

大気エアロゾル粒子の放射化分析*

前橋 紀恵子** 桂川 秀嗣***

要旨

大気中のエアロゾル粒子を構成する物質を明らかにするため、その発生原因を追求する方法として中性子放射化分析法を適用してエアロゾル粒子の粒径別組成分布を調べたので、その分析法および結果について述べる。

初めに、熱中性子放射化分析法によってエアロゾル粒子中の検出可能な元素の目安をつけるため、二、三の地域で試料を採取し分析した結果、いずれの試料からも Na, Al, Cl, V, Mn, K, Sc, Fe, Zn, Br, Sb が検出され、各元素の定量分析を比較的容易に行なうことができた。粒径別組成分布については、巨大粒子、大粒子、エイトケン粒子の粒径範囲別に分離して採取した試料について分析した結果、各元素によって系統的な粒径による分布型があり、巨大粒子に集中する型とエイトケン粒子の方へ増加する型にはば分かれた。土壌物質等の力学的分解によってできたと思われる元素は前者の型に属し、人工的発生源であると思われる元素は後者の型であると考えられる。

1. はじめに

大気中のエアロゾル粒子は、空気1立方メートルあたり1～100 μ g というような非常に低い濃度で存在するものである。しかしながら、最近の都市汚染にみられるような有害物質の人工的発生増加にともなって、エアロゾル粒子の発生原因の究明は重要になりつつあり、また気象学の面からも雲物理あるいは気象電気の面で同じように微量分析の必要性が増大してきている。そのため著者らは、原子核反応を利用した一つの方法としての (n, γ) 反応による熱中性子放射化分析を行なった。その原理は試料中の目的元素に中性子を衝撃させて原子核反応を起こさせ、その時生成される不安定同位元素が γ 線を放射して崩壊する性質を応用したものであり、他の分析法に比較し、検出感度が高いこと、非破壊分析が可能である等すぐれた点をもっている。

大気エアロゾル粒子の放射化分析は Tarras, S 等 (1962) によりその有効性について論じられているが、実際にこの方法による分析では、C.M. Gordon (1964) らおよび E.N. da C. Andrade (1963) による大気汚染調査への応用があり、ここでは Na, Mn, Br, Mg, Ba などを定量している。しかしエネルギー分解能のよ

くない NaI 検出器を使用しているため、定量しにくい元素もあり、化学分離の必要性等が述べられている。

我々の研究は、まず第一に中性子放射化分析によって大気中のエアロゾル粒子に含まれる元素が、どのような方法および処理によって分析できるかにあり、二、三の地域での試料の分析から調べてみた。第二にこれらの元素別組成が巨大粒子と大粒子及びエイトケン粒子にどのように配分されているかを明らかにしようとした。

大気エアロゾル粒子の物理的性質は、半径 10^{-4} cm 以上の巨大粒子とそれ以下の大粒子およびエイトケン粒子では、異なった挙動をもつことがすでに知られている。たとえば生成時すでに巨大粒子の形でできたものはサブミクロン粒子への組成の影響は少なく、またエイトケン粒子は凝集によって大粒子の組成に大きい影響があると考えられている。(C.E. Junge 1957) この点から人工的燃焼によって生成される元素がエイトケン粒子に多く、土ほこりや海のしぶきの崩壊等による元素が巨大粒子に集中するだろうことが予想される。また、海塩核として従来注目されてきた NaCl の挙動を調べることも、エアロゾル粒子の発生原因を追求する上に重要であると思われる。海岸付近でも試料採取を行なってみた。

2. 方法

2.1 試料採取

エアロゾル粒子は、はじめその全量を分析する目的で濾紙面上に付着させた。濾紙の選定については、坂東

* Activation Analysis of Atmospheric Aerosol.

** K. Maebashi 気象研究所

*** H. Katuragawa 東邦大学

—1970年4月2日受理—

(1969) および仲佐 (1967) らの報告を参考にして、各種有機性の濾紙のなかで集塵効率が良く、通気抵抗が少なく、かつまた放射化上妨害生成核種の少ないものとしてミリポア・フィルターを使用した。このフィルターからは Na, Mn, Cl 等多少の妨害核種が検出されたが、試料の量を十分にすれば、同時に照射した Blank の量を差し引くことで解決できる。

フィルターは小型 (AA ϕ 47mm, ポアサイズ 0.8 μ) と大型 (AA ϕ 90mm, 0.8 μ) の二種類を使用した。小型のフィルターでは、これを通して毎分 15l の空気をロータリー式真空ポンプで吸引し、大型では High Volume Sampler (Staplex 社製) で毎分 350l の空気を吸引した。小型の方には集塵時間が数時間から約 1 日、空気容積にして約 4~20m³ の空気を吸引した。真空ポンプの排気ガスの流入をさけるため、採取位置からポンプまでの距離をおいてその影響を除いた。大型の Staplex では約 1 日、空気容積にして約 200m³ を採取した。これは比較的エアロゾル粒子の量の少ない地域の採取に用いた。

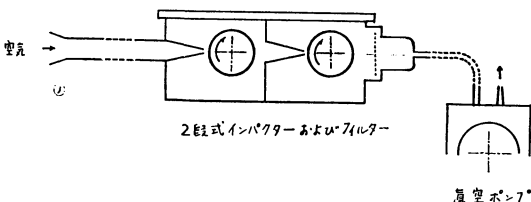
試料の採取は気象研究所の試験露場、東京タワーの 25 m および 125m, 城西大学キャンパスのグラウンド、館野高層気象台の露場で行なった。東京タワーを除いて他の場所では、地上 1.5m に採取装置を設置した。

試料採取にあたって特に汚染に注意し、手汗等による NaCl が付着しないようにピンセットや手袋による処理を行なった。

2.2 粒径別試料採取

一方、エアロゾル粒子の粒径別組成を調べる目的で、第 1 図のような特別な二段式カスケード・インパクターを試作し、気象研究所と熱海岸近辺で試料を採取した。このインパクターは C.E. Junge が 1953 年に用いたものと同じディメンションのスリットと流量を採用した。

第一段目のインパクターのスリットは 0.85mm \times 10mm で、ここには半径 0.8~8 μ の巨大粒子を採取し、二段目は 0.25mm \times 10mm で半径 0.08~0.8 μ の大粒子



第 1 図 カスケード・インパクター

第 1 表 採取した試料の量

| | 試料 A (mg) | 比 | 試料 B (mg) | 比 |
|-----|-----------|-----|-----------|-----|
| 第一段 | 2.502 | 1.0 | 34.9 | 1.0 |
| 第二段 | 2.249 | 0.9 | 43.5 | 1.2 |
| 第三段 | 1.277 | 0.5 | 6.2 | 0.2 |

を採取するようになってい。これら二つの粒径範囲は、もしエアロゾルの粒径分布 $\frac{dN}{dr} = kr^{-4}$ が成り立っているならば、同じ質量のエアロゾル粒子が採取されるように設計されている。今回試作したものは、長時間採取のためのスリットの目づまりを防ぎ時間的濃度変化をみる目的から、時計で回転する円筒面上にまきつけた薄膜上に試料を採取するようにした。

二段目を通過したさらに小さい粒子 (主としてエイトケン粒子) は、ミリポア・フィルターによって採取された。精密天秤を用いて測定した試料の量は第一表に示すように、第一段、第二段のインパクターの量はだいたい等しく、エイトケン粒子はわずかであった。

薄膜はマイラーの日本製相当品ルミラー (厚さ 6 μ) を使用した。これは Sb が多量に含まれていたため長時間照射による妨害核種としてあらわれ、短時間照射のものにのみ使用した。しかし短寿命核種については、ミリポア・フィルターに比べてはるかに妨害核種が少なかった。三段目のミリポア・フィルターについては、エイトケン粒子でも捕集効率が 100% 近いことが他の方法で証明されている。

3. 試料の照射と分析

採取した試料は前述のように手汗などによる汚染に注意して薄いポリエチレンの袋に保管し、原子炉で照射するときは同じ条件の下で照射されるように、同時にブランク・フィルターと既知量試料を照射用カプセルに挿入して、熱中性子による照射を行なった。

原子炉は立教大学原子力研究所の TRIGA II 型で、中性子束は熱出力 100kw, 運転時で $5 \cdot 10^{11}$ n/cm²/sec である。しかしそれは場所によっていくらか違うので、照射位置は炉内の回転試料棚のある場所を定めた。それはまた熱出力の変動によっても 1% 程度の誤差は免れない。

照射時間は熱中性子捕獲によって生成される放射性同位元素の各々の半減期によって異なるが、大気エアロゾル粒子については、試料を付着させるフィルターやルミラーの炉内における放射線や熱による損傷、各生成元素

の寿命および処理の簡便さなどを考慮して、短寿命核種については4分照射を、長寿命核種については6時間照射をするように便宜的に定めた。標準試料を同じ条件で照射したのは、使用する検出器と試料の形、大きさ、位置関係によってきまるあるジオメトリとガンマー線エネルギーの関係としての検出器の検出(測定)効率 η を求めるためである。標準試料は Mn, NaCl の既知量を稀釈してつくった。

試料が熱中性子で照射されて生成される放射性核種の生成率は次の式であらわされる。

$$\frac{dN_2}{dt} = N_1 f \sigma - \lambda N_2 \quad (1)$$

ここで N_1 は照射前の試料中にある目的元素の原子数、 N_2 は照射後生成された放射性核種の原子数、 λ はその放射性核種の壊変定数、 f は中性子束、 σ は放射化断面積である。

(1) 式を t について $t=0$ から $t=t_b$ まで積分すると、

$$N_2 = \frac{N_1 f \sigma}{\lambda} [1 - \exp(-\lambda t_b)] + N_2^0 \exp(-\lambda t_b) \quad (2)$$

右辺の第二項目の N_2^0 は $t=t_0$ のとき 0 と仮定することができるから、この項は消えて

$$N_2 = \frac{N_1 f \sigma}{\lambda} [1 - \exp(-\lambda t_b)] \quad (3)$$

N_2 によって生ずる放射能 A は $N_2 \lambda$ であるから、

$$A = N_2 \lambda = N_1 f \sigma [1 - \exp(-\lambda t_b)] \quad (4)$$

実際に測定する場合は、測定条件による効率 η 、生成核種の目的元素中の存在比 θ 、読み取った γ 線における放射能の放出割合 ϵ を A に乗ずる必要がある、この測定される放射能の強さを A' とすると、

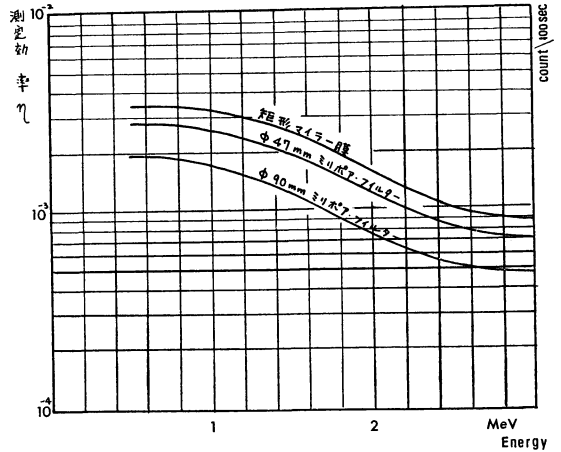
$$A' = A \cdot \theta \cdot \eta \cdot \epsilon = N_1 f \sigma [1 - \exp(-\lambda t_b)] \theta \cdot \eta \cdot \epsilon \quad (5)$$

ここで A' は照射時間 t_b における測定の放射能であり、終了時後から測定までの時間を t_c とすると、

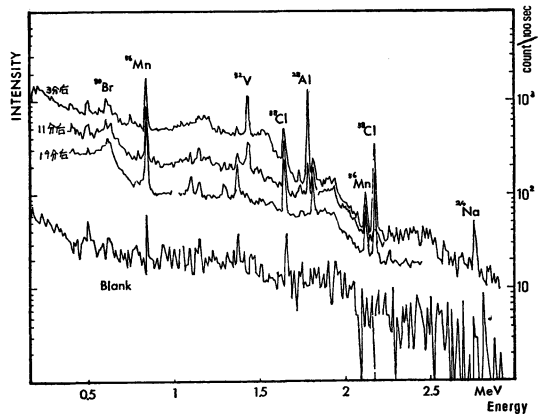
$$A' t_c = N_1 f \sigma [1 - \exp(-\lambda t_b)] \exp(-\lambda t_c) \theta \cdot \eta \cdot \epsilon \quad (6)$$

となり(6)式から試料を照射して t_c 時間後に測定したときの放射能が計算できる。

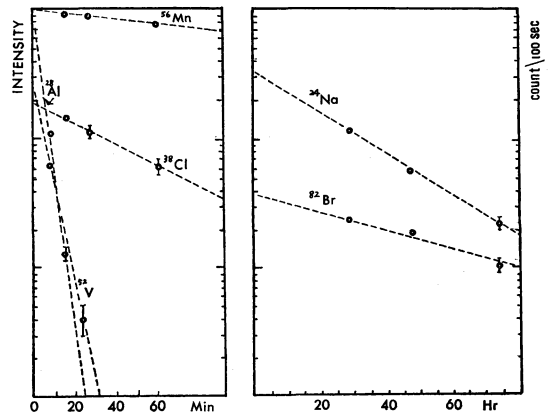
ここで測定効率 η を得るために実際の計数率を A'' とすれば $\eta = A'' / A'(t_c)$ としてある核種の γ 線エネルギー値についての効率が定まる。この実験では、既知量の標準試料 (Mn, NaCl) を照射して得られた ^{56}Mn の 845, 1810, 2130KeV, ^{27}Cl の 1650, 2150KeV, ^{24}Na の 1368, 1730, 2745KeV の各エネルギー値について η を計算



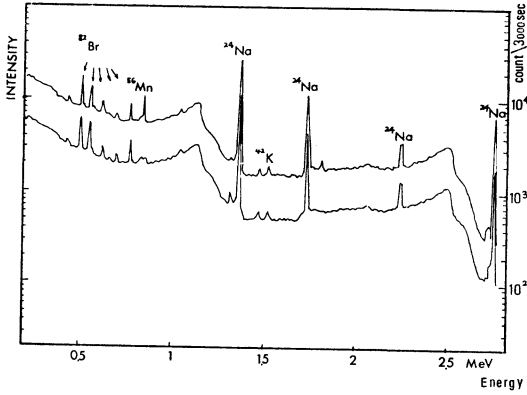
第2図 測定効率曲線



第3図 短時間照射(4分)のガンマー線スペクトル



第4図 生成核種の減衰曲線



第5図 長時間照射（6時間）のガンマー線スペクトル

ターを4分間照射後測定したガンマー線スペクトルである。ここには3分、11分、19分後および3分後のブランクのスペクトルの様子を示した。この図中、3分と11分後には²⁸Al、⁵²V、⁵⁶Mn、³⁸Cl、²⁴Na、⁸⁰Brのピークが認められるが、19分後には短寿命の核種は減衰してしまっている。各々の核種はこれらのエネルギー値と減衰曲線によって確認された(第4図)。第3図中のブランク・フィルターから検出されたMn、Na、Clは妨害核種として存在するが試料中のピークと比較すれば5%以下であった。

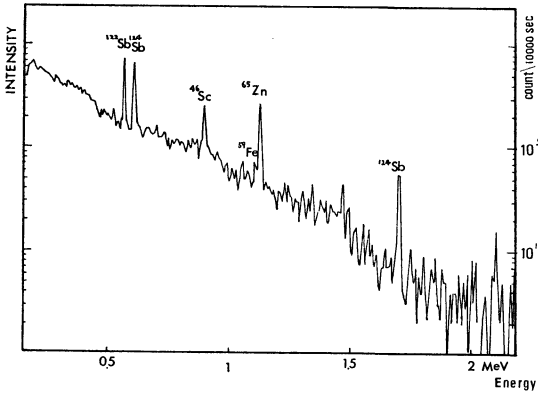
また6時間照射の場合については第5図に示すように、照射後10時間の測定では⁴²K、⁸²Br、²⁴Naなどがあり、15日後それらが減衰してから¹²²Sb、¹²⁴Sb、⁴⁶Sc、⁵⁹Fe、⁶⁵Znなどが確認できた(第6図)。

次にこれらの元素を定量するために、光電ピークの面積を積分して(8)式を次のように導き計算を行なった。

$$N_1 = \frac{6.02 \times 10^{23} W}{M_1} \quad (7)$$

(7)式のM₁は目的元素の原子量、6×10²³はアボガドロ数、Wは元素の重量である。(7)式を(6)式に代入し、Wについて変形して空気1m³当りの量にすると、

$$W = \frac{A' t_c M_1}{6.02 \times 10^{23} f \sigma [1 - \exp(-\lambda t_b)] \exp(-\lambda t_c) \theta \cdot \eta \cdot \varepsilon \cdot V} \quad (8)$$

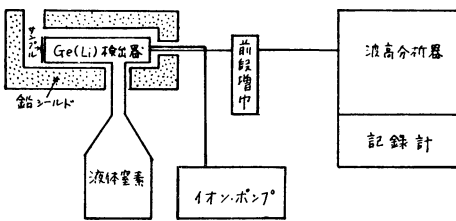


第6図 長時間照射（6時間）のガンマー線スペクトル

第2表 放射化分析の感度

| 目的元素 | 放射化される核種 | 生成核種の半減期 | (n,γ) 反応断面積 | *検出感度(ξ) |
|------|-------------------|----------|-------------|-------------------|
| Na | ²³ Na | 14.97hr | 0.51 | 10 ⁻⁹ |
| Al | ²⁷ Al | 2.30min | 0.21 | 10 ⁻⁸ |
| Cl | ³⁷ Cl | 37.3 min | 0.56 | 10 ⁻⁸ |
| K | ⁴¹ K | 12.4 hr | 1.0 | 10 ⁻⁸ |
| Sc | ⁴⁵ Sc | 83.9 day | 22 | 10 ⁻¹⁰ |
| V | ⁵¹ V | 3.79min | 4.5 | 10 ⁻⁹ |
| Mn | ⁵⁵ Mn | 2.58hr | 13.4 | 10 ⁻¹⁰ |
| Fe | ⁵⁸ Fe | 45 day | 0.9 | 10 ⁻⁶ |
| Zn | ⁶⁴ Zn | 245 day | 0.5 | 10 ⁻⁸ |
| Br | ⁸¹ Br | 1.50day | 3.5 | 10 ⁻⁹ |
| Sb | ¹²¹ Sb | 2.8 day | 6.8 | 10 ⁻⁹ |

* 熱中性子束 5 × 10¹¹n/cm²/secで、短寿命核種は半減期の3倍の照射で50dps、長寿命核種は一週間の照射で5dpsの放射能を生ずるに必要な元素の量を感度とした。



第7図 測定装置(γ線スペクトロメトリー)

し、800~3000KeVにわたるエネルギーによるηの曲線を得た。800KeV以下のηについては外挿した。これをφ47mmとφ90mmのフィルターおよび長方形のルミラー膜について調べた効率曲線は第2図の通りである。他の光電ピークについてもこの曲線から効率を決定した。

第3図は東京タワーでの採取試料とブランク・フィル

ここで V は吸引量であり、(8) 式によって放射能から 1 m^3 当りの目的元素の重量が計算できる。

ガンマ線スペクトロメトリーに使用した検出器は第7図に示すような Ge (Li) 検出器である。有効体積は 35cc で、測定器系全体の分解能は ^{60}Co の 122 KeV のピークで約 3 KeV 、 ^{133}Ba のピークで約 8 KeV であった。これはこれまでの NaI 検出器に比べると分解能においては各段の差があり、第5図中の 554 KeV の ^{52}Br 、 566 KeV の ^{122}Sb のように接近したピークは、従来の NaI 検出器では化学分離なしには定量できなかった。Ge (Li) 検出器は試料を非破壊で分析できる点で特にすぐれている。また RCL 400 チャンネル波高分析器で $0.4\sim 3\text{ MeV}$ の範囲を使用したか、エネルギーとチャンネルの直線性は非常に良かった。

4. 結果と考察

放射化分析法による各種元素の検出限界は照射条件等により変化するが今回検出された元素については第2表のようなものである。

分析に使用されたエアロゾル粒子の試料重量は 1 mg 程度で上記の元素を分析するのに十分であった。この量は気象研究所の露場の小型濾紙による採取の場合では、

空気約 10 m^3 中のエアロゾル粒子があれば十分に分析可能であることを示している。

東京およびその周辺において採取した試料については、もちろん各元素について地域的に量的な差があるが、採取量を適当に調整すれば上述した各元素はいずれも分析が可能であった。エアロゾル試料の分析結果は第3表に示した。

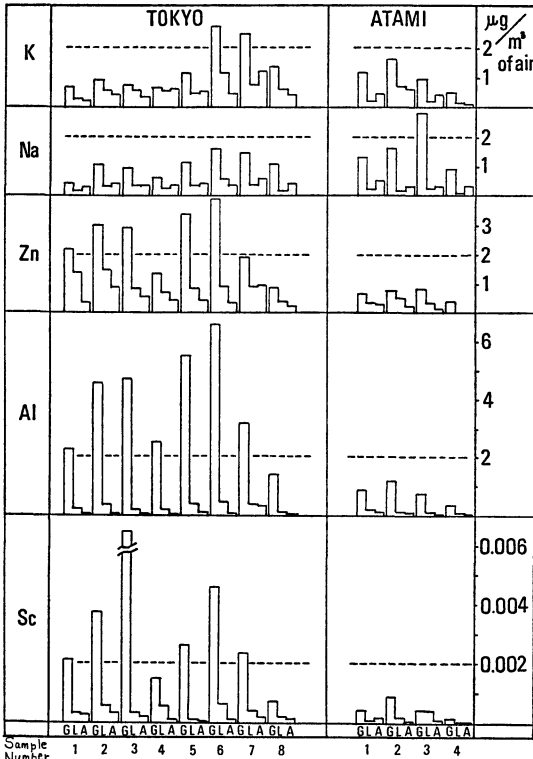
照射時間は短期寿命核種について4分、30分、2時間を試験的に採用したが、30分、2時間では ^{28}Al 、 ^{52}V のように短寿命の核種は ^{24}Na などのコンプトン・スペクトルにマスクされて定量しにくいので、4分照射が操作上、分析上適当であった。長期照射については、 $5 \cdot 10^{11}\text{ n/cm}^2/\text{sec}$ の熱中性子で10時間以上照射すると、試料が付着しているフィルターやミラーが熱および中性子によって変質がおこり操作が複雑になるので6~10時間に留めることにした。

第2表に示すように放射化分析によって分析できる元素は、 (n, γ) 反応を起こす中性子捕獲断面積の大きさ等によって決まるので、Sc のように空気 1 立方メートル 当たり 10^{-12} gr というような微量な元素でも定量が可能である。

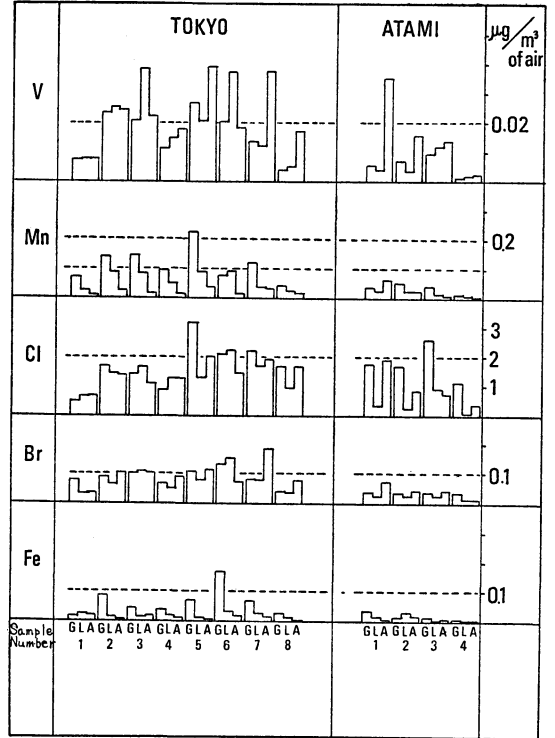
2, 3の場所を変えた観測ではいずれもこの方法で同

第3表 エアロゾル試料の分析

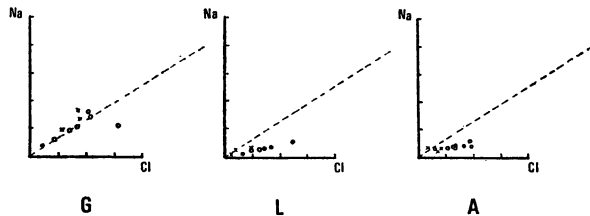
| 場 所 | 採取日時 | 吸引量 (m^3) | 濃 度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | | | | |
|----------|-------------|----------------------|----------------------------------|------|------|--------|------|
| | | | Al | V | Cl | Mn | Na |
| (4分照射) | | | | | | | |
| 東京タワー(下) | 1968, 8, 21 | 19 | 0.31 | 0.04 | 1.40 | 0.15 | 1.02 |
| 気 象 研 | 1968, 7, 9 | 22 | 2.63 | 0.08 | 0.90 | 0.23 | 0.26 |
| 館 野 | 1968, 11, 3 | 215 | 3.05 | 0.01 | 0.79 | 0.05 | 1.1 |
| 城 西 大 | 1968, 8, 28 | 17 | 0.06 | 0.01 | 0.85 | 0.03 | 0.44 |
| (30分照射) | | | | | | | |
| 気 象 研 | 1968, 7, 3 | 4.5 | — | — | 5.08 | 0.60 | 0.66 |
| (2時間照射) | | | | | | | |
| 気 象 研 | 1968, 7, 9 | 4.5 | — | — | 3.1 | 0.53 | 1.57 |
| (6時間照射) | | | Br | Sb | Fe | Sc | Zn |
| 東京タワー(上) | 1968, 8, 24 | 18.5 | 0.06 | 0.07 | 0.01 | 0.0002 | 0.7 |
| 〃 (下) | 8, 22 | 18.3 | 0.38 | 0.14 | 0.02 | 0.0005 | 3.05 |
| 館 野 | 11, 4 | 210 | 0.01 | 0.02 | 0.01 | 0.0003 | 0.33 |
| 城 西 大 | 8, 29 | 17.3 | 0.02 | — | — | — | — |
| (36時間照射) | | | | | | | |
| 気 象 研 | 7, 9 | 21.6 | 0.1 | 0.24 | 0.05 | 0.0003 | 11.5 |



第8図 気象研究所と熱海における粒径別組成分布
Gは巨大粒子, Lは大粒子, Aはエイトケン粒子を意味する。



第9図 8図と同じ説明



第10図 Na と Cl の比, 点線は $\frac{Cl}{Na} = 1.54$ の分子量比で○印は
気象研究所, ×印は熱海を意味する。

じ元素が検出された。但し, Mn, V, Br については都市の人工的影響があるように思われる。

粒径別試料の分析では, 三つの粒径範囲に分離された試料の重量比は前述のように巨大粒子と大粒子がほとんど等しく, エイトケン粒子はこれと比較して少ない。もし各元素が粒径による差がなければ, これらの重量比は採取試料の重量比に従うはずである。しかしながら第

8, 第9図に示すように, 分析結果はこの重量比とは独立であり, 気象条件や採取場所の違いがあってもその元素特有の分布を示している。たとえば Al についてみるならば, そのほとんどが巨大粒子に集中しており, Sc も同じような分布を示している。また V と Cl および Br は逆にエイトケン粒子の方に増加している傾向が見られる。

Na と Cl については、NaCl として存在しているかどうかを調べるために第10図のように測定値を NaCl の分子量の比と比較してみた。巨大粒子ではほとんどこの比にそって分布しているが、大粒子以下では Na に対して Cl の方が過剰な分布を示している。

以上の結果をまとめてみると、V, Br, Cl などのようなエイトケン粒子に比較的多量に見い出される元素が、都市や工業地域における人工的発生源と深い関係があるように思われる。もし人工的に発生した元素が燃焼や化学反応によって大気中に放出されたとすれば、それは非常に粒径の小さいエイトケン粒子に多量に見い出されるべきであり、測定した結果ともよく符合していることがわかる。

また東京都内と郊外地域で採取したこれらの元素の濃度も比較的都市内で高い値を示している（第3表参照）。

これに対して Al のようにそのほとんどが巨大粒子に集中しているものは、その生成時のエアロゾル粒子の粒径範囲が大きかったことを意味しており、これは土壌物質が力学的に分解されて大気中のエアロゾル粒子になったと考えられるのではないかと思う。

なお、東京と熱海での採取試料では粒径範囲ではあまり大きな差はなく、同じような分布を示した。

以上述べた結果からあまり断定的なことはいえないが、このような分析手段を使ってエアロゾル粒子の自然および人工的発生源の研究をさらに進めることが可能

であると思われる。今後はその資料の蓄積とまた発源地域の明らかな、たとえば海洋上や内陸におけるエアロゾル粒子を分析していけば発生原因の解析について有意義な情報となるだろうと思う。

終りに、この研究に対して御協力と御指導をいただいた立教大学服部 学助教授、気象研究所矢野 直室長および都立アイソトープ研究所の朝来野国彦技師に感謝します。

文 献

- 1) Christion E. Junge, 1954 : The Chemical Composition of Atmospheric Aerosols I : Measurements at Round Hill Field Station, June-July 1953.
- 2) Christian E. Junge, 1957 : Remarks about the Size Distribution of Natural Aerosols, Artificial Stimulation of Rain.
- 3) C.M. Gordon and R.E. Larson, 1964 : Activation Analysis of Aerosols. J.G.R., Vol. 69, No. 14.
- 4) E.N. da C. Andrade, 1963 : Activation Analysis of Particulate Air Contaminants, Nature, February 2.
- 5) 坂東昭次, 今橋 強, 1969 : 降下ばいじん・浮遊ばいじん中のバナジウム放射化分析・分析化学.
- 6) 伸佐博裕, 大野博教, 1967 : 技術研究所報告, No. 67063.

気象研究ノート第104号増刷りのお知らせ

気象研究ノート編集委員会

さきに発行された気象研究ノート第104号（土屋 巖：気象制御・気候改造）は全部売り切れました。読者の要望にこたえ、このたび限定増刷りしましたので、希望者は日本気象学会事務局宛に申し込みください。今後、気象研究ノートを確実に入手するためには定期講読の申し込みをされることをおすすめします。