

平成 27年 7月5日

## 博士論文の要旨

申請者氏名 齊藤勝美

## 1. 論文題目

山岳地域における大気中浮遊粒子の特徴に関する研究

## 2. 論文要旨 (和文 2,000 文字程度)

大気汚染物質のガス状物質では、発生源は工場・事業場のばい煙や自動車からの排煙が主体で、汚染地域は工場地帯と都市地域が中心となっている。一方、大気中浮遊粒子の場合には、工場・事業場のばい煙や自動車からの排煙などの人為的発生源の他、海塩粒子、土壌由来粒子などの自然的発生源も加わり、さらにガス状物質が物理・化学変化により生成する粒子（二次生成粒子）もあり複雑である。こうした発生源に加えて、黄砂のような自由大気層を長距離輸送されてくる汚染物質もある。このように多様な発生源をもつ大気中浮遊粒子について、工場地帯や都市地域における汚染度合、長距離輸送されてくる汚染物質の影響程度を評価するには、人為的発生源の直接的な影響を受けにくく、しかも長距離輸送されてくる汚染物質も捉えることのできる山岳地域での観測は不可欠である。

こうしたことから、都市地域における大気中浮遊粒子を評価するためのベース情報を得ることと、大陸から日本に長距離輸送されてくる大気汚染物質を評価することを目的に、山岳地域を対象とした①大気中浮遊粒子の元素成分の特徴とその経時変化、②ライム、新雪中に含まれている不溶解性成分（粒子）及び溶解性成分の化学的成分と粒子の形態、粒子特徴、③粒径サイズ別大気中浮遊粒子の化学・物理的特徴、④植物の葉の成長に伴う葉内元素組成の変化、葉の付着粒子の特徴などを把握する研究を行った。

研究開始の 2000 年頃は山岳地域での大気中浮遊粒子に関する研究は、世界的にも緒に就いたばかりで、日本では永淵教授などが霧水中の粒子形態などから長距離輸送されてくる汚染物質の研究を行っていた。大気中浮遊粒子のフィルタ捕集はバッテリー駆動タイプのポンプで行われており、成分分析はイオン成分が中心であった。イオン成分の他に、元素成分の情報を得るには微量量に対応した多元素同時分析手法が最適と考え、化学的な前処理をせずに分析可能な粒子線励起 X 線 (Particle Induced X-ray Emission: PIXE) 法に着目し、定量法 (Nuclepore-Br 法) の開発など分析手法の開発を行った。この Nuclepore-Br 法は、PIXE 分析の定量法として国際エネルギー機関 (IEA) が認定している。また、バッテリー駆動タイプのポンプで、大気中浮遊粒子を PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>1.0</sub> に分級するサンプラーを開発し、世界で初めて山岳地域において冬季と夏季に >PM<sub>10</sub>, PM<sub>10-2.5</sub>, PM<sub>2.5-1.0</sub>, <PM<sub>1.0</sub> の粒子を捕集してイオン・元素成分、粒子の形態観察を行った。その成果を国際シンポジウム (3<sup>rd</sup> International Symposium on Air Quality Management at Urban, regional and Global Scales 2005, Istanbul, Turkey) で発表し、高い評価を受け、国際学術誌 (Atmospheric Research, 89, 324-329, 2008) に掲載された。植物の葉の成長に伴う葉内元素組成の変化、葉の付着粒子の特徴などを把握するために行った Micro-PIXE による葉の元素マップ測定に関しては、Micro-PIXE の技術を樹木の葉に世界で初めて応用した例である。

本研究に用いた計測技術は、現在においても最新の技術であり、同じ手法を用いて樹氷や新雪に含まれている粒子あるいは樹木の葉に付着する粒子の物理・化学的特徴を捉え、これまでの本研究の結果と比較・評価することにより、大陸から長距離輸送されてくる汚染物質の実態を知ることが可能となる。それによって、多面的な対応策が検討できるものと考えられる。

以下に、本研究による成果の概要を述べる。

①大気中浮遊粒子の元素成分の特徴とその経時変化については、非積雪期と積雪期のそれぞれ3日間、1時間毎に試料捕集し、そのうちの2日間の試料(48試料)をPIXE法により多元素同時分析をした。主要元素濃度の経時変化は、非積雪期では、NaとClを除いて、元素の濃度合計値と主要元素濃度とはほぼ同じ経時変化のパターンを示した。積雪期では、12月11日11時~12月12日21時までには元素の濃度合計値とMg, Al, Si, K, Ca, Fe及びZnの濃度と経時変化のパターンは比較的良く一致している。12月12日22時以降は、元素の濃度合計値とNaとClの濃度パターンは類似している。このように、12月12日21時を境にして、元素の濃度合計値の経時変化のパターンと類似する濃度パターンの元素が異なっているのは、大きく天候が変化した可能性が考えられた。SEM-EDXによる観察結果では、非積雪期は元素状炭素粒子の凝集、Al-Si主体のキューブ状粒子の他、植物の孢子・花粉が確認された。積雪期では、元素状炭素粒子の凝集、Al-Si主体のキューブ状粒子に加えて、Si主体の小球体粒子が確認された。元素状炭素粒子の凝集は形態からディーゼル排気粒子(DEP)、Al-Si主体のキューブ状粒子は土壌由来粒子の可能性が高いと推察された。Si主体の小球体粒子は、高温燃焼によるFry ash小球体と推定された。

②ライム、新雪中に含まれている不溶性成分(粒子)及び溶解性成分の化学的成分と粒子の形態、粒子特徴については、ライムと新雪の主要な元素はNa, Mg, Al, Si, K, Ca, TiおよびFeであった。ライムと新雪の元素濃度を比較すると、ライムの方が新雪よりも数倍~数十倍高かった。イオン種に関しても、ライムの方が新雪よりも数倍高かった。SEM-EDX分析では、ライムからSi主体の小球体が数多く観察された。新雪からも数は少ないもののSi主体の小球体が観察された。ライムは、大陸から長距離輸送されてくる汚染物質の影響を大きく受けていると考えられ、北西アジアでの長距離輸送されてくる汚染物質の評価をする上で、ライム中の化学成分は重要な因子と考えられた。

③粒径サイズ別大気中浮遊粒子の化学・物理的特徴については、冬季ではPM<sub>10</sub>-PM<sub>2.5</sub>の粒径サイズは海塩粒子と硝酸塩粒子、PM<sub>2.5</sub>以下の粒子サイズでは硫酸塩粒子と硝酸塩粒子の影響を受けていると考えられる。夏季でも、冬季と同じく海塩粒子の影響がPM<sub>10</sub>-PM<sub>2.5</sub>の粒径サイズでみられ、<PM<sub>1.0</sub>の粒子サイズでは硫酸塩粒子と硝酸塩粒子の影響が顕著であった。SEM-EDX分析の結果では、冬季、夏季ともSi主体のキューブタイプ粒子は、いずれの粒径サイズの粒子からも観察され、特に<PM<sub>1.0</sub>の粒径サイズに数多くみられた。冬季の特徴として、大気中浮遊粒子から観察されたSi主体の小球体は、森吉山の位置と卓越風向からして、北東アジアから長距離輸送されてきた可能性が高いと考えられた。

④植物の葉の成長に伴う葉内元素組成の変化、葉の付着粒子の特徴については、葉の成長に伴う元素存在量(μg/g dry weight)の変化パターンと各元素の相関関係から3グループに元素は分類された。グループIのNa, Si, Clは葉の成長に伴って増加し、NaとClは海塩粒子による影響が考えられ、Siは葉の成長に伴って葉脈の肋の部分に蓄積されることが推察された。グループIIIのMg, P, S, K, Ni, Cu, Zn, Rbは、葉の重量(乾燥重量)と大きさの変化に対応して開葉から5週目まで濃度が急激に減少し、その後は緩やかな減少又は横ばいに推移していることから、開葉前つまり蕾の時にすでに準備され、開葉後はほとんど葉内に吸収されないものと考えられた。グループIIは、元素濃度としてほとんど変化していないことから、葉の成長に合わせて常に一定の量を必要とする元素と考えられた。Micro-PIXEによる測定で、ブナの葉の細脈の大脈にCaの蓄積が、AlとSiは肋の部分に蓄積していることが明らかとなった。また、Siは、パッチ状に相対濃度の高い部分がみられた。