサンプラーを用い、有機成分はそのまま石英繊維フィルター(203×254 mm)上に、無機成分はPM<sub>2.5</sub>インパクトを通してPTFEフィルター(203×254 mm)上に捕集した。流量は有機成分では1000 L min<sup>-1</sup>、金属成分では740 L min<sup>-1</sup>に設定し、捕集開始時および終了時に気温、気圧、積算流量を記録した。捕集はおよそ24時間行い、各サンプルの積算流量は有機成分約1400 m<sup>3</sup>、金属成分約1000 m<sup>3</sup>であった。

PAHsなどの有機成分はエアロゾルを捕集したフィルター全量を細かくカットし、ジクロロメタンおよびメタノール中に超音波抽出・濃縮した後シリカゲルカラム、*n*-ヘキサンを用いたフラッシュクロマトグラフにより分画し、ガスクロマトグラフ質量分析計を用い、選択的イオン検出法によりPAHsおよび*n*-アルカン類の定量を行った。

金属元素成分の分析のため、PFA試料小容器とマイクロウェーブ(MW)用分解容器を用い、試料の密閉分解前処理を行った。エアロゾルを捕集したフィルターを細かくカットしPFA試料小容器に入れ、フッ化水素酸1.5 mL、硝酸2.5 mL、過酸化水素0.5 mLを順次加えた。この試料小容器をMW用分解容器に入れ、200 Wで10分間のMW加熱分解を行った。室温まで放冷した後フッ化水素酸を揮発させるために試料小容器を開け、ホットプレート上で200°Cに加熱し濃縮した。この濃縮溶液を濾過し、超純水で希釈したものを試料溶液とした。定量には誘導結合プラズマ質量分析計を用いた。

#### (5)エアロゾル前駆体の連続観測に関する研究

長崎県福江島にある大学共同利用福江島大気観測施設(128.7E、32.8N)において、先行研究で開発したスクラバー差量法/NO-O<sub>3</sub>化学発光を利用した測定装置を使って総反応性窒素酸化物(NO<sub>y</sub>)および全硝酸(T.NO<sub>3</sub>:ガス状硝酸+粒子状硝酸塩の総量)の連続観測を行なった。測定機器は市販の化学発光法に基づくNO<sub>x</sub>計を改修したものである。また、福江にやってくる気塊の主な飛来経路とそれら汚染物質の関係を明らかにするために気塊の飛来経路の履歴を観測期間にわたって解析した。履歴の解析は米国海洋大気局(NOAA)がweb上で公開しているHYSPLIT-4流跡線解析プログラムを利用して求めた。日本標準時(以下、JST)の3、9、15、21時に福江の大気観測施設の緯度・経度に到着する気塊について、120時間前まで遡る流跡線を毎日4本求め、2009年1月より4年分約6,000本の流跡線のデータアーカイブを整備した。

## 4. 結果及び考察

### (1)レーザーイオン化SIMSによる有機物履歴解析に関する研究

はじめに266nmの波長のレーザーを用いて実大気微粒子に比較的多く含まれる有機化合物と考えられる多環芳香族炭化水素(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons : PAHs)(サブテーマ(4))のレーザーイオン化を行い、その検出感度を検証した。その結果、多くのPAHsについて良好な感度が得られたため266nmレーザーをFIB-SIMSと組み合わせる際のレーザーと選定した。

次に266nmレーザーを組み合わせたレーザーイオン化SIMSにより、長崎県五島列島福江島でサンプリングした微粒子中の有機化合物の分析を試みた。質量スペクトルを測定したところ、いくつかのピークが観測されたものの代表的なPAHsの質量数である202(C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>、ピレンなど)や252(C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>、ベンゾ(a)ピレンなど)のピークは観測されなかった。これはサンプリングした微粒子に含まれるPAHsの量が少なく、測定装置の検出感度以下であったからだと考えられる。

そこで、よりPAHsの含有量が多いと考えられる微粒子であるディーゼル微粒子を同様の方法で測定し、有機化合物検出を試みた。質量スペクトルを測定したところ、質量数178、202、252などのPAHsとみられるピークが観測された。このことから、サンプリングした微粒子の有機化合物測定を行うにはさらなる感度の向上が必要であることが確認された。

そこで感度向上のために様々な装置改良を行った。はじめにレーザーの繰り返し周波数を上げることで検出する信号量を増やした。次に光軸などの調整を行いレーザー照射条件の最適化を図った。さらに、ノイズ源となっていた真空装置内部およびサンプル試料台などからの揮発成分の除去を行った。

また、SIMS信号のみでの有機物検出も試みた。この場合、黒色炭素(Black Carbon : BC)の質量スペクトルパタ

ーンとの比較により化合物の種類は分からないものの有機物が検出されることが確認された。

## (2) FIB-SIMSによる無機物履歴解析に関する研究

小型インパクト型サンプラーを用いSi基板上に捕集した大気微粒子を単一履歴解析装置(TOF-SIMS)を用いて分析を行った。分析対象となる日時については、サブテマ(3)のエアロゾル質量分析計を用いたバルク連続観測から得られた越境汚染と思われる試料を用いた。また、汚染経路の把握として後方流跡線解析を用いることにより把握した。TOF-SIMSによる分析結果について、成分別にクラスター分析を行ったところ、福江で観測される微小粒子は硫酸塩と有機物からなるType A、そのType Aに土壤粒子が含まれるType B、Type Aに黒色炭素(BC)が含まれるType Cに分類されることが明らかになった。

バルク観測の結果と個別粒子の解析をもとに、各粒子タイプの特徴と越境大気汚染への寄与、生成過程や履歴を考察した。まず、東京と福江ではBC含有粒子(type C)の割合がそれぞれ5%と25%と大きく異なるため、type Cの粒子をBCの発生源地域や日本各地で系統的に調べることによって、越境大気汚染の影響を観測的な事実から半定量的に明らかにできる可能性を示した。

粒子の内部構造や化学組成の特徴としては、Type Aは硫酸塩と有機物からなり、大気微粒子の核となる物質が無かった。Type Bでは土壤粒子が硫酸塩によって被覆されその外側を有機物が被覆していた。Type CではBCは硫酸塩に被覆されておらず、凝集体のような形態をし、BCはType C粒子の中心には存在しなかった。また、高分解能SEMによる分析においてもBCがType Cの中心核に存在しないことが示された。これらの内部構造の違いを考察した結果、これらの粒子が長距離越境輸送される間に、湿度の高い地域の通過、東シナ海などの水分を供給する海上、雲や雨などへの取り込みなどによって液滴状態を履歴している可能性があるといえる。しかし、小型インパクト型捕集器を使用した大気環境微粒子の捕集方法やTOF-SIMSの分析工程において微粒子のSi基盤へのインパクションや真空分析室への導入の際に生じる水分等の蒸発乾燥による微粒子の性質の変化等がある可能性も捨てきれない。異なる試料導入方法を用いることや他の分析との比較などを平行して行い比較検討することが、本研究結果の信頼性向上に必要なと思われる。

## (3) エアロゾル質量分析計を用いたバルク連続観測に関する研究

エアロゾル質量分析計を用いた測定から、福江島での観測は越境大気汚染が卓越した典型的な事例で行ったことが明らかになった。平成23年から約3年間秋季から冬季、春季にかけて測定を行ったが、硫酸塩の濃度と割合が顕著に高くなる時期を中心に解析すると、過去の観測事例の解析から、これは典型的な越境大気汚染の輸送事例と判断された。個別粒子の解析については、バルク観測の結果から示された典型的な越境輸送の事例と濃度の低い比較的清浄な時期の試料を選んで行われた。

フィルターパック法による観測では、黄砂の飛来によって粒子の化学組成に大きな変動が起こることがわかり、越境大気汚染の特徴として、 $\text{NO}_3^-$ よりもnss(Non Sea Salt: 非海塩性)- $\text{SO}_4^{2-}$ が過剰となることを明らかにした。特に汚染の大きい期間では都市部に匹敵するほど高濃度のnss- $\text{SO}_4^{2-}$ が観測された。

サブテマ(2)のTOF-SIMSを用いた個別粒子の観測から、福江で観測される微小粒子は硫酸塩と有機物からなるType A、そのType Aに土壤粒子が含まれるType B、Type Aに黒色炭素(BC)が含まれるType Cに分類されることが明らかになった。バルク観測の結果と個別粒子の解析をもとに、各粒子タイプの特徴と越境大気汚染への寄与、生成過程や履歴、光学的特性などについて考察した。まず、東京と福江ではBC含有粒子(Type C)の割合がそれぞれ5%と25%と大きく異なるため、Type Cの粒子をBCの発生源地域や日本各地で系統的に調べることによって、越境大気汚染の影響を観測的な事実から半定量的に明らかにできる可能性を示した。

粒子の内部構造や化学組成の特徴としては、Type Aは硫酸塩と有機物からなり、核となる物質が無かった。Type Bでは土壤粒子が硫酸塩によって被覆されその外側を有機物が被覆していた。Type CではBCは硫酸塩に被覆されておらず、凝集体のような形態をし、BCはType C粒子の中心には存在しなかった。これらの内部構造の違いを考察した結果、これらの粒子が長距離越境輸送される間に、湿度の高い地域の通過、東シナ海などの水分を供給する海上、雲や雨などへの取り込みなどによって液滴を経験する可能性がある。しかし、その後、相対湿度が90%以下に下がることにより、また微小粒子の主要成分が硫酸塩と有機物であることにより、相分離を経験している可能性がある。相分離については、室内実験の結果を参考にした。相分離により、粒子内部で液相のまま、硫酸塩と有機物が相分離し、有機物が硫酸塩の外側を被覆する形態をとる可能性があることが明らかになった。また、土壤粒子やBCの化学的性質によって粒子内部に存在する核となる粒子の混合状態、形態、位置が変化する可能性を示した。土壤粒子は親水性と考えられるため、Type B粒子が乾燥する過程で周囲に存在する硫酸塩(親水性)に被覆されると考えられる。しかしBCは疎水性であるため、硫酸塩が被覆することなく硫酸塩の表面に排除される可能性がある。このような過程により、土壤粒子とBCの粒子内部での位置が異なる可能性がある。しかしながら、これらは推定であり、BCと硫酸塩が燃焼場で凝集体を生成したり、土壤粒子に硫酸塩が凝縮したり、長距離輸送中に有機物が酸化されて既存粒子(硫酸塩、土壤粒子、BC)に凝縮する可能性

はある。これらのことを確認するためには、発生源地域や日本国内で系統的に試料を捕集し分析する必要がある。また、試料の捕集方法やTOF-SIMSの分析過程においてインパクションや乾燥によるバイアスがある可能性があるため、電子顕微鏡との比較やそのほかの方法で比較検討する必要がある。土壌粒子やBCの化学的性質によってTypeB、Cのような混合粒子の内部構造が単純なコア-シェル型の粒子を仮定できないとすると、粒子の光学的性質を決めるうえで内部構造は非常に重要であり、放射強制力の計算を行う上でのモデル構築に役立つと考えられる。

#### (4) 有機エアロゾル・エアロゾル金属成分の観測に関する研究

観測されたTSP(Total Suspended Particles: 全浮遊粒子状物質)平均濃度, 15種の $\Sigma$ PAHs平均濃度, および20種の $\Sigma$ n-アルカン平均濃度を季節毎にまとめると、それぞれ春 $49 \pm 20 \mu\text{g m}^{-3}$ ,  $2.3 \pm 1.3 \text{ ng m}^{-3}$ ,  $17 \pm 8.6 \text{ ng m}^{-3}$ , 夏 $26 \pm 12 \mu\text{g m}^{-3}$ ,  $0.12 \pm 0.15 \text{ ng m}^{-3}$ ,  $2.9 \pm 1.6 \text{ ng m}^{-3}$ , 秋 $31 \pm 13 \mu\text{g m}^{-3}$ ,  $1.5 \pm 1.5 \text{ ng m}^{-3}$ ,  $8.3 \pm 3.5 \text{ ng m}^{-3}$ , 冬 $39 \pm 21 \mu\text{g m}^{-3}$ ,  $3.3 \pm 1.9 \text{ ng m}^{-3}$ ,  $8.4 \pm 4.1 \text{ ng m}^{-3}$ であった。TSPは春>冬>秋>夏であり、PAHsは冬>春>秋>夏、n-アルカンは春>秋 $\approx$ 冬>夏という濃度差を示していた。春・秋・冬のTSPや有機成分濃度が高い時、気塊は大陸由来であることが多く、主に夏にみられるような濃度が低い時の気塊は太平洋由来であることが示唆された。特に濃度が高い冬季の気塊の多くは北京上空を通過していた。PAHsでは、冬にCHR(Chrysene)やBbF(Benzo[b]fluoranthene), BkF(Benzo[k]fluoranthene)といった化石燃料燃焼起源物質の濃度が高くなっていった。アルカン類ではどの季節でも炭素数C23~33において奇数優位性がみられた。一般に高等植物の葉ワックスが放出するアルカンは強い奇数優位性を示すことから、どの季節においても植物、バイオマスの影響が示唆された。さらに冬には石炭・石油などの化石燃料燃焼起源であると考えられる炭素数優位性のないC17~24の濃度が高かった。

金属成分の解析においてはまず、V/MnやV/Asなどの濃度比の変化から、春・秋・冬にV/Mn、V/As共に夏よりも小さい値を示すことを見だし、春・秋・冬には石油燃焼だけでなく石炭燃焼や土壌からの排出の影響が大きいことが示唆された。一方、V/MnもV/Asも夏に大きくなっており、重油燃焼の影響を裏付けている。重油は船舶の燃料として使用され、船舶由来のエアロゾルからVが検出されること、夏の気塊が主に太平洋方向から飛来して来ていると考えられることから、夏は海上の船舶による重油燃焼の影響が顕著であると考えられる。

金属元素成分のデータを元に統計解析の手法による発生源地域の推定も行った。福江で得られたデータのPMF(Positive Matrix Factorization)解析の結果、福江に到達するエアロゾルについては海塩、黄砂、土壌、石油燃焼、石炭燃焼、交通の6つの因子を得ることができた。この因子を元に、これと後方流跡線解析を組み合わせたTPSCF(Total Potential Source Contribution Function)解析により発生源地域の推定を行った。

福江島における海塩因子のTPSCFの結果は全方位からの影響を表しているものであると解釈された。また、黄砂因子のTPSCFの結果は北京の北西に位置する黄土高原やゴビ砂漠、モンゴルの草原地帯の発生源を表した。これは従来考えられていた黄砂発生源と一致し、整合性が取れていると考えられる。土壌因子のTPSCFの結果は広範囲に分布しており、ローカルな発生源つまり福江島そのものが中心であることを表した。

これに対して、石油燃焼因子のTPSCFの結果は上海近傍の工業地帯やロシアのウラジオストク、そして他の因子とは異なり強い海洋上の発生源を示した。東シナ海でのTPSCFの値が非常に高い値となり、海洋上の発生源としては船舶の重油燃焼が考えられる。現在、船舶が使用する重油には不純物が多く含まれ、また燃焼後の大気汚染物質の排出を規制する国際的な取り組みが不十分なため、船舶の重油燃焼という発生源は大きな寄与を持っていると考えられる。

石炭燃焼因子のTPSCFの結果は北京や上海といった中国の大都市域の発生源を強く表しており、他にも中国全体に発生源が分布していることを示唆している。中国はまだ大部分のエネルギーを石炭に頼っており、石炭燃焼から発生したエアロゾルが長距離越境汚染をもたらしていることが明確に表された。

交通由来のダストを示す因子は上海、北京、ソウル、東京、大阪、福岡・長崎、ウラジオストク等の人口の多い大都市の発生源を表していた。他の因子と比べて特徴的なのが日本や韓国からの寄与を強く表している点であった。都市型の大気汚染である交通由来のダストも長距離越境汚染に大きくかかわっていることが示唆された。

#### (5) エアロゾル前駆体の連続観測に関する研究

長崎県福江島において総反応性窒素酸化物( $\text{NO}_y$ )および全硝酸( $\text{T.NO}_3$ : ガス状硝酸+粒子状硝酸塩の総量)の連続観測を行なった。 $\text{NO}_y$ 、 $\text{T.NO}_3$ の測定結果はエアロゾル質量分析計(以下、Q-AMS)を用いた微小粒子のバルク測定結果とよく対応した結果を得た。 $\text{NO}_y$ 、 $\text{T.NO}_3$ に加え代表的な大気汚染物質であるCO、 $\text{O}_3$ についても4年間の連続観測データを解析し、4物質とも似た季節変動を示すこと、いずれも冬季から春季にかけて高濃度になっており、冬季から春季の前半にかけて大陸由来、特に中国由来の気塊の飛来頻度が高いこの期間に汚染物質濃度が高くなることを確認した。福江島に到達する気塊の主な流入経路の季節毎の特徴を把握するために、後方流跡線解析手法を使って2009~2012年の4年間の全日を対象に1日あたり4本の流跡線を求め、

流跡線の軌跡を飛来経路方向別に6グループ(ロシア(RU)、朝鮮半島(KE)、日本(JP)、太平洋(PO)、中国北部(CH1)、中国南部(CH2))に分類し、各月毎のグループ別頻度分布から福江に到達する気塊の季節変動パターンを明らかにした。また、気塊の由来別に汚染物質濃度の相違と各由来別濃度の季節変動パターンを明らかにし、大陸由来の気塊が他地域由来の気塊より汚染物質濃度が高いこと、また冬季から春季前半にかけて他期間よりも高くなる傾向があることを明らかにした。また、流跡線解析による汚染発生源推定の高精度化の試みとして、複数の観測サイトにおける観測データから同一の汚染気塊による汚染イベントを抽出し、粒子拡散解析の手法を組み合わせることで、当該汚染の発生源推定が半径200~300km圏程度の空間分解能で可能であることを明らかにした。

## 5. 本研究により得られた主な成果

### (1) 科学的意義

本研究では、従来のバルク分析に加えて単一微粒子解析を行うことで越境汚染微粒子の起源や履歴に関する新たな知見を得ることに成功した。

単一微粒子解析により越境輸送された微粒子はBCや硫酸塩を核とし、その周りを有機物が覆う構造であることを明らかにした。バルク観測や後方流跡線解析などの情報を用いて、粒子の輸送中の変質、異なる粒子の個数割合、その光学的性質がもたらす影響などを半定量的に議論することが可能となった。また、BCを含有する粒子の割合を用いて越境輸送の寄与を推定できる可能性を示唆した。

バルク観測により化学組成の代表性を担保しつつ同時に個別粒子の分析を行うことで、大陸からの越境大気汚染が顕著な時には汚染大気との反応により海塩粒子の内部まで $\text{NaNO}_3$ に置換されていることが分かった。

### (2) 環境政策への貢献

#### <行政が既に活用した成果>

平成25年、1、2月に起きた北部九州地区を中心とした高濃度の粒子状物質の汚染について、(独)国立環境研究所が発表した資料に長崎県福江島で観測した微小粒子の化学組成データなどが使われ国民に対し正確な実態を伝えることに大きく貢献した。

坂本教授、畠山教授を中心にテレビ、ラジオ、新聞、雑誌などの媒体を通じて、平成25年1、2月に起きた北部九州地区を中心とした高濃度の粒子状物質の汚染について発言および資料提供を行った。

#### <行政が活用することが見込まれる成果>

長距離越境大気汚染問題において、発生源である中国の影響を科学的に確認することができ、越境大気汚染の原因解明と、対策立案においての国際的協力が必要であることを明確にしたことは、国際環境についての外交交渉にとっても重要な裏付けデータとなるものと考えられる。

経済的成長を続ける中国大陸からの環境汚染、とりわけ冬季から春季にかけての季節風条件下において風下側に当たる日本および西太平洋縁辺域が受ける環境影響を具体的で継続的なデータに基づき定量的に提示することを可能ならしめている。これらのデータは越境大気汚染の原因解明と対策立案における国際協調とわが国の外交交渉に重要な裏付けデータを与えるものと考えられる。

環境省、アジア大気汚染研究センター主催の大気モニタリングデータ総合解析ワーキンググループにおいて現在越境大気汚染について報告書を取りまとめているところであるが、高見博士はその委員であり、その報告書に越境大気汚染によって運ばれる微小粒子状物質の実態(粒子の化学組成、構造、履歴)など今回の研究結果を記載し成果の広報・普及に努める。

## 6. 研究成果の主な発表状況

### (1) 主な誌上発表

#### <査読付き論文>

- 1) 高見昭憲、長田和雄、定永靖宗、坂東博:エアロゾル研究, 26, 42-46 (2010).  
「沖縄辺戸岬における大気中のアンモニア/アンモニウム濃度の変動と分配」.
- 2) 島田幸治郎、高見昭憲、加藤俊吾、梶井克純、畠山史郎:大気環境学会誌, 46, 1-9 (2011)  
「東アジアから輸送される汚染大気中の炭素質エアロゾルの変動と発生源推定」.
- 3) 増井嘉彦、弓場彬江、定永靖宗、高見昭憲、竹中規訓、坂東博:大気環境学会誌, 46, 37-42 (2011)  
「海洋大気でのデニューダ法によるガス状硝酸の測定の問題点」.
- 4) 吉野彩子、中山寛康、小川佳美、佐藤圭、高見昭憲、畠山史郎:エアロゾル研究, 26, 307-314(2011)  
「2010年沖縄県辺戸岬における東アジアに由来する多環芳香族炭化水素類の長距離輸送」.
- 5) 小川佳美、兼保直樹、佐藤圭、高見昭憲、林政彦、原圭一郎、畠山史郎:大気環境学会誌, 47, 18-25

(2012)

「長距離輸送された多環芳香族炭化水素とn-アルカン—2009年春季および秋季の沖縄辺戸岬，福江島，福岡での測定から—」

6) 弓場彬江、定永靖宗、高見昭憲、清水厚、松井一郎、杉本伸夫、畠山史郎、竹中規訓、坂東博：大気環境学会誌，47，26-32（2012）

「清浄地域におけるガス状硝酸の日内変動要因解析」

7) 重富陽介、弓場彬江、定永靖宗、高見昭憲、畠山史郎、加藤俊吾、梶井克純、竹中規訓、坂東博：大気環境学会誌，47，46-50（2012）

「沖縄辺戸岬での長期連続観測による越境大気汚染物質の経年変動」

8) 間山憲仁、後藤栄太、三浦祐哉、大石乾詞、坂本哲夫、高見昭憲、畠山史郎、坂東博、村野健太郎、藤井正明：Journal of the Vacuum Society of Japan，55，105-107（2012）

「高分解能飛行時間型二次イオン質量分析法を用いた微粒子粒別起源解析法の開発」

9) 三好猛雄、高見昭憲、下野彰夫、畠山史郎：大気環境学会誌，48，1-11（2013）

「エアロゾル質量分析計により沖縄辺戸岬において観測されたエアロゾル化学組成の特徴」

10) K. Ohishi, T. Sakamoto, J. Saikawa, N. Ishigaki, K. Tojo, Y. Ido, S. Hayashi, S. Ishiuchi, K. Misawa and M. Fujii : Analytical Science, 29(3), 291-295 (2013)

“Imaging of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by means of Sputtered Neutrals Mass Spectrometry using a Diode-pumped Solid-State Laser”

11) N. Mayama, Y. Miura, K. Ohishi, K. Misawa, T. Sakamoto, M. Fujii : Analytical Science, 29, 479-481 (2013)

“Analysis of Fine Aerosol Particles containing Black Carbon by High Lateral Resolution TOF-SIMS”

12) K. Sato, A. Takami, S. Irei, T. Miyoshi, Y. Ogawa, A. Yoshino, H. Nakayama, M. Maeda, S. Hatakeyama, K. Hara, M. Hara, N. Kaneyasu, : Aerosol Air Quality Research, accepted

“Transported and local organic aerosols over Fukuoka, Japan”

13) A. Takami, N. Mayama, T. Sakamoto, K. Ohishi, S. Irei, A. Yoshino, S. Hatakeyama, K. Murano, Y. Sadanaga, H. Bandow, K. Misawa, M. Fujii : Journal of geophysical research, accepted

“Structural analysis of aerosol particles by microscopic observation using a Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometer”

## (2) 主な口頭発表(学会等)

1) Y. Ogawa, K. Sato, N. Kaneyasu, A. Takami, S. Hatakeyama : IAC2010, Helsinki, Finland (2010)

“PAHs and n-alkanes in the aerosol transported around the East China Sea”

2) A. Takami, N. Kaneyasu, K. Osada, T. Ohara, A. Shimono, S. Hatakeyama : IAC2010, Helsinki, Finland (2010)

“Increase of Sulphate in Fine Aerosols in Okinawa, Japan”

3) Y. Sadanaga, H. Bandow, I. Uno, T. Sera, A. Takami, S. Hatakeyama, N. Takenaka, H. Bandow : 2010 AGU Fall Meeting, San Francisco, USA (2010)

“The diurnal variation of total odd nitrogen oxides species, gaseous nitric acid and particulate nitrate in the southern remote island, Japan, facing the Asian Continent”

4) 藤井正明、三澤健太郎、間山憲仁、リエーズミコ、坂本哲夫、高見昭憲、伊礼聡、村野健太郎、畠山史郎、吉野彩子、坂東博：第52回大気環境学会年会、長崎（2011）

「単一微粒子内部構造解析装置による越境汚染微粒子の起源・履歴説明—測定原理」

5) 坂本哲夫、大石乾詞、間山憲仁、三浦祐哉、高見昭憲、村野健太郎、畠山史郎、定永靖宗、坂東博、藤井正明：第52回大気環境学会年会、長崎（2011）

「福江島におけるSi基板インパクトター上に捕集された大気微粒子の粒子別分析」

6) 高見昭憲、伊礼聡、坂本哲夫、村野健太郎、畠山史郎、吉野彩子、坂東博、定永靖宗、三澤健太郎、藤井正明：第52回大気環境学会年会、長崎（2011）

「長崎福江島における微小粒子の観測」

7) 吉野彩子、畠山史郎、小川佳美、佐藤圭、高見昭憲、伊礼聡、坂本哲夫、村野健太郎、定永靖宗、坂東博、藤井正明：第52回大気環境学会年会、長崎（2011）

「長崎県福江島における有機エアロゾル、エアロゾル金属成分の観測」

8) 増井嘉彦、定永靖宗、坂東博、畠山史郎、村野健太郎、高見昭憲、坂本哲夫、三澤健太郎、藤井正明：第52回大気環境学会年会、長崎（2011）

「後方流跡線解析から見た福江島に飛来する大気由来の年間分布と総反応性窒素酸化物(NO<sub>y</sub>)、全硝酸濃度の特徴」

- 9) 坂本哲夫、第24回酸性雨東京講演会、小金井 (2012)  
「単一微粒子内部構造解析装置による越境汚染に粒子の起源・履歴解明」
- 9) 高見昭憲、村野健太郎：第37回酸性雨問題研究会シンポジウム、東京 (2012)  
「越境大気汚染問題の概要とAMS、フィルターパック法によるバルク化学組成の変動」
- 10) 畠山史郎：第37回酸性雨問題研究会シンポジウム、東京 (2012)  
「有機物、金属の濃度変動と越境大気汚染」
- 11) 坂本哲夫：第37回酸性雨問題研究会シンポジウム、東京 (2012)  
「単一微粒子測定装置の開発と基礎的な応用」
- 12) 藤井正明：第37回酸性雨問題研究会シンポジウム、東京 (2012)  
「単一微粒子測定装置による越境微粒子の内部構造解明」
- 13) 高見昭憲、間山憲仁、坂本哲夫、大石乾詞、伊礼聡、三好猛雄、村野健太郎、畠山史郎、吉野彩子、坂東博、定永靖宗、三澤健太郎、藤井正明：大気環境学会第53回年会、横浜 (2012)  
「構造解析に基づいた微小粒子の生成、変質過程の推定」
- 14) 間山憲仁、三浦祐哉、吉野彩子、三澤健太郎、坂本哲夫、高見昭憲、畠山史郎、坂東博、村野健太郎、藤井正明：大気環境学会第53回年会、横浜 (2012)  
「高分解能TOF-SIMSによる微小粒子の構造解析」
- 15) 三澤健太郎、間山憲仁、大石乾詞、坂本哲夫、高見昭憲、村野健太郎、吉野彩子、畠山史郎、坂東博、藤井正明：大気環境学会第53回年会、横浜 (2012)  
「レーザーイオン化SIMSによるディーゼル微粒子分析」
- 16) 吉野彩子、畠山史郎、鈴木亮太、高見昭憲、佐藤圭、兼保直樹、村野健太郎、坂東博、定永靖宗、坂本哲夫、間山憲仁、三澤健太郎、藤井正明：大気環境学会第53回年会、横浜 (2012)  
「長崎県福江島における有機エアロゾル・エアロゾル金属成分の季節変化」
- 17) 藤井正明：分析化学会第61回年会、金沢 (2012)  
「単一微粒子内部構造解析装置による越境汚染微粒子の起源・履歴解明の高精度化」
- 18) A. Takami, S Irei, T. Miyoshi, K. Sato, A. Shimizu, N. Kaneyasu, M. Hayashi, K. Hara, S. Hatakeyama : The 12th IGAC Science Conference, Beijing, China (2012)  
“Large scale transport of aerosol observed in East China Sea area”
- 19) H. Bandow, Y. Sadanaga, A. Yuba, Y. Masui, S. Iseki, S. Miyamoto, S. Kato, Y. Kajii, S. Yonemura, Y. Yokouchi, S. Hatakeyama, A. Takami, A. Matsuki, Y. Iwasaka : The 12th IGAC Science Conference, Beijing, China (2012)  
“Ground-based continuous monitoring and analyses of total reactive odd-nitrogen species (NO<sub>y</sub>) and total nitrates at three sampling sites in remote areas located in the East China Sea and in the Japan Sea”

## 7. 研究者略歴

課題代表者：藤井 正明

東北大学大学院理学研究科修了、理学博士、  
現在、東京工業大学ソリューション研究機構/資源化学研究所教授

### 研究参画者

(1): 藤井 正明 (同上)

(2): 坂本 哲夫

東京大学大学院工学系研究科修了、博士(工学)、現在、工学院大学電気システム工学科教授

(3): 高見 昭憲

英国オックスフォード大学大学院自然科学研究科修了、D. Phil (理学博士)、  
現在、(独)国立環境研究所地域環境研究センター室長

(4): 畠山 史郎

東京大学大学院理学系研究科修了、理学博士、現在、東京農工大学大学院農学研究院教授

(5): 坂東 博

東京大学大学院理学系研究科修了、理学博士、現在、大阪府立大学大学院工学研究科教授

## B-1006 先端的単一微粒子内部構造解析装置による越境汚染微粒子の起源・履歴解明の高精度化

### (1) レーザーイオン化SIMSによる有機物履歴解析に関する研究

東京工業大学 ソリューション研究機構/資源化学研究所

藤井 正明

平成22～24年度累計予算額：65,429千円

(うち、平成24年度予算額：19,629千円)

予算額は、間接経費を含む。

#### [要旨]

FIB-SIMS(Focused Ion Beam – Secondary Ionization Mass Spectrometry：集束イオンビーム-二次イオン質量分析)を用いて微粒子中の炭素成分の化学種識別を行った。元素状炭素であるグラファイトと有機化合物(主に脂肪族炭化水素)から成る油の質量スペクトルを測定し、その質量スペクトルパターンから元素状炭素と有機化合物を識別することに成功した。

FIB-SIMSとレーザーイオン化を組み合わせたレーザーイオン化SIMSによる有機化合物の分析を試みた。越境汚染微粒子の起源・履歴解析につながると期待される数種のPAHs(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons：多環芳香族炭化水素)の気相でのレーザーイオン化基礎測定を行い、FIB-SIMSと組み合わせて微粒子を測定する際にどのレーザー波長が使用するのに適しているかを選定した。2波長2光子イオン化、高励起状態に共鳴させる266nm2光子イオン化、真空紫外光118nmでの1光子イオン化を用いて各PAHsのイオン化における検出感度を測定した。その結果、266nmが最も効率よくまた簡便にPAHsをイオン化可能であることが分かった。

レーザーイオン化SIMSにより微粒子中のPAHsの検出を試みた。その結果、比較的PAHsが多く含まれていると考えられるディーゼル微粒子からはPAHsが検出されたが、サンプリングした越境汚染微粒子からはPAHsは検出されなかった。これは越境汚染微粒子中のPAHsを検出するには分析装置の検出感度が足りないためだと考えられる。そこで、レーザー照射条件の最適化、レーザー繰り返し周波数の増加、妨害信号の除去などの装置改良を行い、検出感度の向上を図った。

#### [キーワード]

単一微粒子分析、レーザーイオン化、有機化合物、レーザーイオン化SIMS、多環芳香族炭化水素(PAHs)

### 1. はじめに

近年、東アジア大陸部は経済が著しく発展しており、エネルギー消費量が年々増加の一途をたどっている。これに伴い環境中への大気汚染物質の放出量も急増しており、これらの汚染物質が偏西風によって国境を越えて日本国内にも飛来し影響を及ぼすことが懸念されてきている。このため越境大気汚染に関しては、大気汚染物質の地上観測等による化学的に裏付けされた定量的なデータが必要とされている。これまでエアロゾル質量分析計やフィルターサンプリング法を用い

た観測により多くの観測データが得られ、大陸からの大気汚染物質の流入が示唆されている<sup>1)、2)</sup>。しかし、このような方法では観測地点での平均的化学組成は分かるが内部構造は分からないため、粒子の起源や浮遊してきた履歴の推定は困難である。

近年、イオンビームとレーザーイオン化を用いた微細分析技術が発達し、我々は40nm程度の分解能で単一微粒子の内部構造を明らかにできる分析装置を開発した<sup>3)、4)</sup>。この方法は、材料分析に用いられているFIB-SIMSとレーザーイオン化を組み合わせた分析装置であり、従来のFIB-SIMSでは困難であった有機化合物の分析も、特定の波長を使用することで特定の化合物を選択的に効率よくイオン化することのできるレーザーイオン化と組み合わせることによって可能となった。このような先端技術を用いれば、単一微粒子内の混合状態や内部構造を明らかにすることができる。つまり、この技術によって越境汚染微粒子の起源や履歴の推定が可能となる。

## 2. 研究開発目的

本研究では、我々のグループが開発した新規分析装置である「単一微粒子履歴解析装置」を用いた個別粒子の内部構造解析を行い、バルク連続観測や後方流跡線解析の結果と組み合わせることで、越境汚染微粒子の起源および履歴の解析を行う。このうち本サブテーマでは、FIB-SIMSおよびFIB-SIMSとレーザーイオン化法を組み合わせた方法であるレーザーイオン化SIMSを用いて越境汚染微粒子中の有機化合物の分析を行う。FIB-SIMSでは炭素成分のうち元素状炭素成分と有機化合物成分の識別を行う。レーザーイオン化SIMSでは、はじめに越境汚染微粒子に含まれる有機化合物をイオン化するのに最適なレーザー波長、照射条件等を気相でのレーザー分光測定によって探索する。これをFIB-SIMS装置と組み合わせてレーザーイオン化SIMSとしての最適条件を探索する。感度向上のための装置の最適化をしつつ、実大気微粒子中の有機化合物の分析を行い越境汚染微粒子の起源や履歴に関する知見を得る。

## 3. 研究開発方法

### (1) FIB-SIMSによる有機化合物検出

通常のFIB-SIMSでは有機化合物の検出・同定は困難である。これはFIBによるスパッタの際に多くの有機化合物がフラグメンテーションを起こしてしまうため、親イオンが観測されず化合物の同定が困難になってしまうからである。しかし、直接化合物を同定することは困難であるもののそのフラグメントパターンから有機化合物であるかどうかを判別することは可能である。そこで、有機化合物である油と元素状炭素であるグラファイトをFIB-SIMSで測定し、そのフラグメントパターンとの比較から実大気微粒子中の炭素成分が有機化合物であるかどうかの判別を行った。

### (2) イオン化レーザー波長の選定

越境汚染微粒子中に含まれる有機化合物をイオン化するのに最適なレーザー波長の選定を行った。越境汚染微粒子中に含まれ、粒子の起源や履歴の指標となる有機化合物としてはPAHsが最も有力である(サブテーマ(4)参照)。そこでPAHsをイオン化するのに最適なレーザー波長の選定を行った。PAHsを効率よくイオン化するレーザーイオン化法としては以下の3つの方法が考えられる。

1つ目の方法は分子の最低電子励起状態( $S_1$ )にレーザー波長を共鳴させてイオン化する方法で

ある。芳香族炭化水素の場合、この方法は吸収係数が特に大きい吸収帯を利用するためイオン化効率が低い。しかしPAHsの場合は、芳香族炭化水素に比べこの吸収帯の吸収係数が大きくない上に、波長が長いためエネルギーが低いためにこの波長でイオン化するためには3光子以上の光子を吸収しなければイオン化できない。そこで本研究では、この波長に加えてもう1つのよりエネルギーの高い波長を用いて2波長2光子でのレーザーイオン化を行った(図(1)-1(a))。

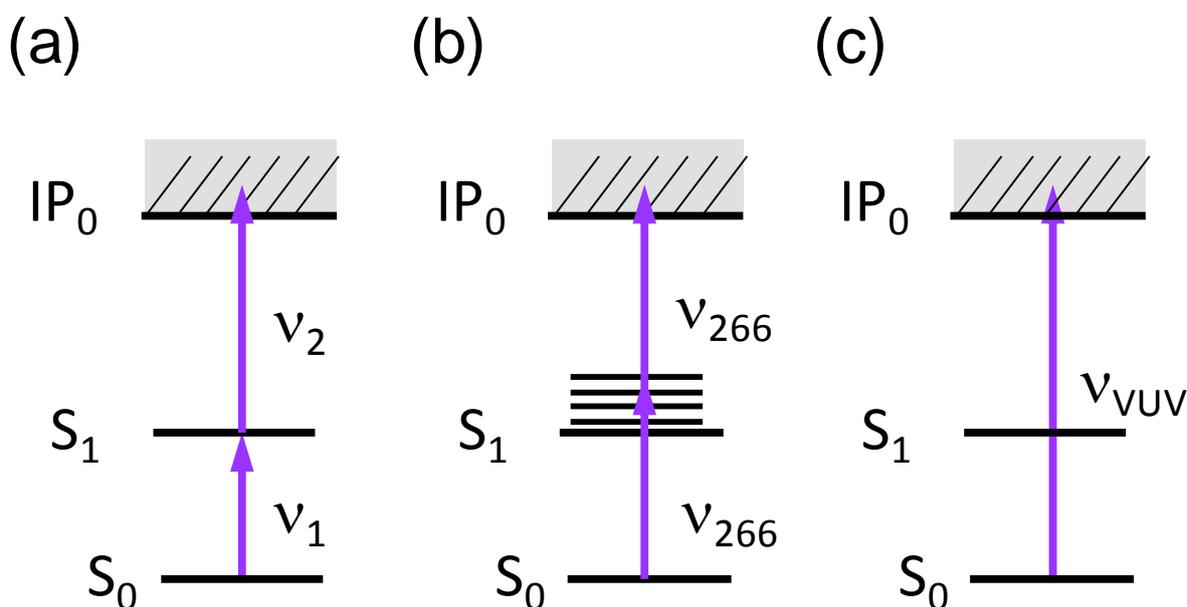
2つ目の方法は高励起状態に共鳴させて2光子イオン化させる方法である(図(1)-1(b))。PAHsでは紫外部に広帯域の吸収帯があり比較的イオン化効率が良いと考えられる。特に固体レーザーであるNd:YAGレーザーの4倍波である266nmの波長は紫外光の中でも発生が容易な波長であり、FIB-SIMSと組み合わせるにも適していると考えられる。

3つ目の方法は真空紫外光による1光子イオン化である。この方法は1光子でイオン化するためイオン化効率は最も良いと考えられるが、真空紫外光の発生が難しく、また光の強度も弱くなってしまう。

以上の3つの方法をPAHsに適用しその検出感度を比較することで最適なレーザー波長を選定した。

### (3) レーザーイオン化SIMSによる微粒子測定および感度向上

(2) によって選定したレーザー波長を用いてレーザーイオン化SIMSによる微粒子測定を行った。この際に感度向上の必要があったため、レーザー照射条件の最適化、妨害信号の原因究明とその除去を行うことで感度の向上を行った。



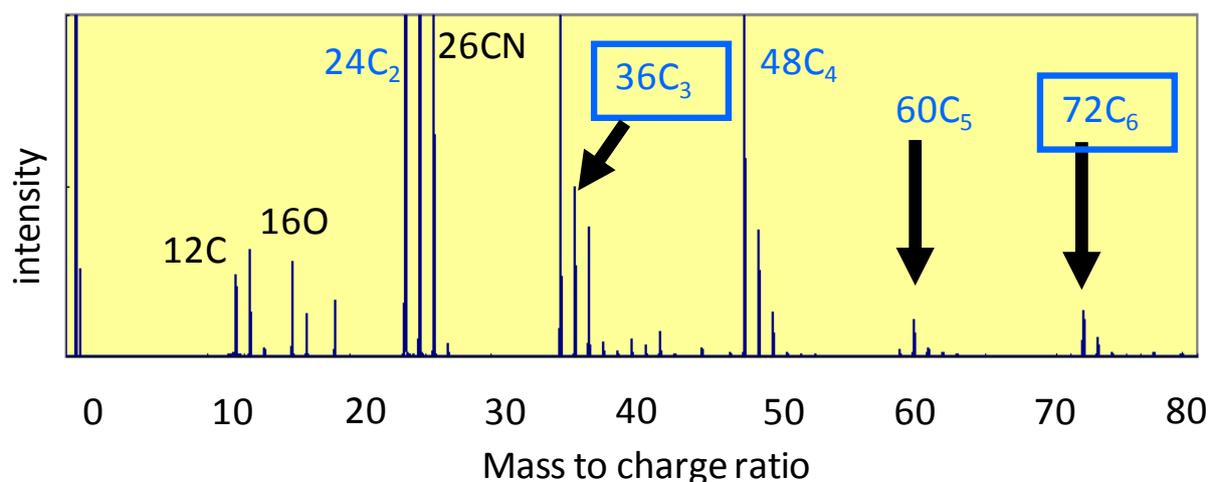
図(1)-1 3つのレーザーイオン化法、(a)2波長2光子イオン化、(b)高励起状態を利用した266nmでの2光子イオン化、(c)真空紫外光による1光子イオン化

#### 4. 結果及び考察

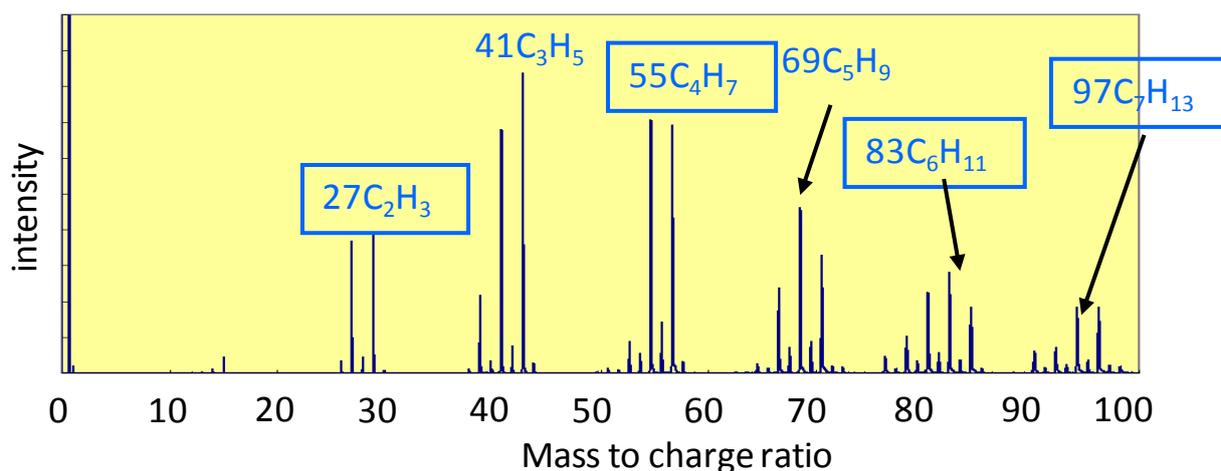
##### (1) FIB-SIMSによる有機化合物検出

はじめにFIB-SIMSのみでの有機化合物検出を試みた。通常FIB-SIMSによる分析では炭素を含む化合物であるかどうかは分かるものの有機化合物であるかどうかという識別はできない。そこで炭素を含む化合物を分析してその質量スペクトルパターンを比較した。元素状炭素の例としてグラファイトを、有機化合物の例として油をFIB-SIMSによって分析した。

FIB-SIMSを用いてグラファイトを分析した際の質量スペクトルを図(1)-2に示す。炭素の質量数である12ごとにピークが出ているのが見て取れる。これは炭素のクラスター( $C_n$ )であり元素状炭素に特異的な質量スペクトルパターンである。次にFIB-SIMSを用いて油を分析した際の質量スペクトルを図(1)-3に示す。脂肪族炭化水素の質量スペクトルに特徴的に表れるフラグメントの質量数27( $C_2H_3$ )、質量数55( $C_4H_7$ )、質量数83( $C_6H_{11}$ )、質量数97( $C_7H_{13}$ )が表れており、油には脂肪族炭化水素が多く含まれていることが分かる。以上のことから、有機化合物(主に脂肪族炭化水素)と元素状炭素のスペクトルパターンの違いを用いてこれらの炭素成分の大きな識別が可能であると考えられる。これを用いることにより実大気微粒子中の炭素成分が有機化合物(脂肪族炭化水素)であるか元素状炭素(実大気微粒子の場合主に黒色炭素(BC))であるかを識別した。(分析結果はサブテーマ(2)参照)



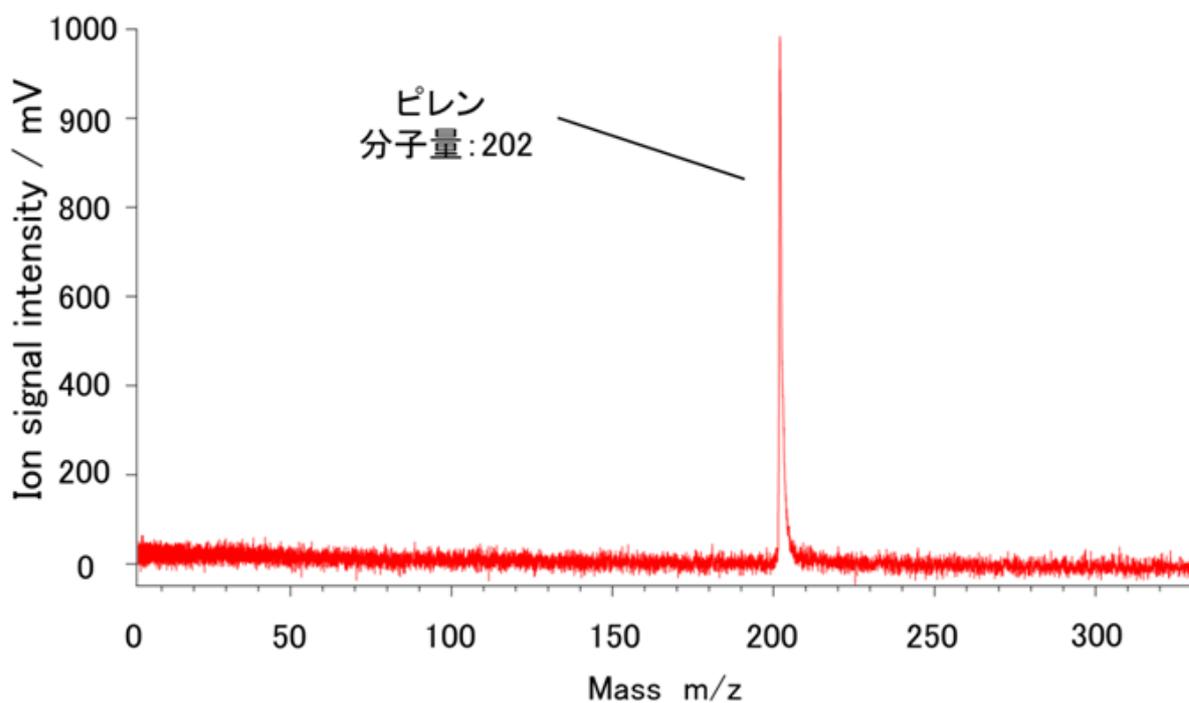
図(1)-2 FIB-SIMSを用いて測定したグラファイトの質量スペクトル



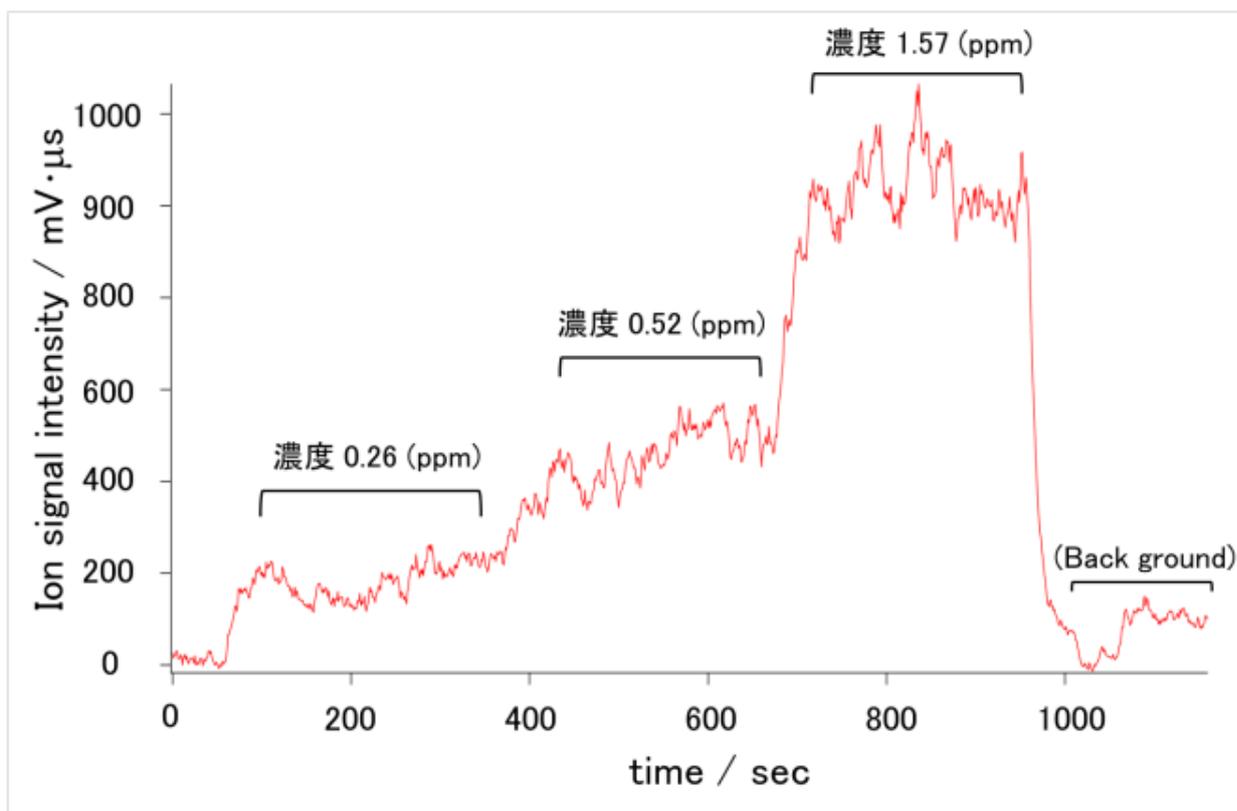
図(1)-3 FIB-SIMSを用いて測定した油の質量スペクトル

## (2) イオン化レーザー波長の選定

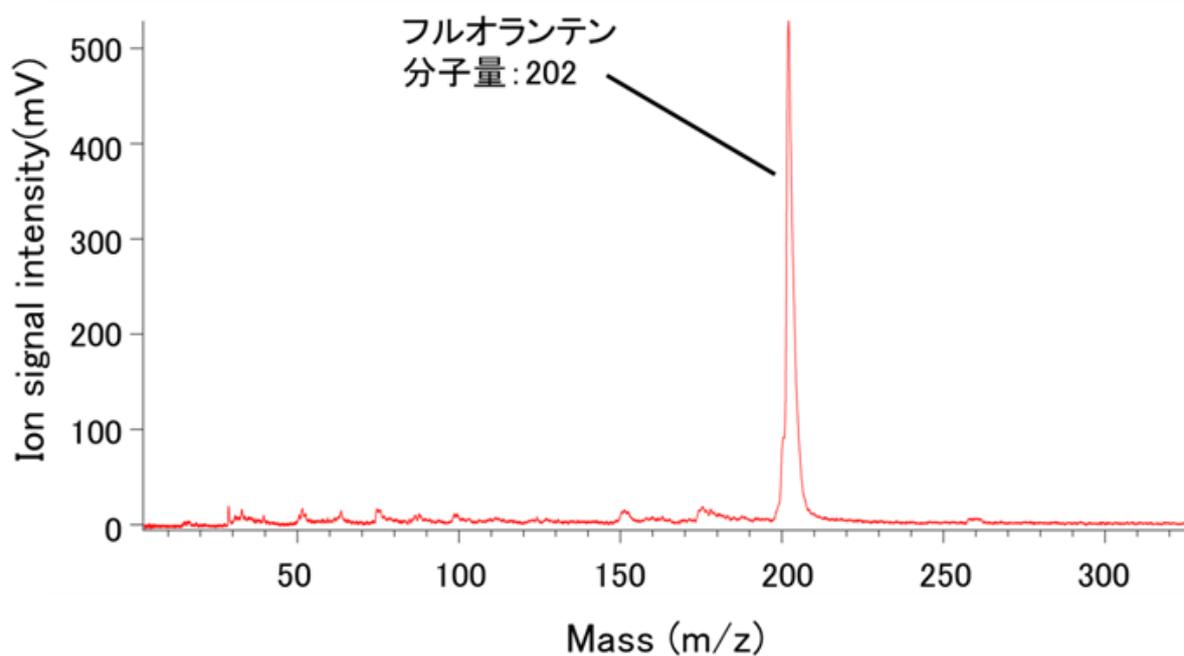
はじめに2波長2光子レーザーイオン化を用いてPAHsの検出感度を求めた。測定したPAHsは質量数202( $C_{16}H_{10}$ )のピレンおよびフルオランテンである。既知濃度のピレンをイオン化した際の質量スペクトルを図(1)-4に示す。横軸は質量数、縦軸はイオン信号強度である。尚、レーザー波長は $S_1$ 状態に励起するのに367.58nmを、イオン化するのに295nmを使用した。図から分かるようにピレンの質量数である202の位置にピークが観測された。この質量数202のピークをモニターしながらピレンの濃度を変化させたときのイオン信号強度変化を図(1)-5に示す。横軸は測定時間、縦軸はイオン信号強度である。濃度の変化に応じてイオン信号強度も変化していることが分かる。この濃度に対する信号強度の関係から検量線を作成した。バックグラウンド信号の標準偏差の3倍を検出感度と規定し、検量線から検出感度を求めると40ppbvとなった。次に同様の方法を用いてフルオランテンの検出感度を求めた。レーザー波長は $S_1$ 状態に励起するのに396.56nmを、イオン化するのに250nmを使用した。フルオランテンをイオン化した際の質量スペクトルを図(1)-6に、濃度変化に応じたイオン信号強度変化を図(1)-7に示す。ここから検量線を作成しピレンの場合と同様に検出感度を求めるとその値は66ppbvとなった。



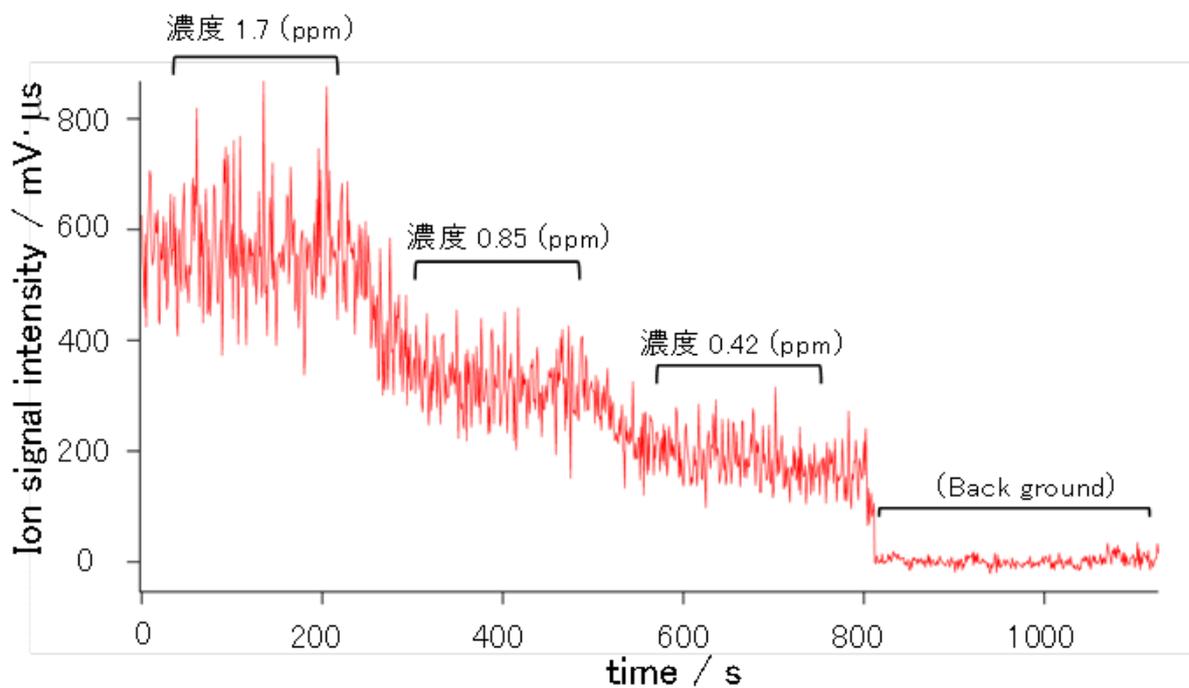
図(1)-4 2波長2光子イオン化によるピレンの質量スペクトル



図(1)-5 ピレンの濃度変化に対するイオン信号強度変化

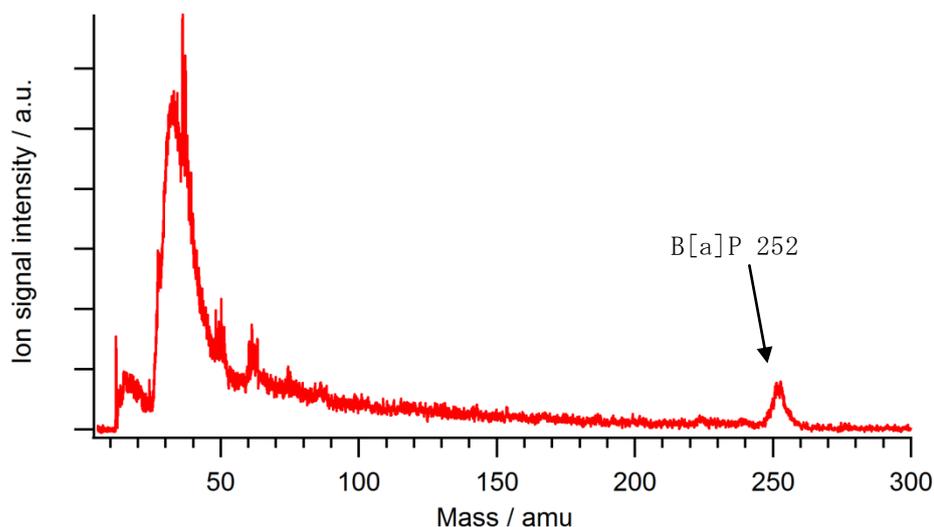


図(1)-6 2波長2光子レーザーイオン化によるフルオランテンの質量スペクトル

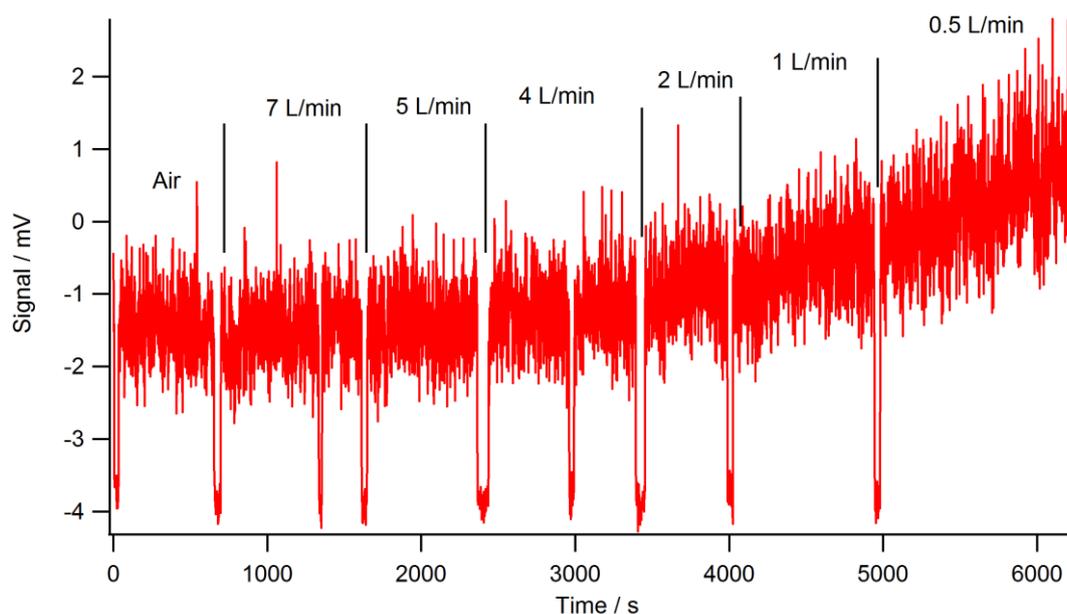


図(1)-7 フルオランテンの濃度に対するイオン信号強度変化

次に266nmによる各PAHsのレーザーイオン化を行いそれぞれの検出感度を求めた。一例として代表的なPAHsの1つであるベンゾ[a]ピレンの測定結果について示す。まず、ベンゾ[a]ピレンの既知濃度標準試料のレーザーイオン化による質量スペクトルを測定した。その結果を図(1)-8に示す。横軸は質量数、縦軸はイオン信号強度である。ベンゾ[a]ピレンの質量数である252の位置にピークが観測された。次に、この質量数252のピークのイオン信号強度をモニターしながら標準試料の濃度を変化させた。この時のイオン信号強度の変化を図(1)-9に示す。横軸は測定時間、縦軸はイオン信号強度である。この図から、標準試料の濃度が濃くなっていくとともにイオン信号強度も増加していることが分かる。次にこの濃度とイオン信号強度の関係をプロットし検量線を作成した。この検量線から2波長2光子イオン化の場合と同様にして検出感度を決定した。この結果、ベンゾ[a]ピレンの266nmによるレーザーイオン化での検出感度は34ppbvとなった。また、その他の数種のPAHsについても同様の測定を行い検出感度を決定した結果、それらの値は数100pptv～数100ppbvであった。その結果を表(1)-1に示す。



図(1)-8 266nmレーザーイオン化によるベンゾ[a]ピレンの質量スペクトル



図(1)-9 ベンゾ[a]ピレンの濃度変化に対するイオン信号強度変化

表(1)-1 各レーザー波長によるレーザーイオン化でのPAHsの検出感度

	2波長イオン化	266nm	118nm
フルオランテン	66 ppbv	331 ppbv	2.3 ppmv以上
ピレン	40 ppbv	69 ppbv	2.3 ppmv以上
ベンゾ[a]ピレン	---	34 ppbv	検出不可
ベンゾ[e]ピレン	---	840 pptv	検出不可

次に、118nmによるレーザーイオン化を行い266nmの場合と同様に各化合物の検出感度を決定した。その結果、ほとんどの化合物において検出感度は1ppm以上となり、266nmによるレーザーイオン化よりも検出感度が悪いということが分かった。

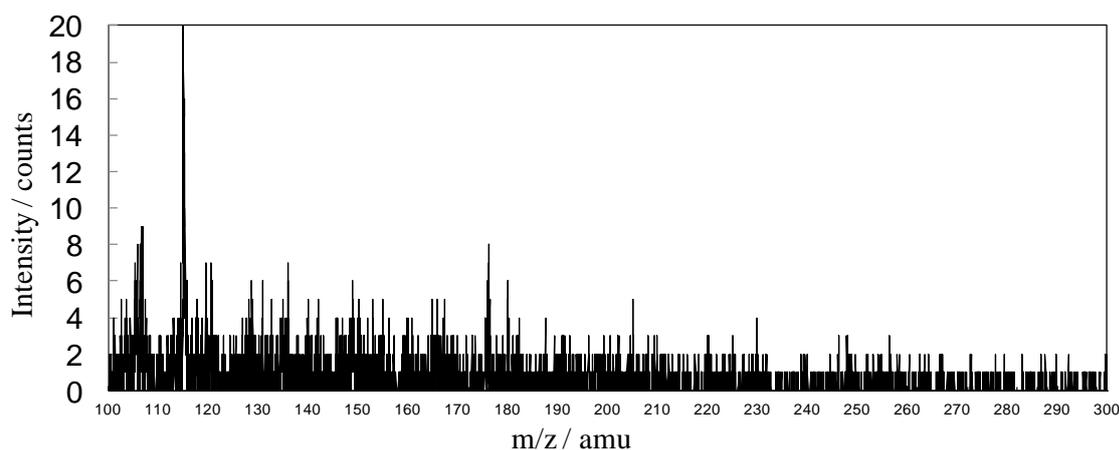
上記の研究結果から、PAHsのレーザーイオン化には118nmよりも2波長2光子イオン化や266nmによるイオン化の方が適しているということが分かった。このうち2波長2光子イオン化は操作が煩雑で専門性を要する色素レーザーを使用しなければならない上に、化合物ごとにレーザー波長を変えなければいけない。一方、266nmは固定波長レーザーであるNd:YAGレーザーを非線形光学結晶に通して波長変換するだけで得ることができるため、調整、操作が簡便であり、FIB-SIMSとも組み合わせやすいと考えられる。そこでFIB-SIMSと組み合わせて微粒子を測定するレーザー波長としては266nmを選定した。

### (3) レーザーイオン化SIMSによる微粒子測定および感度向上

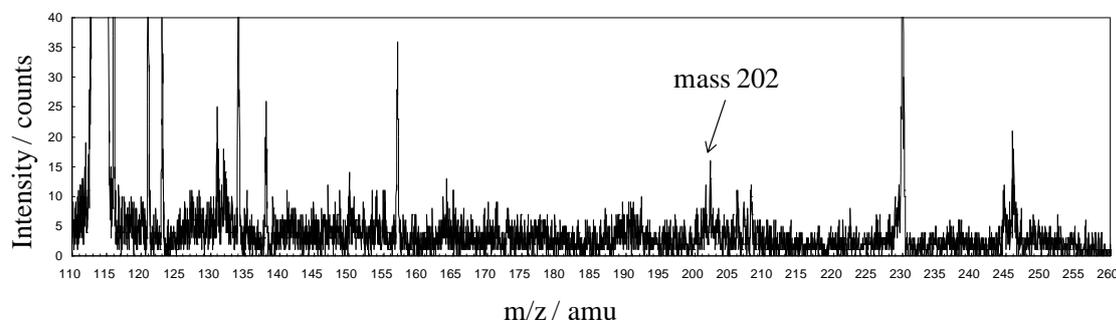
レーザーイオン化SIMSを用いて長崎県五島列島福江島でサンプリングした微粒子中の有機物分

析を試みた。測定に使用したサンプルは2011年11月8日にサンプリングした微粒子である。また、測定に使用した有機物イオン化用レーザーは波長266nm、繰り返し周波数30Hz、レーザーパワー15mJ/pulseである。この時の質量スペクトルの結果を図(1)-10に示す。図から分かるようにいくつかのピークが観測されているものの代表的なPAHsの質量数である202( $C_{16}H_{10}$ 、ピレンまたはフルオランテン)や252( $C_{20}H_{12}$ 、ベンゾ[a]ピレンなど)などのピークは観測されなかった。これはサンプリングした微粒子に含まれるPAHが少なく現在の装置の検出下限以下であるためだと考えられる。

そこで、よりPAHsの含有量が多いと考えられる微粒子であるディーゼル微粒子を同様の方法で測定し有機物検出を試みた。その結果の一例を図(1)-11に示す。質量数202のピークが観測され、これはピレンまたはフルオランテンの信号と考えられる。また、他のディーゼル微粒子サンプルの測定においては質量数178( $C_{14}H_{10}$ 、アントラセンまたはフェナントレン)や質量数252などの信号も観測された。したがって本装置によりディーゼル微粒子中のPAHsは測定可能であることが確認された。また、このことから福江島でサンプリングしたような一般大気微粒子の測定には装置の感度向上が求められることが分かった。



図(1)-10 福江島でサンプリングした微粒子のレーザーイオン化SIMS測定結果

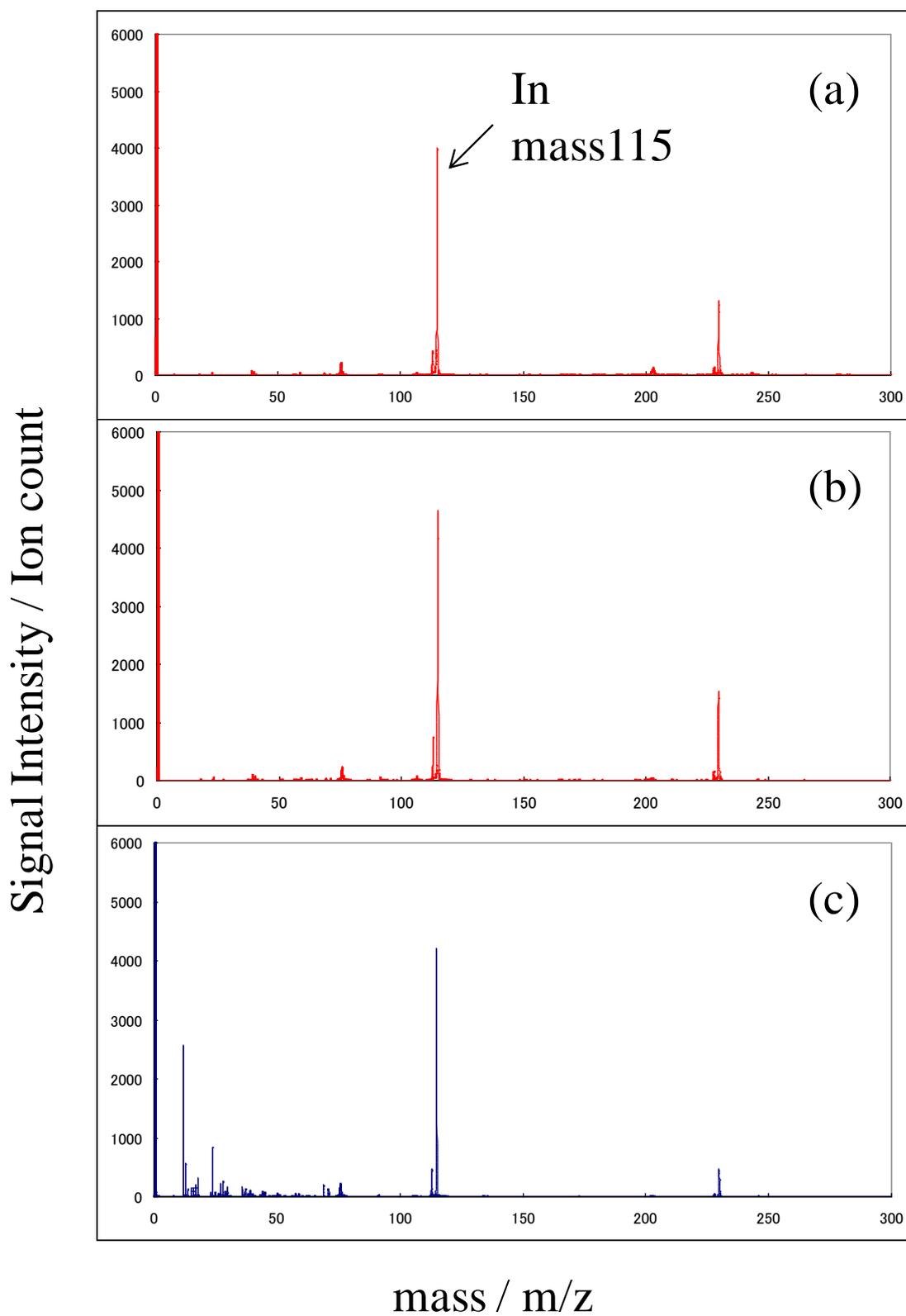


図(1)-11 ディーゼル微粒子のレーザーイオン化SIMS測定結果

次に装置の感度向上のためにレーザー照射条件の改良を検討した。

レーザーイオン化の効率はレーザーパワー(光子密度)に依存する。そこで現在はイオン化点での光子密度を大きくするために、焦点距離200mm~400mm程度のレンズでレーザー光を絞って入射している。しかし、これによりイオン化点の体積が小さくなっているためにイオンビームによってスパッタされた有機分子の一部分しかイオン化できていない可能性がある。この点を改善するためにイオン化点の体積を増やすことでイオン量を増やし検出感度の向上を試みた。ただし焦点径を変えるには焦点距離を大きく変えたレンズを用いなければならないためレーザー光路が著しく長くなり実験室内での光路を確保するのが難しい。そこで、レンズの焦点距離は変えずにサンプル直上にあったレーザー光の焦点を前後にずらすことで光軸の径の太い部分をサンプルに照射しレーザーイオン化を行った。焦点をずらしたことによりイオン化される範囲の光子密度は焦点部分より小さくなっている。測定サンプルとしてはIn基板を用いた。サンプル直上に焦点を置いた時(イオン化範囲径 $\phi 40 \mu\text{m}$ )の質量スペクトルを図(1)-12(a)に、焦点をずらした時(イオン化範囲径 $\phi 300 \mu\text{m}$ 、 $\phi 3\text{mm}$ )の質量スペクトルを図(1)-12(b)、(c)に示す。各スペクトルに $\text{In}^+(\text{mass}115)$ のピークが観測されたがそのイオン信号強度はほとんど変わらなかった。これはレンズの焦点をずらして光子密度が減少したことによるイオン化効率の低下を、イオン化部分の体積が増加したことによるイオン量の増加が補ったことによると考えられる。したがって、イオン化部分の体積を増やしたことによりイオン量が増加したことが確認できた。

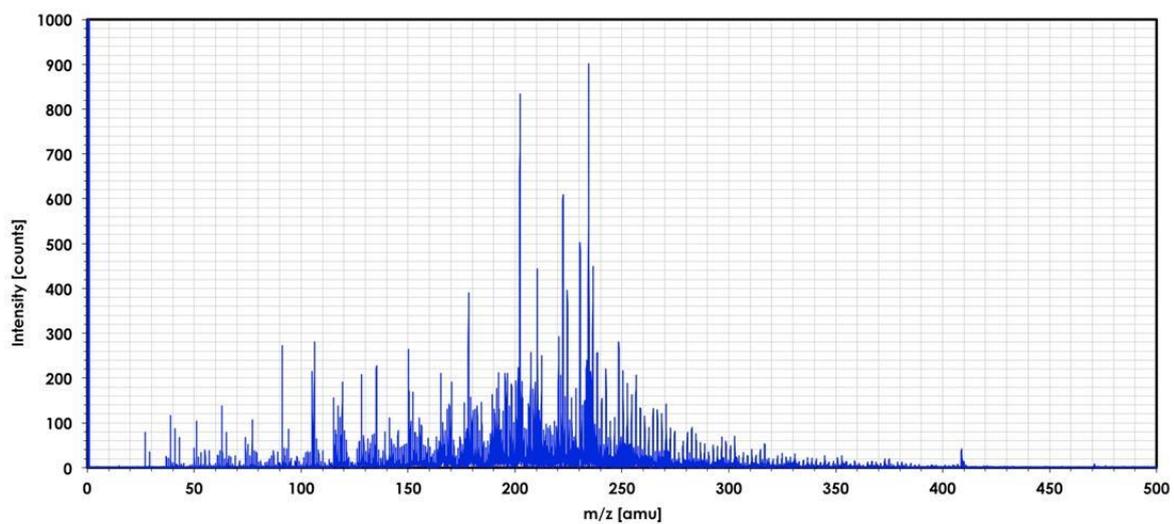
次にイオン化用レーザーとして繰り返し周波数の1000Hzのレーザーの使用を検討した。今までのレーザーは繰り返し周波数が30Hzであったが1000Hzのレーザーを用いることによって単純に30倍程度の信号強度が得られると考えられる。実際にIn等のサンプルにおいて測定を行ったところ、信号強度は多少強くなったものの大きな変化はなかった。これは1000Hzのレーザーの1パルス当たりのエネルギーが30Hzのレーザーと比べて弱いからであると考えられる。しかし、繰り返し周波数が大きく上がったことにより同様の信号を得るまでの測定時間が大きく短縮されたため実際の測定には適していると考えられたため、今後SIMS分析装置と組み合わせて使用するレーザーとしては1000Hzのレーザーを用いることとした。



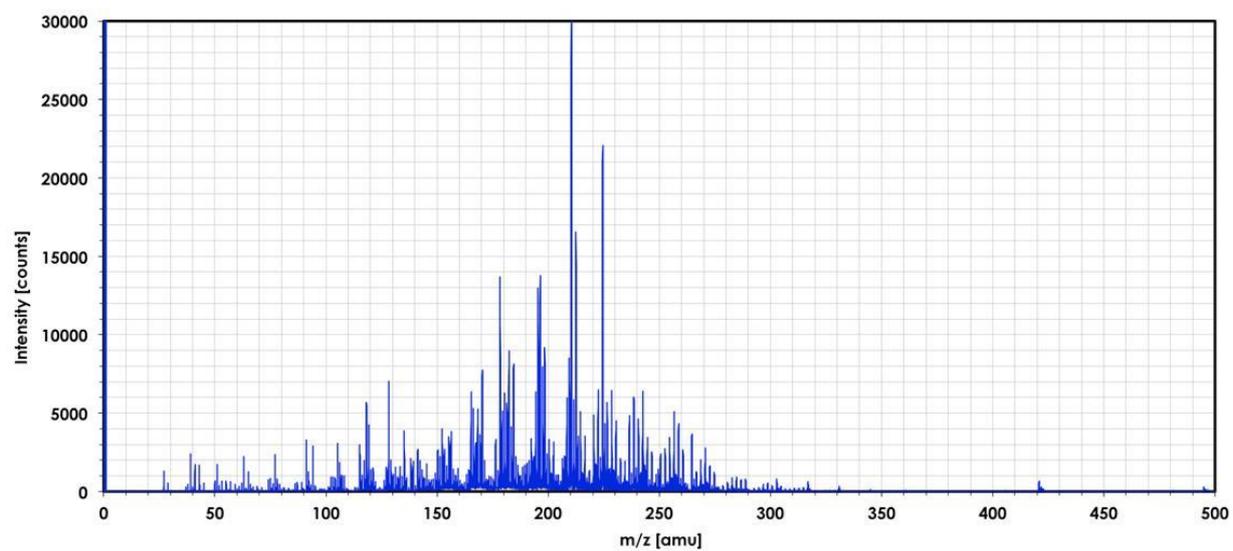
図(1)-12 レーザー集光径(イオン化部分)を変化させたときの信号強度変化  
(a)  $\phi 40 \mu\text{m}$ 、(b)  $\phi 300 \mu\text{m}$ 、(c)  $\phi 3\text{mm}$

さらなる検出感度の向上のためにノイズ源の特定とその除去を行った。これまでの測定ではレーザー微粒子などの比較的有機物が多く含まれていると考えられる微粒子については有機物のピークが質量スペクトル上に現れているものの質量マッピングを行うまでには至っていなかった。これは測定装置の真空槽内に存在する揮発成分がレーザーによってイオン化され検出されるために、本来検出されるべきであるイオンビームによってスパッタされた中性分子をレーザーイオン化して得られた信号と区別がつかなくなってしまうからだと考えられる。サンプルからの揮発成分の揮発を抑えるためにサンプルやサンプル台を冷却しているが揮発成分の信号がなおも検出されているため、サンプルからの揮発だけではなく別の要因があることが推測される。そこで、サンプル以外の揮発成分を特定するために次の実験を行った。本来測定の際にはサンプルをのせたIn板をサンプル台の上にカーボンテープで貼り付けて測定装置内に導入するが、サンプルをのせていないIn板をサンプル台の上に張り付けて測定装置に導入し室温条件下で通常と同様の測定を行った。その時の質量スペクトルを図(1)-13に示す。非常に多くのピークが観測されており、サンプルを導入していなくても多くの揮発成分が存在していることが確認された。揮発成分の発生源としては、測定装置に導入した部分のうち唯一金属で無いカーボンテープが最も疑わしい。そこで次にサンプル台にカーボンテープを数枚貼り付けて測定装置に導入し揮発成分を測定した。この時の質量スペクトルを図(1)-14に示す。図(1)-13と同様に非常に多くのピークが観測された。これらのピークの質量数が図(1)-13で観測されているピークの質量数とほぼ一致し、そのイオンカウント数が大幅に増加していることから、揮発成分の発生源はカーボンテープであると特定した。次に実際の実験条件と同様の条件にするために液体窒素でサンプル台を-100℃に冷却した状態でカーボンテープから揮発成分が放出されるかの検証を行った。この時の質量スペクトルを図(1)-15に示す。室温での測定に比べてピークの本数はかなり減少しそのイオンカウントも少なくなったものの依然として数本のピークが観測された。特に低質量数側のピークが多いことが分かる。これは低質量数の化合物が高質量数の化合物よりも蒸気圧が高いために液体窒素による冷却だけでは揮発を抑えきれないためであると考えられる。また検出された質量数106や120の化合物はキシレンやトリメチルベンゼンなどの有機物であると考えられる。以上のことから実大気微粒子などの微量の有機物を含むサンプルを測定するときにはカーボンテープを用いてはならないということが確認された。

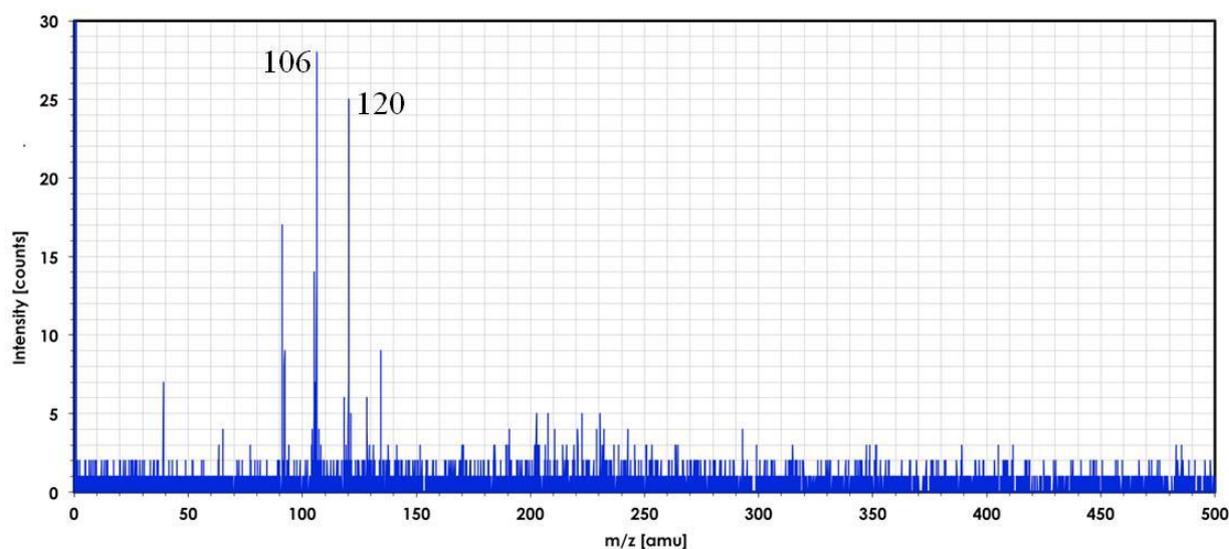
また、カーボンテープを外した状態でサンプル台のみの状態でも同様の測定を行ったところ、依然として揮発成分が観測された。これは過去の測定の際に揮発したものがサンプル台などに付着してしまい、それが再び揮発して検出されたものだと考えられる。サンプル台などを良く洗浄した後に同様の測定を行ったところ揮発成分は大幅に減少し冷却下ではほとんど検出されなくなった。



図(1)-13 レーザーイオン化による揮発成分の質量スペクトル(サンプルなし)



図(1)-14 レーザーイオン化による揮発成分の質量スペクトル(カーボンテープ)



図(1)-15 レーザーイオン化による揮発成分の質量スペクトル(カーボンテープ、 $-100^{\circ}\text{C}$ )

## 5. 本研究により得られた成果

### (1) 科学的意義

FIB-SIMSを用いることで微粒子中の有機化合物と元素状炭素を区別して分析することが可能となった。これによって越境汚染微粒子中の有機化合物の検出し、その起源や履歴の解析に関する知見を得ることができると期待される。またレーザーイオン化SIMSを用いて微粒子中の多環芳香族炭化水素を検出することが可能となった。この方法を用いて越境汚染微粒子中の多環芳香族炭化水素の分析を試みたが検出できなかった。これは越境汚染微粒子中の多環芳香族炭化水素の含有量が少なく、現在の検出感度では検出できないからであると考えられる。

### (2) 環境政策への貢献

#### <行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない

#### <行政が活用することが見込まれる成果>

FIB-SIMSおよびレーザーイオン化SIMSによる微粒子中の有機化合物分析が可能となった。この方法を用いれば越境汚染微粒子の起源や履歴に関する知見が得られ、その解明が高精度になると期待される。

また、この方法は越境汚染微粒子だけでなく、ディーゼル微粒子や工場から排出される微粒子などにも適用できその内部構造の情報を得ることで、生成条件や健康影響に関する知見が得られると考えられる。

また、SIMSという手法は元来表面分析などに用いられる方法であり、新たに有機化合物分析の

手法を加えることによりこのような研究領域での新たな知見を得ることに役立つと考えられる。

## 6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない

## 7. 研究成果の発表状況

### (1) 誌上発表

#### <論文(査読あり)>

特に記載すべき事項はない

#### <その他誌上発表(査読なし)>

特に記載すべき事項はない

### (2) 口頭発表(学会等)

- 1) 三澤健太郎、松井好子、今城尚志、石内俊一、藤井正明：日本分析化学会第59年会、仙台 (2010)「レーザーイオン化法を用いた芳香族炭化水素の高感度分析—分子種ごとの最適なレーザー波長の選定」
- 2) K. Misawa, J. Matsumoto, K. Tanaka, H. Yamada, Y. Goto, S. Ishiuchi, M. Fujii : PACIFICHEM2010, Honolulu, USA (2010) “Molecular selective and real-time analysis for automobile exhaust using laser ionization methods”
- 3) 三澤健太郎、松井好子、今城尚志、石内俊一、藤井正明：日本化学会第91春季年会、横浜 (2011)「多環芳香族炭化水素のレーザーイオン化分析における検出感度のレーザー波長依存性」
- 4) K. Misawa, Y. Matsui, T. Imajo, S. Ishiuchi, M. Fujii : IUPAC International Congress of Analytical Sciences 2011, Kyoto (2011) “Quantification Analysis of VOCs and PAHs Using Laser Ionization Methods”
- 5) 三澤健太郎、RIESE Mikko、藤井正明：日本分析化学会第60年会、名古屋 (2011)「単一微粒子内部構造解析装置による越境汚染微粒子の起源・履歴解明—レーザーイオン化法を用いた有機化合物分析」
- 6) 藤井正明、三澤健太郎、間山憲仁、リエーズミコ、坂本哲夫、高見昭憲、伊礼聡、村野健太郎、畠山史郎、吉野彩子、坂東博：第52回大気環境学会年会、長崎 (2011)「単一微粒子内部構造解析装置による越境汚染微粒子の起源・履歴解明—測定原理」
- 7) 三澤健太郎、君澤侑亮、松沢英世、藤井正明：日本化学会第92春季年会、横浜 (2012)「環境微粒子中の多環芳香族炭化水素の分析を目指したレーザーイオン化法の確立」
- 8) 藤井正明：第37回酸性雨問題研究会シンポジウム、東京 (2012)「単一微粒子測定装置による越境微粒子の内部構造解明」
- 9) 三澤健太郎、間山憲仁、大石乾詞、坂本哲夫、高見昭憲、村野健太郎、吉野彩子、畠山史郎、坂東博、藤井正明：大気環境学会第53回年会、横浜 (2012)「レーザーイオン化SIMSによるディーゼル微粒子分析」

- 10) 藤井正明：分析化学会第61回年会、金沢（2012）「単一微粒子内部構造解析装置による越境汚染微粒子の起源・履歴解明の高精度化」
- 11) T. Sato, K. Misawa, T. Sakamoto, M. Fujii：The 11<sup>th</sup> International Symposium on Advanced Technology, Tokyo (2012) “Determination of Optimal Laser Irradiating Condition in FIB-REMPI”
- 12) K. Misawa, K. Ohishi, N. Mayama, T. Sakamoto, M. Fujii：The 11<sup>th</sup> International Symposium on Advanced Technology, Tokyo (2012) “Individual Particle Analysis of PAHs in Using FIB-TOF-SIMS with Laser Ionization”
- 13) 佐藤孝樹、三澤健太郎、坂本哲夫、藤井正明：第25回酸性雨東京講演会、東京（2013）「Laser-SNMSにおけるレーザー照射条件の最適化」
- 14) 堀江智子、三澤健太郎、今城尚志、藤井正明：日本化学会第93春季年会、草津（2013）「266nmレーザーイオン化によるハロゲン化多環芳香族炭化水素の質量分析」

### (3) 出願特許

特に記載すべき事項はない

### (4) シンポジウム、セミナー等の開催（主催のもの）

- 1) 第5回越境微粒子に関するミニシンポジウム、東京工業大学田町キャンパス、2011年4月8日
- 2) 第6回越境微粒子に関するミニシンポジウム、東京工業大学田町キャンパス、2011年4月27日
- 3) 第7回越境微粒子に関するミニシンポジウム、東京工業大学田町キャンパス、2011年6月6日
- 4) 第11回越境微粒子に関するミニシンポジウム、東京工業大学田町キャンパス、2012年6月30日
- 5) 第12回越境微粒子に関するミニシンポジウム、東京工業大学田町キャンパス、2012年8月8日
- 6) 第13回越境微粒子に関するミニシンポジウム、神奈川大学横浜キャンパス、2012年9月13日
- 7) 第14回越境微粒子に関するミニシンポジウム、東京工業大学田町キャンパス、2012年12月26日

### (5) マスコミ等への公表・報道等

- 1) サイエンスチャンネル（2010）「サイエンスフロンティア21(65)どこまで見える?!体験!計測分析技術の最先端」)

### (6) その他

特に記載すべき事項はない

## 8. 引用文献

- 1) A. Takami, T. Miyoshi, A. Shimono, S. Hatakeyama： *Atmos. Environ.*, **39** 4913-4924 (2005)  
“Chemical composition of fine aerosol measured by AMS at Fukue Island, Japan during

APEX period”

- 2) A. Takami, T. Miyoshi, A. Shimono, N. Kaneyasu, S. Kato, Y. Kajii, S. Hatakeyama : *J. Geophys. Res.*, **112** D22S31 doi:10.1029/2006JD008120 (2007) “Transport of anthropogenic aerosols from Asia and subsequent chemical transformation”
- 3) T. Sakamoto, J. Kawasaki, M. Koizumi, : *Appl. Surf. Sci.*, **255** 1580-1583 (2008) “Instrumental factors in resonance enhanced multi-photon ionization of FIB-sputtered atoms”
- 4) T. Sakamoto, M. Koizumi, J. Kawasaki, J. Yamaguchi : *Appl. Surf. Sci.*, **255** 1617-1620 (2008) “Development of a high lateral resolution TOF-SIMS apparatus for single particle analysis”

## (2) FIB-SIMSによる無機物履歴解析に関する研究

工学院大学 工学部 電気システム工学科

坂本哲夫

平成22～24年度累計予算額：48,787千円（うち、平成24年度予算額：7,500千円）

予算額は、間接経費を含む。

### 【要旨】

長崎県福江島にある大気観測施設（128.7E、32.8N）において、小型インパクター型サンプラーを用いSi基板上に捕集したエアロゾルを、単一微粒子内部構造解析装置（TOF-SIMS）により個別粒子単位での分析を行った。また、一部日本国内の大気微粒子との比較を行うために、工学院大学（八王子）で同様のサンプラーを用いて微粒子の採取を行った。様々な種類の粒子が見られたが、後方流跡線解析により大気の流れが中国大陸起源と思われる捕集日の場合、 $\text{CaCl}_2$ を含む流動性のある粒子、およびNaを含む結晶状の粒子の2種が特徴的に含まれていた。 $\text{CaCl}_2$ を含む粒子は土壌粒子がHClと反応した結果であり、HClの供給源としては、海塩と硝酸ガスと推定された。一方、Naを含む結晶状の粒子は $\text{NaNO}_3$ であり、HClが生成する際に合わせて生成したものであると考えられた。また、結晶状 $\text{NaNO}_3$ 粒子は粒子中心部に至るまで均質な $\text{NaNO}_3$ であることがTOF-SIMSによる断面のマッピングから明らかとなり、一度水分で溶解した $\text{NaNO}_3$ が再結晶化したものであると推定された。また、福江で観測される微小粒子の詳細な粒子毎の分析とその特徴毎に粒子を分類したところ、粒子の硫酸塩と有機物からなるType A、土壌粒子の含まれるType B、黒色炭素（BC）が含まれるType Cに分類されることが明らかになった。バルク観測の結果と個別粒子の解析をもとに、各粒子タイプの特徴と越境大気汚染への寄与、生成過程や履歴などについて考察した。東京と福江ではBC含有粒子（Type C）の割合が大きく異なるため、Type Cの粒子を系統的にBCの発生源地域や日本各地で調べることによって、越境大気汚染の影響を観測的な事実から明らかにできる可能性を示した。Type Bでは土壌粒子が硫酸塩によって被覆されその外側を有機物が被覆していた。Type CではBCは硫酸塩に被覆されておらず、凝集体のような形態をし、BCは粒子の中心には存在しなかった。これらは越境輸送される間に液滴を経験し、その後、相対湿度が下がることによる相分離を経験していると推定される。また、土壌粒子やBCの化学的性質によって粒子内部に存在する核となる粒子の混合状態、形態、位置が変化する可能性を示した。

【キーワード】 越境大気汚染、長崎福江島、単一微粒子履歴解析、SIMS、クラスター分析

### 1. はじめに

東アジア大陸部は急激な経済発展を続けており、エネルギー消費量が年々増加の一途をたどっている。経済発展に伴い環境中への大気汚染物質の放出量も急増しており、大気汚染物質が偏西風によって国境を越えて日本国内にも飛来し影響を及ぼすことが懸念されてきている。このため越境大気汚染に関しては、大気汚染物質の地上観測等による化学的に裏付けされた定量的なデータが必要とされている。これまでエアロゾル質量分析計やフィルターサンプリング法を用いた観測により多くの観測データが得られ、大陸からの大気汚染物質の流入が示唆されている。清浄地

域と考えられる離島（福江島）においても大陸からの寄与が大きいと推定される。しかし、このような方法では観測地点での平均的化学組成は分かるが粒子毎の内部構造は分からないため、粒子の起源や浮遊してきた粒子の変性履歴の推定は困難である。

近年、我々は、JST先端計測分析技術・機器開発事業において、単一微粒子履歴解析装置を開発した<sup>1)</sup>。本装置は飛行時間型二次イオン質量分析法(TOF-SIMS)を基礎とし、一次イオンに集束イオンビーム(FIB)を備え、走査電子顕微鏡(SEM)とレーザー共鳴多光子イオン化法を組み合わせたものであり、現在、応用としてSPMの粒別分析から粒子ごとの発生活起源や履歴解明を行っている。この装置は、数10nmの高い面分解能で無機物の元素分布を明らかにでき、FIBを断面加工に用いることで微粒子の内部構造についても元素分布を明らかにできる。本装置を使用することにより単一微粒子内の混合状態や内部構造を明らかにすることができる。これらの分析技術によって越境汚染微粒子の起源や履歴の推定が可能となると期待される。

## 2. 研究開発目的

浮遊粒子状物質(SPM)は、大気中に長期間滞留し、人体への影響が大きいと考えられており、特に粒径 $2.5\mu\text{m}$ 以下の粒子はPM<sub>2.5</sub>と呼ばれ、肺の奥まで入り込むため、ぜん息や気管支炎を起こす確率が高いと考えられている。PM<sub>2.5</sub>と健康影響との因果関係を明らかにするには、これらの発生活起源解明の高精度化が必要であり、その情報を持つ個別粒子単位での表面及び内部構造の分析が望まれている。

単一微粒子履歴解析装置を用いることで微粒子の内部構造についても元素分布を明らかにできる。しかしながら、捕集した全ての粒子を個々に分析することは時間的に難しく、どのタイプの粒子に着目して分析すればよいかなどの指標も必要である。そこで、電子線マイクロアナライザ(EPMA)を用いた大気微粒子のクラスター分析が行われてきたが<sup>2)</sup>、元素情報しか得られないことや単一粒子の平均組成しかわからないといった制限があった。一方、SIMSはEPMAに比べ定量性は乏しいが、全元素および化合物の情報が得られ、マッピング分析を行えば各粒子部分だけ質量スペクトルデータを抽出することができることから、短時間の測定時間で多数の個別粒子分析とクラスター分析が可能である。越境汚染の影響を強く受けており、かつ、域内では人口も少なく人為起源排出が少ないと考えられる長崎県福江島をモデル地区とした。大気中の粒子状物質のバルク観測と単一微粒子内部構造解析装置(TOF-SIMS)により、単一微粒子の構造解析を行う。対象として無機元素、無機化合物を中心に分析手順の確立ならびにバルク連続観測班と同期してサンプリングした微粒子の分析応用を行う。具体的にはバルク連続観測班のサンプリングと同期して粒別分析用の捕集を行い、長距離輸送されたと考えられる粒子について、シェル・コア構造の有無、コア元素、シェル組成の定性を経て、越境汚染微粒子の生成過程やその履歴を推定し、その推定を科学的な観測結果や解析に基づいた高精度なものにすることを目的とする。

## 3. 研究開発方法

粒子の捕集はバルク班と同期して行った。捕集場所は長崎県福江島にある大気観測施設(128.7E、32.8N)である。顕微鏡視野下における粒別分析においては、繊維からなるフィルターなどは捕集材としては不向きであるため、平滑なSiウェハ上に粒子が捕集できる小型インパクト型サンプラー<sup>2)</sup>を用いた。吸引流量1.5 L/minの条件にて10分間サンプリングを行った。これを

朝・昼・夕の1日3回行い、バルク班の連続観測結果の結果を踏まえ、粒別分析を行う試料を選出した。単一微粒子内部構造解析装置による分析では捕集基板には無数のエアロゾルが見られた。そこで、多数粒子を同時に質量マッピングし、個別粒子の質量スペクトルを得、統計的手法により試料粒子群の概要を捉える測定を先ず行った。次いで特定の形状的特徴をもつ粒子を一つ一つ詳細に分析し、粒子の起源や浮遊中の変性を推定した。

### (1) クラスタ分析

TOF-SIMSマッピングとクラスタ分析の手順は、EPMAによるクラスタ分析<sup>4,5)</sup>の手順を参考に、モデル試料を用いることにより最適化した。まず、シリコンウェハ上で任意の数10から100個程度の粒子が存在する広域領域に対して、正二次イオン、負二次イオンの順でTOF-SIMSによる元素マッピングを行った。次に、この領域における全イオン像に対して、基板のシリコンウェハより明るい部分と暗い部分を2値化処理により抽出し、各粒子の形状を特定した。そして、各粒子で検出されたイオンから質量スペクトルを作成し、構成元素の検出カウント数の比を計算した。モデル試料の場合、各金属粒子の正イオンのみが検出されたため、正イオンのマッピング結果のみを用いて、クラスタ分析の最適化を行った。

各粒子の元素の検出比をデータとしてクラスタ分析ソフトR<sup>6)</sup>を用いて、ウォード法によるクラスタ分析を行った。まず、ウォード法を用いて階層的クラスタ分析を行い、樹形図を作成した。次に、樹形図と試料のSEM観察から見積もられるクラスタ数で散布図を作成した。散布図及び各クラスタの元素比から各クラスタの組成を見積もった。そして、各クラスタの起源について検討した。ここで、樹形図を作成する際に、比較的低濃度の元素を指標として見落とすことのないように、各元素において、全粒子のカウント数データを平均値0、標準偏差1に正規化する有効性の確認、各粒子の1ピクセルあたりの検出イオン数が少ない粒子を取り除くかどうかをモデル試料で検討した。クラスタ分析の最適化は、散布図によって特異値分解つまりクラスタの分類ができていないかどうかで判断した。

### (2) 試料

クラスタ分析法の最適化に用いたモデル試料は、粒径の異なる純金属粉末、マンガン（粒径：1-5 $\mu\text{m}$ ）、ニッケル（10 $\mu\text{m}$ ）、モリブデン（3-5 $\mu\text{m}$ ）、インジウム（3-30 $\mu\text{m}$ ）を粒径の小さい順にシリコンウェハ上に散布したものである。

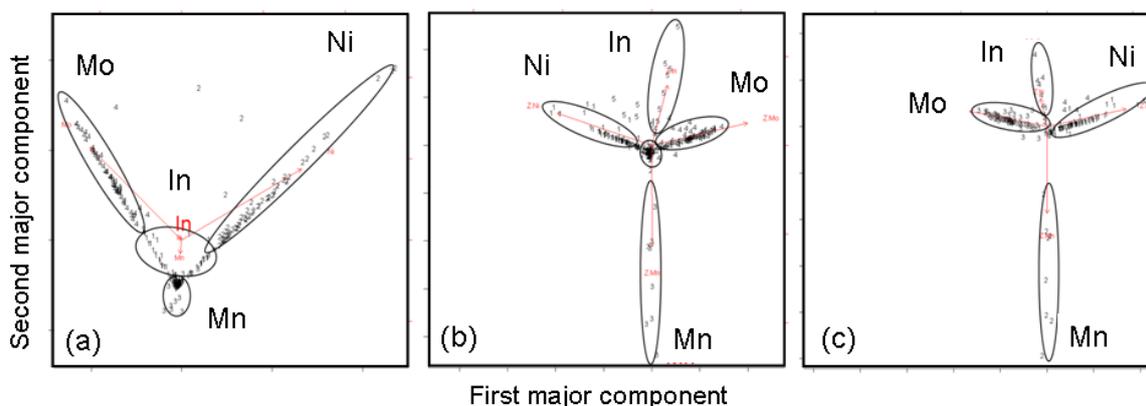
大気微粒子は人為起源排出が少ないと思われる長崎県福江島にて2010年3月29日～31日、2010年12月5日～15日、2011年4月16日から3週間に大気微粒子の捕集を行った。捕集期間のバルク連続観測結果から、汚染の少ない時間帯（12月7日夕方）、多い時間帯（12月11日夕）、2011年4月16日から1週間、雨天以外の毎日朝、昼、夜の3回、5分間と10分間シリコンウェハ上に、サンプラー（柴田科学製NWPS-254を改造したもの<sup>3)</sup>）を用いて慣性衝突によって捕集したものである。

## 4. 結果及び考察

### (1) クラスタ分析最適化

モデル試料は、一辺200 $\mu\text{m}$ 四方の視野4箇所についてTOF-SIMSによる元素マッピングを行い、総数約300粒子に対して、個別粒子の質量スペクトルを抽出し、各粒子について4種金属元素の検出

カウント比を計算した。図(2)-1に、樹形図作成時に平均値0、標準偏差1の正規化を行わない場合、行った場合、及び1ピクセルあたりの検出イオン数が少ない粒子を除いた場合の散布図を示す。図(2)-1(a)の場合、インジウム粒子のクラスターが明確でないが、図(2)-1(b)の場合は、明確に4金属元素と4元素に属さないクラスターに分類された。TOF-SIMSでは、元素によって検出感度が大幅に異なるため正規化は有効であると考えられる。さらに、カウント数の少ない粒子を除外することにより、4元素のみのクラスターに分類されることがわかった。以上のことから、TOF-SIMSによる個別粒子分析からクラスター分析を行う場合、標準化と粒子の選別を行う必要があることがわかった。



図(2)-1 クラスタ分析によるモデル試料の散布図

((a) : 正規化なし、(b) : 正規化あり、(c) : 正規化、粒子の選別あり)

## (2) 大気微粒子分析

2010年12月5日～15日にかけてのバルク連続観測結果から、汚染の少ない時間帯(12月7日夕方)、多い時間帯(12月11日夕)を選び、粒別分析に供した。なお、バルク班による後方流後線解析によれば、両日とも概ね中国、朝鮮半島付近を経由した典型的な越境粒子と思われる。捕集基板表面のSEM像を図(2)-2に示す。多数の粒子が捕集され、10 μm近いものからサブミクロン以下のものまで確認できた。汚染の多い・少ないによる粒子の差異については、汚染が多い場合(12月11日)は輝度の高いサブミクロン粒子が多いことが判る。また、双方とも、SEM像において輝度が低く、液滴のように染み出した粒子が比較的多く見られた。それ以外の粒子は海塩とみられる結晶状のもの、飛灰(フライアッシュ)とみられる真球状粒子も見られた。

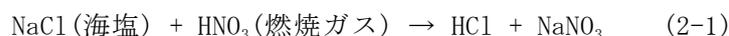
粒別の成分分析は、比較的広域の視野内において、個別粒子が識別できる状態においてマッピングを行い、粒子ごとに質量スペクトルを抽出して粒子データを得た。次いで、クラスター解析法を用いて成分の類似度に基づいて正イオンは3種類、負イオンは5種類のクラスターに分類した。汚染の少ない日(12月7日)と多い日(12月11日)では、含まれる粒子のタイプごとの粒子数の比率が大幅に変化していたことが判った(表(2)-1)。汚染が多い日には正イオンにおいてCa、Mgといった土壌含有粒子が減るとともに、アンモニウム塩粒子が増加していた。負イオンにおいては

硫酸塩・硝酸塩系の粒子が大幅に増えていたことがわかった。この硫酸塩・硝酸塩粒子は粒子径がサブミクロン以下であり、図(2)-2に示したSEM像での比較において、汚染の多い試料では輝度の高いサブミクロン粒子が多いことと一致する。また、バルク連続観測において12月11日に汚染が多いと判別される原因がこうした硫酸塩・硝酸塩の微小粒子であることを示している。

表(2)-1 個別粒子の質量スペクトルデータにより粒子を分別した結果

正二次イオン測定による 粒子数比率(%)の比較				負二次イオン測定による 粒子数比率(%)の比較				
	Cluster1 (Ca,Mg系)	Cluster2 (Na系)	Cluster3 (NH4系)	Cluster1 (塩素系)	Cluster2 (酸化物系)	Cluster3 (SO4系)	Cluster4 (C,塩素系)	Cluster5 (C,SO4,NO3系)
12月7日	22	39	39	40	43	10	7	0
12月11日	5	33	62	1	21	13	38	27

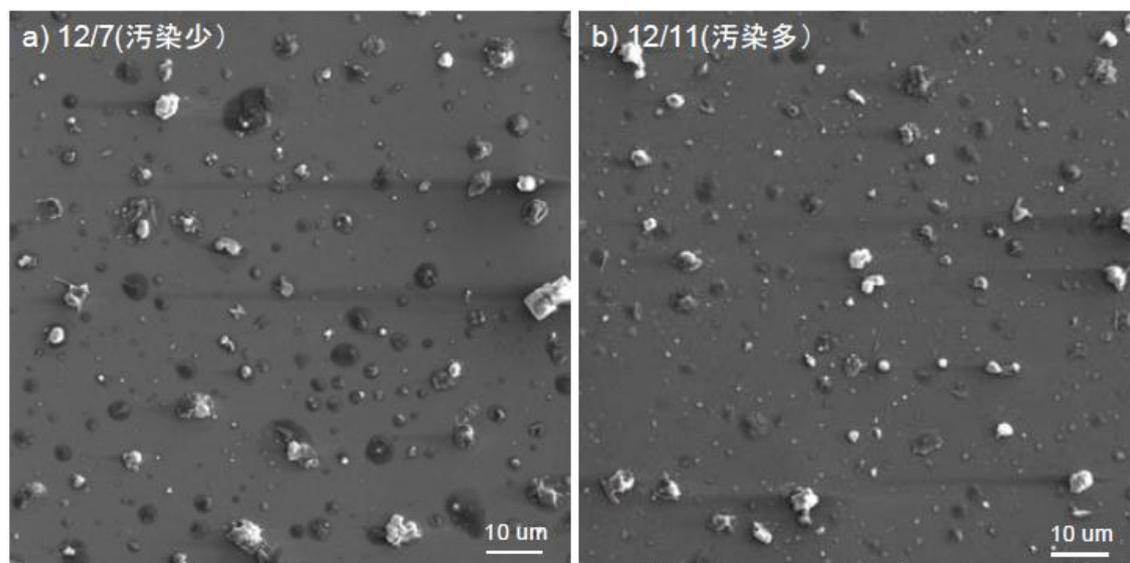
2010年3月に同様の方法で捕集した試料を用いて解析を行った。捕集日は3月29日および31日であり、29日は12月のサンプリング時と同様に中国・韓国付近を通過して福江に至る気団、31日はこれとは大きく異なり、日本海から太平洋側に抜けたあと北上してきた気団による粒子である。29日(大陸由来)の場合、図(2)-2のSIM像に示したように輝度の低い(暗い)液滴状の「染み出し」粒子が多く見られた。この粒子は31日(日本海・太平洋由来)の粒子には見られないタイプである。図(2)-3に染み出し粒子の成分マッピング結果を示す。分析の結果、染み出し粒子には2つのタイプがあり、1つはNaCl主成分で、微量のCaが含まれるもの、もう1つはCaCl<sub>2</sub>主成分でNaをほとんど含まないものである。前者は海塩粒子が溶け、一部土壌成分を取り込んだものと思われる。後者は土壌と海塩の反応物と思われるが、Naをほとんど含んでいない点が不思議である。なお、Ca以外にもAl、Siが検出されているため、土壌由来の粒子という点では間違いない。このCaCl<sub>2</sub>染み出し粒子については、現時点で次のような反応を推定している。



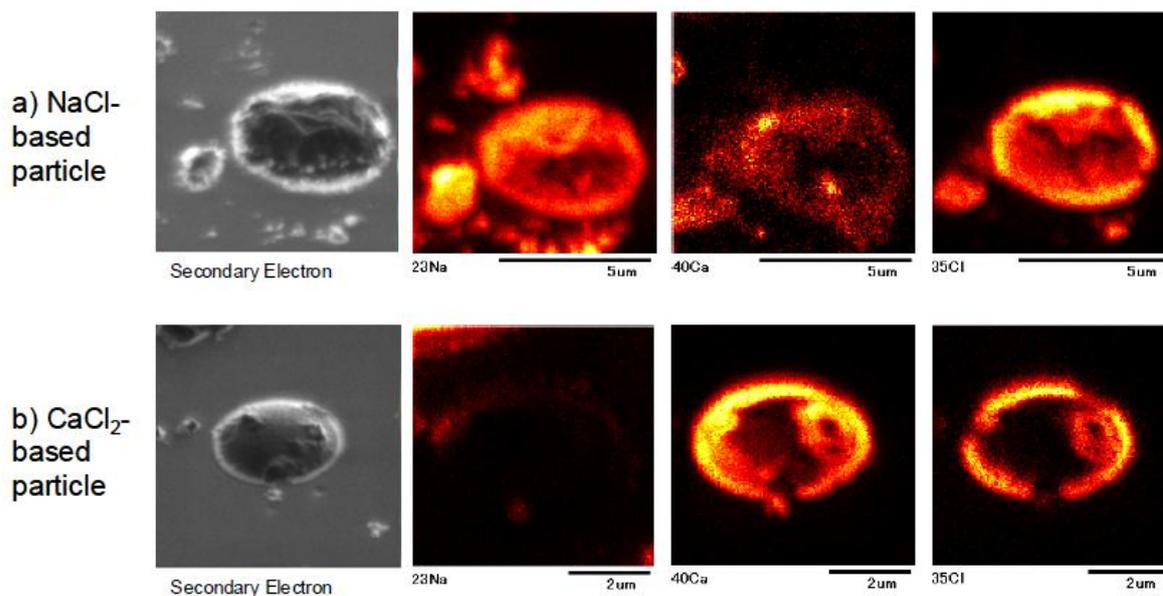
この反応によれば、吸湿性の高いCaCl<sub>2</sub>が生成し、湿った、あるいは液滴のような粒子がサンプラーに捉えられたことが説明できる。この反応は硝酸ガスの存在量が反応を左右すると思われる、29日(大陸由来)には多くみられ、31日(日本海・太平洋回り)にはCaCl<sub>2</sub>染み出し粒子が殆ど見られなかったこととも整合性がある。この反応においては硝酸ナトリウムが生成する。29日(大陸由来)の試料には、結晶状の粒子も多く見られた。最表面の分析では、未反応の海塩粒子そのものであると思われたが、内部分析してみるとNaClではなく、NaNO<sub>3</sub>であることが判明した。これは式(2-1)における生成物と思われる。式(2-1)は海塩と硝酸ガスの反応であるため、海塩粒子表面から式(2-1)の反応が進行するとすれば、結晶状粒子の表面はNaNO<sub>3</sub>、内部にはNaClが残っていることも考えられる。そこで、本装置のイオンビーム微細加工機能を用い、結晶状粒子の断面を削りだし、断面のマッピングを行った。図(2)-4に示すように、結晶粒子は内部まで含め、全体としてNaNO<sub>3</sub>

であることが判る。また粒子の周囲にはAl、Ca、NaおよびClが取り巻くように存在していた。式(2-1)においてNaClが結晶構造を保ったまま $\text{NaNO}_3$ となることは困難であることから、式(2-1)の反応は水分を多分に含んだ粒子で起こり、それが徐々に乾燥するにつれて $\text{NaNO}_3$ 結晶が成長したものであると考えられる。

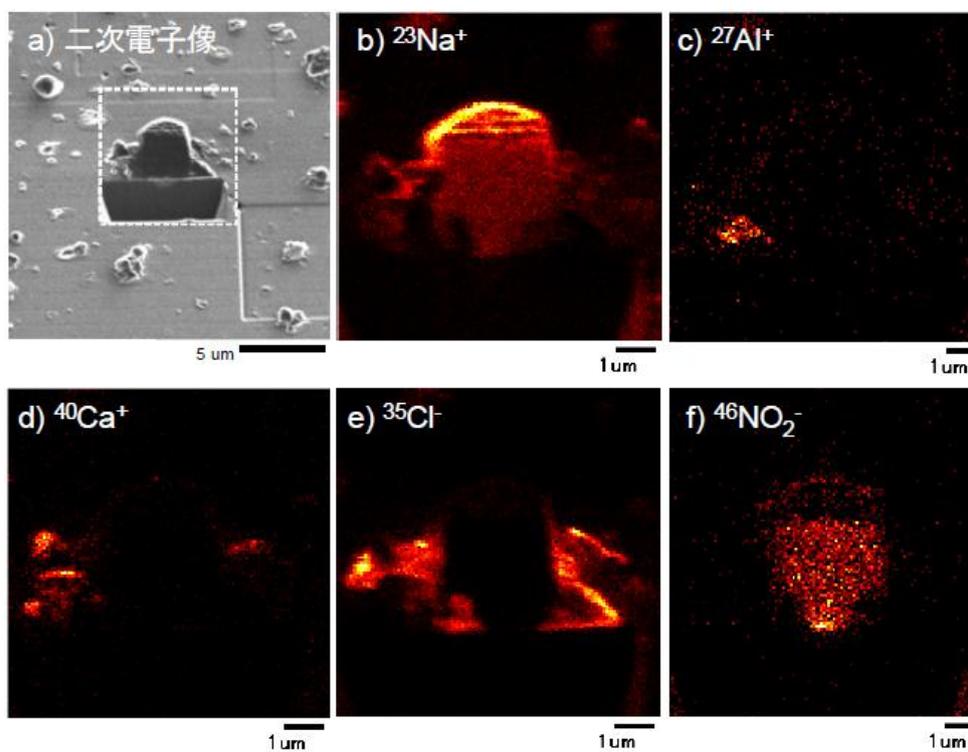
一方、31日（日本海・太平洋回り）の試料ではこの種の $\text{NaNO}_3$ 結晶粒子はほとんど見られなかった。これは、汚染が少ないため、式(2-1)の反応が進みにくいためと思われる。31日の試料において、海塩由来と思われる粒子の成分マッピング例を図(2)-5に示す。この試料においては、NaはNaCl（海塩）という形で存在しており、また、 $\text{NaNO}_3$ 粒子も存在しなかったことから、式(2-1)のような海塩と硝酸との反応は進んでいないといえる。また、Al、Caといった土壌成分はNaClと同居しているものの、溶解した形跡はなく、海塩と土壌粒子の反応も進んでいないことが判る。以上のように、大陸由来の越境微粒子の場合、式(2-1)、式(2-2)に示した反応が進んでおり、その原因は硝酸のような汚染ガスの存在である。また、海塩から脱離した塩素成分は土壌と反応し、 $\text{CaCl}_2$ という水分を含んだ流動性のある粒子として越境してきていることが判明した。



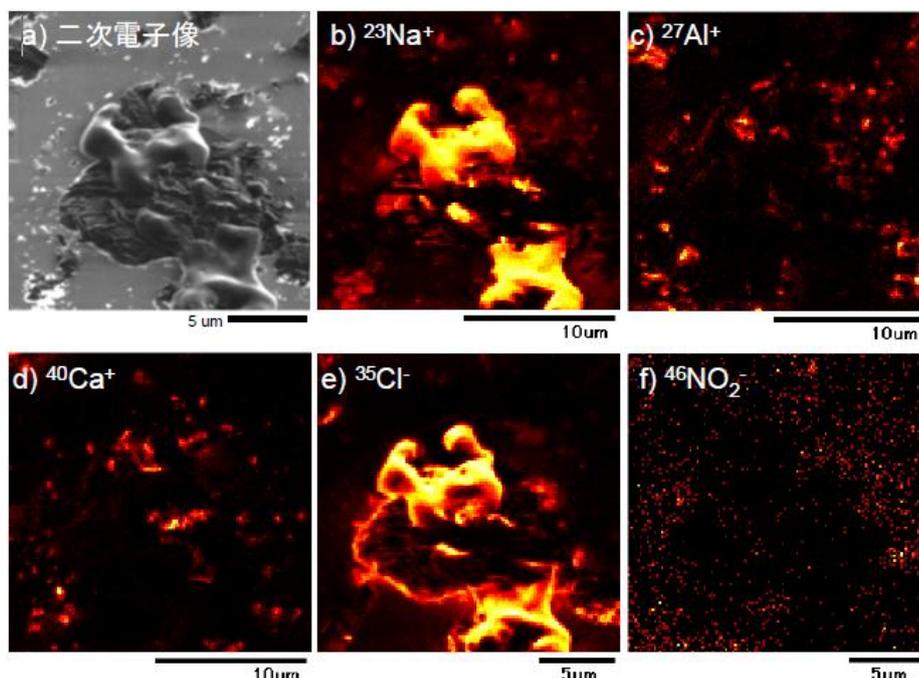
図(2)-2 福江にて捕集したエアロゾルのイオン励起二次電子像



図(2)-3 大陸由来として特徴的な「染み出し粒子」の成分マッピング結果



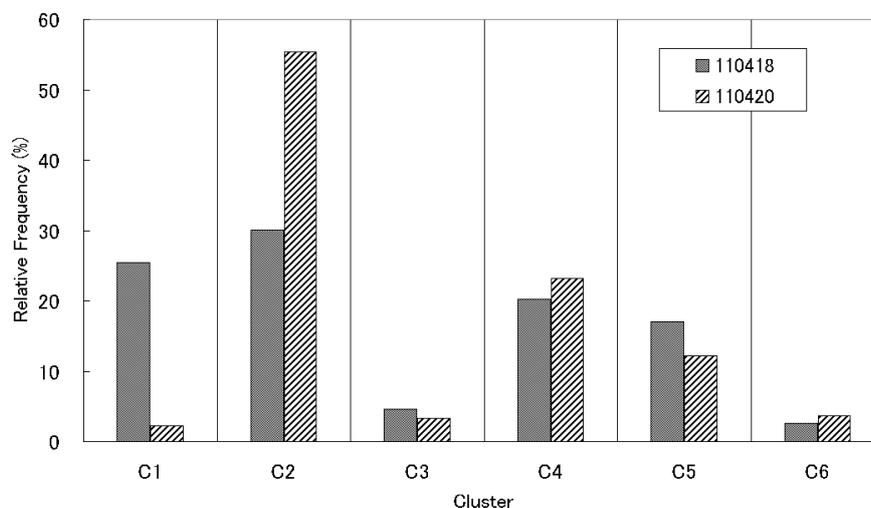
図(2)-4 結晶状粒子の断面ならびに断面の成分マッピング像



図(2)-5 3月31日(日本海・太平洋回り)のエアロゾルのうち、海塩と思われる粒子の成分マッピング像の例

大気微粒子について、2011年4月18日夜と20日夜について、それぞれ一辺 $30\mu\text{m}$ 四方4箇所について正イオン、負イオンの順で分析を行い、各日それぞれ総数約300と400粒子に対して、正イオンは $\text{NH}_4^+$ 、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、負イオンは、C、O、F、 $\text{C}_2^-$ 、CN、S、Cl、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_2^-$ の検出カウント比を計算した。各日を合わせた約700個の粒子の正イオンのみ、負イオンのみ、正イオンと負イオン両方合わせたデータに対し、モデル試料で最適化したクラスター分析を適用した。散布図、各クラスターの元素カウント比からの組成比、各クラスターでのTOF-SIMSマッピングから海水(C1)、土壌(C5、10)、土壌と塩酸の反応物(C7)や人工排出(C2、3、4、6、8、9)などの起源を特定した。

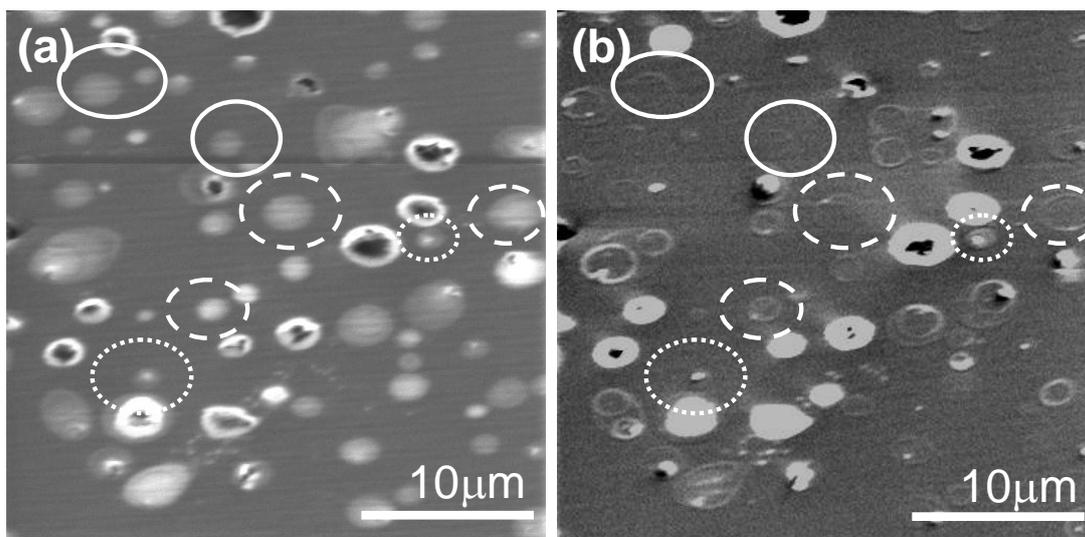
次に、2011年4月18日夜と20日夜の各クラスターの相対頻度分布を図(2)-6に示す。両日で異なるクラスターは、NaCl(C1)及び硫酸・硝酸塩粒子(C6, 8, 9)であり、硫酸塩および硝酸塩が含まれる微小粒子をエアロゾル質量分析(AMS)結果と比較した結果、採取日時別による汚染物質の増減の傾向がよく一致した。AMSの結果は、 $1\mu\text{m}$ 以下の粒子に対しての分析結果であることから、TOF-SIMSデータのうち $1\mu\text{m}$ 以下の粒子に対して再度クラスター分析を行った。図(2)-6に18日夜と20日夜での $1\mu\text{m}$ 以下粒子の各クラスターの相対頻度分布を示す。全粒子の場合と同様に硫酸・硝酸塩粒子とAMSの一致が見られ、本研究で開発したTOF-SIMSマッピングとクラスター分析による大気微粒子のタイプ別分析法の有効性を確認できた。



図(2)-6 2011年4月18日夜と20日夜での $1\mu\text{m}$ 以下粒子の各クラスターの相対頻度分布  
各分類とも左：2011年4月18日夜捕集したもの、右：4月20日夜捕集したもの

### (3) マッピング方法の最適化

図(2)-7にイオンビーム (FIB) によるスパッタ前後のFIB励起の二次電子像を示す。スパッタ前の二次電子像から微小粒子は丸く広がっており、これらの粒子が大気中で液体または流動性を持っていた粒子と推測できる。また、スパッタ後の二次電子像から、これらの粒子は、スパッタ後に何も残らないType A、スパッタ後に粒子中央に粒径500nm程度の固体物が残るType B、スパッタ後に粒子表面に粒径100nm程度の固体物が残るType Cに分かれることがわかった。FIBスパッタ時間は数秒であり、わずかなFIB照射で消耗してしまうため、単一粒子構造解析のためのTOF-SIMSマッピングの最適化を行った。まず、微小粒子が数10個入る領域でわずかな照射量でTOF-SIMSマッピングを行い、その視野から2、3個の微小粒子が存在する一辺数 $\mu\text{m}$ の領域で表面から薄く剥ぐようにTOF-SIMSマッピングを粒子がなくなるまで繰り返すことで粒子内部までの構造分析を行った。1回目のTOF-SIMSマッピングでは、最表面の情報が、2回目では表面直下、3回目以降は表面下から基盤までの内部の情報が得られ、これらの結果から粒子構造を推定した。

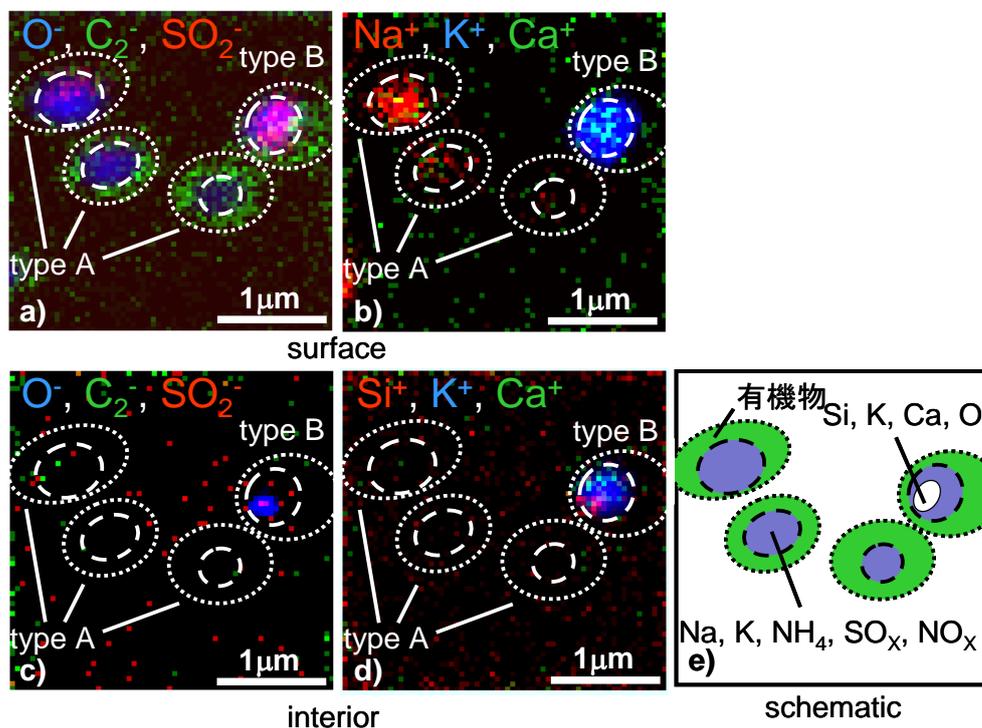


図(2)-7 イオンビーム (FIB) によるスパッタ前 (a) 後 (b) のFIB励起の2次電子像  
実線はType A、点線はType B、破線はType Cを示す。

#### (4) 微小粒子のタイプごとの分析

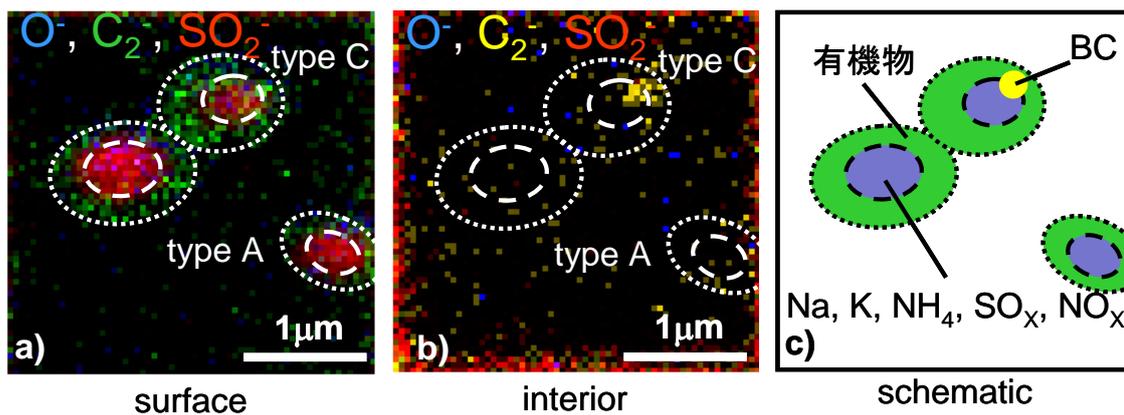
図(2)-8に微小粒子の単一粒子分析結果を示す。上図は、1回目のTOF-SIMSマッピングによる表面付近の元素分布、下図はTOF-SIMSマッピング数回後の粒子内部での元素分布である。上図では、粒子外側が炭素、内側は、ナトリウム、カリウムの硫酸塩という構造が明らかになった。また、図に示していないが、硫酸塩部では、硝酸 ( $\text{NO}_3$ ) やアンモニウム ( $\text{NH}_4$ ) も検出されている。外側を覆っている炭素は質量スペクトルから有機物であると断定できている。下図の元素分布では、4粒子中3粒子は何も検出されておらず、二次電子像からタイプ分けしたType Aに相当する。残りの1粒子については、シリコン、カリウム、カルシウム、酸素が検出されており、粒子内部に土壌が存在していたことがわかった。粒子中の土壌の位置および粒径から二次電子像からタイプ分けしたType Bに相当すると考えられる。概略図から、大気中では硫・硝酸塩、アンモニウム塩が有機物で覆われている構造をもち、核に土壌が存在する粒子も存在することがわかった。

図(2)-9に他の微小粒子の単一粒子分析結果を示す。図(2)-9aは、1回目のTOF-SIMSマッピングによる表面付近の元素分布、図(2)-9bはTOF-SIMSマッピング数回後の粒子内部での元素分布である。図(2)-8で示した粒子と同様な構造を持つが、図(2)-9bでは、1つの粒子に炭素の分布が見られた。表面の有機物とは特徴が異なり、質量スペクトルから元素状炭素であることがわかった。つまり、大気中に多く存在する元素状炭素は、地球温暖化の一因と考えられているすす・ブラックカーボン (BC) である可能性が高い。また、粒子中のBCの位置および粒径から二次電子像からタイプ分けしたType Cに相当すると考えられる。概略図から、Type Cは、硫酸塩部の表面にBCが存在する構造を持つことがわかった。



図(2)-8 微小粒子のTOF-SIMSマッピング1

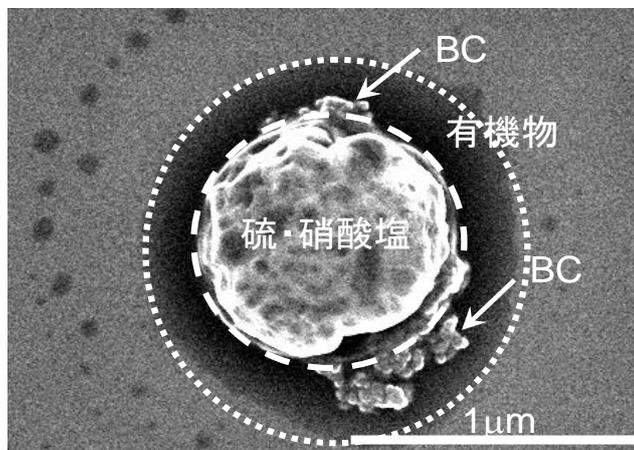
a)とb)は1回目、c)とd)は数回目のTOF-SIMSマッピング、e)は概略図である。また、a)とc)は負2次イオン、b)とd)は正2次イオンの分布である。



図(2)-9 微小粒子の負2次イオンのTOF-SIMSマッピング2

a)は1回目、b)は数回目のTOF-SIMSマッピング、c)は概略図である。

図(2)-10にType Cの高分解能走査型電子顕微鏡像を示す。硫酸塩と思われる部分の表面にBCの特徴である数10nmの球状のものが凝縮しているすが存在することがわかった。視覚的にもBCであると確認でき、TOF-SIMSによって推測されたType Cの構造が確認された。



図(2)-10 Type Cの高分解能操作型電子顕微鏡像

このような微小粒子の分析には、空間分解能が高い透過型電子顕微鏡 (TEM) が主に用いられてきたが、走査型と同様表面の情報に限られている。透過型電子顕微鏡 (TEM) による分析では、場合によっては粒子内部の電子像が得られるが、強い電子線をあてるため硫酸塩などの流動性のある部分はすぐに蒸発してしまい、元の構造を保つことが難しい。エネルギー分散型X線分析 (EDX) との組み合わせにより元素情報を得ることは可能だが、全ての元素情報が得られないことやアンモニウムなどの化合物の情報が得られない点などにおいて情報が限定的である。高分解能TOF-SIMSを用いることで、初めて微小粒子を構造ごとにタイプ分けできた。

エネルギー分散型X線分析 (EDX) との組み合わせにより元素情報を得ることは可能だが、全ての元素情報が得られないことやアンモニウムなどの化合物の情報が得られない点などにおいて情報が限定的である。高分解能TOF-SIMSを用いることで、初めて微小粒子を構造ごとにタイプ分けできた。

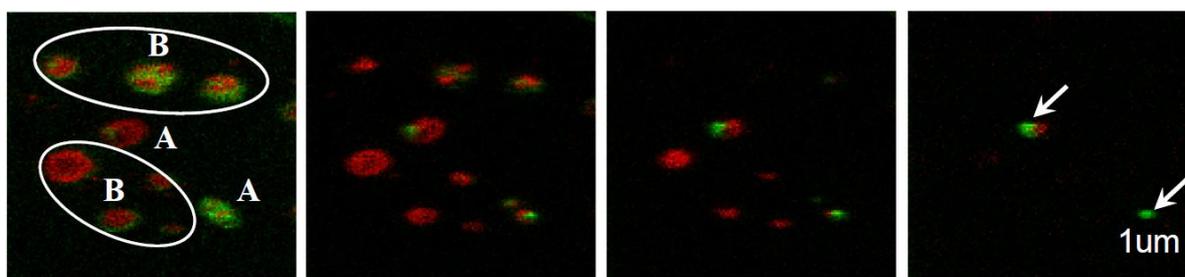
### (5) 3タイプ別存在比

福江島および工学院大でサンプリングしたものの微小粒子について、各タイプの存在比を明らかにした。存在比は、FIBによるスパッタ前後のFIB励起の2次電子像、一边数10 μmの広域でのTOF-SIMSマッピングの繰り返し結果および一边数 μmのTOF-SIMSマッピングの繰り返し結果から見積もった。その結果、2010年～2012年の間、春と秋に福江でサンプリングされた粒子約550粒子を分類するとType Aがおおよそ55%、Type Bがおおよそ20%、Type Cがおおよそ25%であった。一方、2011年、春と秋に工学院大でサンプリングされた粒子約200粒子を分類するとType Aがおおよそ60%、Type Bがおおよそ35%、Type Cがおおよそ5%であった。工学院大 (八王子) でサンプリングした粒子ではType Cの存在比が極端に低いことがわかった。BCの放出は中国からが多いことが知られており、中国で生成した粒子が越境して飛来し、中国に近い福江島で存在比が高く、工学院大で存在比が低かったのではないかと考えられる。したがって、福江でType Cの割合が多いことは、福江では越境大気汚染の影響を受けていることを示唆している。BC含有粒子の割合を統計的に調べることにより、越境大気汚染の割合を観測から半定量的に推定することができる可能性があることを示唆し、バルク分析と組み合わせることにより、越境微粒子の起源・履歴解明の高精度化が期待される。

### (6) ブラックカーボンの分析

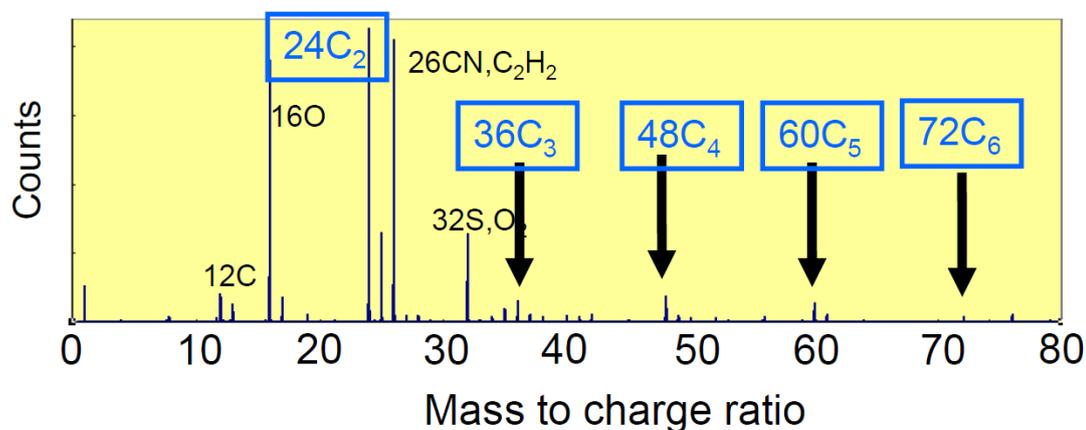
クラスター分析で特徴的な硫酸塩粒子について、粒別分析を行った。図(2)-11に硫酸塩粒子の連続TOF-SIMSマッピングの結果を示す。表面付近のTOF-SIMSマッピングではSO<sub>2</sub>の外側にC<sub>2</sub>の分布が

見られた。連続マッピングにより表面がスパッタにより削れてくると表面の $C_2$ はなくなり、いくつかの粒子については、 $SO_2$ の淵に粒径100nm程度の $C_2$ が新たに分布することがわかった。この炭素は、その粒子サイズ、硫酸塩と一緒に存在することなどから地球温暖化の主要原因物質と考えられているブラックカーボン（BC）であると考えられた。BCはその粒子サイズからTEMで分析されているが、質量分析できる単一粒子履歴説明装置を用いることで新たな情報を得られると考えられる。図(2)-12に連続マッピングで残った $C_2$ 領域での質量スペクトルを示す。炭素のクラスターが検出されていることから元素状炭素つまりBCであるとほぼ断定できた。一方、表面にある $C_2$ 領域の質量スペクトルには、 $C_3$ のクラスターまでしか検出されていないため有機物と考えられた。結果として、BCを含んでいる硫酸塩粒子は、表面に有機物や硫酸塩が存在し、硫酸塩の淵にBCが存在する構造を持つと考えられた。さらに、硫酸塩粒子の正二次イオンの質量スペクトルからは、カリウムとバナジウムの比が異なるものが存在することがわかった。BCの由来は、カリウムが指標のバイオマス、バナジウムが指標の重油と考えられており、ブラックカーボン粒子の分析から起源・履歴説明につながると考えられる。



図(2)-11 硫酸塩粒子の連続TOF-SIMS マッピング

(左図から右図にかけて連続マッピング、赤色は $SO_2$ 、緑色は $C_2$ の分布である)



図(2)-12 ブラックカーボンの質量スペクトル

## 5. 本研究により得られた成果

### (1) 科学的意義

越境輸送される微小粒子の構造解析からBCや硫酸塩を核とし、その周りを有機物が覆う構造があることを明らかにした。バルク観測や後方流跡線などの情報を用いて、粒子の輸送中の変質、異なる粒子の個数割合、その光学的性質がもたらす影響などを半定量的に議論することが可能となった。またBCを含有する粒子の割合を用いて越境輸送の寄与を推定できる可能性を示唆した。

バルク観測により化学組成の代表性を担保しつつ同時に個別粒子の分析を行うことで、大陸からの越境大気汚染が顕著な時には粒子の内部まで $\text{NaNO}_3$ に置換されていることが分かった。

### (2) 環境政策への貢献

#### <行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない

#### <行政が活用することが見込まれる成果>

越境大気汚染によって運ばれる微小粒子状物質の実態（粒子の化学組成、構造、履歴）など今回の研究結果を活用することができる。

## 6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない

## 7. 研究成果の発表状況

### (1) 誌上発表

#### <論文（査読あり）>

- 1) 間山憲仁、後藤栄太、三浦祐哉、大石乾詞、坂本哲夫、高見昭憲、畠山史郎、坂東博、村野健太郎、藤井正明：Journal of the Vacuum Society of Japan, 55(3), 105-107 (2012) 「高分解能飛行時間型二次イオン質量分析法を用いた微粒子粒別起源解析法の開発」
- 2) K. Ohishi, T. Sakamoto, J. Saikawa, N. Ishigaki, K. Tojo, Y. Ido, S. Hayashi, S. Ishiuchi, K. Misawa and M. Fujii : Analytical Science, 29(3), 291-295 (2013) “Imaging of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by means of Sputtered Neutrals Mass Spectrometry using a Diode-pumped Solid-State Laser”
- 3) N. Mayama, Y. Miura, K. Ohishi, K. Misawa, T. Sakamoto, M. Fujii : Analytical Science, 29(4), 479-481 (2013) “Analysis of Fine Aerosol Particles containing Black Carbon by High Lateral Resolution TOF-SIMS”

#### <査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない

#### <その他誌上発表（査読なし）>

- 1) T. Sakamoto, K. Ohishi, Y. Miura, M. Fujii, K. Misawa, N. Mayama, M. Riese, K. Kitatsugu, A. Takami, S. Irei, S. Hatakeyama, A. Yoshino, K. Murano, T. Mukaida, H. Bandow, Y. Sadanaga : 気象研究所技術報告 第 68 号 59-60, (2013) “Analysis of Source Apportionment and Chemical Transformation of Particles in Trans-Boundary, Air-Pollution Using a High Lateral Resolution Imaging-SIMS”
- 2) N. Mayama, Y. Miura, K. Ohishi, T. Sakamoto, M. Fujii : 気象研究所技術報告 第 68 号 57-58, (2013) “Analysis of Black Carbon Particles by High Resolution TOF-SIMS”
- 3) K. Ohishi, N. Mayama, K. Kitatsugu, K. Misawa, T. Sakamoto, M. Fujii : 気象研究所技術報告 第 68 号 55-56, (2013) “Laser Post Ionization Mass Spectrometry of PAHs on Diesel Soot Particles and its Optimization”

## (2) 口頭発表 (学会等)

- 1) Hitoshi Wada, Kenji Ooishi and Tetsuo Sakamoto : The International Symposium on SIMS and Related Techniques Based on Ion-Solid Interactions (SISS-12), (2010/6) “Image Analysis of Small Particles with a Combination of SEM and TOF-SIMS”
- 2) Kohei Fujioka and Tetsuo Sakamoto : The International Symposium on SIMS and Related Techniques Based on Ion-Solid Interactions (SISS-12), (2010/6) “Nondestructive Analytical Area Navigation in TOF-SIMS using integrated SEM”
- 3) 和田仁志、大石乾詞、坂本哲夫 : 第71 回応用物理学会学術講演会 (17a-E-5)、2010年9月 「SEM とTOF-SIMS による画像分析を用いた微小粒子の分析法」
- 4) 大石乾詞、和田仁志、坂本哲夫 : 第71 回応用物理学会学術講演会 (15p-ZL-11)、2010年9月 「越境微粒子の形状とその組成」
- 5) 藤岡幸平、坂本哲夫 : 第71 回応用物理学会学術講演会 (15a-ZH-1)、2010年9月 「FIB-TOF-SIMS におけるSEM を用いた非破壊加工位置決め技術」
- 6) Kenji Ohishi and Tetsuo Sakamoto, The 9th International Symposium on Advanced Technology (ISAT9), P-22. “Optimization of Charge-compensation in TOF-SIMS Analysis Using Low-energy Pulsed Electron Beam”
- 7) Kohei Fujioka and Tetsuo Sakamoto, The 9th International Symposium on Advanced Technology (ISAT9), P-24. “Nondestructive Analytical Area Navigation in TOF-SIMS Using Integrated-SEM”
- 8) 間山憲仁、三浦祐哉、大石乾詞、坂本哲夫、藤井正明、日本分析化学会第60年会、2011年9月14日、愛知県名古屋市、「TOF-SIMSによる越境微粒子のクラスター分析」
- 9) 三浦祐哉、間山憲仁、大石乾詞、坂本哲夫、藤井正明、日本分析化学会第60年会、2011年9月14日、愛知県名古屋市、「越境微粒子分析のためのサンプリング方法の検討」
- 10) 坂本哲夫、大石乾詞、間山憲仁、三浦祐哉、高見昭憲、村野健太郎、畠山史郎、定永靖宗、坂東博、藤井正明、大気環境学会第52回年会、2011年9月、長崎県長崎市、「福江島におけるSi基板インパクター上に捕集された大気微粒子の粒子別分析」
- 11) 間山憲仁、後藤栄太、三浦祐哉、大石乾詞、坂本哲夫、藤井正明、第52回真空に関する連合講演会、2011年11月、東京都豊島区、「高分解能TOF-SIMSを用いた微粒子粒別起源解析法の

開発」

- 12) 間山憲仁、後藤栄太、三浦祐哉、大石乾詞、坂本哲夫、高見昭憲、畠山史郎、坂東博、村野健太郎、藤井正明、マイクロビームアナリシス第141委員会 第146回研究会、2011年11月、滋賀県草津市、「高分解能飛行時間型二次イオン質量分析法を用いた微粒子粒別起源解析法の開発」
- 13) Kenji Ohishi, Norihito Mayama, Kana Kitatsugu, Kentaro Misawa, Tetsuo Sakamoto, Masaaki Fujii, International symposium on aerosol studies explored by electron microscopy, Tsukuba, Japan, Feb., 2012, “Laser Post Ionization Mass Spectrometry of PAHs on Diesel Soot Particles and its Optimization”
- 14) Norihito Mayama, Yusuke Miura, Kenji Ohishi, Tetsuo Sakamoto, Masaaki Fujii, International symposium on aerosol studies explored by electron microscopy, Tsukuba, Japan, Feb., 2012, “Analysis of Black Carbon Particles by High Resolution TOF-SIMS”
- 15) Tetsuo Sakamoto, Kenji Ohishi, Yusuke Miura, Masaaki Fujii, Kentaro Misawa, Norihito Mayama, Mikko Riese, Kana Kitatsugu, Akinori Takami, Satoshi Irei, Shiro Hatakeyama, Ayako Yoshino, Kentaro Murano, Takuma Mukaida, Hiroshi Bandow and Yasuhiro Sadanaga, International symposium on aerosol studies explored by electron microscopy, Tsukuba, Japan, Feb., 2012, “Analysis of Source Apportionment and Chemical Transformation of Particles in Trans-Boundary, Air-Pollution Using a High Lateral Resolution Imaging-SIMS”
- 16) 坂本哲夫、第24回酸性雨東京講演会、2012年3月、東京都小金井市、(特別講演)「単一微粒子内部構造解析装置による越境汚染微粒子の起源・履歴解明」
- 17) 三浦祐哉、坂本哲夫、第24回酸性雨東京講演会、2012年3月、東京都小金井市、「SEMによる形状観察とクラスター分析を用いた越境大気微粒子の粒別分析法の検討」
- 18) 大石乾詞、北次加奈、間山憲仁、三澤健太郎、坂本哲夫、藤井正明、第59回 応用物理学関係連合講演会、2012年3月、東京都新宿区、「ディーゼルすすに含まれる多環芳香族(PAHs)のレーザーポストイオン化質量分析」
- 19) 間山憲仁、三浦祐哉、北次加奈、大石乾詞、坂本哲夫、藤井正明、日本化学会 第92春季年会、2012年3月、神奈川県横浜市、「高分解能TOF-SIMSを用いた大気微粒子中のブラックカーボンの探索」
- 20) 大石乾詞、間山憲仁、坂本哲夫、藤井正明、日本化学会 第92春季年会、2012年3月、神奈川県横浜市、「Laser-SNMS 分析における高繰り返しUVレーザー集光の最適化」
- 21) 間山憲仁、三浦祐哉、坂本哲夫、藤井正明：日本分析化学会第61年会、2012年9月、石川県金沢市、「高分解能TOF-SIMSによる大気中微粒子のクラスター分析と粒別分析」
- 22) 間山憲仁、三浦祐哉、吉野彩子、三澤健太郎、坂本哲夫、高見昭憲、畠山史郎、坂東博、村野健太郎、藤井正明：大気環境学会第53回年会、2012年9月、神奈川県横浜市、「高分解能TOF-SIMSによる微小粒子の構造解析」
- 23) N. Mayama, Y. Miura, T. Sakamoto, M. Fujii, Impacts of Aerosols in East Asia on Plants and Human Health, Tokyo, Japan, Nov-Dec, 2012. “Individual Analysis of Fine Aerosol Particles Using High Resolution TOF-SIMS”

- 24) K. Ohishi, N. Mayama, K. Misawa, T. Sakamoto, M. Fujii, Impacts of Aerosols in East Asia on Plants and Human Health, Tokyo, Japan, Nov-Dec, 2012. "Suppression of Deposition in Laser Post-Ionization Sputtered Neutral Mass Spectrometry of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Cooling Process"
- 25) N. Mayama, Y. Miura, T. Sakamoto, M. Fujii, The 11th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-Special), Tokyo, Japan, Oct, 2012. "Individual Analysis of Sub-micron Aerosol Particles by High Resolution TOF-SIMS"
- 26) K. Ohishi, N. Mayama, K. Misawa, T. Sakamoto, M. Fujii, The 11th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-Special), Tokyo, Japan, Oct, 2012. "Suppression of Deposition Phenomenon in Laser Post-ionization Sputtered Neutral Mass Spectrometry of Frozen Polycyclic Aromatic Hydrocarbons"
- 27) Y. Miura, N. Mayama, T. Sakamoto, The 11th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-Special), Tokyo, Japan, Oct, 2012. "Optimization of the parameters in the cluster analysis of small particles observed with SEM"
- 28) N. Mayama, Y. Miura, T. Sakamoto, M. Fujii, The International Symposium on SIMS and Related Techniques Based on Ion-Solid Interactions at Seikei University (SISS-14), Tokyo, Japan, May-Jun, 2012. "Analysis of Sub-micron Aerosol Particles by High Resolution TOF-SIMS"
- 29) K. Ohishi, N. Mayama, K. Misawa, T. Sakamoto, M. Fujii, The International Symposium on SIMS and Related Techniques Based on Ion-Solid Interactions at Seikei University (SISS-14), Tokyo, Japan, May-Jun, 2012. "Laser Post Ionization Mass Spectrometry of PAHs on Diesel Soot Particles"
- 30) 間山憲仁、三浦祐哉、坂本哲夫、藤井正明：2012年度実用表面分析講演会(PSA-12)、2012年10月、秋田県秋田市、「高分解能 TOF-SIMS による大気中微粒子のクラスター分析と粒別構造解析」
- 31) 三浦祐哉、間山憲仁、坂本哲夫：日本分析化学会第61年会、2011年9月、石川県金沢市、「越境大気微粒子の粒別分析法におけるパラメータ前処理方法の最適化の検討」
- 32) 三浦祐哉、間山憲仁、坂本哲夫：日本分析化学会 第72回分析化学討論会、2012年5月、鹿児島県鹿児島市、「SEMによる形状観察とクラスター分析を用いた越境大気微粒子の粒別分析法の検討」
- 33) 佐藤孝樹、坂本哲夫、三澤健太郎、藤井正明：第25回酸性雨東京講演会、2013年2月、法政大学小金井キャンパス、「Laser-SNMSにおけるレーザー照射条件の最適化」
- 34) 石川丈晴、長嶋悟、柏木隆宏、中川潤、遠藤克己、坂本哲夫、藤井正明、三澤健太郎、宮崎充彦、野田浩之、蜂谷正樹：第40回表面分析研究会、2013年2月、第40回表面分析研究会、東京都大田区産業プラザPIO、「Laser-SNMSによる有機物分析」
- 35) 坂本哲夫：第31回法政大学イオンビーム工学研究所シンポジウム、「集束イオンビーム二次イオン質量分析装置の開発と大気微粒子の個別粒子分析への応用(招待講演I)」
- 36) 坂本哲夫：第2回若手教員新日鐵シンポジウム、「FIB・レーザーイオン化質量分析による有機物の局所分析」

### (3) 出願特許

特に記載すべき事項はない

#### (4) シンポジウム、セミナーの開催（主催のもの）

特に記載すべき事項はない

#### (5) マスコミ等への公表・報道等

- 1) 真相報道バンキシャ！ （日本テレビ）2013/2/10(日) 18:00～18:55
- 2) みのもんたの朝ズバッ！ （TBS）2013/2/14(木)5:30～ 8:30
- 3) NHKニュース おはよう日本 （NHK総合）2013/2/19(火)5:00～ 6:30
- 4) ニュースウオッチ9 （NHK総合）2013/2/27(水) 21:00～22:00
- 5) モーニングバード！ （テレビ朝日）2013/3/11(月)8:00～ 9:55
- 6) やじうまテレビ！～マルごと生活情報局～ （テレビ朝日）2013/3/13(水)4:55～ 8:00
- 7) 週刊文春 2013年3月21日号.
- 8) The Japan Times, Mar 12, 2013 "Tokyo dust storm came complete with China sand"

#### (6) その他

特に記載すべき事項はない

### 8. 引用文献

- 1) T. Sakamoto, M. Koizumi, J. Kawasaki and J. Yamaguchi, Appl. Surf. Sci., **255**, 1617 (2008)
- 2) 富安文武乃進、荒井直昭、小山英樹、劉国林、尾張真則、二瓶好正、日本化学会誌、**5**、500 (1996)
- 3) J. Yamaguchi and T. Sakamoto, Appl. Surf. Sci., **255**, 1505 (2008)
- 4) B. A. Kim, B. Tomiyasu, M. Owari and Y. Nihei, Surf. Interface Anal., **31**, 106 (2001)
- 5) M. Murakami, F. Nakajima, H. Furumai, B. Tomiyasu and M. Owari, Chemosphere, **67**, 2000 (2007)
- 6) R Development Core Team (2005) R: A language and environment for statistical, computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. ISBN, 3-900051-07-0, URL <http://www.R-project.org>.

### (3) エアロゾル質量分析計を用いたバルク連続観測に関する研究

(独) 国立環境研究所 地域環境研究センター 高見昭憲

平成22～24年度累計予算額：48,787千円（うち、平成24年度予算額：12,664千円）

予算額は、間接経費を含む。

#### 【要旨】

長崎県福江島にある大気観測施設（128.7E、32.8N）において、大気エアロゾルの化学組成測定を行った。微小粒子はエアロゾル質量分析計（Q-AMS エアロダイン社製）を用い、粗大粒子はフィルターパック法を用いて測定した。Q-AMSでの測定やPMF(Positive Matrix Factorization)法による解析から、福江島での観測は越境大気汚染が卓越した典型的な事例で行ったことが明らかになった。フィルターパック法による観測から、黄砂の飛来によって粒子の化学組成に大きな変動が起こることがわかり、越境大気汚染の特徴として、 $\text{NO}_3^-$ よりもnss(Non Sea Salt：非海塩性)- $\text{SO}_4^{2-}$ が過剰となることを明らかにした。特に汚染の大きい期間では都市部に匹敵するほど高濃度のnss- $\text{SO}_4^{2-}$ が観測された。サブテーマ(2)の個別粒子の観測から、福江で観測される微小粒子は硫酸塩と有機物からなるType A、土壌粒子の含まれるType B、黒色炭素（BC）が含まれるType Cに分類されることが明らかになった。バルク観測の結果と個別粒子の解析をもとに、各粒子タイプの特徴と越境大気汚染への寄与、生成過程や履歴、光学的特性などについて考察した。まず、東京と福江ではBC含有粒子（Type C）の割合が大きく異なるため、TypeCの粒子を系統的にBCの発生源地域や日本各地で調べることによって、越境大気汚染の影響を観測的な事実から明らかにできる可能性を示した。TypeBでは土壌粒子が硫酸塩によって被覆されその外側を有機物が被覆していた。TypeCではBCは硫酸塩に被覆されておらず、凝集体のような形態をし、BCは粒子の中心には存在しなかった。これらは越境輸送される間に液滴を経験し、その後、相対湿度が下がることによる相分離を経験していると推定される。また、土壌粒子やBCの化学的性質によって粒子内部に存在する核となる粒子の混合状態、形態、位置が変化する可能性を示した。このことは粒子の光学的性質を決めるうえで非常に重要であり、放射強制力の計算を行う上でのモデル構築に役立つ。

【キーワード】越境大気汚染、長崎福江島、バルク観測、エアロゾル質量分析計、フィルターパック法

#### 1. はじめに

東アジア地域は経済発展が著しくエネルギー使用量が将来に渡り大きく増加することが予想されている。これに伴い大気汚染物質の放出量も急増しており、日本への影響が懸念される。2013年1月には九州地区で著しい $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度を観測し、健康被害などへの懸念から国民的な関心事となった。このため、越境大気汚染に関しては大気汚染物質の地上観測等による、科学的に裏付けされた定量的なデータが必要とされている。2009年秋、微小粒子状物質（ $\text{PM}_{2.5}$ ）の環境基準が設定され、年平均値が $15 \mu\text{g m}^{-3}$ 以下であり、かつ、日平均値が $35 \mu\text{g m}^{-3}$ 以下であることとされた。しかし、これまで我々が行った長崎福江島、沖縄辺戸での観測では、春季、しばしば高濃度の粒子

状物質が観測されていた。これを裏付けるように2009年春の我々の福江島における観測では、4月8日にPM<sub>2.5</sub>重量濃度の日平均値が70 μg m<sup>-3</sup>を超えていた。化学組成分析では硫酸塩濃度が高くなっており、後方流跡線解析では中国大陸から気塊が輸送されていると推定された。清浄地域と考えられる離島（福江島）においても大陸からの寄与が大きいと推定される。「微小粒子状物質に係る環境基準の設定について」という答申においても、課題として「海外からの移流分の寄与の評価」が挙げられており、越境汚染微粒子の起源・履歴解明の高精度化は早急に対応するべき課題とされている。

## 2. 研究開発目的

越境汚染の影響を強く受けており、かつ、域内では人口も少なく人為起源排出が少ないと考えられる長崎県福江島をモデル地区とし、大気中の粒子状物質のバルク観測と単一微粒子内部構造解析装置(TOF-SIMS)による単一微粒子の構造解析を行い、越境汚染微粒子の生成過程やその履歴を推定し、その推定を科学的な観測結果や解析に基づいた高精度なものにすることを目的とする。

これまでエアロゾル質量分析計やフィルターサンプリング法を用いた観測（これらをバルク観測と呼ぶ）の解析では、後方流跡線解析を用いて粒子状物質の輸送経路を計算し、起源の推定を行ってきた。バルク観測の場合、観測地点での平均的組成はわかるが、内部構造はわからない。

本研究の主眼は個別の粒子に対する内部構造の解析を行い粒子の起源や履歴を解明することであるが、個別粒子の情報だけからでは、分析結果の代表性が不明である。そこで、本サブテーマでは、個別粒子が捕集されたときの大気中の物質濃度情報を得るために、高感度、高時間分解能を持つエアロゾル質量分析計を用いた連続観測を、個別粒子の捕集と同期して行う。さらにエアロゾル質量分析計では測定できない、土壌成分、海塩成分など粗大粒子の化学組成情報を得るために、フィルターパック法を用いた観測も行う。エアロゾル質量分析計とフィルターパック法を用いた分析結果をもとに、個別粒子が捕集された時の大気質の状況を明らかにし、個別粒子分析結果と合わせて、粒子の起源・履歴を解明する手法を高度化する。

## 3. 研究開発方法

長崎県福江島にある大気観測施設(128.7E、32.8N)において、エアロゾル質量分析計およびフィルターパック法を用いて粒子状物質の化学組成を測定し、後方流跡線解析などの結果から長距離輸送された粒子が観測された期間を特定した。

粒子状物質の化学組成を高い時間分解能で測定するためエアロゾル質量分析計(Q-AMS エアロダイン社製)を長崎県福江島にある国立環境研究所福江観測ステーションに設置した。Q-AMSは、空力学的レンズによってガスと粒子を選別し、粒子ビームを生成する。粒子ビームを600℃に加熱した蒸発器に衝突させて粒子中の成分を蒸発させ、気化した成分を電子衝撃法(70eV)でイオン化し、四重極質量分析計によって分析する。Q-AMSで測定される主要成分はアンモニウム塩(グラフなどではNH<sub>4</sub>と表記。以下これに準ずる)、硝酸塩(NO<sub>3</sub>)、硫酸塩(SO<sub>4</sub>)、塩化物(Chl)、有機物(Org)である。このうち無機成分はそれぞれのフラグメントのシグナル強度から計算される。有機物は観測されたシグナル全体から、無機成分や窒素などのガス成分を差し引いた残りである。

四重極質量分析計で測定されたシグナル強度から、質量濃度に換算するために、粒径350nmの硝酸アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) 粒子をQ-AMSに導入し、粒径から計算される質量濃度に対し、 $\text{NO}_3$ のフラグメントシグナルを測定し、シグナル強度に対する質量濃度を得る。硫酸塩などそのほかの成分については、 $\text{NO}_3$ に対する相対的なイオン化効率が実験的に求められており、それを用いた。粒子の空力学的直径は、粒子の飛行時間測定とポリスチレンラテックス粒子を用いた粒径の較正曲線から計算する。空力学的レンズの特性から、測定される粒子は大体 $\text{PM}_{10}$ (捕集効率が50%になる空気力学径が $1\mu\text{m}$ の粒子)とされている。測定時間間隔は10分とした。平成23年度からは簡易型エアロゾル質量分析計 (ACSM) を用いて観測した。ACSMはQ-AMSの粒径分布測定のための飛行時間測定部が無いものであり、化学組成の測定原理はQ-AMSと同じである。測定原理の詳細は文献を参照のこと(1, 2, 3, 4)。

粗大粒子側には、通常、海塩および土壌(黄砂など)粒子が含まれる。粗大粒子は10点グローバルサンプラーを用いたフィルターパック法による捕集を行い、イオンクロマトグラフィーで組成分析をおこなった(フィルターパック法での捕集やイオンクロマトグラフィーによる化学組成分析については法政大学・村野教授との共同研究。)捕集は4段式のフィルターパック法を用いて行った。フィルターパック法はポンプで大気を吸引し、多段にセットされたフィルターを通すことでフィルター上にガス状物質や粒子状物質を捕集する手法である。捕集フィルターはそれぞれF0:テフロンフィルター, F1:ナイロンフィルター, F2: $\text{K}_2\text{CO}_3$ 含浸ろ紙, F3: $\text{H}_3\text{PO}_4$ 含浸ろ紙を用いた。捕集サンプラーとして10点グローバルサンプラーを用いて6時間毎に捕集を行った。高さ約1.5 mの位置で、流量10 L/minで大気を吸引した。回収したフィルターから大気汚染物質を超純水によって抽出した後、イオンクロマトグラフによって大気中濃度を求めた。粒子状物質のほかにガス類( $\text{SO}_2$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{NH}_3$ )も捕集した

現地では他に各種ガスモニター(Thermo オゾン計、 $\text{NO}_x$ 計、 $\text{SO}_2$ 計)を用いて大気中のガス濃度を測定した。気象データ(気温、湿度、風向、風速)はバイサラWXT520により測定した。

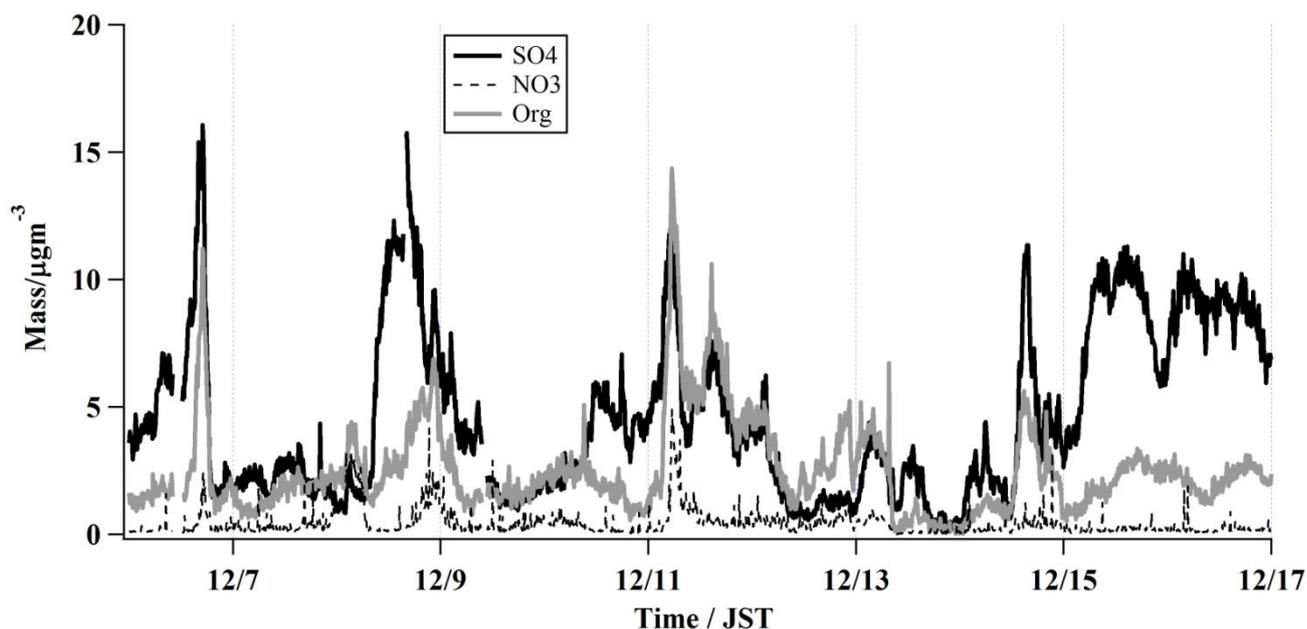
## 4. 結果及び考察

### (1) エアロゾル質量分析計およびフィルターパック法による観測結果

#### 1) エアロゾル質量分析計による観測

平成22年冬季に長崎県福江島観測施設で測定した微小粒子の組成分析結果を図(3)-1に示す。微小粒子について12月6日、8日、11日、14日に高濃度の硫酸塩が観測された。硫酸塩の濃度が高い時には先行研究から中国大陸からの越境輸送が卓越していると考えられる<sup>2),3)</sup>。化学組成分析から硫酸塩や有機物が主要成分であることが分かる。また微小粒子中には硝酸塩が少ないことから、都市大気が主ではなく、長距離輸送された粒子の化学組成を分析したと推定される。12月11日から数日間は有機物が相対的に硫酸塩と同程度であり、中国大陸だけではなく、韓国や日本などの影響も予測される。有機物の酸化の指標とされるカルボン酸のフラグメントは $m/z=44$ に検出される。12月6日、11日、13日、15日に $m/z=44$ が高くなっており、酸化されて粒子化していることが分かる。12月6日、11日は硫酸塩濃度も高く、中国大陸から長距離輸送されたことが化学分析から推定できる。

平成23年春季に福江島でエアロゾル質量分析計(Q-AMS)を用いた観測を行った。同時に

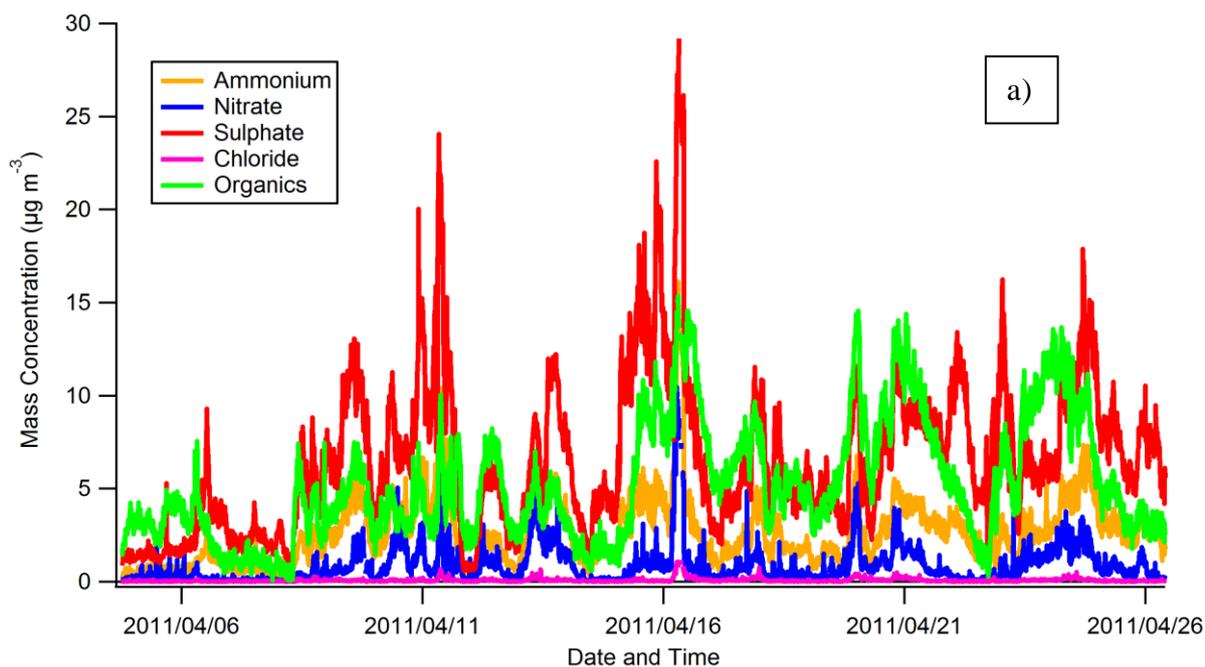


図(3)-1 平成22年冬季に長崎県福江島で観測した微小粒子の化学組成の濃度変動

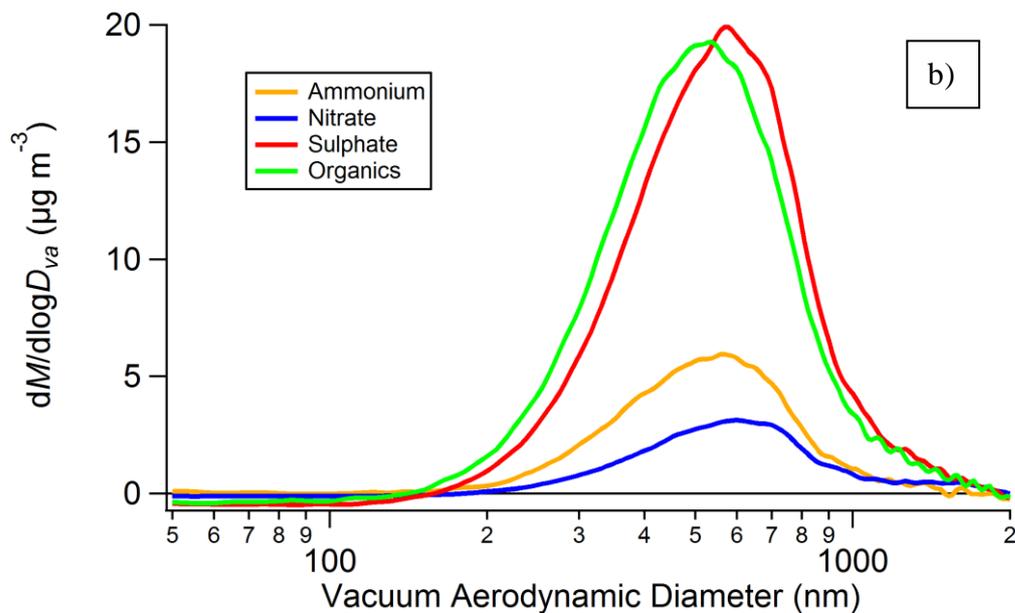
TOF-SIMSの試料も採集し粒子の構造分析を行った。図(3)-2にQ-AMSの化学組成分析結果(a)、粒径分布(b)を示す。4月16日にはトータルで $70 \mu\text{gm}^{-3}$ を超える粒子質量を観測した。平均の化学組成では、アンモニウムイオン、硝酸イオン、硫酸イオン、有機物がそれぞれ $2.8$ 、 $1.0$ 、 $7.1$ 、 $7.6 \mu\text{gm}^{-3}$ であり、2003年春季の観測と同じような結果となった。また、粒径分布においても $600\text{nm}$ 付近にピークがあり、酸化の指標となる質量数44のシグナルも有機物全量に対し $0.15$ であった。後方流跡線解析によると4月16日は中国から、4月20日は韓国から空気塊が福江に到達していたことが分かった。これらのことから、この時の観測は、福江における典型的な観測例であり、長距離輸送された粒子を観測したと考えられる。

平成23年11月に個別分析用の試料採集と同期して、簡易型エアロゾル質量分析計(ACSM)による観測を行った。図(3)-3に結果を示す。11月13日に非常に高い粒子の濃度を観測した。(TEOMのデータは産総研兼保博士に提供いただいた。)後述するフィルターパック法による結果を参考にすると、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウムなど人為起源と思われる粒子が、存在していたと考えられる。

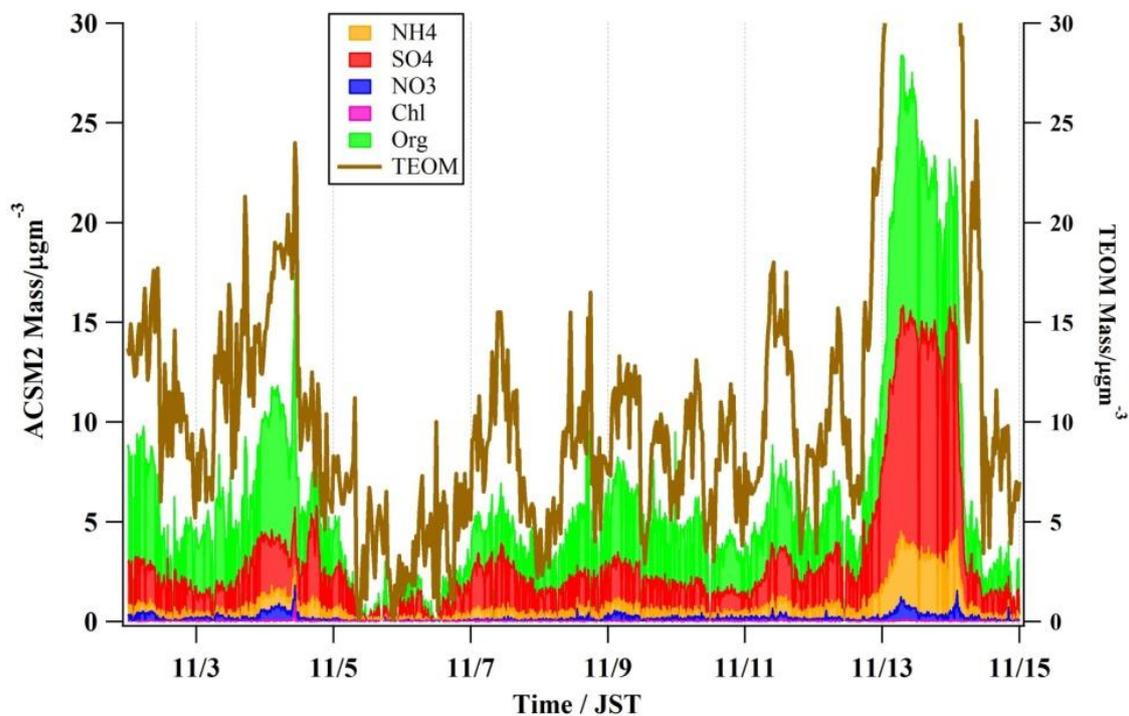
平成25年2月から3月にかけて個別分析用の試料採集と同期して、簡易型エアロゾル質量分析計(ACSM)による観測を行った。図(3)-4に結果を示す。この年には中国における大規模汚染の報道が続き、九州地区でも $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度の高い場合が観測された。2月23日にはACSMの観測で、硫酸塩が $20 \mu\text{gm}^{-3}$ 、硝酸塩が $3.3 \mu\text{gm}^{-3}$ 、有機物が $13 \mu\text{gm}^{-3}$ であった。一方、3月4日には有機物は同じ程度( $11 \mu\text{gm}^{-3}$ )であるが、硫酸塩( $10 \mu\text{gm}^{-3}$ )より硝酸塩( $15 \mu\text{gm}^{-3}$ )が高濃度となり化学組成に大きな違いがみられた。 $\text{PM}_{2.5}$ の質量濃度だけではなく、化学組成にも注目する必要がある。



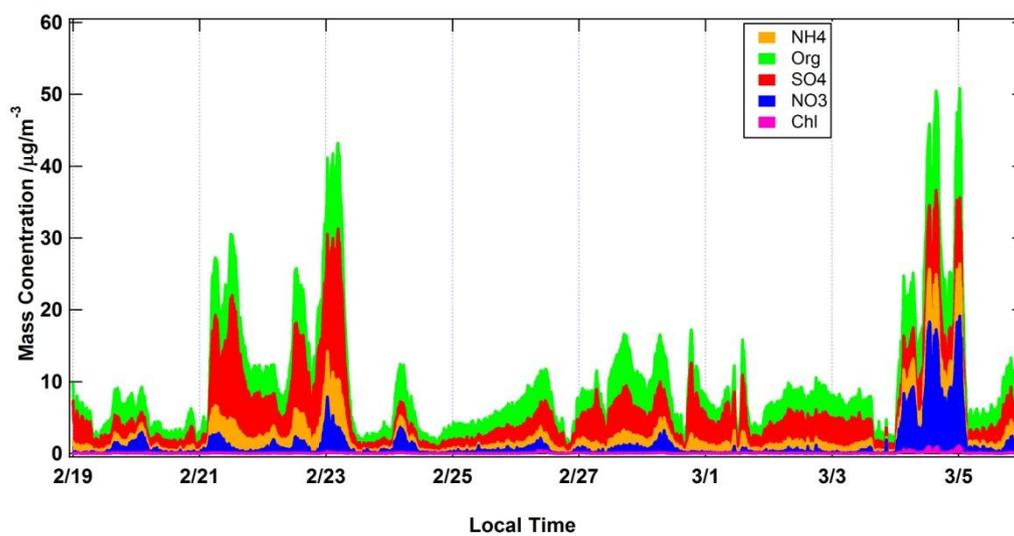
図(3)-2a) 平成23年春に長崎福江島で観測した微小粒子の化学組成の変動



図(3)-2b) 平成23年春に長崎福江島で観測した微小粒子の粒径分布



図(3)-3 平成23年秋に長崎福江島で観測した微小粒子の化学組成

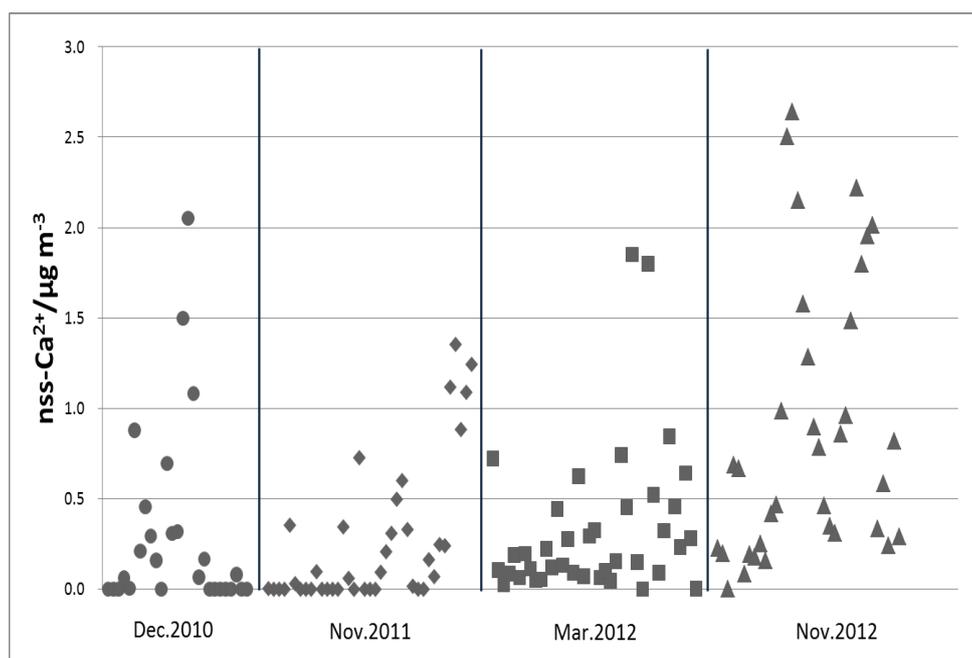


図(3)-4平成25年2,3月に長崎福江島で観測した微小粒子の化学組成

## 2) フィルターパック法による観測結果

次にフィルターパック法を用いた、粗大粒子を含む粒子状物質の化学成分の測定結果を示す。nss-Ca<sup>2+</sup>（非海塩由来Ca<sup>2+</sup>）の濃度変動を図(3)-5に示す。Ca<sup>2+</sup>は黄砂の主成分であるため、黄砂の飛来を評価する際の指標となる。期間ごとのnss-Ca<sup>2+</sup>濃度の平均値と標準偏差 $\sigma$ はそれぞれ、 $0.31 \pm 0.51 \mu\text{g m}^{-3}$ （2010年10月）、 $0.26 \pm 0.39 \mu\text{g m}^{-3}$ （2011年11月）、 $0.33 \pm 0.41 \mu\text{g m}^{-3}$ （2012年3月）、 $0.89 \pm 0.76 \mu\text{g m}^{-3}$ （2012年11月）であった（以下、平均値と書いてあっても平均値±標準偏差(1 $\sigma$ )の形式で示す）。

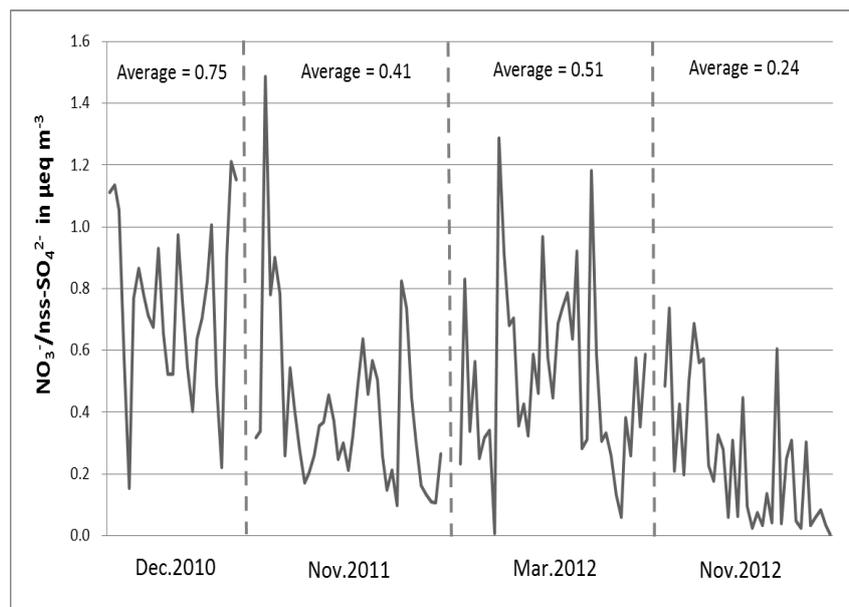
2012年11月は非常に高濃度のnss-Ca<sup>2+</sup>が観測され、平均値も高かった。特に11月26日18時～27日12時にかけては $2.5 \mu\text{g m}^{-3}$ 以上と、平均値+2 $\sigma$ を上回る結果となった。CFORS(Chemical weather F0Recasting System：化学天気予報システム)によると該当時期に非常に高濃度の黄砂飛来が予測されており、測定結果と一致したことから非常に大きな黄砂イベントがあったと考えられる。小金井市のnss-Ca<sup>2+</sup>の平均値は $0.56 \pm 0.46 \mu\text{g m}^{-3}$ であり、大きな黄砂イベントがあった期間のみ福江島の値がこれを上回った。黄砂イベントが大気汚染物質の濃度変動に大きな影響を与えていることが示された。



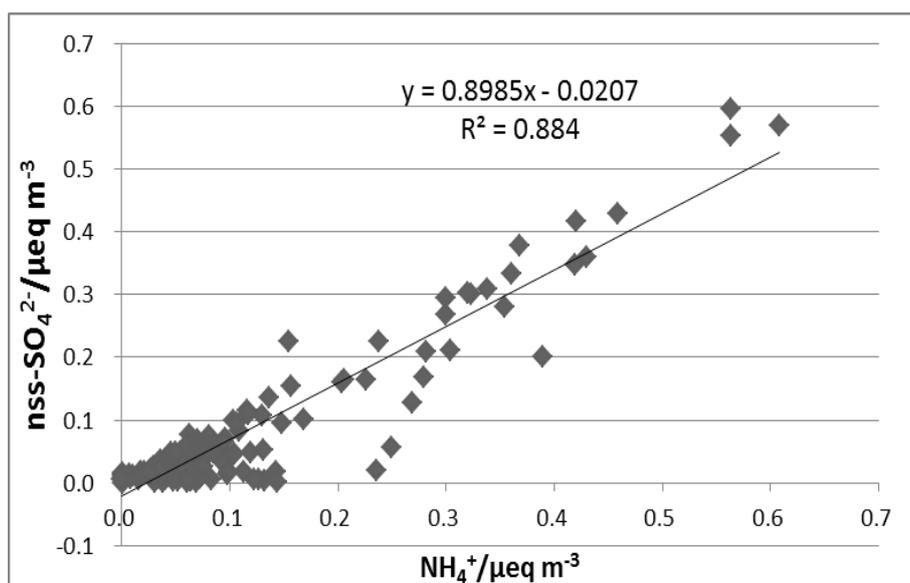
図(3)-5 長崎福江島においてフィルターパック法により測定したnss-Ca<sup>2+</sup>の大気中濃度の変動

NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>（当量比）の変動を図(3)-6に示す。平均値はそれぞれ、 $0.75 \pm 0.27$ （2010年12月）、 $0.41 \pm 0.27$ （2011年11月）、 $0.51 \pm 0.29$ （2012年3月）、 $0.24 \pm 0.21$ （2012年11月）であった。小金井市の平均値 $0.86 \pm 0.68$ （2010年）と比較すると、福江島の値は全体的に低くnss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が多い状況となっている。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の前駆体であるSO<sub>2</sub>は、NO<sub>x</sub>に比べて酸化反応速度が約10分の1と遅いため、発生源近郊で酸化および沈着されず、長距離輸送されやすい。したがって、越境大気汚染の影響

が大きい福江島ではこのような結果が得られた。特に値の小さかった2011年11月と2012年11月は、 $\text{nss-SO}_4^{2-}$ の平均値が $4.98 \pm 7.66 \mu\text{g m}^{-3}$ 、 $5.90 \pm 5.76 \mu\text{g m}^{-3}$ と高く、小金井市の平均値 $3.12 \pm 2.80 \mu\text{g m}^{-3}$ を上回った。この2期間では $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ はほぼ0.5以下で推移しており、後方流跡線解析によると、気塊が大陸を通過し、北西方向から福江島に到達していることが多く見られた。このことから大陸から輸送された汚染物質の影響が示唆された。一方で $\text{nss-SO}_4^{2-}$ の値が低い時の後方流跡線解析を見ると、南西の太平洋側から気塊が到達していたことから、大陸を通らずに到達した気塊の汚染度は低い。



図(3)-6 長崎福江島においてフィルターパック法により測定した $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ の変動



図(3)-7 長崎福江島においてフィルターパック法により測定した $\text{NH}_4^+$ と $\text{nss-SO}_4^{2-}$ の相関

$\text{NH}_4^+$ と $\text{nss-SO}_4^{2-}$ の当量濃度の相関を図(3)-7に示す。傾き0.90とやや $\text{NH}_4^+$ が過剰であったが、相関性が見られた。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の形態で存在していたことが推定される。中国では莫大な量の $\text{SO}_2$ 、 $\text{NH}_3$ が発生しており<sup>3)</sup>、長距離輸送の過程において中和反応による微粒子生成過程が起こったことが影響している。

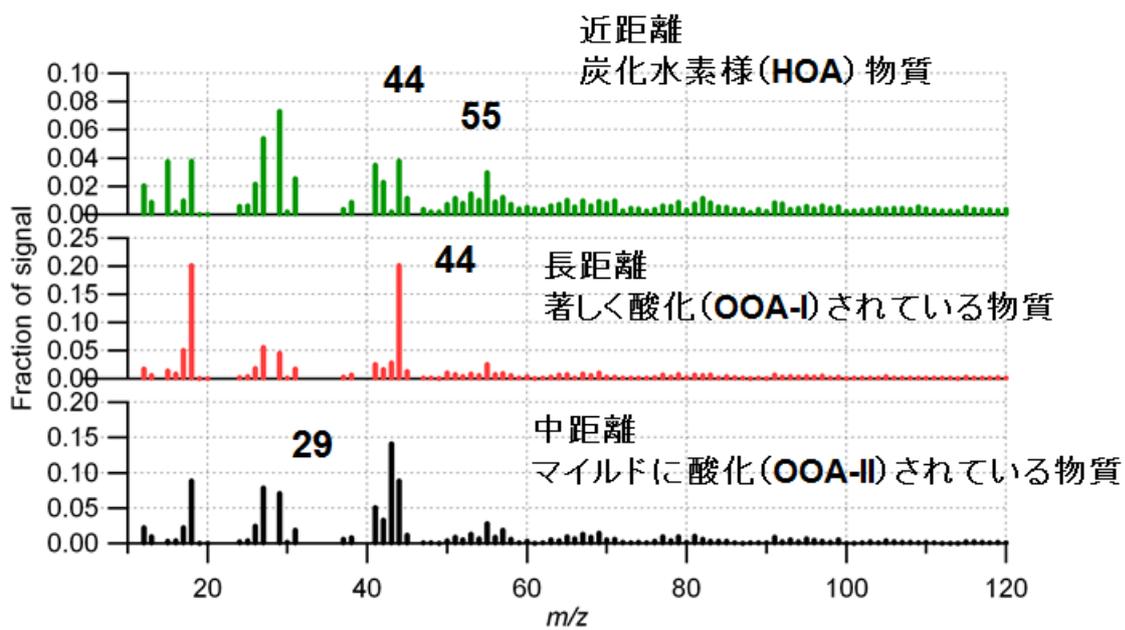
フィルターパック法による観測から、黄砂の飛来によって大気環境に大きな変動が起こることを示した。越境大気汚染の特徴として、 $\text{NO}_3^-$ よりも $\text{nss-SO}_4^{2-}$ が過剰となることを明らかにした。特に汚染の大きい期間では都市部に匹敵するほど高濃度の $\text{nss-SO}_4^{2-}$ が観測された。 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ の存在形態が $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ であることが明らかになった。

## (2) エアロゾル質量分析計による化学組成測定データの解析

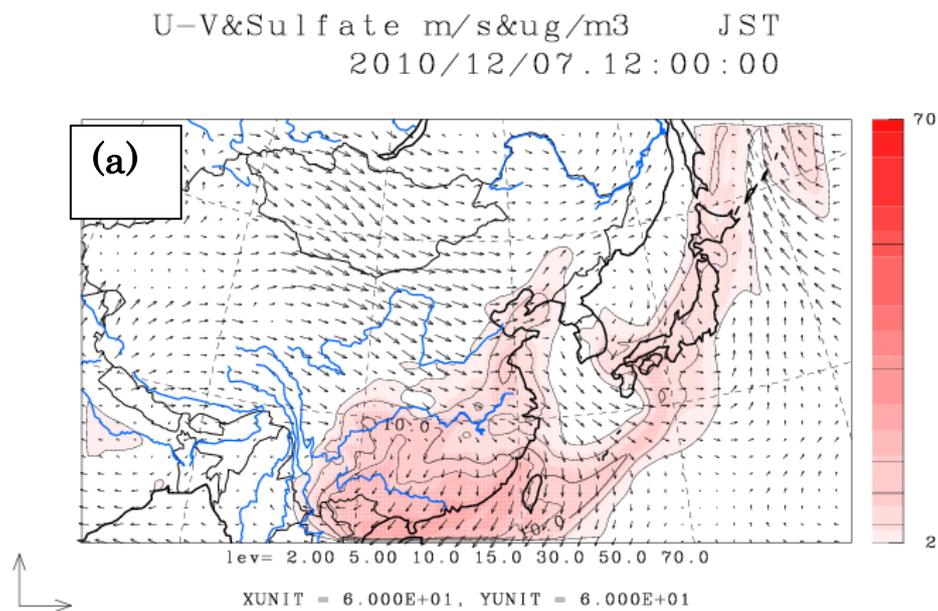
平成22年12月に長崎福江島で行ったQ-AMSによる観測の結果の解析を行った。

図(3)-1に示したように、12月6日、8日、11日、15日から20日にかけて硫酸塩濃度が高くなった。粒径分布においても600nm付近にピークがあり、観測地点の近郊で生成した粒子ではなく、長距離輸送された粒子を観測したと考えられる。後方流跡線解析によると12月5日から11日までは大陸から季節風が卓越しており、12月7日など濃度の低い期間も含め、ほぼ毎日大陸から気塊が福江に到達していた。

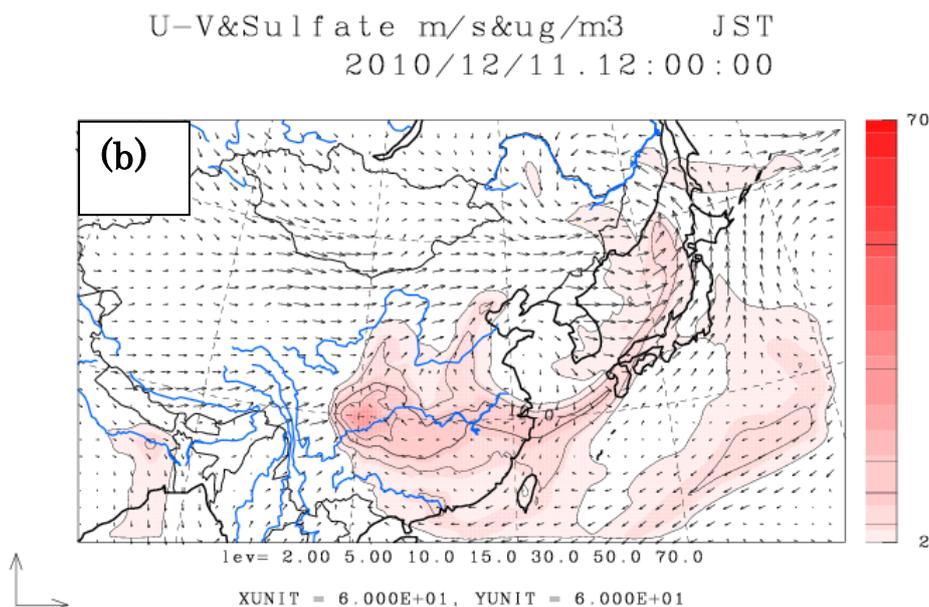
有機物の酸化状態を解析するためPositive Matrix Factorization(PMF)という手法を用いて、図(3)-1に示した平成22年12月に取得したデータの因子解析を行った(図(3)-8)。解析によると、炭化水素様有機エアロゾル(Hydrocarbon-like Organic Aerosol, HOA)、酸化された有機エアロゾル(Oxygenated Organic Aerosol, OOA)が抽出された。このほかに、近距離から輸送されたと考えられる質量スペクトルも得られた。濃度としてはOOA(I、IIの両方)が高いので、全般的には中長距離輸送され、酸化(Aging)の進んだ気塊が福江島に到達していたと考えられる。



図(3)-8 長崎福江島で観測された微小粒子状物質のPMF法による解析結果



図(3)-9 化学輸送モデル (CFORS 九州大学/国環研) による地表付近の硫酸塩濃度の空間分布  
(a) 12月7日



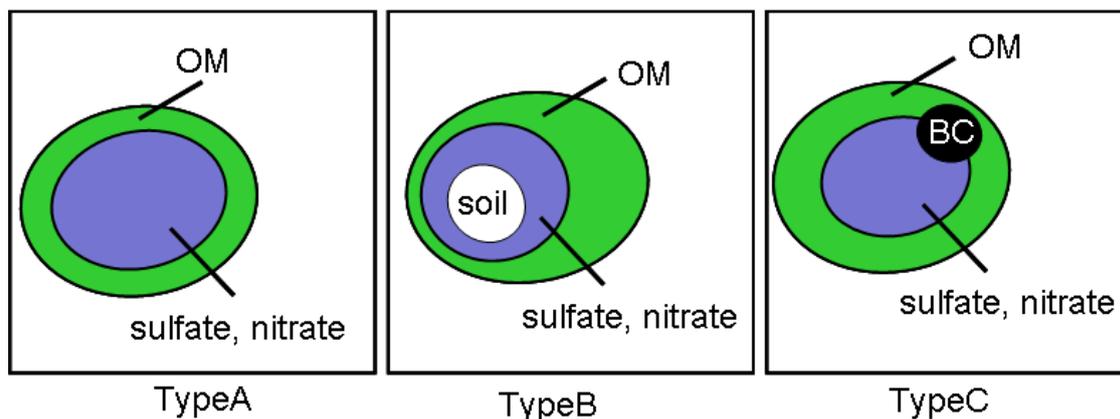
図(3)-9 化学輸送モデル (CFORS 九州大学/国環研) による地表付近の硫酸塩濃度の空間分布  
(b) 12月11日

12月5日から11日までの濃度変動要因について、化学輸送モデル (CFORS 九州大学/国環研) の硫酸塩の結果を用いて解析した (図(3)-9)。12月6日に高濃度の硫酸塩を含む気塊が北部九州地区を覆っていたが、その気塊が南部に下がり、そのあと比較的清浄な気塊が流入したため図(3)-1に示すように、12月7日の濃度は低かったと考えられる。一方で12月11日の場合には、高濃度の硫酸塩を含む気塊が上海から北部九州や日本海側まで伸びており、観測地点がちょうど高濃度領域に含まれていたため、福江島において高濃度の硫酸塩が観測されたと考えられる。この時期の個別粒子分析用試料は、同じ大陸起源ではあるが、汚染気塊の輸送状況によって濃度差が出ている状況の下で捕集されたことが明らかとなった。

### (3) 微小粒子の個別粒子解析とバルク観測との比較

サブテーマ(1)、(2)のTOF-SIMSによる微小粒子の化学組成分析からは次のことが明らかになった。微小粒子は主に3つの粒子タイプに分類でき、Type Aは硫酸塩と有機物のみであり、イオンビーム照射後にはType Aの粒子は蒸発していた。これは、Type Aの粒子は土壌粒子や黒色炭素などの核となる粒子は存在していないことを示している。以下、TOF-SIMSでは硫酸塩だけではなく硝酸塩なども観察されているが、簡単のため硫酸塩で代表させている。Type Bは土壌粒子が中心部にあってコアとなり、その周りを硫酸塩が被覆し、さらにその外側を有機物が被覆していた。このタイプの粒子は典型的なコア-シェルタイプの粒子である。コアとなる土壌粒子の粒径は約500nm程度であり、いわゆる黄砂のような粗大粒子(3-7 $\mu$ m)ではなく、畑やグラウンド、舗装されていない道路などから巻き上げられた土壌粒子と考えられる。Type Cは黒色炭素(BC)

と硫酸塩粒子が凝集しその周囲を有機物が被覆している状態であった。BCは数十ナノメートルの一次粒子が凝集している状態で観察された。凝集したBCのサイズは100nm程度であり、野外観測で典型的に観察されるサイズである。興味深いことにBCの凝集体は、土壌粒子と異なり、中心付近ではなく硫酸塩粒子の表面に存在していた。BCの凝集体は硫酸塩粒子と凝集体を生成している。なお有機物は常に最外部を被覆していた。それぞれのタイプの模式図を図(3)-10に示す。



図(3)-10 微小粒子状物質についてTOF-SIMSを用いて観察された3タイプの模式図。

ここで測定に起因する誤差やバイアスについて述べておく。誤差や測定のバイアスは大きく分けて2つ考えられ、サンプル捕集時とTOF-SIMSでの分析時である。TOF-SIMS測定試料のサンプリングは観測サイトの屋上において、自作の捕集機器を用いてシリコン基板上に5分から10分程度粒子を吸引し捕集する。その際3つの測定上のバイアスが考えられる。その一つは形態の変化である。粒子の捕集はインパクションを伴う。粒子がシリコン基板上に衝突し、運動エネルギーを失って基盤に捕捉される。土壌粒子や海塩など乾燥した固体の粒子はインパクションによって変形することは無いと考えられるが、液滴や柔らかな固体などはインパクションによって変形する可能性がある。我々がTOF-SIMSで観測するのは、インパクションによって補修された粒子であることは考慮する必要がある。第2のバイアスは基盤上での粒子の衝突や凝集によって、粒子の形態や化学組成が変化する可能性があることである。既に粒子が存在する場所に、新たな粒子がインパクションで捕集されると、その2個の粒子は合一し1つの粒子のように観察される可能性がある。この点については、TOF-SIMSの観測においては、粒子が密集しているところではなく、粒子が粗く基板上に存在しているところを観察し分析しているため問題はないと考えられる。第3には、粒子内での粒子の位置の変化である。Type B、Cにおいて土壌粒子やBCがどこに存在しているかは、粒子の光学特性を考えるうえで重要である。多くの粒子を観察してみると、Type A、B、Cの粒子は平坦であり、インパクションによって形態に変化を受けていると考えられる。また平坦になっていることから大気中では液滴であったと推定される。この点においては形態については捕集時に影響を受けていることは考慮に入れる必要はある。しかしながら、後で述べるように、土壌粒子の場合には硫酸塩がその周囲を被覆しており、BCの場合には硫酸塩とBCは凝集体のような形態をしている。このような違いはインパクションによって形態が変化したため起きたのではな

く、もともとの化学的性質の違いによって起きた差異であると考えられる。よって形態の変化に影響があることは考慮に入れるが、それでも物質特有の化学的性質の違いに注目して、結果を解釈することは可能であると考えられる。上記に述べたような捕集時の問題は、程度の差はあるが、電子顕微鏡試料の捕集などほかの方法においても同様の問題が存在すると考えられる。

TOF-SIMSにおける試料の観察については、試料が超高真空の試料室にセットされ、非常に乾燥した状態で観察および分析されるという問題がある。電子顕微鏡での粒子の観察、分析においても同様の問題は指摘されており、過去の文献<sup>5)</sup>では2つの問題が指摘されている。それらは、

- a) 水、硝酸アンモニウム、半揮発性の有機物など半揮発性の物質は超高真空下で電子やイオンビームに曝露されると蒸発する。しかし、低揮発性の物質は残るので、大気中の粒子の化学組成は反映されている。
- b) 超高真空下という乾燥状態では、半揮発性の物質は蒸発し、液滴は固化し、粒子は形態を変える可能性がある。したがって、TOF-SIMSで観察された状態は乾燥状態であり、大気中では液滴であった可能性を排除できない。

このような捕集や観察上の誤差やバイアスを十分考慮して、結果を解釈する必要があるため、上に述べたとおり、仮説や推定を検討するためには多種多様な方法による結果を参照する必要がある。

Type A、Type B、Type Cの存在割合は福江では、それぞれ、55%、20%、25%であり、東京ではそれぞれ、60%、35%、5%であった。硫酸塩、有機物は散乱性であり、福江でも東京でも大気中の粒子の半数以上は散乱性であることが分かった。Type Bの粒子は東京の方が多いが、変動や誤差を考慮するとこのタイプの粒子は、いたるところに存在すると考えられる。Type Cは福江では25%であるが、東京では5%であった。福江の方が明らかに割合は高い。東京はディーゼル車の規制を2005年から行っており、現在BCの排出は減少していると考えられる。一方で、中国におけるBCの排出は、日本や韓国などと比較してまだ多い。したがって、福江でType Cの割合が多いことは、福江では越境大気汚染の影響を受けていることを示唆している。BC含有粒子の割合を統計的に調べることにより、越境大気汚染の割合を観測から半定量的に推定することができる可能性があることを示唆している。

上記Type A からCの粒子を現在の放射強制力の計算で使われている粒子モデルと比較してみる。後藤ら<sup>6)</sup>はBC粒子の50%が植物起源の二次生成有機エアロゾル (SOA) と混合し、残りの50%は混合していないとしている。梶野ら<sup>7)</sup>のモデルでは、4タイプのエアロゾルを想定している。それらは、Aitken mode (ATK), accumulation mode (ACM), soot aggregate (AGR), coarse mode (COR)である。ACMは硫酸塩、有機物、塩化物、水からなり、AGRはACMにBCを加えたものである。ACMは光散乱性であり、AGRは光吸収性の粒子である。土壌粒子はCORに含まれるのみである。これらのモデルにおける粒子の混合状態の表現は、我々が観察した微小粒子の構造や組成とは異なっている。まず、単独で存在するBCは観察されていない。また、微小粒子側でも土壌粒子を核としてその周囲を硫酸塩や有機物が被覆している粒子が見られた。土壌粒子は少し光を吸収するが、そのような微小粒子は上記モデルでは想定されていない。またType Aのような光散乱性の粒子は福江でも東京でも半数をこえる程度の割合で存在している。Type Cの光吸収性粒子の割合は、福江と東京で大きく異なっており、それぞれの土地によってその割合が大きく異なることが予想される。こ

のことは、シミュレーションにおける粒子モデルについては依然として改良の余地が残されていると考えられる。

TOF-SIMSによる粗大粒子の個別粒子の解析とフィルターパック法によるバルク観測を比較すると、平成22年冬季のデータの汚染物質の卓越した期間では海塩（NaCl）の表面だけが $\text{NaNO}_3$ に置換されているのではなく、内部まで $\text{NaNO}_3$ に置換されていることが分かった。また土壌起源と考えられるCaは $\text{CaCl}_2$ として存在しており、 $\text{NO}_3$ によってClロスが起きていることが推測された。このことより、粗大粒子においても硝酸など大気汚染物質が海塩や土壌粒子の化学組成を改変し、その内部構造まで変化していることが明らかになった。

次に粒子の構造解析の結果とバルク観測の結果から粒子の生成過程について考察を加える。ただし、現状では福江および東京での観測結果に限られているため、解釈にはまだまだ検討の余地が残っていることは銘記しておく必要がある。今後、観測数が増え国内だけではなく発生源地域での観測が可能となれば、以下の仮説や推定を検証することが可能となる。

Type Aの粒子では有機物が常に硫酸塩を被覆しており、これは硫酸塩が先に生成し、そこに有機物が凝縮していると考えられる。揮発性有機化合物（VOC）は大気中で光酸化反応により酸化し、蒸気圧の低い物質に変化し、硫酸塩など粒子が存在すればそこに凝縮していく。Q-AMSの結果でも有機物は著しく酸化されており、質量数44で観測される $\text{COO}^+$ フラグメントの割合が多く、光参加反応の影響を受けた粒子となっている。したがって硫酸塩に酸化されたVOCが凝縮するようなプロセスによってType Aが生成することが考えられる。しかし、有機物と硫酸塩の混合物ではかなり高い相対湿度の状態でも相分離が起こることが室内実験では確かめられている<sup>8)</sup>。これについては後程検討する。

Type Bの粒子に見られる土壌粒子は道路、畑、グラウンドなどが起源と考えられる。Type Bの土壌粒子の粒径は500nm程度であり、黄砂粒子の粒径より小さい。土壌粒子はカルシウム、アルミニウム、シリコン、マグネシウム、鉄など無機イオンからできておりその表面は親水性であるとされる。したがって、土壌粒子表面は硫酸塩で被覆されているのだと考えられる。

Type Cの粒子では、BCは硫酸塩で被覆されていない。BCは常に硫酸塩の表面に存在している。これはBCと硫酸塩が別々に粒子になり、凝集するというプロセスが考えられる。大気中での個数濃度は少ないため、凝集は起こりにくい、石炭燃焼など燃焼起源の発生源付近では両者の濃度はある程度高濃度であることが予想され、BCと硫酸塩の凝集体が生成することも考えられる。BCは元素状炭素でできており、疎水性の物質である。したがって、土壌粒子などの場合と異なり、BC表面に親水性の硫酸塩が凝集することは考えにくい。そのためBCを硫酸塩が被覆するのではなく、凝集体のように硫酸塩がBCの表面で独立に成長していくプロセスも考えられる。しかしながらこれらのプロセスはいずれも推定の域を出ないため、将来の課題として、発生源近傍での粒子のサンプリングによる確認が必要である。

有機物は粒子のもっとも外側の部分で見られる。一方で、有機物が土壌粒子やBCを直接被覆しているのは観察されていない。このことは有機物の被覆が長距離越境輸送中に起こっている可能性を示唆している。粒子中ではいろいろなタイプの有機物が存在すると考えられており、その蒸気圧は非常に広い範囲に及ぶ<sup>9)</sup>。VOCが酸化され低い蒸気圧の物質になり、粒子の凝縮するにはある程度の時間がかかると推定される。したがって、硫酸塩が土壌粒子に凝縮するより後で、有機物は凝縮していくという解釈がありうる。

先ほど、有機物と硫酸塩の混合物ではかなり高い相対湿度の状態でも相分離が起こることが室内実験では確かめられている<sup>8)</sup>と述べた。粒子状物質は大陸から日本などに長距離輸送される間に、湿度の高い領域、多くの水分を供給する海上、雲や雨の領域などを通過する。その時に硫酸塩や有機物は液滴になると考えられる。その液滴になった硫酸塩と有機物の混合物は比較的高い相対湿度のもとで相分離を起こす可能性がある。Ciobanuら<sup>8)</sup>は硫酸アンモニウムとポリエチレングリコール-400（以下ASとPEG-400と記す。）のマイクロメータサイズの粒子の相変化を光学顕微鏡とラマン分光法を用いて検討した。PEG-400とASの比率が1:1か1:2の場合に、相対湿度が90%を下回ると直ちに相分離が起こることを実験的に示した。その時にPEG-400とASは液体状態であった。このことは、有機物と硫酸塩が液滴になれば、相対湿度が90%以下で相分離が起きることを示している。Q-AMSの結果では、有機物と硫酸塩の割合は、福江では1:1から1:2の間である。また相対湿度は、福江の地上の観測では冬季から春季にかけては40-70%の間を推移している。この条件下では福江の地上観測では相分離を起こした有機物と硫酸塩の粒子を観察していることは十分考えられる。その結果、有機物が常にもっとも外側に位置しているように観察される可能性がある。一方で、土壌粒子は親水性であり、BCは疎水性であるため、硫酸塩と土壌粒子、BCの混合状態が異なる可能性がある。要するに液滴を経験した粒子は湿度が下がった状態になり固化する場合に、土壌粒子など親水性の場合には、硫酸塩は固化しても土壌粒子を被覆したままであるが、BCのような疎水性のものであれば、硫酸塩は被覆できず固化するときにBCを排除する可能性がある。（注：上で述べたようにTOF-SIMSでの観察は超高真空で乾燥条件下であるため観察による形態変化も考えられるが、粒子は平たんであり、大気中では液滴であった可能性は十分考えられる。また土壌粒子やBCの化学的性質が異なるため硫酸塩による被覆の違いが観察されたと考えている。）

足立ら<sup>10)</sup>はメキシコ市での観測結果の解釈として、BCにまず有機物が凝縮し、BCが縮小(shrink)するのを防ぎ、そのあと硫酸塩がBCの凝集体に凝集していくと提案している。有機物も硫酸塩も両者とも大気中に一定程度あることを考えると、どちらが、先に凝集するかは決定しにくいと思われる。我々の場合は相分離が起きて、結果として、有機物が外側に、硫酸塩が内側に観察されている可能性もあるため、足立らの解釈と同じような生成プロセスが起きているかどうかは不明である。その一方で、メキシコ市は都市部であり、有機物が多いと考えられるが、福江はリモートであり、越境輸送による硫酸塩の影響を受けやすい。そのような化学組成の差が粒子の生成過程や履歴に影響していることは十分考えられる。

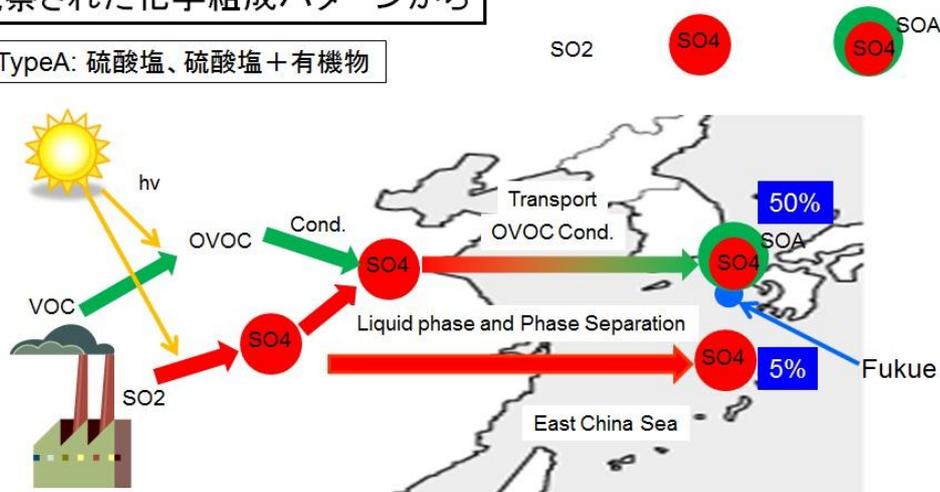
上記のような生成、輸送プロセスをまとめた図を図(3)-11、12、13に示す。

TOF-SIMSによる構造解析の結果、BCは粒子の中心部には位置しておらず中心より少しずれたところに位置している。足立ら<sup>10)</sup>の電子顕微鏡による観察でもBCは中心に位置していないことが報告されている。一方で土壌粒子はほぼ中心に位置している。土壌粒子とBCの観察される位置が異なるのは、土壌粒子は親水性であり、BCは疎水性であるため、生成過程での凝縮、凝集、あるいは液滴を経た後の相分離の過程において最終的に安定に位置する場所が異なったのではないかと推測される。大気中でもBCが中心に位置していないとすると放射強制力の計算に影響を与える。Bondら<sup>11)</sup>らの推定によると、BCが中心に位置するかしらないかで放射強制力の値は2倍近く変わる可能性があるとされている。BCを含む粒子の内部構造の解析は、粒子の起源を探るとともに、放射強制力の計算に対しても重要な寄与をするため、今後とも検討を加えていく必要がある。

注：本稿における光吸収性、半光吸収性、光散乱性の定義はChinら<sup>12)</sup>の結果に基づいている。

微粒子分析結果まとめ  
観察された化学組成パターンから

TypeA: 硫酸塩、硫酸塩+有機物



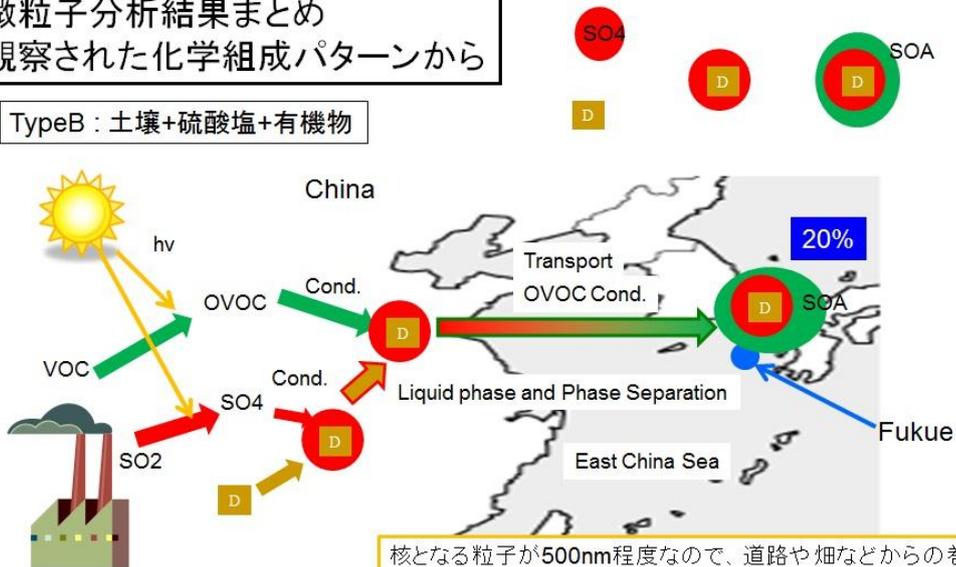
Cond.: Condensation  
SOA: Secondary Organic Aerosol  
POA: Primary Organic Aerosol  
VOC: Volatile Organic Compounds  
OVOC: Oxygenated VOC

石炭燃焼などで排出されたSO<sub>2</sub>が大気中で酸化され硫酸塩「(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>」が生成。そのまま輸送されるものもあるが、輸送途中でOVOCの凝縮(Condensation)も起きる。一方で相分離も起き、SO<sub>4</sub>の周りを有機物が被覆する構造となる。硫酸塩や有機物は光散乱性の粒子なので、福江では50%が光散乱性の粒子。

図(3)-11 Type Aの生成輸送過程

微粒子分析結果まとめ  
観察された化学組成パターンから

TypeB: 土壌+硫酸塩+有機物



Coag: Coagulation  
Cond.: Condensation  
SOA: Secondary Organic Aerosol  
POA: Primary Organic Aerosol  
VOC: Volatile Organic Compounds  
OVOC: Oxygenated VOC

核となる粒子が500nm程度なので、道路や畑などからの巻き上げによる土壌粒子(Dで表示)。そこに、石炭燃焼などで排出されたSO<sub>2</sub>やSO<sub>4</sub>の土壌粒子への凝縮が起きる(土壌は親水性)。輸送途中でOVOCの凝縮(Condensation)も起きる。一方で相分離も起き、SO<sub>4</sub>の周りを有機物が被覆する構造となる。土壌粒子は半光吸収性なので、福江では20%が半光吸収性の粒子。

図(3)-12 Type Bの生成輸送過程



### <行政が活用することが見込まれる成果>

環境省、アジア大気汚染研究センター主催の大気モニタリングデータ総合解析ワーキンググループにおいて現在越境大気汚染について報告書を取りまとめているところであるが、高見はその委員であり、その報告書に越境大気汚染によって運ばれる微小粒子状物質の実態（粒子の化学組成、構造、履歴）など今回の研究結果を記載し成果の広報・普及に努める。

## 6. 国際共同研究等の状況

### 1) 中国沿海部における大気質の観測

共同研究者：Meng Fan博士、中国環境科学研究院、中国

平成22年年冬の集中観測時に中国沿海部において中国環境科学研究院による大気質（オゾン、NO<sub>x</sub>、SO<sub>2</sub>、CO、粒子状物質の化学組成）同期集中観測を実施した。本研究は国立環境研究所と中国環境科学研究院との共同研究の試験的な試みであり、将来的には共同観測を行う予定である。本研究に対しても、その観測結果を用い、中国からのアウトフローの情報を得る。

### 2) 有機エアロゾルの生成過程の研究

共同研究者：Li Hong, Wang Xue Zhong博士、中国環境科学研究院、中国

平成24年度に中国環境科学研究院の博士二人がつくばの国立環境研究所に来所し、微小粒子状成分の約半分以上を占める有機エアロゾルの生成過程の研究を共同で行った。

## 7. 研究成果の発表状況

### (1) 誌上発表

#### <論文（査読あり）>

- 1) 三好猛雄、高見昭憲、下野彰夫、畠山史郎：大気環境学会誌、48、1-11（2013）「エアロゾル質量分析計により沖縄辺戸岬において観測されたエアロゾル化学組成の特徴」
- 2) 島田幸治郎、高見昭憲、加藤俊吾、梶井克純、畠山史郎：大気環境学会誌、46、1-9（2011）「東アジアから輸送される汚染大気中の炭素質エアロゾルの変動と発生源推定」
- 3) 高見昭憲、長田和雄、定永靖宗、坂東博：エアロゾル研究、26、42-46（2010）「沖縄辺戸岬における大気中のアンモニア/アンモニウム濃度の変動と分配」

#### <査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない

#### <その他誌上発表（査読なし）>

- 1) 高見昭憲：東アジアにおける大気環境を探る—微粒子の観測、化学工学、74、409-411（2011）  
山下善之 監修 計測・モニタリング技術—化学計測・計装の最先端とその応用—CMC出版 pp154-164、2011年7月26日発行 ISBN978-4-7813-0406-9 C3043、「4. 大気エアロゾルのモニタリング」（執筆担当 高見昭憲）
- 2) Edited by F. Dentner, T. Keating, H. Akimoto：Hemispheric Transport of Air Pollution 2010, UNITED NATIONS PUBLICATION, ISBN 978-92-1-117043-6 “Chapter A2:

Observational Evidence and Capabilities Related to Intercontinental Transport of Ozone and Particulate Matter” 分担執筆 Akinori Takami (26人中21番目、Lead Author 2人を除いてABC順)

- 3) 高見昭憲、畠山史郎：環境省 編、越境大気汚染・酸性雨長期モニタリング（平成20～22年度）中間報告、p 38-41（2012）「(3)辺戸岬におけるガス・粒子状アンモニア濃度変動の解析
- 4) 高見昭憲：クリーンテクノロジー、22、19-22（2012）「粒子状物質の粒径、化学組成の計測と応用-AMSを用いた化学組成計測-」

## (2) 口頭発表（学会等）

- 1) Akinori Takami, Naoki Kaneyasu, Kazuo Osada, Toshimasa Ohara, Akio Shimono, Shiro Hatakeyama : IAC2010, Helsinki, September 2010. “Increase of Sulphate in Fine Aerosols in Okinawa, Japan”
- 2) 高見昭憲、伊禮聡、佐藤圭、清水厚、兼保直樹、畠山史郎：第27回エアロゾル科学・技術研究討論会、名古屋市、平成22年8月 「沖縄辺戸岬でのPM2.5粒子状物質の重量濃度変動」
- 3) 長谷川就一、高見昭憲、大原利真：第27回エアロゾル科学・技術研究討論会、名古屋市、平成22年8月 「春季の沖縄辺戸岬におけるPM10およびPM2.5の炭素成分の特徴」
- 4) 上田紗也子、長田和雄、高見昭憲：第27回エアロゾル科学・技術研究討論会、名古屋市、平成22年8月 「辺戸岬で観測されたスス含有粒子の特徴と成因」
- 5) 伊禮聡、高見昭憲、下野彰夫、疋田利秀、兼保直樹、畠山史郎：第51回大気環境学会年会、豊中市、平成22年9月 「長崎県福江島で観測されたコンパクトエアロゾル質量分析計によるエアロゾルの化学組成分析」
- 6) 高見昭憲、伊禮聡、疋田利秀、下野彰夫、原圭一郎、林政彦、兼保直樹：第51回大気環境学会年会、豊中市、平成22年9月 「2010年春季福岡における二次粒子の観測」
- 7) 高見昭憲：気象学会「オゾン研究連絡会」、東京、2011年5月（招待講演）「東アジア域における粒子状物質の現状」
- 8) 高見昭憲、伊禮聡、坂本哲夫、村野健太郎、畠山史郎、吉野彩子、坂東博、定永靖宗、三澤健太郎、藤井正明：第52回大気環境学会年会、2011年9月 長崎「長崎福江島における微小粒子の観測」
- 9) 向田拓磨、高見昭憲、坂本哲夫、畠山史郎、吉野彩子、坂東博、定永靖宗、藤井正明、三澤健太郎、村野健太郎：第52回大気環境学会年会、2011年9月 長崎「長崎福江島におけるフィルターパックによる粗大粒子と微小粒子の観測」
- 10) A. Takami, S. Irei, K. Hara, M. Hayashi, N. Kaneyasu : AAAR, 30th Annual Conference, Orlando, USA, 2011.Oct, “Urban and transported aerosols in Fukuoka, Japan. “
- 11) K. Sato, A. Takami, T. Imamura : AAAR 30th Annual Conference, Orlando, USA, 2011, Oct “LC-MS analysis of secondary organic aerosol formed from the benzene and 1,3,5-trimethylbenzene photooxidation in presence of NOx.”
- 12) 高見昭憲：第48回日本小児アレルギー学会、第16回アジア太平洋小児アレルギー呼吸器免

- 疫学会、(2011) (招待講演) 「国内および東アジアにおける大気汚染の現状」
- 13) 高見昭憲、村野健太郎：第37回酸性雨問題研究会シンポジウム、(2012)、「越境大気汚染問題の概要とAMS、フィルターパック法によるバルク化学組成の変動」
- 14) 高見昭憲、三好猛雄、伊禮聡、佐藤圭、林政彦、原圭一郎、兼保直樹、疋田利秀、下野彰夫、畠山史郎第：29回エアロゾル科学・技術研究討論会、(2012) 「福岡で観測されたエアロゾル化学組成の因子分析」
- 15) 高見昭憲、間山憲仁、坂本哲夫、大石乾詞、伊礼聡、三好猛雄、村野健太郎、畠山史郎、吉野彩子、坂東博、定永靖宗、三澤健太郎、藤井正明：大気環境学会第53回年会、(2012) 「構造解析に基づいた微小粒子の生成、変質過程の推定」
- 16) 濱野智明、高見昭憲、伊礼聡、坂本哲夫、間山憲仁、畠山史郎、吉野彩子、坂東博、定永靖宗、藤井正明、三澤健太郎、村野健太郎：大気環境学会第53回年会、(2012) 「長崎福江島におけるフィルターパックによる粗大粒子と微小粒子の観測(Ⅱ)」
- 17) Akinori Takami, Satoshi Irei, Takao Miyoshi, Kei Sato, Atsushi Shimizu, Naoki Kaneyasu, Masahiko Hayashi, Keiichiro Hara, , Shiro Hatakeyama : The 12th IGAC Science Conference, Beijing, China, (2012) “Large scale transport of aerosol observed in East China Sea area”
- 18) A. Takami, T. Miyoshi, S. Irei, K. Hara, M. Hayashi, N. Kaneyasu : American Association for Aerosol Research 31st Annual Conference, Fukuoka, Japan, (2012) “PMF Analysis of Urban and Transported Aerosols”

### (3) 出願特許

特に記載すべき事項はない

### (4) シンポジウム、セミナーの開催 (主催のもの)

#### 1) 第1回日中韓大気汚染に関するワークショップ

(A workshop on Asian Air Pollution under the TPM activities,  
The 1st NIES, CRAES, NIER Joint workshop)

2013年3月21日 国立環境研究所

発表者とタイトル

Dr. Hong LI (CRAES, China),

Field observation in China

Dr. Joon Young AHN (NIER, Korea),

A study of long range transport (LTP) using aerosol mass spectrometer in Korea

Dr. Xue Zhong WANG (CRAES, China),

Chamber study at CRAES

Dr. Satoshi IREI (NIES, Japan),

A study of oxidation of organic aerosol using AMS and carbon isotope analysis

**(5) マスコミ等への公表・報道等**

特に記載すべき事項はない

**(6) その他**

特に記載すべき事項はない

**8. 引用文献**

- 1) J. T. Jayne, D. C. Leard, X. Zhang, P. Davidovits, K. A. Smith, C. E. Kolb, D. R. Worsnop : *Aerosol Science and Technology*, 33, 49-70 (2000) “Development of an Aerosol Mass Spectrometer for Size and Composition Analysis of Submicron Particles”
- 2) A. Takami, T. Miyoshi, A. Shimono, S. Hatakeyama : *Atmospheric Environment*, 39, 4913-4924 (2005) “Chemical composition of fine aerosol measured by AMS at Fukue Island, Japan during APEX period”
- 3) A. Takami, T. Miyoshi, A. Shimono, N. Kaneyasu, S. Kato, Y. Kajii, S. Hatakeyama : *J. Geophys. Res.* 112 D22S31 doi:10.1029/2006JD008120 (2007) “Transport of anthropogenic aerosols from Asia and subsequent chemical transformation”
- 4) Y. Takiguchi, A. Takami, Y. Sadanaga, X. Lun, A. Shimizu, I. Matsui, N. Sugimoto, W. Wang, H. Bandow, S. Hatakeyama : *J. Geophys. Res.*, doi10.1029 / 2007JD009462 (2008) “Transport and transformation of total reactive nitrogen over the East China Sea”
- 5) H. Fu, M. Zhang, W. Li, J. Chen, L. Wang, X. Quan, W. Wang : *Atmos. Chem. Phys.*, 12(2), 693-707, doi:10.5194/acp-12-693-2012 (2012) “Morphology, composition and mixing state of individual carbonaceous aerosol in urban Shanghai”
- 6) D. Goto, T. Nakajima, T. Takemura, K. Sudo : *Atmos. Chem. Phys.*, 11(21), 10889-10910, doi:10.5194/acp-11-10889-2011. (2011) “A study of uncertainties in the sulfate distribution and its radiative forcing associated with sulfur chemistry in a global aerosol model”
- 7) M. Kajino, Y. Inomata, K. Sato, H. Ueda, Z. Han, J. An, G. Katata, M. Deushi, T. Maki, N. Oshima, J. Kurokawa, T. Ohara, A. Takami, S. Hatakeyama : *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 12(5), 13405-13456, doi:10.5194/acpd-12-13405-2012. (2012) “Development of an aerosol chemical transport model RAQM2 and predictions of Northeast Asian aerosol mass, size, chemistry, and mixing type”
- 8) V. G. Ciobanu, C. Marcolli, U. K. Krieger, U. Weers, T. Peter : *J. Phys. Chem. A.*, 113(41), 10966-10978, doi:10.1021/jp905054d (2009) “Liquid-liquid phase separation in mixed organic/inorganic aerosol particles”
- 9) J. L. Jimenez, et al. : *Science*, 326, 1525, DOI: 10.1126/science.1180353 (2009) “Evolution of organic aerosols in the atmosphere”
- 10) K. Adachi, S. H. Chung, P. R. Buseck : *J. Geophys. Res.*, 115, D15206,

- doi:10.1029/2009JD012868 (2010) “Shapes of soot aerosol particles and implications for their effects on climate”
- 11) T. C. Bond, G. Habib, R. W. Bergstrom : *J. Geophys. Res.*, *111*, D20211, doi:10.1029/2006JD007315 (2006) “Limitations in the enhancement of visible light absorption due to mixing state”
- 12) M. Chin, T. Diehl, O. Dubovik, T.F. Eck, B.N. Holben, A. Sinyuk, D.G. Streets : *Ann. Geophys.*, *27*, 3439-3464 (2009)” Light absorption by pollution, dust, and biomass burning aerosols: a global model study and evaluation with AERONET measurements”

#### (4) 有機エアロゾル・エアロゾル金属成分の観測に関する研究

東京農工大学 大学院農学研究院 物質循環環境科学部門

畠山史郎

平成22～24年度累計予算額：32,205千円（うち、平成24年度予算額：10,374千円）

予算額は、間接経費を含む。

##### 【要旨】

長崎県福江島において平成22年度、23年度および24年度各年3-4回、合計10回の大気集中観測を行った。観測ではハイボリュームエアサンプラーを用い約24時間エアロゾルをサンプリングし、エアロゾル中の有機成分（直鎖アルカン類、多環芳香族炭化水素類（PAHs））および金属成分をそれぞれガスクロマトグラフ質量分析法、誘導結合プラズマ質量分析法により分析した。サンプリングはできるだけ個別粒子内部構造解析班と同期し、それぞれの粒子が捕集された時の粒子の平均化学組成情報を提供した。有機成分の組成・異性体比、金属成分の組成から気塊の発生源・発生活源を推定した。分析が終了している8回の観測データを季節毎に比較した結果、大陸由来だと考えられる気塊が多い春・冬は有機成分、金属成分を含む大気汚染物質濃度が高かった。PAHs組成から冬は石炭燃焼の影響がみられ、アルカン組成から化石燃料燃焼の影響がみられた。アルカン組成からはいずれの季節もバイオマスの影響を受けていることも示唆された。金属成分組成からは、冬に人為起源汚染物質の影響がみられること、海上を通る気塊が多い夏に重油燃焼の影響が大きいことが示唆された。これらは海上の船舶によるものであると考えられる。平成24年度には沖縄県辺戸岬において粒径別に捕集したエアロゾル中の無機イオン成分を測定した。その結果から、エアロゾルの発生源・発生活源により異なる粒径分布を示すことが示唆された。

【キーワード】 東シナ海、PAHs、エアロゾル金属成分、長距離越境汚染、発生源推定

##### 1. はじめに

エアロゾルは、地球の温暖化だけでなく冷却化にも働いているが、性状が極めて複雑で空間的・時間的変動が大きいことから、大気環境に及ぼす影響については未知・不確実なことが多い。また、大気エアロゾルと人間の健康影響との関連性についての研究が注目されており、PM10濃度が $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ 増加するごとに1日の総死亡者数が1%増加させるとの報告もある。人間の健康への配慮と環境への意識の高まりから、日本でも2009年9月9日にPM2.5の環境基準値が告示された。

平成25年1月～2月に中国の北京を中心とする広い地域でPM2.5が日本の環境基準（1日の平均値で $35\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）をはるかに超える高濃度で観測されたため、日本でもその影響が広く関心を集めた。一部には中国における高濃度がそのまま日本にも輸送されてきて大きな被害をもたらすような報道もあり、いたずらに恐怖心を煽られ、中国を発生源として糾弾するようになる事態にも至ったことは残念なことである。このような行き過ぎた報道や、無用の恐怖心を抱かせることなく東アジア地域の大气環境を監視するためにも、この地域の大气中におけるエアロゾル、およびその前駆体の動態を解明し、東アジアにおける現在、将来の大气汚染物質の空間分布、沈着量分布を定量化することは最重要課題であり、我が国に飛来するエアロゾルの発生活源地域や発生の起源（自然

か人為か、工業活動かバイオマス燃焼かなど)を解明することは、我が国の大気環境を健全なものとして保持していく上でも重要な課題である。

## 2. 研究開発目的

本研究では、アジア由来のエアロゾルの発生源・発生起源の推定を行うことを研究の中心的な課題としている。その主眼は単一の粒子の内部構造を解析して、その発生源や輸送途上での変質プロセスを推定することである。このような単一粒子による解析の信頼性を高めるためにはバルク分析により、単一粒子による解析が全体の代表性を保持しているものであることを確認することは非常に重要なポイントである。解析対象として単一粒子がきわめて特殊なものであつては、その解析が全体像を示すことにならないからである。このため、本サブテーマでは、大陸からの輸送の影響を直接受ける福江島においてエアロゾルを採取し、有機成分に含まれる多環芳香族炭化水素類 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs) と無機成分に含まれる金属成分を指標として、エアロゾル発生の起源を推定しようとするものである。PAHsは、化石燃料燃焼およびバイオマス燃焼をはじめとした、様々な燃焼起源から発生する。燃焼過程において、燃料の種類や燃焼時の温度、酸素量などに依存して生成するPAHsの種類や組成が異なるため、燃焼起源エアロゾルのトレーサーとしても注目されている。PAHsは大気中のOHラジカルやオゾン、NO<sub>3</sub>などのオキシダントとの反応によって除去される。PAHsの大気中の寿命は、種や反応条件によって大きく異なり、数時間から数十日以上まで、様々である。このような、種による反応性の違いは、エアロゾルのエイジングの評価に利用されている。

一方、エアロゾル中の金属元素は重量で約1%程度であるが、黄砂や海塩成分などの自然起源の物質とともに、工業や廃棄物燃焼、自動車排ガスなど多岐にわたる人為起源の物質も含んでいるため、これらの濃度の違いからエアロゾルの発生の起源を推定するには重要な成分である。またサンプルには多様な種が含まれているため、統計的な解析手法を組み合わせることにより、発生源地域の解析・推定を行うことも可能となる。本サブテーマではこのような統計解析手法による発生源地域の推定も行った。

## 3. 研究開発方法

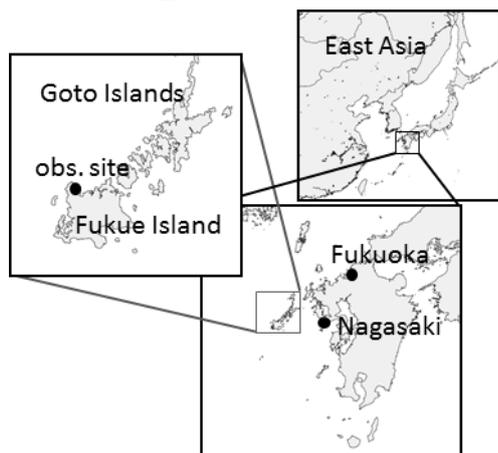
東アジアの風下に位置し、また都市部から離れているため大気汚染物質の大きな発生源の無い地域であり、長距離輸送されてくる大気汚染物質の影響を捉えやすいと考えられる長崎県の離島である五島列島・福江島で各季節において大気エアロゾルをサンプリングし、その有機成分および金属成分を分析した。有機成分はPAHs19種(そのうち解析には15種)、直鎖アルカン類20種、金属元素30種を対象とした。また、福江島同様、周囲に汚染源が無く越境大気汚染物質をとらえやすい沖縄県辺戸岬において粒径別に捕集したエアロゾル中のイオン成分8種を測定した。

### (1) 観測地点および観測期間

長崎県福江島(128.68E、32.75N)において観測を行った(図(4)-1)。観測期間は2010年3月25日～4月16日(n=22)、10月23～29日(n=5)、12月6～20日(n=14)、2011年3月14～20日、4月15～21日(3,4月合わせてn=12)、7月31日～8月10日(n=10)、11月4～13日(n=9)、2012年3月7～18日(n=11)、10月11～17日(n=5)、12月11～17日(n=6)、2月18日～3月2

日 ( $n = 12$ ) の計10回である。沖縄県辺戸岬 (128.25E、26.87N) における観測期間は2012年4月22～29日 ( $n = 7$ ) である。

福江島は長崎県五島列島に位置する人口約4万人の島で、辺戸岬は沖縄県の北端に位置しており、どちらもローカルな人為起源汚染物質の排出が少ないルーラルな地域であると考えられる。東シナ海周辺のこの地域は、冬季や春季なると北西の季節風により大陸の風下に位置し、大陸で発生したエアロゾルが頻繁に運ばれてくると考えられ、東アジア地域のエアロゾル輸送影響を考察するのに適したサイトであるといえる。



図(4)-1 観測場所 (長崎県福江島)

## (2) エアロゾルサンプリング

ハイボリュームエアサンプラー (HV-1000F, 柴田科学) を用い、有機成分はオープンエアアの石英繊維フィルター (203×254 mm, QR-1000, ADVANTEC)、無機成分はPM<sub>2.5</sub>インパクター<sup>1)</sup>を通したPTFEフィルター (203×254 mm, WP-500-50, SUMITOMO ELECTRIC) 上にエアロゾルを捕集した。流量は有機成分では1000 L min<sup>-1</sup>、金属成分では740 L min<sup>-1</sup>に設定し、捕集開始時および終了時に気温、気圧、積算流量を記録した。捕集はおよそ24時間行い、各サンプルの積算流量は有機成分約1400 m<sup>3</sup>、金属成分約1000 m<sup>3</sup>であった。石英フィルターは観測前に500℃で4時間焼き出し有機物を除去した。エアロゾル捕集前後でフィルター重量を秤量し、重量差と空気の捕集体積から全浮遊粒子状物質 (Total Suspended Particles, TSP) およびPM<sub>2.5</sub>重量濃度をそれぞれ算出した。

カスケードインパクター (ナノサンプラー, Kanomax) を用い、エアロゾルをPM<sub>10</sub>, 2.5, 1, 0.5, 0.1の粒径別に石英フィルター (φ=55 mm, Model 2500 QAT-UP, PALLFLEX) 上に捕集した。捕集はおよそ24時間、捕集流量は約40 L min<sup>-1</sup>、積算流量は約43 m<sup>3</sup>であった。

## (3) エアロゾル中有機成分・金属成分・イオン成分の分析

### 1) 有機成分分析

エアロゾルを捕集したフィルター全量を細かくカットし、ジクロロメタンおよびメタノール中に超音波抽出・濃縮した後シリカゲルカラム (ISOLUTE SI, Argonaut)、*n*-ヘキサンを用いたフラッシュクロマトグラフ (Isolute VacMaster-10, Biotage) により分画し、ガスクロマトグラフ質量分析計 (6890GC/5973MSD, Agilent) を用い、選択的イオン検出法によりPAHsおよび*n*-アルカン類の定量を行った<sup>2)3)</sup>。キャピラリーカラムにはHP-5MS (長さ30 m, 直径0.25 mm, 膜厚0.25 μm, Agilent J & W) を使用し、初期温度70℃ (2分間保持) から150℃まで毎分30℃の速度で昇温した

後、310℃まで毎分4℃で昇温し、10分間保持するというカラム昇温条件を用いた。エアロゾルを捕集したフィルターにPAHs抽出前に回収率補正用内部標準物質としてNaphthalene-d8 (NAP-d8)、Anthracene-d10 (ANT-d10)、*p*-Terphenyl-d12 (*p*-TPH-d12)、Benzo(a)anthracene-d12 (BaA-d12)をイソオクタンに溶解させた溶液(5 ppm)を添加し、回収率からPAHs濃度の補正を行った。

分析したPAHsは、米国EPAによって特定汚染物質に指定されている16種Naphthalene (NAP)、Acenaphthylene (ACY)、Acenaphthene (ACE)、Fluorene (FLU)、Phenanthrene (PHE)、Anthracene (ANT)、Fluoranthene (FLT)、Pyrene (PYR)、Benz(a)anthracene (BaA)、Chrysene (CHR)、Benzo(b)fluoranthene (BbF)、Benzo(k)fluoranthene (BkF)、Benzo(a)pyrene (BaP)、Indeno(1,2,3-cd)pyrene (IND)、Dibenz(a,h)anthracene (DBA)、Benzo(ghi)perylene (BPE)に、Retene (RET)、Benzo(e)pyrene (BeP)、Coronene (COR)の3種を追加した計19種である。エアロゾル中の19種のPAHsのうち、NAP、ACY、ACE、FLUについてはNAP-d8の回収率が低かったため解析対象から除外した。分析した*n*-アルカン類は炭素数14 (Tetradecane)–33 (Tritriacontane)の20種である。

PAHsは内部標準法、*n*-アルカン類は外部標準法により定量を行った。PAHs内部標準物質としてACE-d8、CHR-d12をそれぞれ分子量128~178、202~300の物質に対して用いた。内部標準物質と標準試料それぞれのピークエリアの強度比から濃度を求めた。標準試料には、PAHsは18 PAHs混合標準溶液 (PAHs Custom Mix 20  $\mu\text{g ml}^{-1}$ , Supelco) およびRET (Aldrich) をイソオクタンに溶解して作製した標準溶液を用い、アルカン類はC10-C40がそれぞれ100  $\mu\text{g mL}^{-1}$ の標準試薬 (CHIRON) を使用した。

## 2) 金属成分分析

PFA試料小容器 (15 mL容DV-15型式, 三愛科学株式会社) とマイクロウェーブ (MW) 用分解容器 (70 mL容P-70型式ポリプロピレン製外筒, PTFE製試料容器, 三愛科学) を用い、試料の密閉分解前処理を行った。エアロゾルを捕集したフィルターを4 cm×4 cmにカットした後にさらに細かくカットしPFA試料小容器に入れ、フッ化水素酸1.5 mL、硝酸2.5 mL、過酸化水素0.5 mLを順次加えた。この試料小容器をMW用分解容器に入れ、200 Wで10分間のMW加熱分解を行った。室温まで放冷した後にフッ化水素酸を揮発させるために試料小容器を開け、ホットプレート上で200℃に加熱し濃縮した。この濃縮溶液を濾過し、超純水で希釈したものを試料溶液とした。

定量には誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP-MS, Agilent 7500) を用い、分析対象としたのは ${}^7\text{Li}$ 、 ${}^{23}\text{Na}$ 、 ${}^{24}\text{Mg}$ 、 ${}^{27}\text{Al}$ 、 ${}^{39}\text{K}$ 、 ${}^{43}\text{Ca}$ 、 ${}^{51}\text{V}$ 、 ${}^{53}\text{Cr}$ 、 ${}^{55}\text{Mn}$ 、 ${}^{57}\text{Fe}$ 、 ${}^{59}\text{Co}$ 、 ${}^{60}\text{Ni}$ 、 ${}^{63}\text{Cu}$ 、 ${}^{66}\text{Zn}$ 、 ${}^{69}\text{Ga}$ 、 ${}^{75}\text{As}$ 、 ${}^{82}\text{Se}$ 、 ${}^{85}\text{Rb}$ 、 ${}^{88}\text{Sr}$ 、 ${}^{95}\text{Mo}$ 、 ${}^{107}\text{Ag}$ 、 ${}^{111}\text{Cd}$ 、 ${}^{115}\text{In}$ 、 ${}^{118}\text{Sn}$ 、 ${}^{121}\text{Sb}$ 、 ${}^{133}\text{Cs}$ 、 ${}^{137}\text{Ba}$ 、 ${}^{205}\text{Tl}$ 、 ${}^{208}\text{Pb}$ 、 ${}^{209}\text{Bi}$ である。このうち、 ${}^7\text{Li}$ 、 ${}^{39}\text{K}$ 、 ${}^{107}\text{Ag}$ 、 ${}^{133}\text{Cs}$ は季節によって定量下限以下、あるいは分析精度が保証できなかったため解析対象からは除外した。標準試料には各標準原液 (1000 ppm、和光純薬) を希釈して用い、内部標準物質として5%硝酸で希釈し500 ppbに調製した ${}^{103}\text{Rh}$ を用いた。

## 3) イオン成分分析

エアロゾルを捕集したフィルターを細かくカットし、エタノールおよび蒸留水中に超音波抽出し、メンブレンフィルター (イオンクロマト系13AI、孔径:0.45  $\mu\text{m}$ 、倉敷紡績) により濾過した後イオンクロマトグラフ (島津製作所) により分析した。測定成分は、カチオン6種 ( $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ ) およびアニオン4種 ( $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) である。このうち解析には $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ を除く8種を使用した。標準試料には各標準原液 (1000 ppm、和光純薬) を希釈して用いた。

#### (4) 解析

福江島に到達した気塊の輸送経路を推定するために、NOAA HYSPLIT4モデル<sup>4)</sup>を用い後方流跡線解析を行った。流跡線の初期地点を福江島上空500mとし、追跡時間を96時間とした。

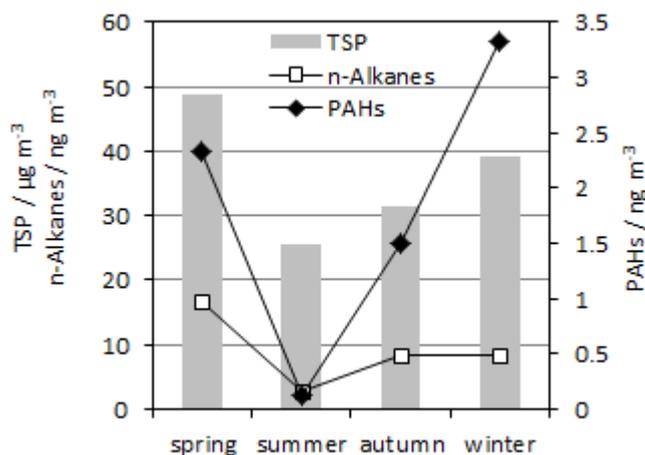
### 4. 結果及び考察

#### (1) 有機成分および TSP

観測された TSP (Total Suspended Particles : 全浮遊粒子状物質) 平均濃度、15 種の  $\Sigma$  PAHs 平均濃度、および 20 種の  $\Sigma n$ -アルカン平均濃度を季節毎にまとめると、それぞれ春  $49 \pm 20 \mu\text{g m}^{-3}$ 、 $2.3 \pm 1.3 \text{ ng m}^{-3}$ 、 $17 \pm 8.6 \text{ ng m}^{-3}$ 、夏  $26 \pm 12 \mu\text{g m}^{-3}$ 、 $0.12 \pm 0.15 \text{ ng m}^{-3}$ 、 $2.9 \pm 1.6 \text{ ng m}^{-3}$ 、秋  $31 \pm 13 \mu\text{g m}^{-3}$ 、 $1.5 \pm 1.5 \text{ ng m}^{-3}$ 、 $8.3 \pm 3.5 \text{ ng m}^{-3}$ 、冬  $39 \pm 21 \mu\text{g m}^{-3}$ 、 $3.3 \pm 1.9 \text{ ng m}^{-3}$ 、 $8.4 \pm 4.1 \text{ ng m}^{-3}$  であった。TSP は春 > 冬 > 秋 > 夏であり、PAHs は冬 > 春 > 秋 > 夏、 $n$ -アルカンは春 > 秋  $\approx$  冬 > 夏という濃度差を示していた (図 (4)-2)。それぞれの観測期間における TSP 濃度および各 PAHs、各  $n$ -アルカン濃度を表 (4)-1-1、表 (4)-1-2 に示す。

図 (4)-3 に示した後方流跡線解析の結果から、春・秋・冬の TSP や有機成分濃度が高い時、気塊は大陸由来であることが多く、主に夏にみられるような濃度が低い時の気塊は太平洋由来であることが示唆された。特に濃度が高い冬季の気塊の多くは北京上空を通過していることがわかる。

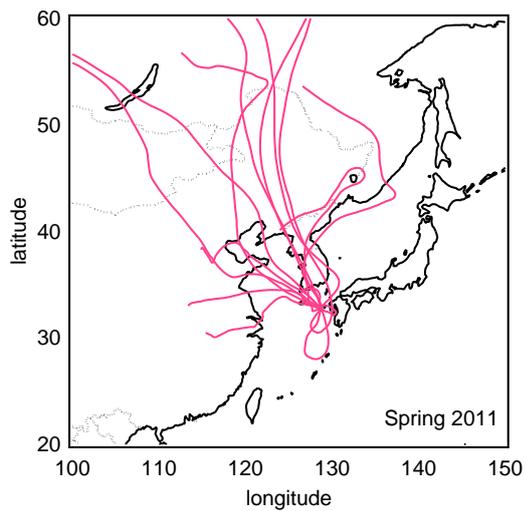
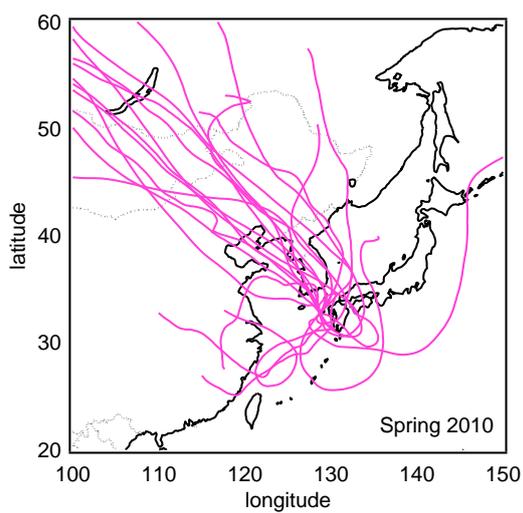
図 (4)-4 に PAHs の各成分、図 (4)-5 に  $n$ -アルカン類各成分の季節変化を示す。PAHs では、冬に CHR や BbF, BkF といった化石燃料燃焼起源物質の濃度が高くなっていた。アルカン類ではどの季節でも炭素数 C23~33 において奇数優位性がみられた。一般に高等植物の葉ワックスが放出するアルカンは強い奇数優位性を示す<sup>5)</sup>ことから、どの季節においても植物、バイオマスの影響が示唆された。さらに冬には石炭・石油などの化石燃料燃焼起源であると考えられる炭素数優位性のない C17~24 の濃度が高かった。

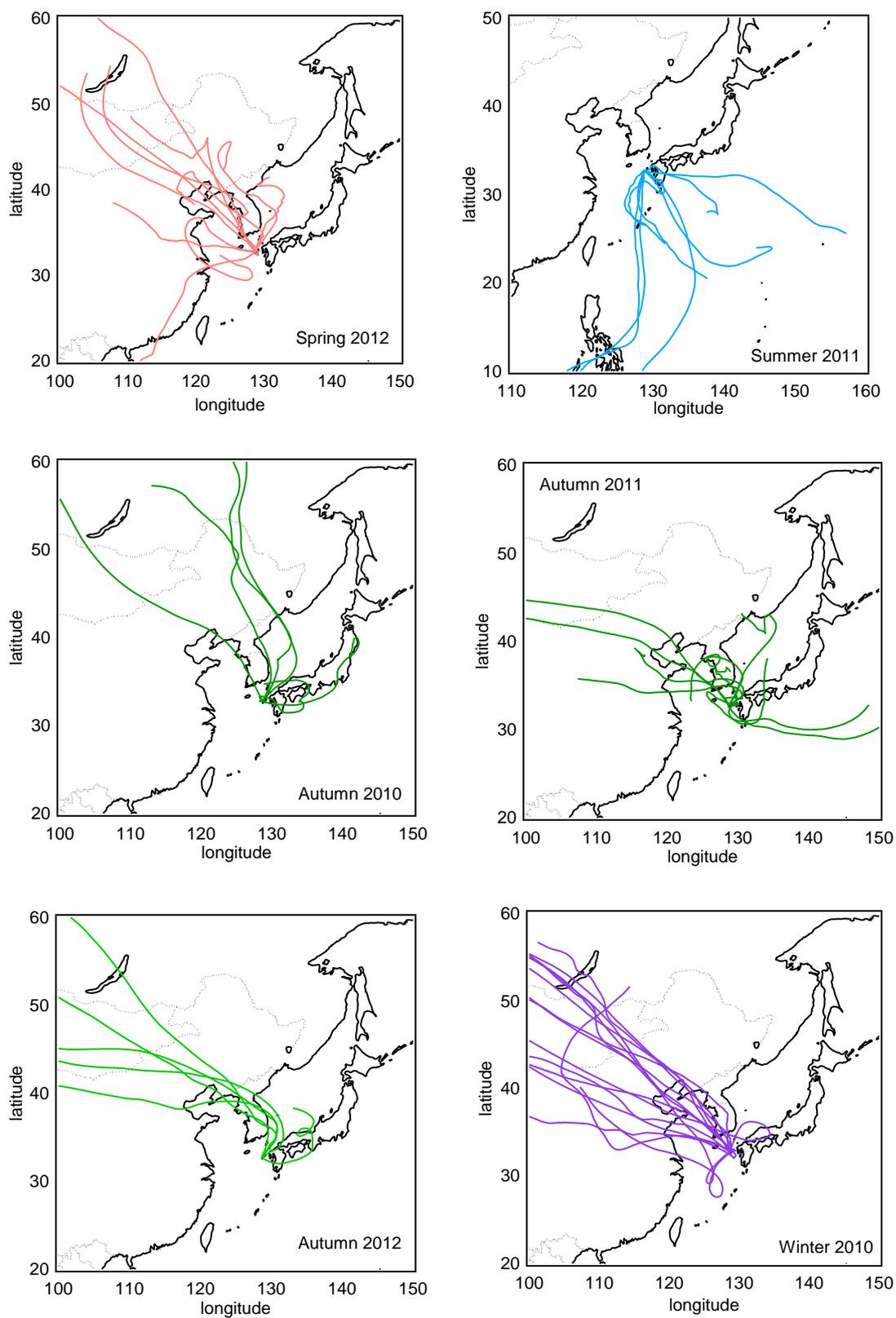


図(4)-2 各季節における TSP 平均濃度、15 種の PAHs 平均総濃度、および 20 種の  $n$ -アルカン平均総濃度

表(4)-1-1 各観測期間におけるPAHs濃度 ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )

	Spring 2010	Autumn 2010	Winter 2010	Spring 2011	Summer 2011	Autumn 2011	Spring 2012	Autumn 2012
PHE	220±130	110±94	710±460	400±170	7.9±11	66±130	430±230	250±110
ANT	6.0±4.5	5.6±4.7	16±8.9	14±6.8	0.81±1.3	0.74±9.2	12±5.6	16±13
FLT	260±190	180±140	350±210	750±420	11±18	120±180	560±350	610±240
PYR	170±130	130±92	220±130	500±280	8.9±14	89±120	350±220	400±170
BaA	73±44	61±40	110±63	70±33	3.7±5.2	23±26	62±37	53±25
CHR	150±110	91±68	480±290	320±180	13±19	81±110	280±180	390±160
BbF	150±100	82±53	370±250	280±140	14±18	94±130	290±180	490±200
BkF	53±39	35±27	230±130	190±110	11±14	50±44	160±100	72±33
BeP	89±63	57±35	220±130	180±100	11±14	59±71	170±110	290±120
BaP	60±42	42±24	140±93	130±90	7.5±11	43±46	110±69	240±110
IND	150±96	59±38	180±98	170±83	14±15	61±68	160±99	150±64
BPE	100±65	40±23	84±47	150±71	11±11	59±64	140±88	240±110
DBA	12±8.3	9.5±7.1	56±31	21±13	2.1±2.3	8.5±8.2	19±11	21±10
COR	32±16	15±10	93±57	77±24	5.4±4.7	34±39	72±44	92±36
RET	19±17	7.2±12	71±48	25±13	2.5±1.4	0.70±4.4	36±29	16±9.2
Total( $\text{ng m}^{-3}$ )	1.6±1.0	0.9±0.6	3.3±1.9	3.3±1.6	0.12±0.15	0.80±1.0	2.9±1.7	3.3±1.4
TSP ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	44±21	31±13	39±21	58±15	26±12	26±14	48±19	39±8.4

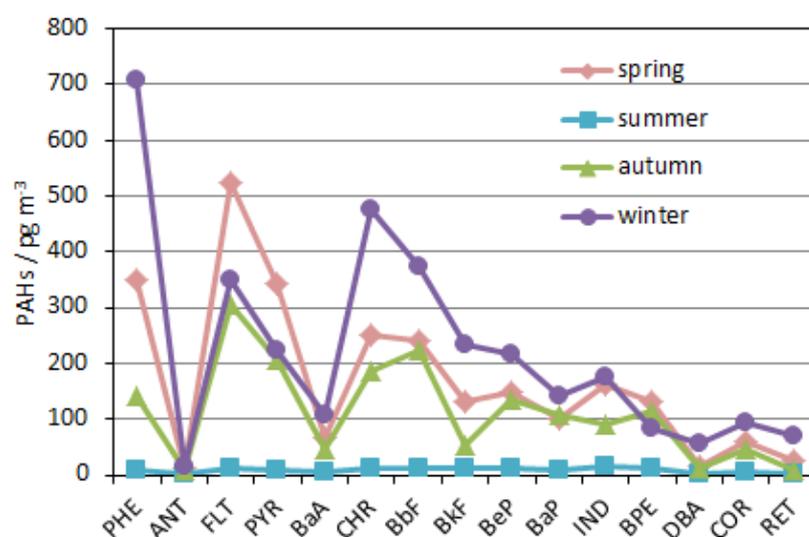




図(4)-3 各観測期間における後方流跡線 (ピンク：春、水色：夏、緑：秋、紫：冬)

表(4)-1-2 各観測期間における*n*-Alkanes濃度( $\text{ng m}^{-3}$ )

	Spring 2010	Autumn 2010	Winter 2010	Spring 2011	Summer 2011	Autumn 2011	Spring 2012	Autumn 2012
C14	0.12±0.083	0	0.016±0.032	0.19±0.18	0.015±0.0095	0.077±0.061	0.082±0.025	0.15±0.21
C15	0.056±0.025	0	0.0032±0.012	0.13±0.13	0.0075±0.0028	0	0	0.078±0.11
C16	0.054±0.024	0.0043±0.0097	0.0050±0.019	0.16±0.18	0.021±0.0083	0.14±0.11	0.065±0.017	0.16±0.21
C17	0.12±0.052	0.0057±0.0062	0.0051±0.019	0.19±0.22	0.0096±0.0043	0.093±0.049	0.060±0.043	0.15±0.21
C18	0.11±0.061	0.0091±0.0068	0.026±0.030	0.14±0.17	0.0067±0.0044	0.071±0.033	0.080±0.038	0.12±0.17
C19	0.56±0.81	0.042±0.019	0.13±0.075	0.17±0.12	0.012±0.015	0.052±0.018	0.11±0.044	0.077±0.066
C20	0.33±0.22	0.0020±0.0045	0.30±0.16	0.25±0.14	0.011±0.0062	0.065±0.021	0.22±0.10	0.067±0.029
C21	0.93±0.63	0.11±0.10	0.46±0.22	0.57±0.35	0.028±0.0083	0.089±0.031	0.57±0.33	0.11±0.035
C22	0.86±0.44	0.10±0.074	0.66±0.32	0.82±0.64	0.021±0.015	0.16±0.089	1.0±0.67	0.15±0.052
C23	1.6±0.56	0.21±0.14	0.85±0.45	1.4±1.1	0.12±0.11	0.35±0.25	1.7±1.2	0.37±0.12
C24	1.0±0.50	0.16±0.097	0.73±0.43	1.0±0.75	0.079±0.0036	0.45±0.37	1.7±1.2	0.46±0.22
C25	1.8±0.77	0.37±0.23	0.86±0.50	1.6±1.2	0.22±0.091	0.75±0.53	1.8±1.1	0.94±0.37
C26	0.81±0.41	0.31±0.18	0.70±0.38	1.2±0.89	0.15±0.070	0.77±0.57	1.3±0.63	0.77±0.36
C27	1.9±0.95	0.74±0.51	0.68±0.38	1.6±0.98	0.39±0.18	0.81±0.52	1.3±0.53	1.56±0.46
C28	0.65±0.31	0.26±0.18	0.37±0.17	0.73±0.56	0.16±0.075	0.51±0.32	0.71±0.26	0.69±0.26
C29	3.2±1.6	2.0±1.2	1.1±0.60	2.4±1.2	0.68±0.62	1.3±0.62	1.4±0.55	2.1±0.52
C30	0.54±0.53	0.18±0.13	0.22±0.076	0.49±0.46	0.14±0.071	0.28±0.16	0.43±0.15	0.41±0.15
C31	2.6±1.5	1.6±0.91	0.81±0.34	1.5±0.82	0.51±0.52	0.84±0.41	0.83±0.47	1.4±0.48
C32	0.38±0.19	0.19±0.18	0.18±0.042	0.39±0.44	0.092±0.060	0.17±0.12	0.24±0.083	0.16±0.038
C33	1.2±0.74	0.79±0.49	0.34±0.11	0.630531281	0.20±0.12	1.0±0.87	0.31±0.16	0.32±0.13
Total( $\text{ng m}^{-3}$ )	19±8.6	7.0±3.7	8.4±4.1	16±9.7	2.9±1.6	8.0±3.7	14±6.9	11±2.5
TSP( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	44±21	31±13	39±21	58±15	26±12	26±14	48±19	39±8.4



図(4)-4 PAHs各成分の季節変化

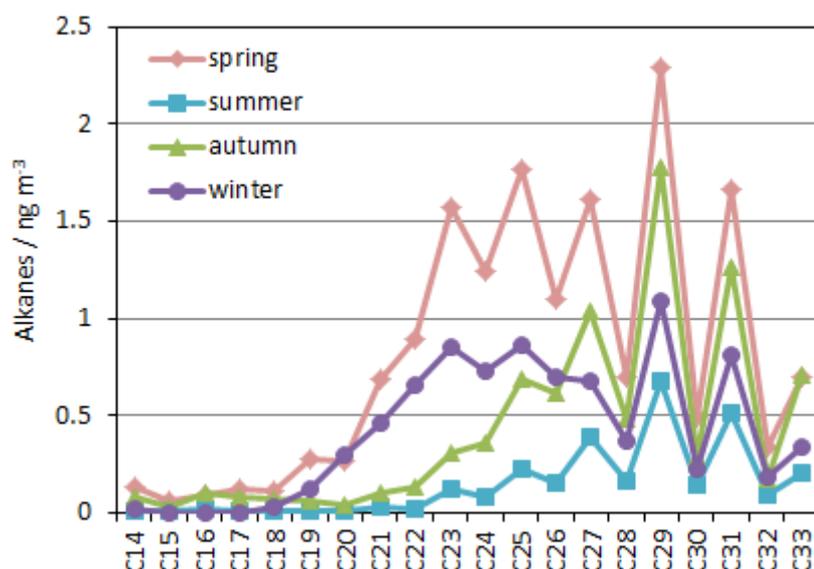


図 (4)-5 *n*-アルカン類各成分の季節変化

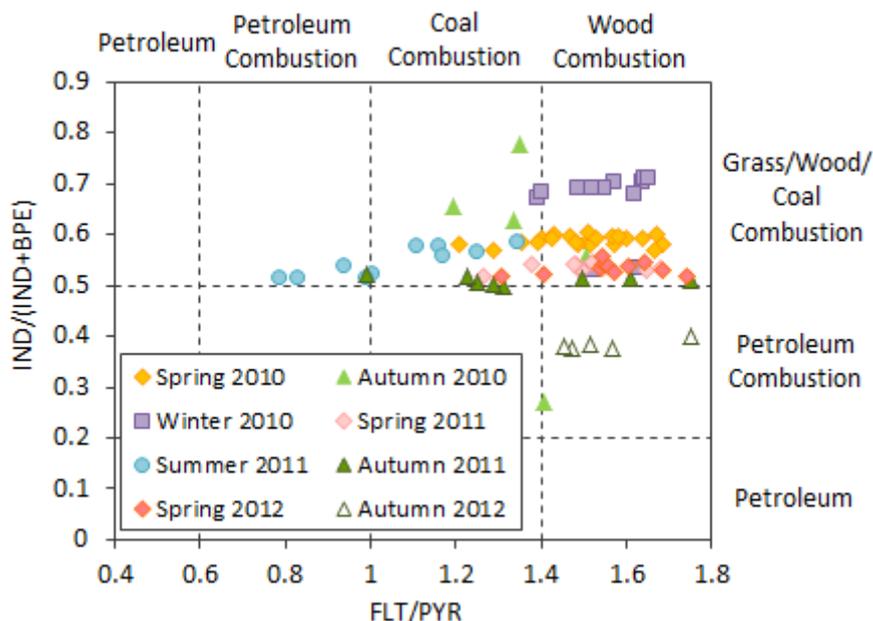
発生起源識別の指標として PAHs の異性体比<sup>6)7)8)</sup>を用いて検討を行った。大気中の PAHs 組成はその大気反応性の違いから時間と共に変化するが、異性体同士は熱力学特性が似ており揮発や吸脱着等による分別は起こらないと考えられている。FLT/PYR および IND/(IND+BPE) を観測ごとにプロットしたものを図(4)-6 に示す。Yunker et al.<sup>6)</sup>によると、FLT/PYR が<0.4 の時は石油、0.6~1 の時は石油燃焼、1~1.2 の時は石炭燃焼、>1.4 の時はバイオマス燃焼と推定される。また、IND/(IND+BPE) が<0.2 の時は石油、0.2~0.5 の時は石油燃焼、>0.5 の時は石炭およびバイオマス燃焼であると推定されている。冬は双方の異性体比から、バイオマスおよび石炭燃焼の影響が顕著であることが推定される。春は FLT/PYR ではバイオマスおよび石炭燃焼と推定されるが、IND/(IND+BPE) の値が冬に比べると小さく、石油燃焼の影響も受けているのではないかと推定される。秋はかなりばらついているが、2011 年で比較してみると春の値に近く、春同様にバイオマスおよび石炭燃焼の影響が顕著であると考えられる。夏は FLT/PYR の値が他の季節と比較して小さくなっており、石油燃焼の影響が大きいことが推定される。

*n*-アルカンから Carbon Preference Index (CPI) を計算した。CPI は偶数炭素アルカン濃度に対する奇数炭素アルカン濃度の比であり、発生起源の指標となる。前述したように高等植物の葉ワックスが放出するアルカンは高い奇数優位性を示すため、CPI は 5~10 の範囲にある。これに対し、石炭・石油などの化石燃料燃焼に由来するアルカンは偶数・奇数の優位性を持たないため CPI は 1 となる。従って都市域では CPI は 1 に近い値を示す<sup>5)</sup>。図(4)-7 に示したように、CPI は春:2.2、夏:3.2、秋2.9、冬1.5 と、冬に最も 1 に近い値を示した。さらにアルカン濃度に対する植物の葉ワックス濃度を以下の式により計算しその割合を図(4)-7 に示した。

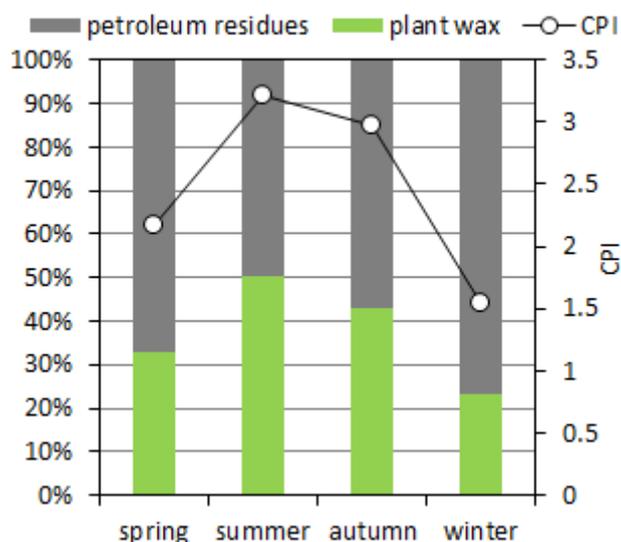
$$[\text{Wax } C_n] = [C_n] - [(C_{n+1} + C_{n-1}) / 2] \quad (4-1)$$

ここで [Wax  $C_n$ ] は植物葉ワックス濃度、 $[C_n]$  は炭素数  $n$  の *n*-アルカン濃度である。植物の葉ワック

スの割合は春：32%、夏：47%、秋：43%、冬：23%となり、夏・秋に葉ワックスの示す割合が大きかった。枯れた葉は緑の葉よりも高い割合でワックスアルカンを放出していると考えられており<sup>9)</sup>、秋に高いワックス割合が得られたものであると考えられる。冬に葉ワックスの寄与が小さいということは冬のアルカン類については石炭・石油等の化石燃料燃焼の影響が大きいことを示しており、PAHs 組成および異性体比、アルカン組成と併せて、冬季にみられる高濃度 PAHs は中国都市部の集中暖房による石炭燃焼の影響を強く受けていると考えられる。



図(4)-6 PAHs 異性体比による気塊の発生起源推定



図(4)-7 各季節における Carbon Preference Index および植物葉ワックスの割合

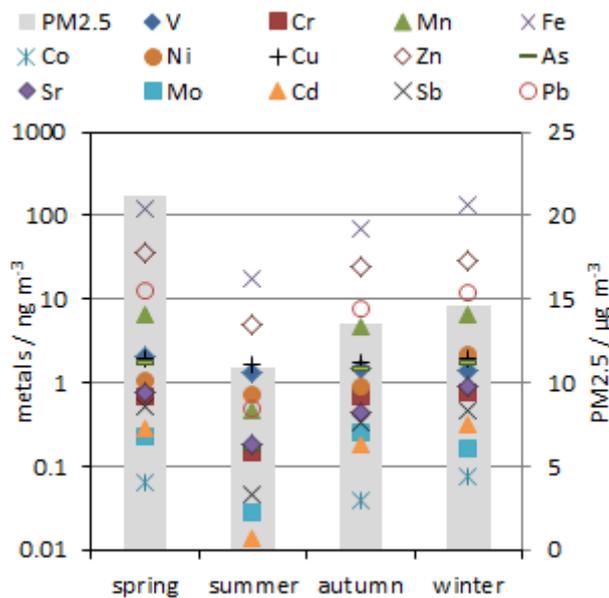
## (2) 金属成分および PM<sub>2.5</sub>

各季節における PM<sub>2.5</sub> および主な金属成分平均濃度を図(4)-8 に、各観測期間における PM<sub>2.5</sub> および主な金属成分平均濃度を表(4)-2 に示す。有機成分と同様、大陸上空を通過してきたと考えられる気塊が多い春や冬にどの金属成分も高い濃度を示し、太平洋上を通過してきたと考えられる夏は低い濃度を示していた。

濃縮係数 (Enrichment Factor, EF) を用い、エアロゾル中の金属元素 X が人為汚染由来であるか土壌由来であるかを地殻中の既知の元素濃度比<sup>10)</sup>と比較することで分別した。指標物質には Fe を用いた。EF は以下の式のように表される。

$$EF = ([X]_{\text{aerosol}}/[Fe]_{\text{aerosol}}) / ([X]_{\text{crust}}/[Fe]_{\text{crust}}) \quad (4-2)$$

EF が 10 以下の時を土壌由来、100 以上を人為汚染由来であるとし、表(4)-2 を色分けした。金属成分全体では春と冬に大きな濃度差はみられないが、Cd や Pb といった人為起源元素については冬に特に濃度が高く、有機成分同様に冬の化石燃料燃焼の影響を示唆していた。また、夏は全体に金属成分濃度が低いが、V や Ni については秋と同様の濃度を示し、さらに EF も高い値を示した。Cu 濃度は他の季節と変わらず、EF も他の季節より高めだった。PM<sub>2.5</sub> についても有機成分や金属成分ほどには春・秋・冬に比べ低くはなかった。V, Ni は重油燃焼の指標物質であり、これらの結果は夏に重油燃焼の影響が大きいことを示唆している。

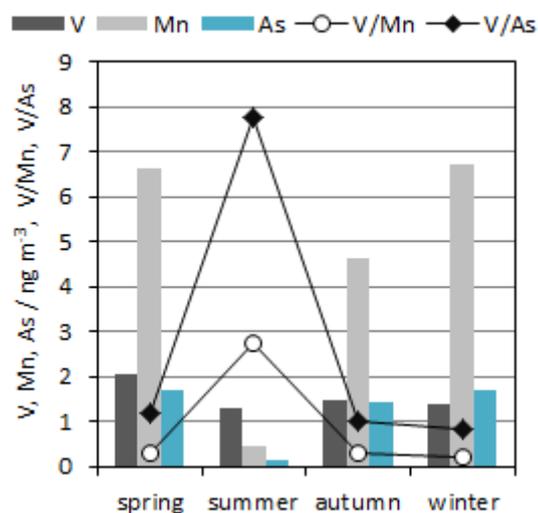


図(4)-8 各季節における PM<sub>2.5</sub> 濃度および主な金属成分濃度

表(4)-2: 各観測期間におけるPM<sub>2.5</sub> (μg m<sup>-3</sup>) および主な金属成分 (ng m<sup>-3</sup>) 濃度

	Spring 2010	Autumn 2010	Winter 2010	Spring 2011	Summer 2011	Autumn 2011	Spring 2012	Autumn 2012
PM <sub>2.5</sub>	17±9.1	11±5.0	15±8.3	26±11	11±6.2	13±10	23±11	17±6.0
V	1.3±0.89	0.81±0.48	1.4±1.0	2.7±2.1	1.3±0.66	1.3±1.2	2.2±1.1	2.3±1.8
Cr	0.37±0.31	0.29±0.15	0.74±0.66	0.73±0.43	0.14±0.12	0.54±0.60	0.98±0.76	1.2±0.88
Mn	3.7±3.2	2.0±1.5	6.7±6.7	7.5±3.0	0.48±0.49	4.1±5.9	8.7±6.9	7.9±5.0
Fe	100±100	40±22	130±160	150±88	17±28	43±59	110±78	130±89
Co	0.050±0.048	0.022±0.011	0.074±0.083	0.080±0.041	0.0094±0.0083	0.028±0.032	0.068±0.046	0.070±0.050
Ni	0.82±0.40	0.91±0.79	2.2±4.0	1.3±0.97	0.72±0.53	0.60±0.64	1.2±0.66	1.3±0.97
Cu	1.6±2.8	2.5±1.6	1.9±1.8	1.8±1.4	1.7±4.3	0.97±1.5	2.5±2.0	1.8±1.2
Zn	18±15	8.5±4.5	29±27	32±22	4.9±4.1	21±34	59±45	43±31
As	0.72±0.46	0.72±0.52	1.7±1.5	1.7±1.2	0.17±0.062	0.95±1.7	2.8±2.3	2.7±1.5
Mo	0.094±0.087	0.10±0.066	0.16±0.12	0.27±0.17	0.028±0.013	0.19±0.19	0.31±0.24	0.48±0.38
Cd	0.11±0.075	0.075±0.063	0.32±0.29	0.33±0.23	0.014±0.0087	0.14±0.24	0.43±0.33	0.32±0.19
Pb	3.9±2.6	2.3±2.1	12±12	13±8.0	0.48±0.35	6.3±13	21±18	14±7.3
Enrichment Factor of Fe:		10 >	10-100	100 <				

長距離輸送された気塊中のエアロゾル濃度は滞留時間、気象条件等の要因によってその濃度は大きく変化する。そのため、大気中濃度だけでなく、発生源の情報をより良く保存する指標として金属元素比が用いられる<sup>11)12)</sup>。Vは重油燃焼、Mnは鉄鋼工業や土壌からの排出のトレーサーとなる元素である。この比を用いることによって相対的に石油燃焼が活発であるか否かの情報を得ることができる<sup>11)12)</sup>。各季節におけるV/MnおよびV、Mnそれぞれの濃度を図(4)-9に示す。V/Mnは夏に他の季節よりも大きな値を示し、夏に重油燃焼の影響が顕著であることを示唆しており、前述のFLT/PYRと同様の傾向を示した。また、石油燃焼と石炭燃焼を切り分けるため石炭燃焼の指標であるAsとVとの比およびAs濃度を同様に図(4)-9に示す。



図(4)-9 各季節におけるV、Mn、As濃度およびV/Mn、V/As

V/Mn同様にV/Asも夏に大きくなっており、重油燃焼の影響を裏付けている。重油は船舶の燃料として使用され、船舶由来のエアロゾルからVが検出されること<sup>13)14)</sup>、夏の気塊が主に太平洋方向から飛来して来ていると考えられること（図(4)-3）から、夏は海上の船舶による重油燃焼の影響が顕著であると考えられる。春・秋・冬はV/Mn、V/As共に夏よりも小さい値を示しており、石油燃焼だけでなく石炭燃焼や土壌からの排出の影響が大きいことが示唆された。春・秋・冬においても海上や日本上空を通過したと考えられる気塊については比較的V/Mnが高いことから、夏以外にも船舶の影響はみられるが、汚染物質濃度の高い大陸由来の気塊では海上由来の気塊に比べかなりMn濃度が高いため、他の発生起源情報に打ち消されている可能性が考えられる。

### (3) 統計解析による発生源地の推定

上記のような手法により発生の起源に関する推定を進めるとともに、金属元素成分のデータを元に統計解析の手法による発生源地域の推定も行った。

解析に用いた福江での観測データは2010/3/25-4/15、10/23-10/28、12/6-12/19、2011/3/14-3/19、4/15-4/20、7/31-8/9、11/4-11/12のものである。

発生源の推定のためまずPMF解析（Positive Matrix Factorization）を行った。PMFは発生源別寄与濃度の推定に用いられる多変量モデルである。PMF法は、多数個の環境測定データを統計的に解析処理して、主要因子数とそれら因子プロファイルおよび因子寄与濃度を算出しようとするものである。PMF法は発生源組成の情報を解析に用いることがない点が、従来用いられてきたCMB（Chemical Mass Balance）法とは異なり優れている点である。PMF法は推定された因子プロファイルが負にならない（発生源の濃度が負にならない）ことを前提とし、観測点での実測値から統計的に意味がある共通変動因子を抽出する。この方法は、データマトリックス $x$ を因子プロファイル $f$ と因子寄与 $g$ に分け、それぞれに非負制約をかけた条件で行う因子分析である。この関係式は、次の式(4-3)のように示される。

$$x_{ij} = \sum_{h=1}^p g_{ih} f_{hj} + e_{ij} \quad (4-3)$$

ここでは $x_{ij}$ は測定日 $i$ に測定された $j$ 成分の濃度、 $p$ は因子数、 $h$ は因子番号、 $g_{ih}$ は測定日 $i$ の因子 $h$ の相対寄与、 $f_{hj}$ は因子 $h$ のプロファイルにおける $j$ 成分濃度、 $e_{ij}$ は観測日 $i$ の $j$ 成分の残差である。ここで残差とは実測値 $x$ とPMF法による予測値の差異のことである。このように抽出された因子≡発生源とみなすことで発生源推定を行う。

因子の抽出は最小二乗法で行い、残差を測定誤差 $s$ で重み付けした式(4-4)の $Q$ 値が最小になる値を求める。

$$Q = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \left( \frac{e_{ij}}{s_{ij}} \right)^2 \quad (4-4)$$

PMFに設定する因子数( $p$ )の決定には以下の4点を考慮した。

- (1) 繰り返し計算を20回に設定し、3~10まで因子数を変化させた時の $Q$ 値の変化。
- (2) PM2.5中の各成分入力データと計算値の残差の平均の最大値(IM)の変化。

(3)PM2.5中の各成分入力データと計算値の残差の標準偏差の最大値(IS)の変化。

(4)それぞれのファクターで繰り返し計算20回を行った時のQ値の標準偏差。

本研究ではそれらの変化が緩やかになり始める因子数5~8の中から、発生源の情報として物理的に意味を為す因子を最適な因子数とした。その結果福江のデータについては6因子を妥当な因子数と判断した。なお今回行ったPMFによる解析は、米国環境保護庁(EPA)から無償配布されているPMF 3.0(3-dimensional PMF)を用いて行った。福江でのPMF解析の結果、海塩、黄砂、土壌、石油燃焼、石炭燃焼、交通の6つの因子を得ることができた。

PMF解析から得られた因子を元に、これと後方流跡線解析を組み合わせたTPSCF解析(Total Potential Source Contribution Function)により発源地域の推定を行った。PSCF解析は、発生源が存在する可能性のある地域や排出源地域から受容地域への輸送経路を、大気汚染濃度もしくはPMFにより計算された起源の寄与と気塊の流跡を組み合わせる方法である。TPSCFでは、期間中に観測された汚染に寄与した発生源の可能性のある地域の分布を示す条件付きの確率関数を見積もる。起源の範囲は、一定に分割した範囲のグリッドのセルの数に分割される。今回は $1^{\circ} \times 1^{\circ}$ の範囲のグリッドで分割した。後方流跡線の計算は米国海洋大気庁(NOAA)がインターネット上(<http://www.ready.noaa.gov/ready/open/hysplit4.html>)で公開しているHYSPLIT4(Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory)モデルを用いた。

福江のデータによるPMF解析で得られた各因子と元素比についてTPSCF解析を行い、発源地域を推定した。

福江島における海塩因子のTPSCFの結果は全方位からの影響を表しているものであると解釈された。また、黄砂因子のTPSCFの結果は北京の北西に位置する黄土高原やゴビ砂漠、モンゴルの草原地帯の発生源を表した。これは従来考えられていた黄砂発生源と一致し、整合性が取れていると考えられる。土壌因子のTPSCFの結果は広範囲に分布しており、ローカルな発生源つまり福江島そのものが中心であることを表した。

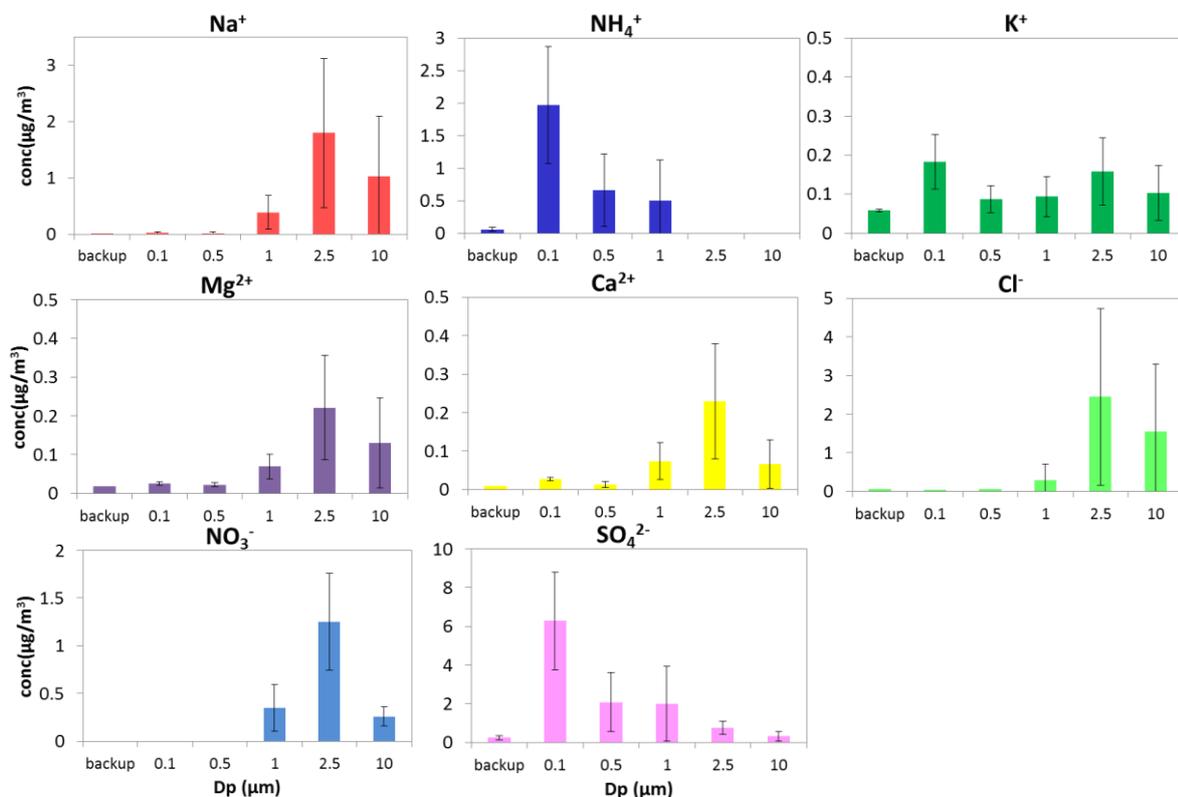
これに対して、石油燃焼因子のTPSCFの結果は上海近傍の工業地帯やロシアのウラジオストク、そして他の因子とは異なり強い海洋上の発生源を示した。東シナ海でのTPSCFの値が非常に高い値となり、海洋上の発生源としては船舶の重油燃焼が考えられる。現在、船舶が使用する重油には不純物が多く含まれ、また燃焼後の大気汚染物質の排出を規制する国際的な取り組みが不十分なため、船舶の重油燃焼という発生源は大きな寄与を持っていると考えられる。

石炭燃焼因子のTPSCFの結果は北京や上海といった中国の大都市域の発生源を強く表しており、他にも中国全体に発生源が分布していることを示唆している。中国は近年石油や天然ガスも消費しているが、まだまだ大部分のエネルギーを石炭に頼っており、石炭燃焼から発生したエアロゾルが長距離越境汚染をもたらしていることが明確に表された。また、石炭燃焼から排出されるエアロゾルには多くの有害金属が含まれており、越境汚染による健康影響が懸念される。

交通由来のダストを示す因子は上海、北京、ソウル、東京、大阪、福岡・長崎、ウラジオストク等の人口の多い大都市の発生源を表していた。他の因子と比べて特徴的なのが日本や韓国からの寄与を強く表している点であった。都市型の大気汚染である交通由来のダストも長距離越境汚染に大きくかかわっていることが示唆される。

#### (4) 沖縄・辺戸岬における粒径別エアロゾルイオン成分

図(4)-10に沖縄・辺戸岬で観測された粒径別エアロゾル中の無機イオン成分を示す。PM0.1、0.5、1  $\mu\text{m}$ の粒径が小さいステージでは人為起源であると考えられる $\text{NH}_4^+$ や $\text{SO}_4^{2-}$ などが支配的であり、粒径が大きくなるにつれて土壌や海塩などの自然起源だと考えられる $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ が支配的であった。また、バイオマス燃焼の指標とされる $\text{K}^+$ はPM0.1と2.5の2つのピークを示していた。これらの結果から、エアロゾルの発生起源により異なる粒径分布を示すことが示唆された。また、前述した船舶由来のVを含むエアロゾルは他の人為起源エアロゾルと異なる粒径分布を持つことが報告されており<sup>13)15)</sup>、発生源や発生起源の詳細な検討のためには今後エアロゾルの粒径別測定を行っていくことが重要であると考えられる。



図(4)-10 沖縄辺戸岬において観測されたエアロゾル中イオン成分の粒径分布

### 5. 本研究により得られた成果

#### (1) 科学的意義

東アジアから輸送されるエアロゾルは様々な発生源に由来している。我が国に飛来するエアロゾルが、地域的にどこから輸送されてくるかは重要な観点であるが、それと同時にどのような起源から発生したものが輸送されてくるのかを明らかにすることも、その影響を把握し、対策を立てる上で重要な情報となる。B-1006研究課題では先端的単一微粒子内部構造解析装置による越境汚染微粒子の起源・履歴解明の高精度化を目指しているが、その推定を裏付けるためにも、バルク分析からの発生起源の解明は欠かせない。今回の本サブテーマにおける研究ではPAHsなどの有機エアロゾルからの推定と、エアロゾル金属成分からの推定を組み合わせ、起源の推定精度を

高めた。また統計解析手法により発生源地の推定も行った。この成果を、単一粒子解析と組み合わせることで、起源の推定をより精度高くすることができ、対策に結びつけることが可能となるものと期待される。

## (2) 環境政策への貢献

### <行政が既に活用した成果>

特になし。

### <行政が活用することが見込まれる成果>

長距離越境大気汚染問題において、発生源である中国の影響を科学的に確認することができ、越境大気汚染の原因解明と、対策立案においての国際的協力が必要であることを明確にしたことは、国際環境についての外交交渉にとっても重要な裏付けデータとなるものと考えられる。

経済的高度成長を続ける中国大陸からの環境汚染、とりわけ冬季から春季かけての季節風条件下において風下側に当たる日本および西太平洋縁辺域が受ける環境影響を具体的で継続的なデータに基づき定量的に提示することを可能ならしめている。これらのデータは、越境大気汚染の原因解明と対策立案における国際協調と我が国の外交交渉に重要な裏付けデータを与えるものと考えられる。

## 6. 国際共同研究等の状況

本研究課題や本サブテーマ担当者が主宰する科学研究費補助金による研究の進展から、科学技術振興機構の戦略的国際科学技術協力推進事業「中国MOSTとの「気候変動」分野における研究交流」「観測・予測」研究交流領域に中国環境科学研究院をカウンターパートとする共同研究「吸収性エアロゾル (EC) と散乱性エアロゾル (OC、金属成分、イオン成分) の分布と化学成分の変化による影響の解明」を提案したところ採用となり、平成24年度より3年間の国際共同研究が開始された。

## 7. 研究成果の発表状況

### (1) 誌上発表

#### <論文(査読あり)>

- 1) 三好猛雄、高見昭憲、下野彰夫、畠山史郎：大気環境学会誌、48、1-11 (2013)  
「エアロゾル質量分析計により沖縄辺戸岬において観測されたエアロゾル化学組成の特徴」
- 2) 島田幸治郎、高見昭憲、加藤俊吾、梶井克純、畠山史郎：大気環境学会誌、46 (1)、1-9 (2011)  
「東アジアから輸送される汚染大気中の炭素質エアロゾルの変動と発生源推定」
- 3) 吉野彩子、中山寛康、小川佳美、佐藤圭、高見昭憲、畠山史郎：エアロゾル研究、26 (4)、307-314(2011)  
「2010年沖縄県辺戸岬における東アジアに由来する多環芳香族炭化水素類の長距離輸送」
- 4) 小川佳美、兼保直樹、佐藤圭、高見昭憲、林政彦、原圭一郎、畠山史郎：大気環境学会誌、47 (1)、18-25 (2012)  
「長距離輸送された多環芳香族炭化水素とn-アルカン—2009年春季および秋季の沖縄辺戸岬、

福江島、福岡での測定から一」

- 5) Kei Sato, Akinori Takami, Satoshi Irei, Takao Miyoshi, Yoshimi Ogawa, Ayako Yoshino, Hiroyasu Nakayama, Megumi Maeda, Shiro Hatakeyama, Keiichiro Hara, Masahiko Hara, Naoki Kaneyasu, : Aerosol Air Quality Research, accepted  
 “Transported and local organic aerosols over Fukuoka, Japan”

#### <査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない

#### <その他誌上発表（査読なし）>

特に記載すべき事項はない

#### (2) 口頭発表（学会等）

- 1) 小川佳美、梶山史郎、兼保直樹、佐藤圭、高見昭憲：第27回エアロゾル科学・技術研究討論会（名古屋）（2010/8/3）「2009年春季および秋季に辺戸岬，福江島，福岡で測定したPAHsとn-アルカン類」
- 2) 大井彩子、渡邊泉、梶山史郎、兼保直樹、高見昭憲：第27回エアロゾル科学・技術研究討論会（名古屋）（2010/8/3）「東アジアから東シナ海周辺に輸送されるエアロゾルの金属成分」
- 3) Y. Ogawa, K. Sato, N. Kaneyasu, A. Takami, S. Hatakeyama : 8th International Aerosol Conference (Helsinki, Finland) (2010/8/30) “PAHs and n-alkanes in the aerosol transported around the East China Sea”
- 4) 山田尚人、小川佳美、兼安直樹、佐藤圭、高見昭憲、梶山史郎：第16回大気化学討論会（八王子）（2010/11/18）「東シナ海周辺に輸送されるキノン類と多環芳香族化合物」
- 5) 小川佳美、吉野彩子、兼保直樹、佐藤圭、高見昭憲、梶山史郎：第28回エアロゾル科学・技術研究討論会（堺）（2011/8/27）「2010年に福江島、福岡市で測定した多環芳香族炭化水素とn-アルカン」
- 6) 吉野彩子、中山寛康、小川佳美、高見昭憲、佐藤圭、梶山史郎：第28回エアロゾル科学・技術研究討論会（堺）（2011/8/27）「沖縄県辺戸岬における東アジアに由来する多環芳香族炭化水素類の長距離輸送」
- 7) 吉野彩子、梶山史郎、小川佳美、佐藤圭、高見昭憲、伊礼聡、坂本哲夫、村野健太郎、定永靖宗、坂東博、藤井正明：第52回大気環境学会年会（長崎）（2011/9/16）「長崎県福江島における有機エアロゾル、エアロゾル金属成分の観測」
- 8) 吉野彩子、小川佳美、鈴木亮太、湯本弥生、兼保直樹、佐藤圭、高見昭憲、梶山史郎：第17回大気化学討論会（宇治）（2011/10/19）「2010年長崎県福江島におけるエアロゾル化学成分の観測」
- 9) 鈴木亮太、吉野彩子、島田幸治郎、兼保直樹、高見昭憲、梶山史郎：日本化学会第92春季年会（横浜）（2012/3）「長崎県福江島・福岡県福岡市におけるエアロゾル金属成分の特徴と発生源推定」
- 9) 梶山史郎：第37回酸性雨問題研究会シンポジウム（東京）（2012/6/30）「有機物、金属の濃

度変動と越境大気汚染」

- 10) 佐藤圭、高見昭憲、小川佳美、吉野彩子、鈴木亮太、畠山史郎、原圭一郎、林政彦、兼保直樹：第29回エアロゾル科学・技術研究討論会（北九州）（2012/8）「国内大都市における有機エアロゾルの広域大気汚染および都市大気汚染：2010～2011年の福岡市と長崎福江島の比較」
- 11) 吉野彩子、畠山史郎、鈴木亮太、高見昭憲、佐藤圭、兼保直樹、村野健太郎、坂東博、定永靖宗、坂本哲夫、間山憲仁、三澤健太郎、藤井正明：第53回大気環境学会年会（横浜）（2012/9/13）「長崎県福江島における有機エアロゾル・エアロゾル金属成分の季節変化」
- 12) 湯本弥生、吉野彩子、兼保直樹、高見昭憲、畠山史郎：第53回大気環境学会年会（横浜）（2012/9/13）「東アジアから北部九州および沖縄に飛来するエアロゾルイオン成分とその変動」
- 13) 鈴木亮太、吉野彩子、兼保直樹、高見昭憲、畠山史郎：第53回大気環境学会年会（横浜）（2012/9/13）「北部九州域の大気エアロゾルの統計解析手法を用いた発生源推定」
- 14) M. Tanaka, A. Yoshino, S. Hatakeyama：International Symposium on Aerosols in East Asia and Their Impacts on Plants and Human Health, (Koganei, Tokyo) (2012/11/30) “Observation of Atmospheric PAHs and Long-Chain Alkanes around the East China Sea”
- 15) 鈴木亮太、畠山史郎：第25回酸性雨東京講演会（小金井）（2013/2/27）「統計解析手法を用いた大気エアロゾルの発生源推定」
- 16) 畠山史郎：第25回酸性雨東京講演会（小金井）（2013/2/27）「東アジアからの大気汚染物質・エアロゾルの長距離輸送」

**(3) 出願特許**

特に記載すべき事項はない

**(4) シンポジウム、セミナーの開催（主催のもの）**

特に記載すべき事項はない

**(5) マスコミ等への公表・報道等**

- 1) 毎日新聞2013年2月5日全国版朝刊，中国大気汚染「風下日本PM2.5に注意」.
- 2) 日刊ゲンダイ2013年2月9日，「殺人スモッグがやってくる」.
- 3) 日刊ゲンダイ2013年3月4日，「黄砂シーズン突入」.
- 4) 週刊女性2013年3月5日号「脳梗塞引き起こす黄砂が来る」，p. 32-33.
- 5) テレビ朝日「報道ステーション」2013年2月1日23:00～
- 6) TBSラジオ「荒川強啓デイキャッチ」2013年2月5日15:30～15:40
- 7) TBSラジオ「森本毅郎スタンバイ」2013年2月7日7:30～頃
- 8) テレビ朝日「モーニングバード」2013年2月7日8:00～8:30頃
- 9) TBSテレビ「朝ズバッ！」2013年2月8日7:45～7:55頃
- 10) 日本テレビ「スッキリ」2013年2月8日8:00～8:20頃
- 11) TBSテレビ「Nスタ」2013年2月11日17:00～18:00頃
- 12) 読売テレビ（日本テレビ）「ミヤネヤ」2013年2月11日15:15～15:25頃
- 13) BS朝日「ごごいちニュースキャッチ」2013年2月13日13:00～13:30頃

- 14) TBSテレビ「報道特集」2013年2月16日17:30～18:30頃
- 15) TBSテレビ「ひるおび」2013年2月26日12:20～12:50頃
- 16) テレビ朝日「ワイドスクランブル」2013年3月6日12:00～12:30頃
- 17) 日本テレビ「スッキリ」2013年3月8日8:00～10:20頃
- 18) フジテレビ「とくダネ!」2013年3月8日8:00～9:55頃
- 19) 週刊文春2013年3月21日号「PM2.5+黄砂首都圏直撃パニック」, p. 22-25.
- 20) 週刊新潮2013年3月21日号「日本上空を覆ったPM2.5の雲海」, p. 38-43.
- 21) Pumpkin (潮出版)「大気汚染とPM2.5」平成25年4月号, p. 108-111.
- 22) 日経サイエンス「中国からのPM2.5」平成25年5月号, p31-34.
- 23) Sapio (小学館)「汚染中国本当の怖さ(大気汚染)」平成25年5月号, p. 26-27.
- 24) TBSテレビ「Nスタ」2013年3月20日17:00～18:00頃
- 25) 日本テレビ「スッキリ」2013年3月21日8:00～9:00頃
- 26) テレビ愛知「トコトン1スタ」2013年3月26日12:00～12:45頃
- 27) テレビ東京「アンサー」2013年3月28日16:52～17:20頃
- 28) 産経新聞2013年4月10日全国版朝刊, 黄砂きょう列島覆う恐れ「PM2.5が付着『外出に注意』」.
- 29) NHK福岡「きんすた」(NHK総合・九州沖縄地方向け)2013年4月19日20:00～頃

## (6) その他

特に記載すべき事項はない

## 8. 引用文献

- 1) 兼保直樹：大気環境学会誌, 45, 171-174 (2010)「ハイボリュームエアサンプラー用PM<sub>2.5</sub>インパクター (HVI<sub>2.5</sub>) の開発」
- 2) K. Sato, H. Li, Y. Tanaka, S. Ogawa, Y. Iwasaki, A. Takami, S. Hatakeyama : Journal of Atmospheric Chemistry, 61, 243-257 (2008) “Long-range transport of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons at Cape Hedo remote island site in the East China Sea between 2005 and 2008”
- 3) A. I. Gogou, M. Apostolaki, E. G. Stephanou : Journal of Chromatography A799, 215-231 (1998) “Determination of organic molecular markers in marine aerosols and sediments: one-step flash chromatography compound class fractionation and capillary gas chromatographic analysis”
- 4) R. R. Draxler, G. D. Rolph : (<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>), NOAA Air Resource Laboratory, Silver Spring, MD (2010) “HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) model access via NOAA ARL READY Website”
- 5) 河村公隆：対流圏大気化学と地球環境, 学会出版センター, 147-152 (2002)「有機エアロゾル」
- 6) M. B. Yunker, R. Macdonald, R. Vingarzan, R. H. Mitchell, D. Goyette, and S. Sylvestre : Organic Geochemistry, 33, 489-515 (2002) “PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition”

- 7) K. Ravindra, R. Sokhi, R. V. Grieken : Atmospheric Environment, 42, 2895-2921  
(2008) "Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation"
- 8) R. R. Dvorska, G. Lammel, and J. Klanova : Atmospheric Environment, 45, 420-427  
(2011) "Use of diagnostic ratios for studying source apportionment and reactivity of ambient Polycyclic Aromatic Hydrocarbons over central Europe"
- 9) J. Feng, Z. Guo, C. K. Chan, and M. Fang : Atmospheric Environment, 41, 1924-1935  
(2007) "Properties of organic matter in PM<sub>2.5</sub> at Changdao Island, China-A rural site in the transport path of the Asian continental outflow"
- 10) S. R. Taylor, S. M. McLennan, : Reviews of Geophysics, 33, 241-265 (1995) "The geochemical evolution of the continental crust"
- 11) 溝畑朗, 真室哲雄 : 大気汚染学会誌, 15, 20-28 (1980) 「堺における大気浮遊粒子状物質中の諸元素の発生源の同定(I)」
- 12) 日置正, 紀本岳志, 長谷川就一, 向井人史, 大原利眞, 若松伸司 : 大気環境学会誌, 44, 91-101  
(2009) 「松山、大阪、つくばで観測した浮遊粉じん中金属元素濃度比による長距離輸送と地域汚染特性の解析」
- 13) R. M. Healy, I. P. O' Connor, S. Hellebust, A. Allanic, J. R. Sodeau, J. C. Wenger : Atmospheric Environment, 43, 6408-6414 (2009) "Characterization of single particles from in-port ship emissions"
- 14) A. P. Ault, C. J. Gaston, Y. Wang, C. Dominguez, M. H. Thiemens, and K. A. Prather : Environmental Science and Technology, 44, 1954-1961 (2010) "Characterization of the single particle mixing state of individual ship plume events measured at the Port of Los Angeles"
- 15) Furutani, H., J. Jung, K. Miura, A. Takami, S. Kato, Y. Kajii, and M. Uematsu : Journal of Geophysical Research, 116, D18204, doi:10.1029/2011JD015867  
(2011) "Single-particle chemical characterization and source apportionment of iron containing atmospheric aerosols in Asian outflow"

## (5) エアロゾル前駆体の連続観測

大阪府立大学 大学院工学研究科 坂東 博

平成22～24年度累計予算額：15,754千円（うち、平成24年度予算額：4,095千円）

予算額は、間接経費を含む。

### 【要旨】

長崎県福江島にある大気観測施設（128.7E、32.8N）において、先行研究で開発したスクラバー差量法/ $\text{NO}-\text{O}_3$ 化学発光を利用した測定装置を使って総反応性窒素酸化物（ $\text{NO}_y$ ）および全硝酸（ $\text{T. NO}_3$ ：ガス状硝酸＋粒子状硝酸塩の総量）の連続観測を行なった。 $\text{NO}_y$ 、 $\text{T. NO}_3$ の測定結果はエアロゾル質量分析計（以下、Q-AMS）を用いた微小粒子のバルク測定結果とよく対応した結果を得た。 $\text{NO}_y$ 、 $\text{T. NO}_3$ に加え代表的な大気汚染物質である $\text{CO}$ 、 $\text{O}_3$ についても4年間の連続観測データを解析し、4物質とも似た季節変動を示すこと、いずれも冬季から春季にかけて高濃度になっており、冬季から春季の前半にかけて大陸由来、特に中国由来の気塊の飛来頻度が高いこの期間に汚染物質濃度が高くなることを確認した。福江島に到達する気塊の主な流入経路の季節毎の特徴を把握するために、後方流跡線解析手法を使って2009～2012年の4年間の全日を対象に1日あたり4本の流跡線を求め、流跡線の軌跡を飛来経路方向別に6グループ（ロシア（RU）、朝鮮半島（KE）、日本（JP）、太平洋（P0）、中国北部（CH1）、中国南部（CH2））に分類し、各月毎のグループ別頻度分布から福江に到達する気塊の季節変動パターンを明らかにした。また、気塊の由来別に汚染物質濃度の相違と各由来別濃度の季節変動パターンを明らかにし、大陸由来の気塊が他地域由来の気塊より汚染物質濃度が高いこと、また冬季から春季前半にかけて他期間よりも高くなる傾向があることを明らかにした。また、流跡線解析による汚染発生源推定の高精度化の試みとして、複数の観測サイトにおける観測データから同一の汚染気塊による汚染イベントを抽出し、粒子拡散解析の手法を組み合わせることにより、当該汚染の発生源推定が半径200～300km圏程度の空間分解能で可能であることを明らかにした。

【キーワード】 越境大気汚染、長崎福江島、総反応性窒素酸化物、硝酸塩エアロゾル、後方流跡線解析

### 1. はじめに

東アジア地域での近年の著しい経済発展に伴いエネルギー消費がこの間に大幅に増加した結果、大気汚染物質の排出量が年々増加している。 $\text{NO}_x$  排出量もアジア全体では2.8倍、東アジアでは2.6倍に増加している。特に、中国における増加は3.8倍（平均年率6%）と非常に大きく、特に、2000年以降は過去最高と推計されている。さらに2020年における中国の $\text{NO}_x$  排出量は、2000年に比べ最大2.3倍に増加すると予測されている<sup>1)</sup>。衛星観測結果から、中国東部地域における対流圏 $\text{NO}_2$ カラム量が年間に14.5%から20%の増加率を示しているとの報告もある<sup>2)</sup>。このように、近年の報告事例より $\text{NO}_x$ はアジア地域、とりわけ中国、における $\text{NO}_x$  排出量および大気中 $\text{NO}_x$ 濃度が急増してい

ることが明らかとなっている。

東アジアから排出された大気汚染物質や黄砂などは海を越えて長距離輸送され、日本を含む東シナ海縁辺地域に影響を与えていると考えられる<sup>3)</sup>。事実2007年5月8日から9日にかけて、九州から西日本を中心とする広い範囲で光化学スモッグ注意報が発令された。この事例では、近くに大きな発生源のない九州北部の離島においても光化学オゾンが高濃度となり、観測およびモデル計算の双方により、このオゾン高濃度イベントは大陸からのNO<sub>x</sub>による越境汚染の影響が主要な原因であると報告されている<sup>4)</sup>。東アジア地域の経済発展は今後も続いていくと考えられることから、大気汚染物質や黄砂に関して、我が国への越境汚染の実態の把握が必要とされている。

## 2. 研究開発目的

Nを含む大気汚染物質の一次発生形態は主にNOであるが、長距離輸送の間に光化学酸化過程を経て様々な形態の含N化合物に変化する。大気化学の分野ではそれら含N化合物を総称して、総反応性窒素酸化物、略称：NO<sub>y</sub>、と呼ぶことが多い。NO<sub>y</sub>にはガス状物質としてNO, NO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, HONO, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NO<sub>3</sub>, PANs など、粒子状物質としてNO<sub>3</sub><sup>-</sup>(p)が含まれる<sup>5)</sup>。NO<sub>y</sub>は最終的にガス状硝酸、HNO<sub>3</sub>(g)、あるいは粒子状硝酸NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(p)となり、沈着過程を経て大気中から除去される。すなわち、NOとして放出された含N大気汚染物質は時間をかけて硝酸態 (HNO<sub>3</sub>(g) + NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(p) = T. NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(全硝酸)と表記)にまで酸化され、発生源から離れた地域に環境影響を及ぼす。したがって、NO<sub>y</sub>およびT. NO<sub>3</sub><sup>-</sup>は硝酸塩エアロゾルの前駆をなす物質およびそこから生成するエアロゾルの一部とみなすことができる。また、NO<sub>y</sub>は化学反応論的にみると長距離輸送の間の含N大気汚染物質における保存量とみなすことができる物質であり、越境汚染物質を議論する場合は、従来のようにNO<sub>x</sub>ではなくNO<sub>y</sub>でモニタリングすべきである。一方、粒子化への寄与はT. NO<sub>3</sub><sup>-</sup>を観測することにより評価することができる。このような観点から本サブテーマでは、長崎県福江島に設置されている大学共同利用福江島大気観測施設を利用して、NO<sub>y</sub>およびT. NO<sub>3</sub><sup>-</sup>を連続観測し、同サンプリングサイトにおける大気汚染の化学的特徴を含N化合物を指標として評価し、大陸からの汚染の影響を最も強く受けると考えられる西日本日本海側、特に北部九州の汚染大気のClimatology(気候学)を明らかにすることを目的とした。さらに、同サンプリングサイトに飛来する気塊に対して後方流跡線解析を観測全期間にわたり実施することにより、同地域に飛来する気塊の経由地(由来)の季節別頻度の特徴および特定事例における由来の推定に寄与することを目的とした。

## 3. 研究開発方法

長崎県福江島にある大学共同利用福江島大気観測施設(128. 7E, 32. 8N)において、NO<sub>y</sub>およびT. NO<sub>3</sub>の連続観測を行なった。

NO<sub>y</sub>およびT. NO<sub>3</sub>の連続観測は先行研究で開発したスクラバー差量法/NO-O<sub>3</sub>化学発光<sup>6)</sup>(Sadanaga *et al.*, 2008)により行った。測定機器は市販の化学発光法に基づくNO<sub>x</sub>計を改修したものである。モリブデン還元触媒(Moコンバータ)の配置を替え、吸着性の高いHNO<sub>3</sub>(g)やNO<sub>3</sub><sup>-</sup>(p)の試料大気導入管内での吸着を可能な限り抑えることで、NO<sub>y</sub>濃度の測定を可能とした<sup>7)</sup>(Yuba *et al.*, 2010, )。具体的には、一つ目の試料導入ライン(Ch. 1)ではMoコンバータを大気導入口の直後に設置し、NO<sub>y</sub>をNOに還元した後観測建屋内のNO<sub>x</sub>計に導入し、総NO量(=NO<sub>y</sub>量)をO<sub>3</sub>との化学発光反応で測定する。もう一方の試料導入ライン(Ch. 2)ではMoコンバータとその前段にHNO<sub>3</sub>(g)を選択

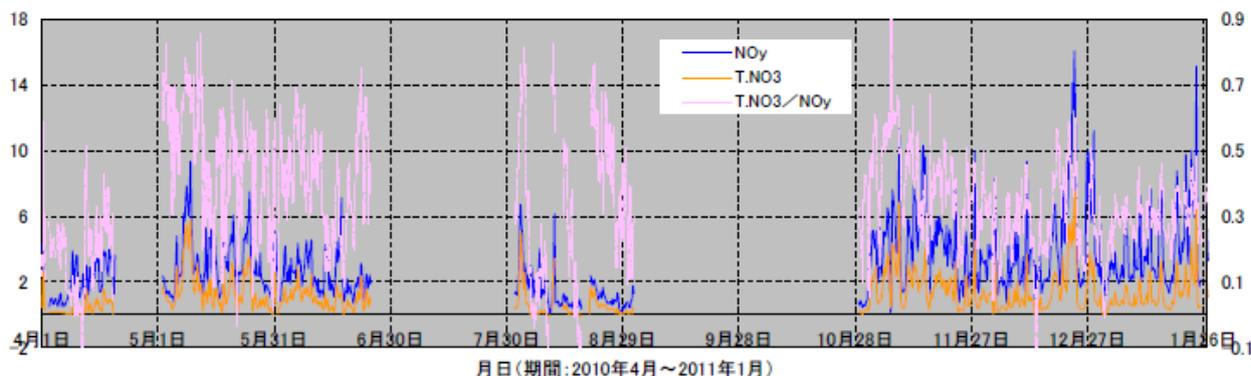
的に除去するためのNaClを塗布した管状デニューダ、およびさらにその前段に粒子( $\text{NO}_3^-(p)$ )を含むを取り除くテフロンフィルタを設けることで $\text{NO}_y$ から( $\text{HNO}_3(g) + \text{NO}_3^-(p)$ )を取り除いた量、すなわち( $\text{NO}_y - \text{T. NO}_3$ )量、を測定する。これにより、 $\text{NO}_y$ 濃度はCh. 1の信号から、 $\text{T. NO}_3$ 濃度はCh. 1とCh. 2の信号差から求められる。Moコンバータの耐用年数は通常の $\text{NO}_x$ 測定では1年であるが、Ch. 1では海塩粒子を含む全エアロゾルを直接Moコンバータに導入するため、Moコンバータの寿命は短くなる。福江における観測では、Ch. 2については1年に1度Moコンバータを交換する一方、Ch. 1では3ヶ月に1度、Moコンバータの交換を行った。また、その際に管状デニューダの交換や $\text{NO}_x$ 計の校正も行い、観測の確度を維持した。

福江にやってくる気塊の主な飛来経路の履歴は、米国海洋大気局(NOAA)がweb上で公開しているHYSPLIT-4 (Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory) 流跡線解析プログラム<sup>8-10)</sup>を利用して求めた。日本標準時(以下、JST)の3、9、15、21時に福江の大気観測施設の緯度・経度に到着する気塊について、120時間前まで遡る流跡線を毎日4本求め、2009年1月より4年分約6,000本の流跡線のデータアーカイブを整備した。

#### 4. 結果および考察

##### (1) $\text{NO}_y$ および $\text{T. NO}_3$ 連続観測結果

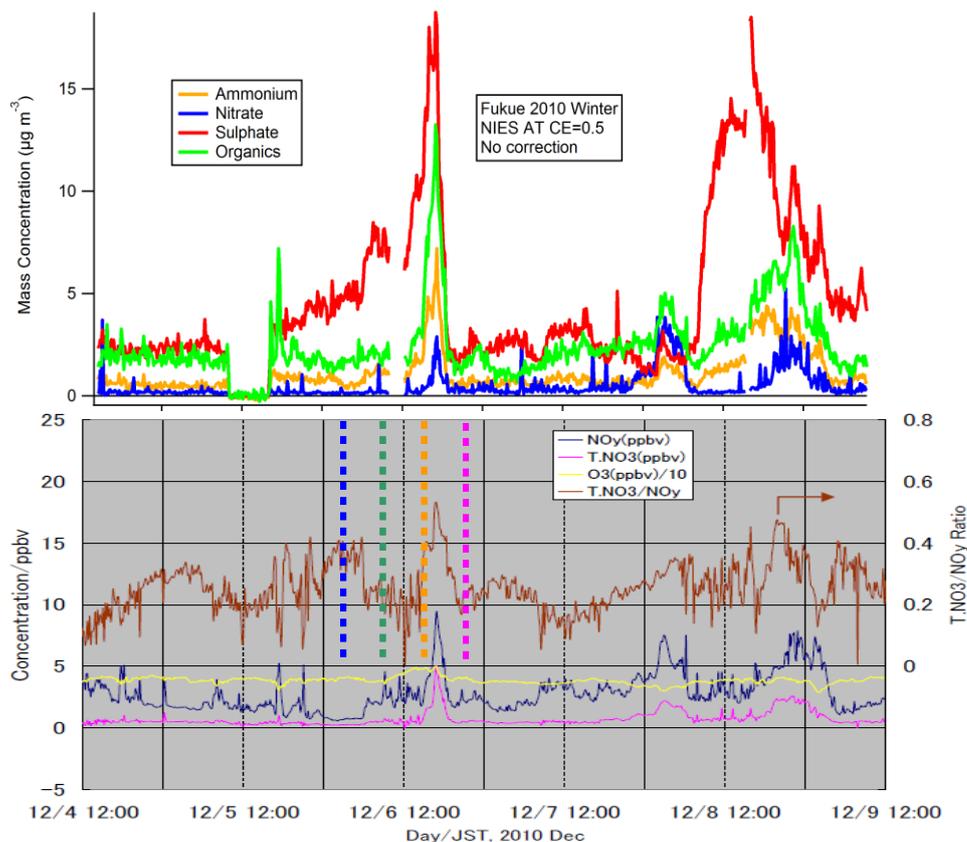
福江は比較的局地汚染の少ないところであり、大陸からの越境汚染を観測するサイトとして適している。2010年度からは本推進費課題の下に通年連続観測を継続した。2010年度の通年観測結果を図(5)-1に示す。



図(5)-1 福江における $\text{NO}_y$ 、 $\text{T. NO}_3$ の連続測定結果(2010年4月～2011年1月までのデータ)  
青： $\text{NO}_y$  (ppbv)、橙： $\text{T. NO}_3$  (ppbv)、以上左軸、桃： $\text{T. NO}_3/\text{NO}_y$ 比、右軸

4月末、7月、9-10月の合計約4か月弱の期間欠測となっているが、これは2010年度が夏から初秋にかけて異常な高温と気象が続き、試料導入配管中に水が溜まり試料大気流を閉塞する事態が頻発したことが原因である。それ以外の期間は、順調に観測を維持できた。

データ取得できた期間の結果より、従来の福江での観測および東シナ海・日本海側の遠隔地(沖縄県北端・能登半島先端等)でこれまで観測した汚染の傾向、即ち $\text{NO}_y$ 、 $\text{T. NO}_3$ ともに夏季に低濃度、冬季に高濃度となる傾向、を2010年度も確認した。このデータは、事項以下で述べる後方流跡線解析の結果と合わせると、福江における(相対的)高濃度汚染現象が大陸由来であることを改めて示唆する結果である。



図(5)-2 2010年12月の集中観測時(前半:12/5-8日)の $\text{NO}_y$ 、 $\text{T.NO}_3$ と、AMSで測定されたエアロゾル中イオン種の経時変化

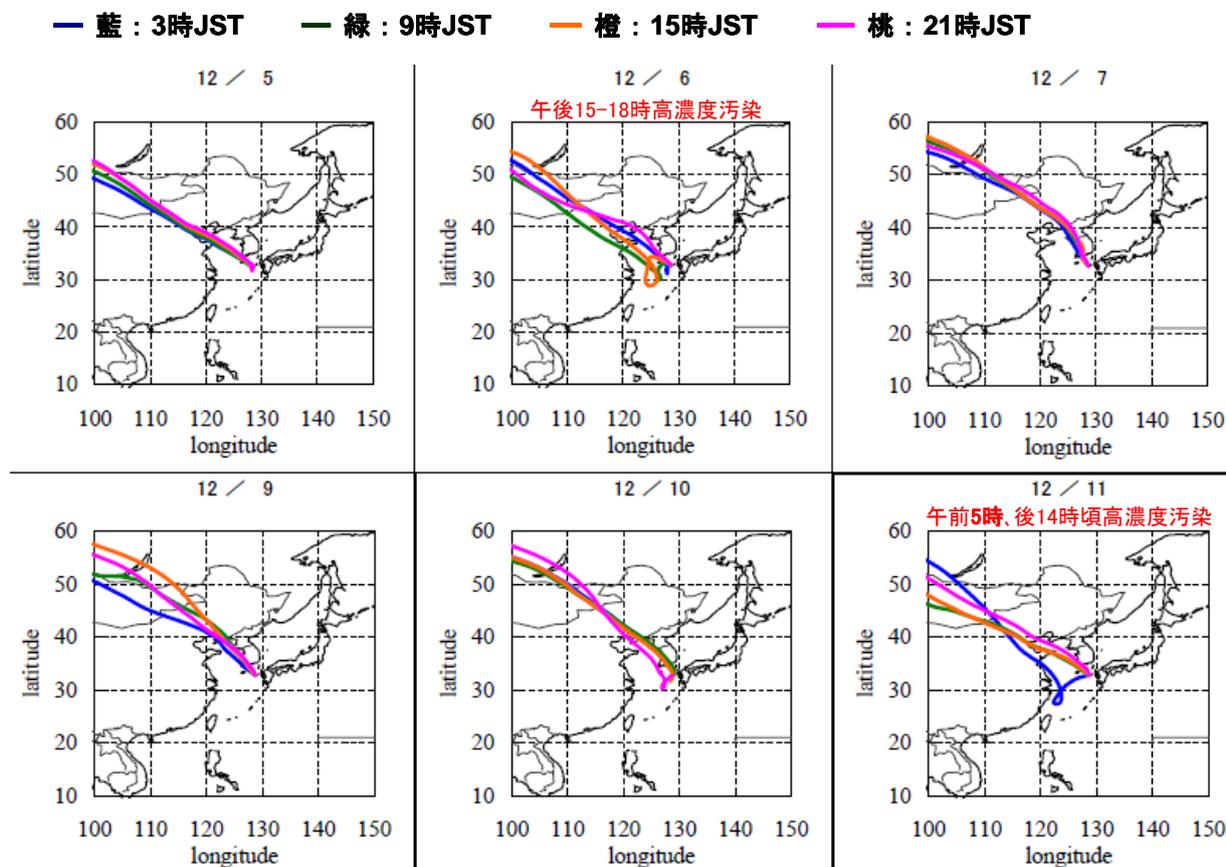
## (2) 2010年12月の集中観測期間における高濃度越境汚染の事例解析

本研究課題全体で実施した集中観測期間前半の $\text{NO}_y$ および $\text{T.NO}_3$ の変動の様子を、サブテーマ3で求められたエアロゾル質量分析計(以下、AMS)による結果と並べて比較表示したのが、図(5)-2である。

上段がAMSで測定された硝酸塩、硫酸塩を含むエアロゾル成分各種の濃度を、下段が本サブテーマで測定した $\text{NO}_y$ (青)、 $\text{T.NO}_3$ (橙)および $\text{T.NO}_3/\text{NO}_y$ 比(桃)を表している。硝酸塩の前駆物質である $\text{NO}_y$ の高濃度イベントが、12月6日および8日に観られ、それに付随して二次生成物である $\text{T.NO}_3$ (=硝酸+およびそれが粒子化した硝酸塩)濃度も上昇している。粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の微小粒子を観測しているAMSの硝酸塩濃度も高く、全体的により対応が見られる。 $\text{NO}_y$ と $\text{T.NO}_3$ の同時連続観測は粒子そのものを測定しているわけではないが、気塊の汚染状況を端的に表すよい指標であることが明らかである。特に、6日の15時以降は $\text{NO}_y$ および $\text{T.NO}_3$ 濃度が最高値で10 ppbv弱および5 ppbvとなり、福江における濃度としてはかなりの高濃度汚染の状況を示している。観測している気塊が経験してきた光化学反応の進行度を表すと考えられる $\text{T.NO}_3/\text{NO}_y$ 比はこのとき50%を超えており、高濃度に加えて光化学酸化反応が進行し $\text{NO}_x$ や $\text{SO}_x$ 、炭化水素類の酸化が進み、粒径 $1\mu\text{m}$ 以下に現れる二次生成エアロゾルの生成が進んだものと推定される。それを裏付けるように、AMSデータはいずれのアニオンも同時に高い濃度を示している。このときのAMSによる

硝酸エアロゾル濃度は  $3 \mu\text{g m}^{-3}$  (=1.1 ppbv : 気温  $10^\circ\text{C}$  相当でモル比に換算) であり、全硝酸の 20 % 以上が微小粒子側に存在していたことを示唆している。

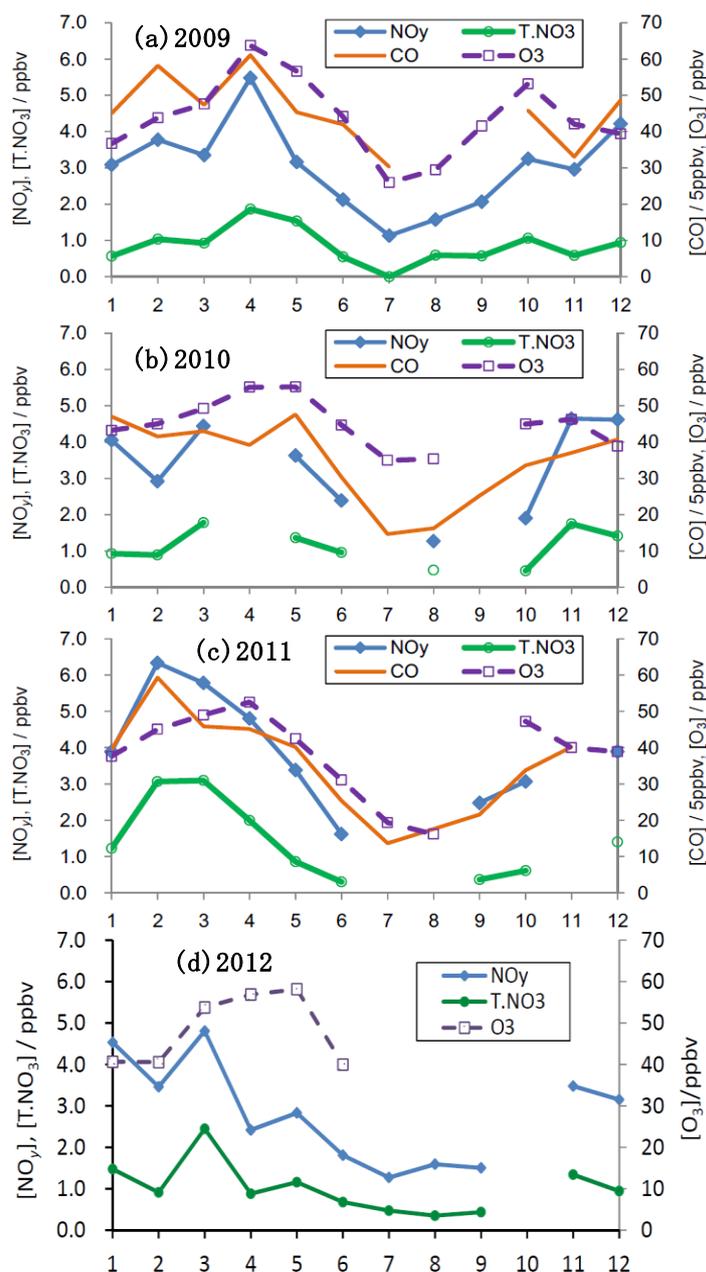
このように  $\text{NO}_y$  および  $\text{T. NO}_3$  の同時連続観測は高濃度汚染イベントのリアルタイムモニターとして有効であり、また同汚染気塊の光化学反応を判断する上で、貴重なデータを提供することができる。



図(5)-3 2010年12月5-7日と9-11日の後方流跡線の様子

図(5)-3は高濃度汚染を観測した12月5-7日と9-11日の日本標準時刻(JST) 3時(藍)、9時(緑)、15時(橙)、21時(桃)に到着した気塊の6時間毎の変化を示したものである。いずれも大陸北部を通過して来ているが、高濃度イベントが観測された6日15時の流跡線は東シナ海上空で湾曲する線を描いており、当時の風場がそのあたりで乱れていたことを示唆している。事実、その前後の天気図からは東シナ海上空を気圧の谷が通過していた。12月6日の3、9、15、21時の流跡線と図(5)-2の各種化学物質濃度の経時変化の対応が分かりやすいよう図(5)-2に流跡線の色と同じ色で縦の点線を入れてある。6日15時の湾曲した流跡線が観られた時間帯から、高濃度の汚染気塊が福江に到達している。同じような高濃度事例が12月11日3時の湾曲した流跡線(藍)の後にも見られ、高気圧の通過に伴う背面への流れ込みが周辺汚染源からの汚染大気を引き込んで、高濃度イベントが起きた可能性が考えられる。

今後、このような高濃度イベントの事例を数多く後方流跡線図や天気図などと比較解析することにより、高濃度汚染の発生源把握に寄与できるものと期待される。



図(5)-4 (a)2009、(b)2010、(c)2011、(d)2012年の福江における $\text{NO}_y$ 、 $\text{T.NO}_3$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{O}_3$ の月平均濃度の季節変動。空白月は欠測による。2012年度の $\text{CO}$ および $\text{O}_3$ は未解析のため。

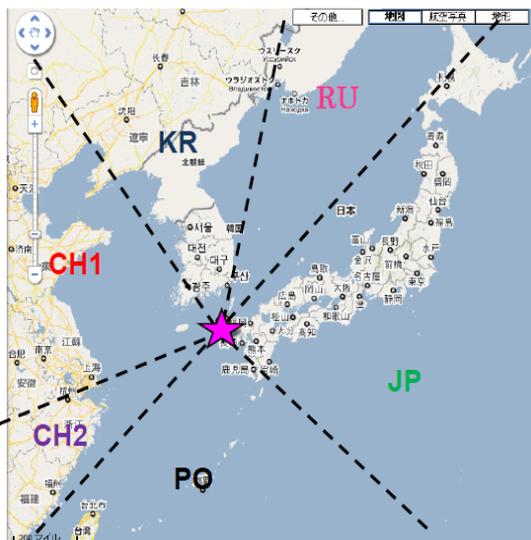
### (3) 研究期間を通じた福江の月平均汚染物質濃度の特徴

福江における他研究グループによる $\text{CO}$ および $\text{O}_3$ の測定結果とあわせて、 $\text{NO}_y$ 、 $\text{T.NO}_3$ 、 $\text{CO}$ 、および $\text{O}_3$ について月平均濃度にして過去4年間の季節変動の様子を見たのが図(5)-4である。

代表的な大気汚染物質である $\text{CO}$ 、 $\text{O}_3$ を含め4物質とも似たような季節変動をとっており、いずれも冬季から春季にかけて高濃度になっている。次節で見るように、冬季から春季の前半にかけて大陸由来、特に中国由来の気塊の飛来頻度が高いこの期間に汚染物質濃度が高くなることを確認した。

(4) 後方流跡線解析による月別気塊飛来経路の頻度分析

福江の大気観測施設 (128.7E、32.8N) を出発点に、毎日 3、9、15、21 JST に到達する気塊について、それぞれ 120 時間前まで遡る後方流跡線 4 本を計算した。流跡線から、気塊の飛来経路を基に由来を図(5)-5 に示す 6 セクター (ロシア (RU)、朝鮮半島 (KR)、日本 (JP)、太平洋 (PO)、中国北部 (CH1)、中国南部 (CH2)) を示す。



図(5)-5 後方流跡線解析における気塊の区分



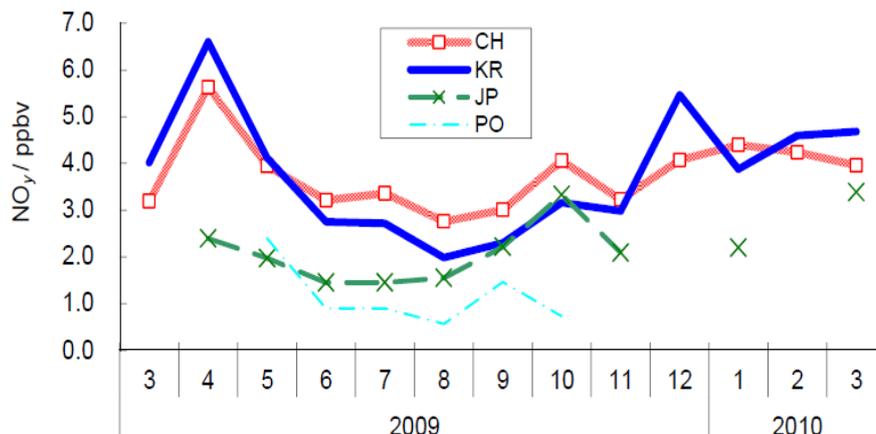
図(5)-6 (a) 2009、(b) 2010、(c) 2011年の期間における各月別の気塊の由来割合

(PO)、中国北部 (CH1)、中国南部 (CH2)) に分類し、2009年1月から2011年12月までの合計4,500本弱の流跡線に対して月毎に気塊の由来の頻度分布を推計した。月毎の6セクターに分類された由来別頻度分布は図(5)-6に示すとおりである。

図(5)-6に示された3年分の月別頻度分布から明らかなように、福江においては12~3月の冬季間は大陸からの季節風の影響により中国大陸からの気塊(CH1)の頻度が圧倒的に高くなる。一方、6~9月の間は太平洋高気圧により、海洋(PO:太平洋)あるいは日本(JP)を経由して観測サイトに到達する気塊の頻度が高く、このことが福江における汚染状況を大きく支配していると考えられる。3年間を通じてほぼ一様の飛来頻度を示していることから、図(5)-4に見られる4種類

の汚染物質間に見られる類似の季節変動パターンは大陸由来の高濃度汚染を含んだ気塊の福江への飛来頻度に強く依存していることを確認した。

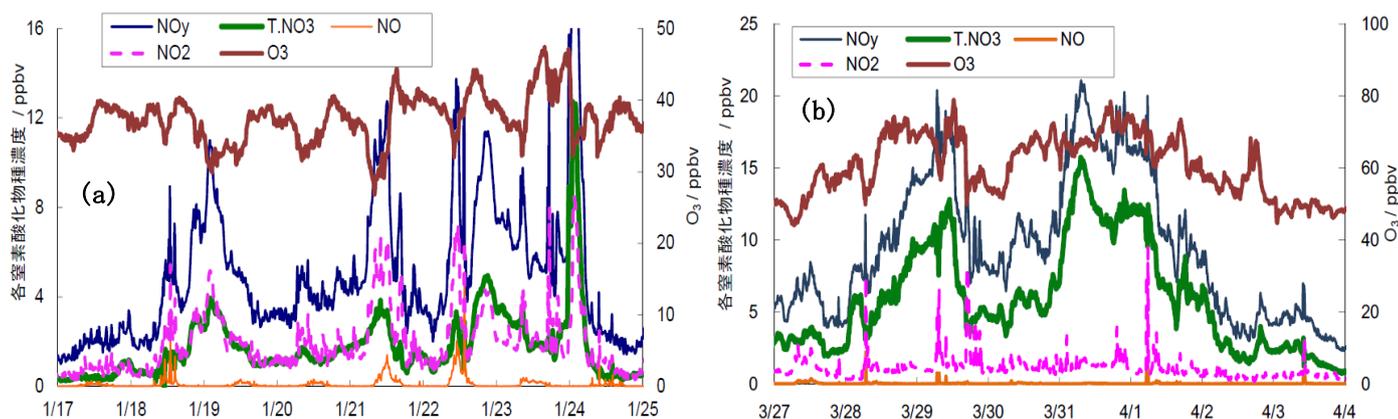
この結果は、欠測期間がなかった2009年3月～2010年3月の期間におけるNO<sub>y</sub>濃度に関する気塊の由来別月平均濃度（図(5)-7。注：図(5)-7では中国南部由来の頻度が少なかったことから、中国を北部（図5のCH1）と南部（CH2）のように区別せず、CHとして集計している）でも明らかである。



図(5)-7 2009年3月～10年3月の期間におけるNO<sub>y</sub>の気塊由来別月平均

すなわち、年間を通して韓国(KR)や中国(CH)由来の濃度が日本由来(JP)や太平洋由来(PO)に比較して高い。加えて、大陸の冬季における暖房への石炭使用等に伴うエネルギー消費の増加が、CHやKR内でも冬季の汚染物質濃度が他期間に比べて相対的に高い特徴が顕著である。なお、図(5)-4において2次汚染物質であるT.NO<sub>3</sub>およびO<sub>3</sub>の変動パターンがNO<sub>y</sub>やCOと少し異なるのは、後者が1次汚染物質であるのに対して前者は2次汚染物質であり、太陽光強度の関係で冬季には光化学活性が低下し2次汚染物質への光化学反応が効率よく進まなかったことを反映した結果であると考えられる。

ここまでの流跡線解析では中国北部(CH1)から朝鮮半島(KR)を經由して到達する気塊に関してはCH1の区分としてきた。このような事例の際には人為活動が盛んな韓国から福江までの平均輸送時間は短いときで5～6時間、長いときで1日程度であるが、NO<sub>x</sub>の大気中寿命は1日程度であり大陸由来のNO<sub>y</sub>濃度が高い汚染気塊であっても光化学反応が進行していない比較的「若い」汚染気塊を福江で観測する事例が高い頻度で見られる。図(5)-8(a)は2011年1月17～24日のNO<sub>y</sub>、T.NO<sub>3</sub>、NO、NO<sub>2</sub>、



図(5)-8 光化学反応進行度の違いによる汚染物質濃度の経時変化(10分平均値)の比較。

(a) 冬季(2011年1月17日～24日: 反応進行度: 低)、(b) 春季(2011年3月27日～4月3日: 反応進行度: 高)。

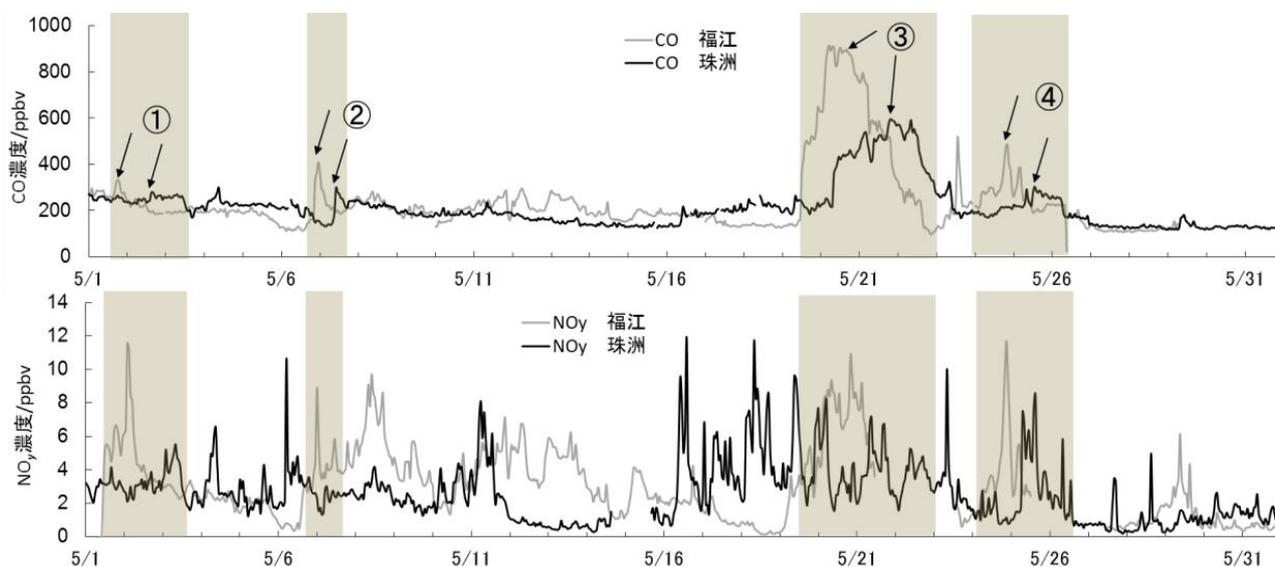
$O_3$ の濃度変動の詳細を示したものである。

このように冬季には $NO_2$ 、T.  $NO_3$ の変動パターンが似通っている期間が多くあり、 $NO_2$ 濃度も高くなっている。光化学活性が低くなる冬季においてはアジア大陸から窒素酸化物汚染として高濃度であっても反応が十分に進行していない気塊も多く到達し、 $NO_2$ が相対的に高くなると考えられる。しかし、図(5)-8(b)に見られるように太陽光強度が高くなる春季に入ると気塊の輸送中に反応が進行して $NO_2$ が低下し、最終生成物であるT.  $NO_3$ の割合が高くなる。すなわち、同じCH1由来であっても、朝鮮半島経由の気塊は朝鮮半島から放出される汚染物質の影響をより強く反映した化学的性質を示している可能性がある。このような観点から、図(5)-6に示した各月別の気塊の由来割合を見直し、同図(5)-6でCH1に帰属している由来を半島経由のものとそうでないものに区別し、各由来別の汚染に関する化学的性質の特徴を今後再検討する必要があることが $NO_x$ 測定結果を含めた解析により明らかとなり、今後の課題として残った。

### (5) 多点連続観測データと粒子拡散解析手法を利用した汚染発生源特定法の可能性と感度解析

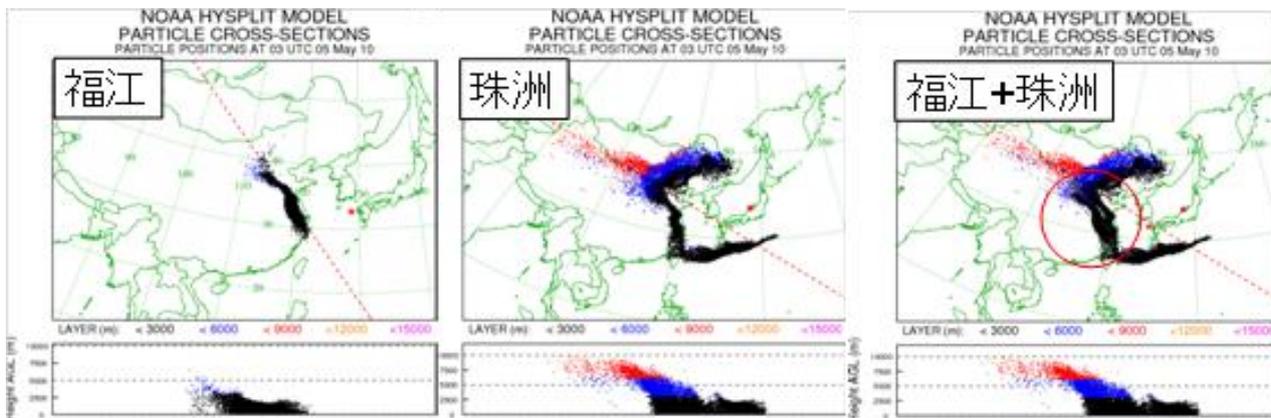
連続観測データと後方流跡線解析を組み合わせることで、観測地点に高濃度汚染をもたらす汚染発生源が存在する方向はある程度推定できるものの、流跡線上(とその周辺)のどの地域が主要な発生源であるかを推定することは不可能である。そこで米国海洋大気局(NOAA)がweb上で公開している粒子拡散解析手法を利用して、気塊の広がり具合も考慮した気塊の飛来履歴を解析することにより、ある程度の空間分解能で汚染イベントの発源地域を特定できる可能性について検討した。

図(5)-9は大阪府立大グループが福江と能登半島珠洲(金沢大学 NOTOGRO 観測サイト:137.36E, 37.45N)において実施している $NO_y$ 、T.  $NO_3$ 、CO、 $O_3$ の連続観測から2010年5月のCOと $NO_y$ の観測結果を示したものである。



図(5)-9 2010年5月における福江と珠洲のCO、 $NO_y$ の時系列変化。①～④はこの期間中両サイトで同一汚染気塊に覆われたとみられる汚染イベント。

図中①～④で示した高濃度ピークは福江-珠洲両サイトに数時間から1日以内の時間差で飛来した同一気塊によるとみられる汚染イベントである。イベント②に対して、両サイトにおけるピーク時刻を起点にそれぞれの観測地点から後方粒子拡散解析を行うと、時間を遡って後方に逆拡

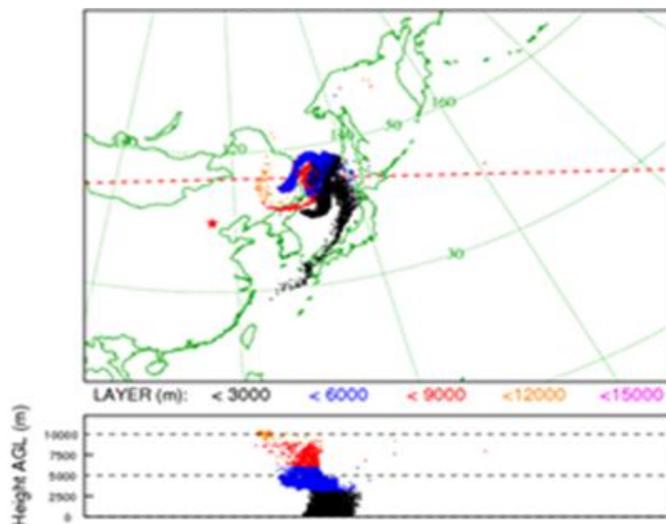


図(5)-10 イベント②における福江、珠洲ピーク時からの後方粒子拡散解析。2010 May 05, 3時 UTC=5日12時JST日本標準時の粒子分布。福江から25時間(左)、珠洲から45時間(中央)遡上と、それらの粒子分布図を重ね合せたもの(右)。

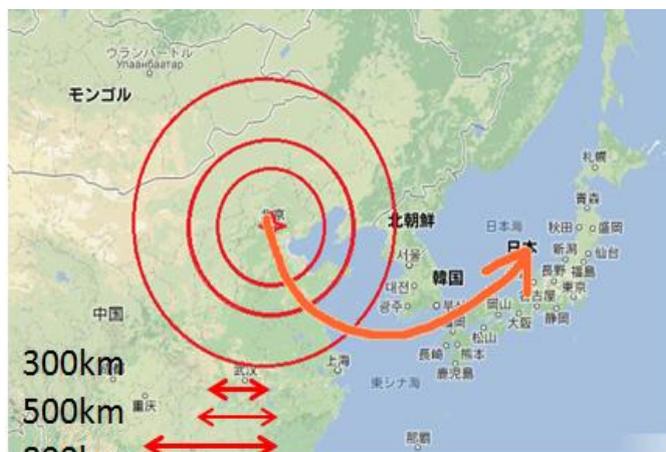
散した粒子群が同一時刻(グリニッジ時 UTC で、2010年5月5日3時=日本標準時 JST では同日12時前後:これは福江のピークから約35時間、珠洲のピークから45時間程度遡った時刻)で重なる地域をもつことが分かる(図(5)-10、重なる地域は右図の赤丸の範囲)。重なる地域には北京も含まれることから、汚染源を北京(116.4E, 39.9N)とみなしUTCの5日3時に汚染物質が放出されたと仮定した。

そこから逆に前方粒子拡散解析を実施すると、約35時間後には福江を含む九州北西部に粒子群が到達し、その後更に10時間程度(UTC6日23時=JST7日8時)のちに粒子群が能登半島先端部に達している(図(5)-11)。このように、イベント②では、粒子が広がりを持ちながら福江、珠洲に到達している可能性が高いことが後方・前方の両解析から示すことができた。

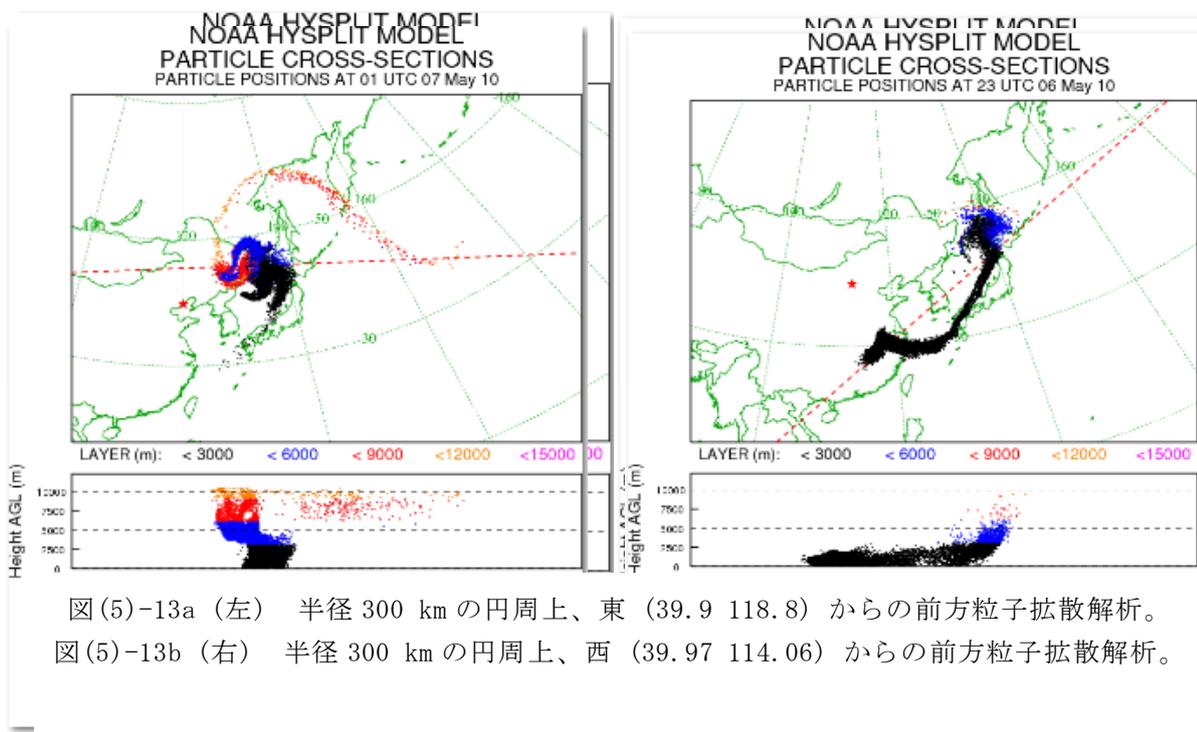
この汚染源の推定がどの程度の確かさをもっているかを確認するため、北京を中心とする200~800kmの同心円上の東西南北4カ所の地点から同一時刻を出発点に前方粒子拡散解析を実施した(図(5)-12)。



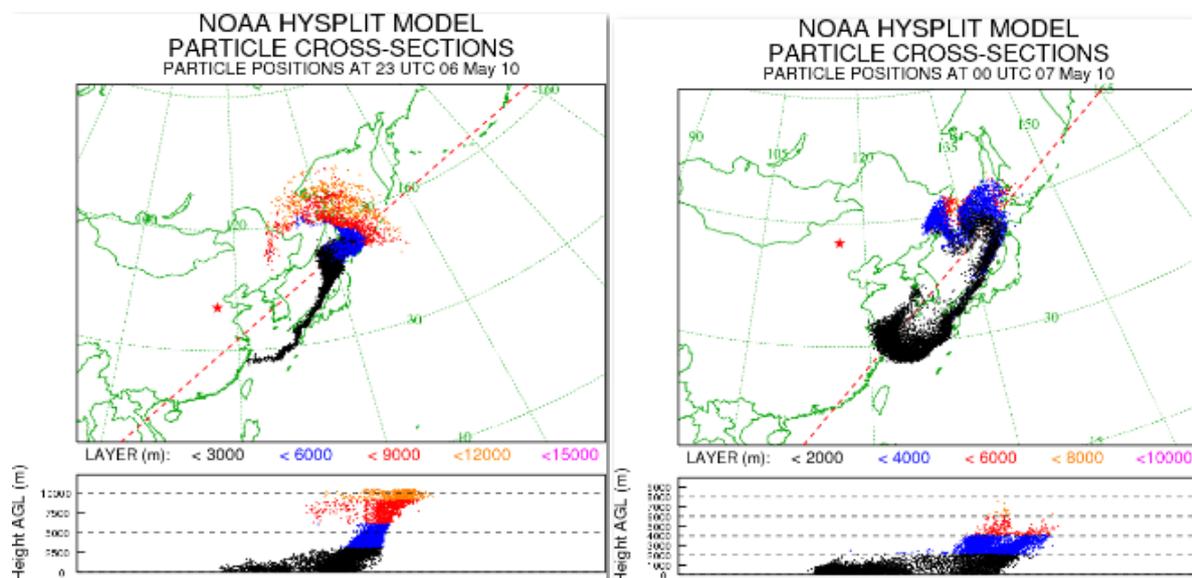
図(5)-11 起点を北京(赤星印)とし、2010年5月5日3時UTCからの前方粒子拡散解析結果(at 5月7日8時UTC)。



図(5)-12 北京(116.4E, 39.9N)から日本へと飛来する汚染気塊と、北京周辺数百キロ圏内の模式図。

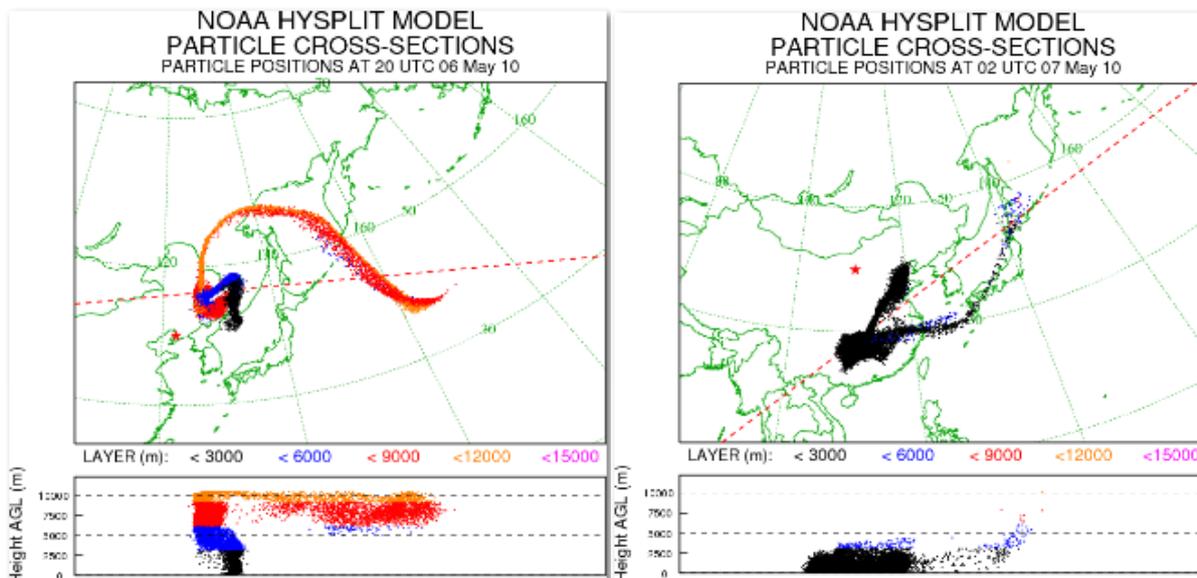


図(5)-13a (左) 半径 300 km の円周上、東 (39.9 118.8) からの前方粒子拡散解析。  
 図(5)-13b (右) 半径 300 km の円周上、西 (39.97 114.06) からの前方粒子拡散解析。



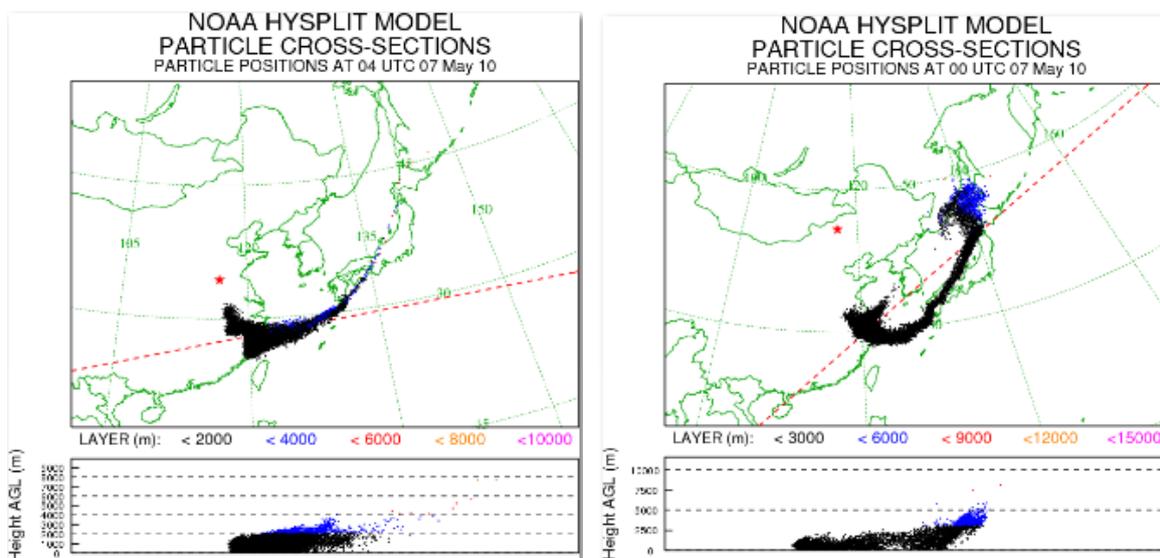
図(5)-13c (左) 半径 300 km の円周上、南 (38.09 116.6) からの前方粒子拡散解析。  
 図(5)-13d (右) 半径 300 km の円周上、北 (41.7 116.4) からの前方粒子拡散解析。

図(5)-13a-d の結果は、東西南北各方向300 km圏内ではいずれも福江、珠洲へと気塊が流れていることを示している。



図(5)-14a (左) 半径 500 km の円周上、東 (40.1 122.3) からの前方粒子拡散解析。

図(5)-14b (右) 半径 500 km の円周上、西 (39.9 110.6) からの前方粒子拡散解析。



図(5)-14c (左) 半径 500 km の円周上、南 (34.4 116.6) からの前方粒子拡散解析。

図(5)-14d (右) 半径 500 km の円周上、北 (44.4 116.5) からの前方粒子拡散解析。

図(5)-14a-d の結果は、半径500 km圏内では、東からの前方粒子拡散解析は異なる方向に向い、それ以外の西南北の地点からは福江、珠洲を通過していることが確認される。ただし、到達時間は観測から外れる結果となる点に注意。

半径 300km の東西南北 4 地点からの拡散解析結果(図(5)-13a-d) はいずれも福江・珠洲に到達するのに対して半径 500km になると北を除く 3 カ所からの拡散図は福江・珠洲に到達するのに対して、北 500km 地点からの拡散図は全く異なる拡散飛跡を示し(図(5)-14a-d)、更に半径 800km の同心円上の地点からの拡散解析では福江・珠洲の両サイトに達する飛跡は現れなかった。以上の結果は、この方法による発生源地域推定の分解能が半径 200~300km 圏内、最大でも半径約 500km 圏内程度の確度で発生源を特定できることを示したものと考えられる。

## 5. 本研究により得られた成果

### (1) 科学的意義

期間を限定して実施される短期集中強化観測では、種々のデータにより厳密な発生源推定を可能とするが、総体的影響評価のためには、そのような強化観測期間を補完するデータが欠かせない。本サブテーマで提供する窒素氧化物系汚染物質の連続データは、このような役割を果たしている。また、同一汚染物質の多点同時連続観測データは後方流跡線解析による発生源推定の確度の向上に資することを示した。

### (2) 環境政策への貢献

#### <行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない

#### <行政が活用することが見込まれる成果>

東アジアからの環境汚染、とりわけ冬季から春季かけての大陸からの季節風条件下において風下側に当たる日本および西太平洋縁辺域が受ける環境影響を、具体的かつ継続的なデータとして定量的に提示することを可能にしている。また、越境大気汚染の原因解明と対策立案における国際協力および我が国の環境外交交渉に重要な裏付けデータを与えるものである。

## 6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない

## 7. 研究成果の発表状況

### (1) 誌上発表

#### <論文(査読あり)>

- 1) 高見昭憲、長田和雄、定永靖宗、坂東博：エアロゾル研究、26、42-46 (2011) 「沖縄辺戸岬における大気中のアンモニア/アンモニウム濃度の変動と分配」
- 2) 増井嘉彦、弓場彬江、定永靖宗、高見昭憲、竹中規訓、坂東博：大気環境学会誌、46、37-42 (2011) 「海洋大気でのデニューダー法によるガス状硝酸の測定の問題点」
- 3) 弓場彬江、定永靖宗、高見昭憲、清水厚、松井一郎、杉本伸夫、畠山史郎、竹中規訓、坂東博：大気環境学会誌、47、26-32 (2012) 「清浄地域におけるガス状硝酸の日内変動要因解析」
- 4) 重富陽介、弓場彬江、定永靖宗、高見昭憲、畠山史郎、加藤俊吾、梶井克純、竹中規訓、坂東博：大気環境学会誌、47、46-50 (2012) 「沖縄辺戸岬での長期連続観測による越境大気汚染物質の経年変動」

<査読付き論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない

<その他誌上発表（査読なし）>

特に記載すべき事項はない

(2) 口頭発表（学会等）

- 1) 大原利眞、黒川純一、横内陽子、高見昭憲、鶴野伊津志、米村正一郎、定永靖宗、竹中規訓、坂東博：第51回大気環境学会年会、豊中、(2010/9)「2009年春季に福江島で観測された越境汚染のモデル解析」
- 2) 福森裕基、増井嘉彦、定永靖宗、高見昭憲、横内陽子、大原利眞、米村正一郎、竹中規訓、坂東博：第51回大気環境学会年会、豊中、(2010/9)「長崎県福江島における窒素酸化物によるオゾン生成効率の評価」
- 3) 増井嘉彦、福森裕基、定永靖宗、高見昭憲、横内陽子、大原利眞、米村正一郎、竹中規訓、坂東博：第51回大気環境学会年会、豊中、(2010/9)「長崎県福江島における総反応性窒素酸化物、全硝酸の連続観測、及び濃度変動要因の解析」
- 4) Y. Sadanaga, H. Bandow, I. Uno, T. Sera, A. Yuba, N. Takenaka, A. Takami, J. Kurokawa, S. Hatakeyama: 2010 AGU Fall Meeting, San Francisco, (2010/12), “Analyses of the long-range transport of nitrogeneous species through the atmosphere from the Asian continent using observational data at Cape Hedo, Okinawa, and CMAQ postanalyses”
- 5) A. Yuba, Y. Sadanaga, T. Sera, A. Takami, S. Hatakeyama, N. Takenaka, H. Bandow: 2010 AGU Fall Meeting, San Francisco, (2010/12), “The diurnal variation of total odd nitrogen oxides species, gaseous nitric acid and particulate nitrate in the southern remote island, Japan, facing the Asian Continent”
- 6) 重富陽介、弓場彬江、定永靖宗、高見昭憲、畠山史郎、竹中規訓、坂東博：日本化学会第91春季年会、横浜、(2011/3)「沖縄県辺戸岬におけるNO<sub>y</sub>, HNO<sub>3</sub>濃度の連続観測による東アジア地域由来の越境汚染の解析」
- 7) 弓場彬江、定永靖宗、高見昭憲、畠山史郎、増井嘉彦、大原利眞、横内陽子、米村正一郎、加藤俊吾、梶井克純、竹中規訓、坂東博：日本化学会第91春季年会、横浜、(2011/3)「沖縄辺戸岬における窒素酸化物の濃度変動解析」
- 8) 定永靖宗、弓場彬江、今林弘毅、竹中規訓、坂東博、高見昭憲、鈴江崇彦、紀本英志、紀本岳志、畠山史郎：第28回エアロゾル科学・技術研究討論会、堺、(2011/8)「粒子状硝酸塩連続測定装置の開発」
- 9) 弓場彬江、定永靖宗、増井嘉彦、竹中規訓、坂東博、高見昭憲、大原利眞、横内陽子、畠山史郎、米村正一郎、加藤俊吾、梶井克純：第28回エアロゾル科学・技術研究討論会、堺、(2011/8)「長距離輸送中における全硝酸(HNO<sub>3</sub>(g)+NO<sub>3</sub>(p))および総反応性窒素酸化物(NO<sub>y</sub>)の濃度変動解析」
- 10) 井関将太、定永靖宗、松木篤、岩坂泰信、佐藤啓市、竹中規訓、坂東博：第52回大気環境学

- 会年会、長崎、(2011/9)「能登半島珠洲における反応性窒素酸化物種の濃度変動要因の解析」
- 11) 重富陽介、弓場彬江、定永靖宗、高見昭憲、畠山史郎、鶴野伊津志、加藤俊吾、梶井克純、竹中規訓、坂東博：第 52 回大気環境学会年会、長崎、(2011/9)「沖縄辺戸岬での長期連続観測による越境大気汚染物質の経年変動」
  - 12) 増井嘉彦、福森裕基、定永靖宗、高見昭憲、横内陽子、大原利眞、米村正一郎、竹中規訓、坂東博：第 52 回大気環境学会年会、長崎、(2011/9)「長崎県福江島における総反応性窒素酸化物とその構成成分の連続観測、及び濃度変動要因の解析」
  - 13) 弓場彬江、定永靖宗、高見昭憲、畠山史郎、増井嘉彦、大原利眞、横内陽子、米村正一郎、加藤俊吾、梶井克純、竹中規訓、坂東博：第 52 回大気環境学会年会、長崎、(2011/9)「長距離輸送中における窒素酸化物の動態解析：沖縄辺戸岬および長崎県福江島における  $\text{NO}_y$ 、Total nitrate の比較」
  - 14) 増井嘉彦、定永靖宗、坂東博、畠山史郎、村野健太郎、高見昭憲、坂本哲夫、三澤健太郎、藤井正明：第 52 回大気環境学会年会、長崎、(2011/9)、「後方流跡線解析から見た福江島に飛来する大気由来の年間分布と総反応性窒素酸化物( $\text{NO}_y$ )、全硝酸濃度の特徴」
  - 15) 井関将太、定永靖宗、松木篤、岩坂泰信、佐藤啓市、竹中規訓、坂東博：第 17 回大気化学討論会、宇治、(2011/10)「能登半島珠洲における越境汚染物質の濃度変動要因の解析」
  - 16) 弓場彬江、定永靖宗、高見昭憲、畠山史郎、増井嘉彦、大原利眞、横内陽子、米村正一郎、加藤俊吾、梶井克純、竹中規訓、坂東博：第 17 回大気化学討論会、宇治、(2011/10)「長距離輸送中における総反応性窒素酸化物( $\text{NO}_y$ )、Total nitrate の動態解析：沖縄辺戸岬および長崎福江島における連続観測結果の比較」
  - 17) 定永靖宗、福森裕基、増井嘉彦、高見昭憲、横内陽子、大原利眞、米村正一郎、竹中規訓、坂東博：第 17 回大気化学討論会、宇治、(2011/10)「東アジアから輸送される大気汚染物質によるオゾン生成効率の評価」
  - 18) 増井嘉彦、福森裕基、定永靖宗、高見昭憲、横内陽子、大原利眞、米村正一郎、竹中規訓、坂東博：第 17 回大気化学討論会、宇治、(2011/10)「福江島における  $\text{NO}_y$  とその構成成分の連続観測、及び濃度変動要因の解析」
  - 19) 定永靖宗、井関将太、増井嘉彦、宮本脩詩、弓場彬江、竹中規訓、坂東博、松木篤、岩坂泰信、佐藤啓市、米村正一郎、横内陽子、大原利眞、高見昭憲：第 5 回環日本海域の環境シンポジウム、金沢、(2012/2)「アジア大陸から日本上空へと輸送される大気汚染物質の動態」
  - 20) H. Bandow : 2012 ACAP Seminar, Asia Center for Air Pollution Research, Niigata, (2012/8)  
“Continuous Measurements of Total Reactive Odd-nitrogen Species( $\text{NO}_y$ ) and Total Nitrates( $\equiv \text{HNO}_3(\text{g}) + \text{NO}_3^-(\text{p})$ ) at three remote sites located in the East China Sea and in the Japan Sea”
  - 21) 定永靖宗、弓場彬江、宮本脩詩、増井嘉彦、井関将太、高見昭憲、大原利眞、横内陽子、米村正一郎、松木篤、岩坂泰信、佐藤啓市、加藤俊吾、梶井克純、畠山史郎、坂東博：第 53 回大気環境学会年会、横浜、(2012/9)「西日本における  $\text{NO}_y$  および全硝酸の挙動と広域分布」
  - 22) 坂東博、畠山史郎、村野健太郎、高見昭憲、坂本哲夫、三澤健太郎、藤井正明、増井嘉彦、紫合英樹、定永靖宗、米村正一郎：第 53 回大気環境学会年会、横浜、(2012/9)「 $\text{NO}_y$ 、ガス状汚染物質、後流跡線からみた福江での観測概要」

- 23) H. Bandow, Y. Sadanaga, A. Yuba, Y. Masui, S. Iseki, S. Miyamoto, S. Kato, Y. Kaiji, S. Yonemura, Y. Yokouchi, S. Hatakeyama, A. Takami, A. Matsuki, Y. Iwasaka : The 12th IGAC Science Conference, Beijing, (2012/9) ” Ground-based continuous monitoring and analyses of total reactive odd-nitrogen species ( $\text{NO}_y$ ) and total nitrates at three sampling sites in remote areas located in the East China Sea and in the Japan Sea”
- 24) H. Fujiwara, Y. Sadanaga, Y. Masui, A. Yuba, S. Hatakeyama, K. Ikeda, K. Shimada, I. Watanabe, T. Arakaki, S. Kato, Y. Kajii, D. Zhang, K. Hara, T. Fujimoto, T. Seto, K. Okuyama, T. Ogi, S. -H. Lee, A. Takam, A. Shimizu, H. Bandow : The 12th IGAC Science Conference, Beijing, (2012/9) ” Aerial observation and analyses of nitrogen compounds over the East China Sea”
- 25) 坂東 博、定永靖宗、弓場彬江、宮本脩詩、増井嘉彦、井関将太、横内陽子、大原利眞、高見昭憲、米村正一郎、松木 篤、岩坂泰信、佐藤啓市、加藤俊吾、梶井克純、畠山史郎 : 第 18 回大気化学討論会、福岡県朝倉、(2012/11) 「西日本における  $\text{NO}_y$  および全硝酸の挙動と広域分布 — 辺戸・福江・珠洲における観測とその解析 —」
- 26) A. Yuba, Y. Sadanaga, A. Takami, S. Hatakeyama, Y. Masui, T. Ohara, S. Yonemura, S. Kato, Y. Kajii, N. Takenaka, H. Bandow : 2012 AGU Fall Meeting, San Francisco, (2012/12), “The concentration variation of  $\text{NO}_y$  and T. $\text{NO}_3$  during the transport in the remote marine boundary layer” .

### (3) 出願特許

特に記載すべき事項はない

### (4) シンポジウム、セミナーの開催（主催のもの）

特に記載すべき事項はない

### (5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない

### (6) その他

特に記載すべき事項はない

## 8. 引用文献

- 1) T. Ohara , H. Akimoto, J. Kurokawa, N. Horii, K. Yamaji, X. Yan, T. Hayasaka : Atmos. Chem. Phys., 7, 4419-4444, (2007) “An Asian emission inventory of anthropogenic emission sources for the period 1980-2020”
- 2) Q. Zhang, D. G. Steets, K. He, Y. Wang, A. Richter, J. P. Burrows, I. Uno, C. J. Jang, D. Chen, Y. Yao, Y. Lei. : J. Geophys. Res., 112, doi: 10.1029/2007JD008684, (2007) “ $\text{NO}_x$  emission trends for China, 1995-2004: The view from the ground and the view from space”
- 3) Y. G. Wang, A. Zhuang, W. Tang, Y. Zhang, Z. Sun, Z. Wang, Z. An. : Atmos. Environ.,

- 41, 1091-1106, (2007) “The evolution of chemical components of aerosols at five monitoring sites of China during dust storms”
- 4) 大原利眞、鵜野伊津志、黒川純一、早崎将光、清水厚：大気環境学会誌, 43, 198-208, (2008) 「2007年5月8, 9日に発生した広域的な光化学オゾン汚染—オーバービュー—」
- 5) M. J. Bollinger, R. Sievers, D. W. Fahey, F. C. Fehsenfeld : Anal. Chem., 55, 1980-1986, (1983) “Conversion of nitrogen dioxide, Nitric acid, and *n*-propyl nitrate to nitric oxide by gold-catalyzed reduction with carbon monoxide”
- 6) Y. Sadanaga, A. Yuba, J. Kawakami, N. Takenaka, M. Yamamoto, H. Bandow : Anal. Sci., 24, 967-971, (2008) “A gaseous nitric acid analyzer for the remote atmosphere based on the scrubber difference / NO-ozone chemiluminescence method”
- 7) A. Yuba, Y. Sadanaga, A. Takami, S. Hatakeyama, N. Takenaka and H. Bandow : Anal. Chem., 82, 8916-8921, (2010) “Measurement system for particulate nitrate based on the scrubber difference NO-03 chemiluminescence method in remote areas”
- 8) R. R. Draxler and G. D. Hess. : Aust. Met. Mag., 47, 295-308, (1998) “An overview of the HYSPLIT\_4 modelling system for trajectories, dispersion and deposition”
- 9) G. D. Rolph. Real-time Environmental Applications and Display sYstem (READY) Website (<http://ready.arl.noaa.gov>), NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD, 2012.
- 10) R. R. Draxler and G. D. Rolph. HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website (<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>), NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD, 2012.

## **High Precision Origin/History Analysis of Trans-boundary Particulate Matters Using Innovative Single Particle Structure Analyzer**

Principal Investigator: Masaaki FUJII

Institution: Tokyo Institute of Technology  
4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama, Kanagawa 226-8503, JAPAN  
Tel: +81-45-924-5250 / Fax: +81-45-924-5250  
E-mail: mfujii@res.titech.ac.jp

Cooperated by: Kogakuin University, NIES, Tokyo University of Agriculture and Technology,  
Osaka Prefecture University

[Abstract]

**Key Words:** Trans-boundary air pollution, Individual particle analysis, Nagasaki Fukue, Bulk observation, Backward trajectory analyses

Economic growth in East Asia has brought a rapid increase of emissions, causing long range trans-boundary air pollutions. Therefore, it is an urgent task to estimate the effects of the particulate matters (PMs). In this study, we analyze transported PMs using a newly developed Single Particle Structure Analyzer (SPSA) and investigate the distributions of chemical species of the PMs. The SPSA results with the bulk analysis show the information on the origin and the transformation processes of PMs.

One of the examples of the results is about fine aerosol particles containing organic matters (OM) collected at Fukue Island, Kyushu, Japan, in the spring of 2011. Analysis by SPSA enabled us to classify the fine aerosol particles into three types. In Type A, sulfate was covered with OM. Type B, soil was covered by OM. OM was found on the outer surface. The size of the soil core was about 500 nm in diameter. Type C, Black Carbon (BC) – sulfate aggregates were covered by OM. BC was found not in the center but at the edge and/or the surface of the sulfate and formed BC – sulfate aggregates. Comparison between Type B and C shows that the nature of the surface affected the formation processes and structure of the aerosol particles. In Fukue, the fractions of Types A, B, and C particles were 55%, 20%, and 25%, respectively. The structure, chemical compositions and the fraction of particles provide information of a particle model for the radiative forcing calculation. The fraction of Type C, i.e., BC-containing particles, is quite different from that in Tokyo, suggesting that Type C could be an indicator of trans-boundary long-ranged air pollution.

The direct evidence of Cl-loss reaction was also observed by SPSA. When samples were collected in the air originated in the Asian continent, two kinds of characteristic particles were found. One was CaCl<sub>2</sub>-rich semi-fluidic particles, which was identified as

soil-based origin. The other was  $\text{NaNO}_3$  crystalline particles. This kind of  $\text{NaNO}_3$  particles was attributed to the product of  $\text{NaCl}$  and  $\text{HNO}_3$  reaction in air.

Structural information is important of only for investigating the origins of trans-boundary particles but also the model calculation of optical properties of aerosol. These results show the cause of trans-boundary pollution, that gives us a lot of important information in international cooperation and diplomatic negotiations.

# B-1006 先端的単一微粒子内部構造解析装置による 越境汚染微粒子の起源・履歴解明の高精度化 (東京工業大学)

