

# 大気粒子状物質の地域汚染特性について（第1報）

## —浮遊粉じん中水溶性イオンの季節的変動—

### Regional Characteristics of Atmospheric Suspended Particulates (I)

#### —Seasonal Variation of Water-Soluble Ions in Suspended Particulates—

石井 達三 水上 和子 野辺 博

#### 要 旨

浮遊粉じんの主成分である二次生成粒子の季節変動を明らかにする目的で、浮遊粉じん中の水溶性イオンの化学組成、粒径分布を調査した。その結果、二次生成粒子の主たる成分である水溶性イオンの季節別、地域別変動が明らかとなった。特に、微小粒子（粒径  $2.1\mu\text{m}$  以下）中の  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$  濃度は大きな季節的変動を示した。また、微小粒子中の  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度は夏期に、微小粒子中の  $\text{NO}_3^-$  濃度は春期に、県北の熊谷において県南の戸田、浦和よりも高い値を示した。

#### 1 はじめに

大気中の浮遊粉じんには、自然的発生源及び人為的発生源に起源をもつ一次粒子だけでなく、ガス状物質が大気において物理的・化学的变化により粒子状物質に転化した二次生成粒子も含まれている。二次生成粒子の生成機構は種々の反応が関与するため複雑であるが、浮遊粉じん中には二次生成粒子がかなりの割合で含まれており、その挙動を明らかにすることは浮遊粉じん対策にとって重要な課題である。そこで今回、二次生成粒子の季節変動・地域特性を明らかにするため、県内3地点において季節別に浮遊粉じんをアンダーセンサンプラーで採取し、二次生成粒子の主たる成分である水溶性イオンの粒径分布・化学組成を調査したので、その結果について報告する。

#### 2 調査方法

##### 2・1 調査地点及び調査期間

戸田（戸田・蕨保健所）、浦和（公害センター）、熊谷（熊谷市役所）の3地点で調査を行った。図1に調査地点の位置を示す。戸田・蕨保健所は中小規模の工場と住宅の混在する地域にある。公害センターの周辺は住宅・学校等の多い住宅地域である。熊谷市役所の

周辺は商業地域であるが、北側には田畑が点在している。



図1 調査地点

調査期間は次のとおりである。

夏期：昭和60年7月24日から8月14日

秋期：昭和60年10月11日から10月18日及び10月25日から11月1日

冬期：昭和60年12月11日から12月25日及び昭和61年1月22日から1月29日

春期：昭和61年4月18日から5月2日

##### 2・2 試料の採取及び分析方法

戸田及び熊谷は常時監視局コンテナ上で、浦和は公害センター倉庫屋上で、アンダーセンサンプラーに

より石英繊維ろ紙上に、浮遊粉じんの全段捕集及び二段捕集（粒径  $2.1 \mu\text{m}$  以上と粒径  $2.1 \mu\text{m}$  以下）を行った。

ろ紙に捕集された粉じんを蒸留水で超音波抽出後、イオンクロマトグラフ法により  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  を、インドフェノール法により  $\text{NH}_4^+$  を、原子吸光光度法により  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  をそれぞれ定量した。

### 3 結果及び考察

#### 3・1 調査期間中の気象条件

調査期間中の気象条件を表1に示す。夏期は大平洋

表1 調査期間中の気象条件

期 間	天 候	主 風 向	風速 (m/s)	温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	湿度 (%)	
夏	昭和60年 7/24~ 7/31	晴	SSW~S	1.9	28	67
	7/31~ 8/7	晴 後半一時雨	SSW~S	2.3	28	73
期	8/7~ 8/14	晴 中間強い雨	SSW~SSE	2.3	26	78
秋	10/11~ 10/18	曇一時雨の 日多い	N~NW SSW	2.3	17	72
	10/25~ 11/1	晴 後半一時雨	NW~WNW	2.0	14	70
冬	12/11~ 12/18	晴	NW~WNW	2.4	3	59
	12/18~ 12/25	晴 中間一時雨	WNW~NNW	3.0	3	57
期	昭和61年 1/22~ 1/29	晴	NNW~NW	2.6	1	50
春	4/18~ 4/25	曇一時雨の 日多い	E~N	2.5	15	81
	4/25~ 5/2	前半曇 後半晴	S~E	2.7	16	71

注) 風向、風速、温度、湿度は公害センター監視局のデータを用いた。

高気圧におおわれた夏型の気圧配置であったが、8月7日~8月14日にかけては全般に大気の状態が不安定であり、10~11日には関東地方に大雨が降った。秋期の10月11日~10月18日は低気圧、前線の影響で雨の日が多く、10月25日~11月1日の前半は移動性高気圧におおわれて晴れ、後半は低気圧の通過で一時雨が降った。

冬期は全般的に西高東低の冬型の気配置であった。

春期の4月18日~4月25日は前線の影響で曇り一時雨の日が多く、4月25日~5月2日の前半は前線、低気圧の影響で曇りの日が多く、後半は移動性高気圧におおわれて晴れた。

#### 3・2 浮遊粉じん、水溶性イオンの粒径分布

浮遊粉じん、水溶性イオンの粒径分布を図2に示す。

浮遊粉じんの粒径分布は、夏期、冬期とも粒径  $2 \mu\text{m}$  以上の粗大粒子側と粒径  $2 \mu\text{m}$  以下の微小粒子側にそれぞれ濃度のピークをもつ二山型であった。夏期の粒径分布では自然的発生源の寄与が大きいとされる粗大粒子の濃度が高かった。冬期の粒径分布では粗大粒子と微小粒子のピークの大きさはほぼ同じであるが、戸田、浦和では夏期に比べて人為的発生源の寄与が大きいとされる微小粒子の濃度が高くなった。

$\text{Cl}^-$  の粒径分布は、夏期では粗大粒子のみの一山型、冬期では微小粒子側に濃度のピークをもつ一山型であった。夏期の戸田、浦和では、夏期の浮遊粉じんの粗大粒子濃度と同様に、粒径約  $4 \sim 6 \mu\text{m}$  にやや幅の広い濃度のピークがみられた。

$\text{SO}_4^{2-}$  の粒径分布は、浮遊粉じんと同様に粒径約  $2 \mu\text{m}$  を境とする二山型であった。また、夏期、冬期とも粗大粒子側に比べて微小粒子側のピークが大きかった。

$\text{NO}_3^-$  の粒径分布は  $\text{Cl}^-$  の粒径分布と同様に、夏期では粗大粒子側、冬期では微小粒子側に濃度のピークをもつ一山型であった。粗大粒子の  $\text{NO}_3^-$  としては、海塩粒子の  $\text{NaCl}$  とガス状の  $\text{HNO}_3$  との反応で生成された  $\text{NaNO}_3$ <sup>1)</sup> が考えられる。

$\text{NH}_4^+$  の粒径分布は夏期、冬期とも微小粒子のみの一山型であった。主としてガス状の  $\text{NH}_3$  から生成された粒子状の  $\text{NH}_4^+$  は、極めて微小な粒子として存在しているものと考えられる。

$\text{Na}^+$  の粒径分布は、夏期では  $\text{NO}_3^-$  の粒径分布と同様に粒径約  $4 \mu\text{m}$  に濃度ピークをもつ一山型、冬期では粗大粒子側と微小粒子側にそれぞれ小さなピークをもつ二山型であった。

$\text{K}^+$  の粒径分布は、夏期、冬期とも粒径約  $1 \mu\text{m}$  に濃度のピークをもつ一山型であった。

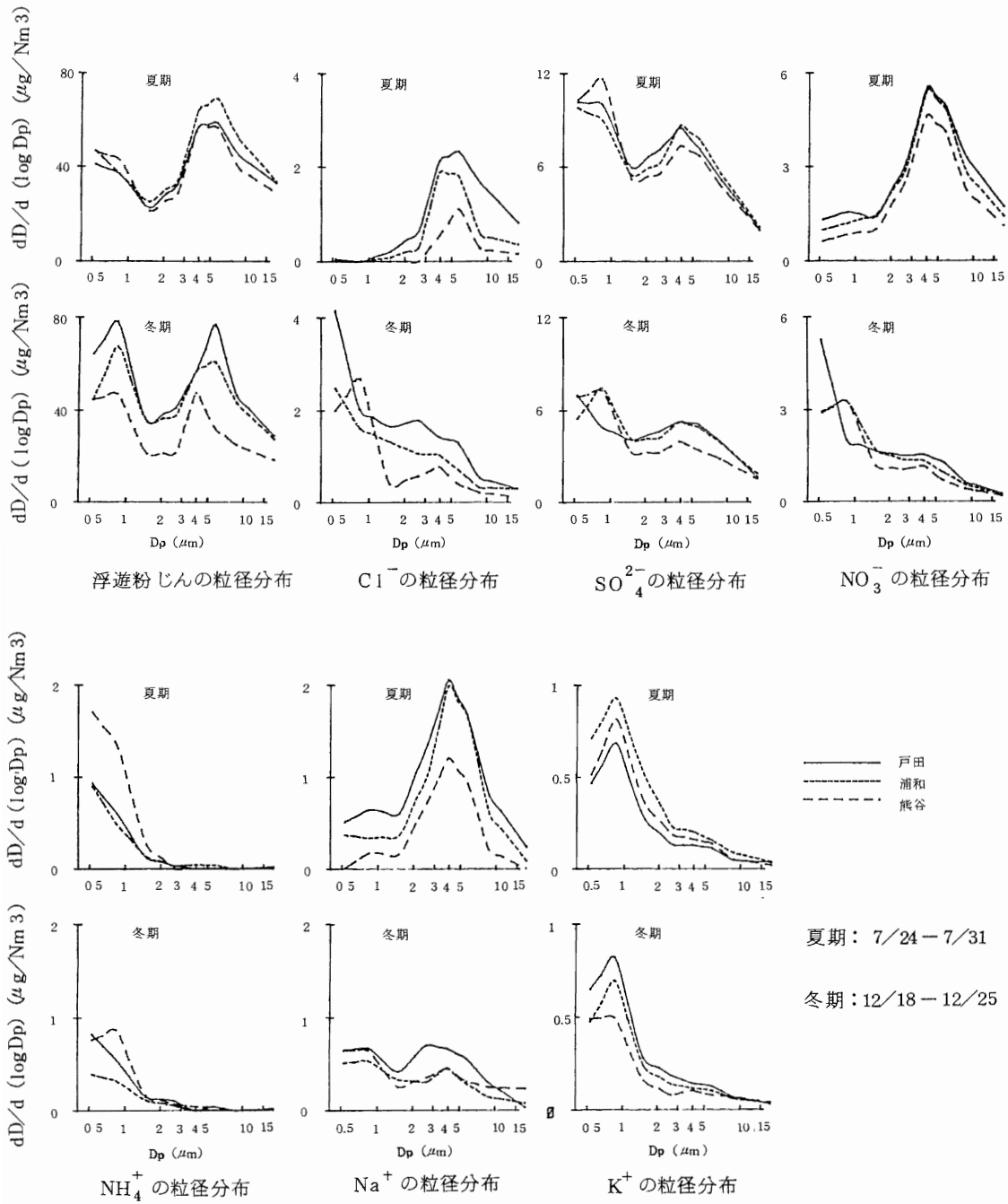


図2 浮遊粉じん、水溶性イオン濃度の粒径分布

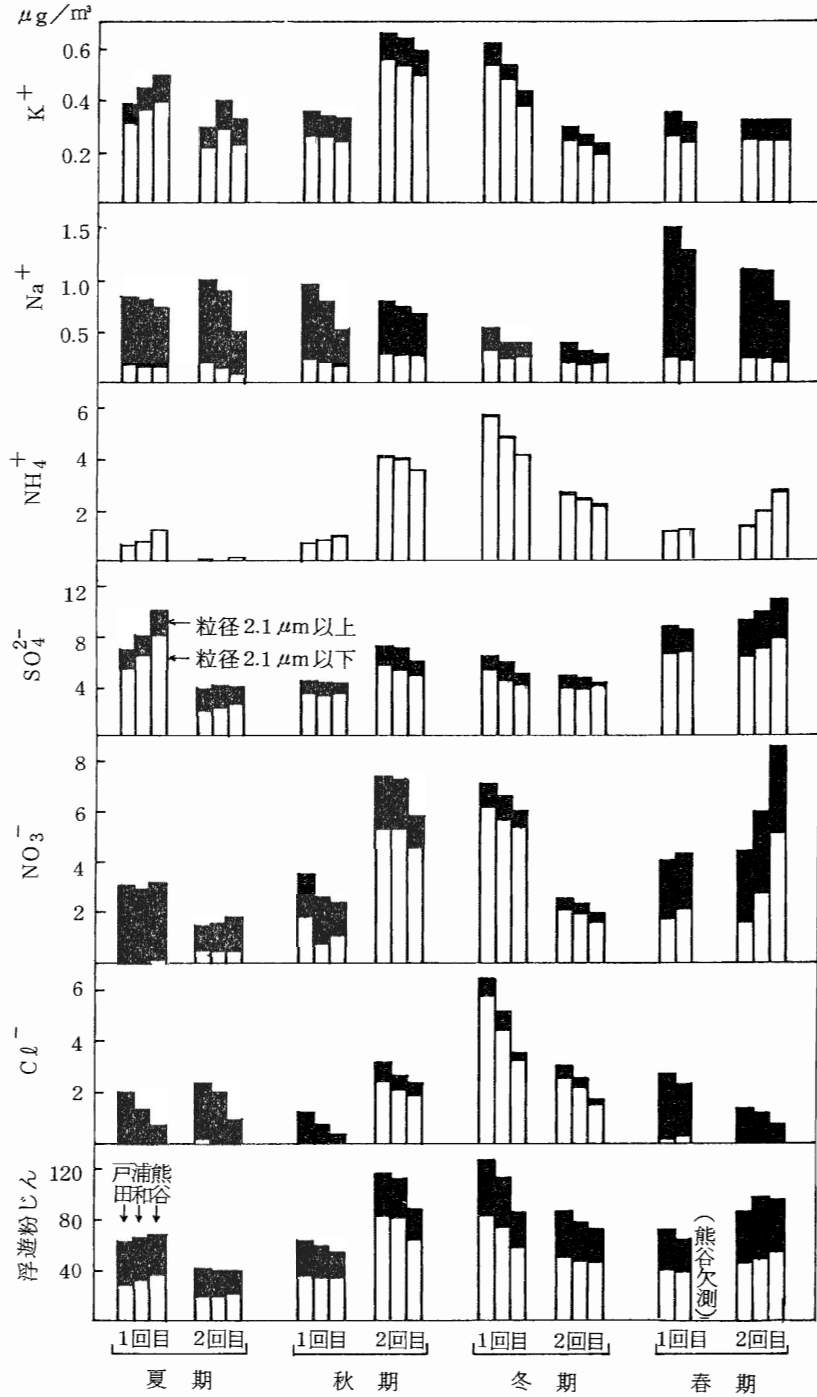


図3 浮遊粉じん中の水溶性イオン

夏期(一回目:昭和60年7月31日~8月7日,二回目:昭和60年8月7日~8月14日)  
 秋期(一回目:昭和60年10月18日~10月25日,二回目:昭和60年10月25日~11月1日)  
 冬期(一回目:昭和60年12月11日~12月18日,二回目:昭和61年1月22日~1月29日)  
 春期(一回目:昭和61年4月18日~4月25日,二回目:昭和61年4月25日~5月2日)

### 3・3 水溶性イオンの季節変動

粗大粒子(粒径  $2.1 \mu\text{m}$  以上)と微小粒子(粒径  $2.1 \mu\text{m}$  以下)とに分別採取した浮遊粉じん中の水溶性イオンの測定結果を図3に示す。また、粒径別に求めた水溶性イオン間の相関係数を表2に、調査期間中の $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{O}_x$ 濃度を表3に示す。

表2 水溶性イオン間の相関

	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{NH}_4^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$
$\text{Cl}^-$		0.59	0.40	-0.45	0.87	0.31
$\text{SO}_4^{2-}$	-0.07		0.71	0.08	0.77	0.34
$\text{NO}_3^-$	0.77	0.23		-0.04	0.65	0.50
$\text{NH}_4^+$	0.90	0.26	0.93		-0.37	-0.25
$\text{Na}^+$	0.55	0.28	0.74	0.69		0.52
$\text{K}^+$	0.64	0.28	0.66	0.73	0.53	

微小粒子(粒径  $2.1 \mu\text{m}$  以下)間  $n = 23$

表3 調査期間中の $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{O}_x$ 濃度

		夏 期		秋 期		冬 期		春 期	
		一回目	二回目	一回目	二回目	一回目	二回目	一回目	二回目
$\text{SO}_2$	戸田	10	6	8	10	18	10	6	9
	浦和	9	6	8	9	13	10	6	8
	熊谷	5	4	5	8	13	11	5	7
$\text{NO}_x$	戸田	28	31	41	65	109	68	33	37
	浦和	24	27	35	52	90	57	37	37
	熊谷	19	19	30	48	68	38	22	24
$\text{O}_x$	戸田	34	8	10	8	12	11	21	26
	浦和	59	19	22	18	17	22	31	37
	熊谷	48	17	13	17	13	19	26	32

注) 常時監視測定局のデータを用いた。

$\text{O}_x$ は昼間(6~20時)の平均値

粗大粒子の $\text{Cl}^-$ 及び $\text{Na}^+$ は夏期、春期に高い濃度を示した。両イオン間の相関係数は0.87と高かったが、これは、粗大粒子の $\text{Cl}^-$ と $\text{Na}^+$ が主に海塩起源であるためと考えられる。夏期、春期に高い濃度となったのは、他の季節に比べて海風により運ばれてくる $\text{NaCl}$ 等が多いためと思われる。

微小粒子の $\text{Na}^+$ は夏期にやや低い濃度を示した。また、冬期を除いて粗大粒子の $\text{Na}^+$ に比べて低濃度であった。

粗大粒子の $\text{SO}_4^{2-}$ は春期に高い濃度を示した。また、各季節とも微小粒子の $\text{SO}_4^{2-}$ に比べて低濃度であった。

主として二次生成粒子とされる、粗大粒子の $\text{NO}_3^-$ 及び微小粒子の $\text{SO}_4^{2-}$ は、春期、夏期一回目に高い濃

度を示した。

これらの調査期間中では $\text{O}_x$ 濃度が比較的高く、主に光化学反応によりガス状の $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$ から粒子状の $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ への転較が進んだものと考えられる。夏期二回目の $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ はともに低濃度であったが、これは、調査期間中の大気の状態が全般に不安定で、汚染質の拡散され易い気象状況であったことが影響したと思われる。

微小粒子の $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ は秋期、冬期に高い濃度を示した。微小粒子の $\text{NH}_4^+ - \text{Cl}^-$ 及び $\text{NH}_4^+ - \text{NO}_3^-$ 間の相関係数はそれぞれ0.90、0.93と高かったが、これは、これらのイオンの化合物としての形が主に二次生成粒子の $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ である<sup>1)</sup>ためと考えられる。微小粒子の $\text{Cl}^-$ 等が秋期、冬期に高く、夏期に低い濃度となったのは、 $\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$ 及び $\text{NH}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3$ の反応が、気温の低いほど進行する<sup>2) 3)</sup>ためと考えられる。

### 3・4 水溶性イオン濃度の地域差

今回調査した3地点はほぼ北西方向に並んでおり、戸田は東京湾岸から約20km、熊谷は戸田からさらに約45km内陸に位置する。この調査地点の位置関係が、水溶性イオン濃度にどのように現われてたかをみてみた。

粗大粒子の $\text{Cl}^-$ 及び $\text{Na}^+$ は、図3にみられるように各季節とも戸田>浦和>熊谷と内陸にいくほど低濃度となった。これは、上述したように、粗大粒子の $\text{Cl}^-$ と $\text{Na}^+$ が主に海塩起源であるためと考えられる。ただし、 $\text{Cl}^-$ と $\text{Na}^+$ の組成比は、海水中における組成比である $\text{Cl}^-/\text{Na}^+ = 1.8$ に一致しない場合が多かった。

たとえば、図4に示したようにS系の風が卓越し、

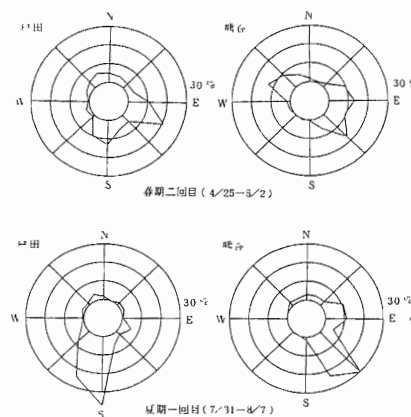


図4 風配図

海塩粒子の寄与が大きかったものと思われる夏期一回目についてみると、 $Cl^-/Na^+$ は戸田3.1、浦和2.0、熊谷1.4であった。粗大粒子の $Na^+$ は海塩粒子濃度推定の指標元素として用いられており<sup>4)</sup>、戸田、浦和で $Cl^-/Na^+$ が海水の1.8よりも大きな値を示したのは、海塩起源以外の $Cl^-$ の寄与がかなりあったためと考えられる。熊谷の $Cl^-/Na^+$ は1.8よりも小さいが、これは、海塩粒子の $NaCl$ が内陸に運ばれる過程で $NO_x$ から生成された $HNO_3$ と反応し、 $Cl^-$ がガス状の $HCl$ として揮散した<sup>1)4)</sup>ためと考えられる。

微小粒子の $SO_4^{2-}$ 濃度は、夏期、春期では戸田<浦和<熊谷と内陸にいくほど高く、秋期、冬期では逆に戸田で高くなった。微小粒子の $SO_4^{2-}$ は主にガス状の $SO_2$ が粒子に転化した二次生成粒子であるが、 $SO_2$ 濃度は表3に示したように冬期二回目を除いて、熊谷よりも戸田で高い値を示した。夏期、春期において、 $SO_2$ 濃度では戸田よりも低かった熊谷が、 $SO_4^{2-}$ 濃度では逆に高い値を示したのは、 $SO_2$ が海風により県南から県北へ運ばれる過程で $SO_4^{2-}$ へ転換したためと推測される。

微小粒子の $NO_3^-$ 濃度も $SO_4^{2-}$ 濃度と同様の地域差を示し、秋期、冬期では熊谷よりも戸田で高く、春期二回目では逆に戸田よりも熊谷で高い値を示した。特に、地域差の大きかった春期二回目では、熊谷の濃度は戸田の約3倍であった。このように大きな地域差を生じたのは、風向のほか気温等の要因が関係しているためと思われるが、今回のように一週間単位のサンプリングで二次生成粒子の挙動を十分に説明することは困難であり、今後時間変動を調査する必要がある。

### 3・5 二次生成粒子の季節別濃度及び含有率

$NO_3^-$ 及び微小粒子の $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $NH_4^+$ は主として二次生成粒子と考えられる。そこで、これらのイオン濃度の和を二次生成粒子濃度とし、その季節別濃度及び含有率を表4に示した。

表4 二次生成粒子の季節別濃度及び含有率

地点	夏 期		秋 期		冬 期		春 期	
	大気中濃度 ( $\mu g/m^3$ )	含有率 (%)	大気中濃度 ( $\mu g/m^3$ )	含有率 (%)	大気中濃度 ( $\mu g/m^3$ )	含有率 (%)	大気中濃度 ( $\mu g/m^3$ )	含有率 (%)
戸 田	6.8	13	13.9	15	17.9	16	11.9	15
浦 和	7.2	13	13.1	15	15.8	16	13.4	16
熊 谷	8.7	16	11.8	16	13.7	16	19.4	20

二次生成粒子濃度は戸田、浦和では冬期に高く、熊谷では春期に高かった。また、夏期、春期では戸田<浦和<熊谷と内陸にいくほど濃度が高く、秋期、冬期では逆の関係がみられた。

浮遊粉じんに占める二次生成粒子の割合は13~20%の範囲にあり、季節の差は小さかった。また、県北の熊谷が県南の戸田、浦和に比べて若干高い割合を示した。なお、二次生成粒子の大部分は粒径 $10\mu m$ 以下の粒径に存在するので、浮遊粒子状物質(粒径 $10\mu m$ 以下の浮遊粉じん)に対する二次生成粒子の割合は、もっと高い値を示すであろう。

## 4 まとめ

戸田、浦和、熊谷の3地点において浮遊粉じん中水溶性イオンの季節変動を調査した結果、次のことがわかった。

- (1) 粒径分布は各成分とも粒径約 $2\mu m$ を境として、粗大粒子側と微小粒子側に濃度ピークをもつ二山型またはどちらかに濃度ピークをもつ一山型であった。 $Cl^-$ 、 $NO_3^-$ の分布の形は季節によって異なり、夏期では粗大粒子側、冬期では微小粒子側に濃度のピークをもつ一山型であった。
- (2) 粒径 $2.1\mu m$ 以上の粗大粒子中の $Cl^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $Na^+$ は夏期、春期に、 $SO_4^{2-}$ は春期に高い濃度を示した。粒径 $2.1\mu m$ 以下の微小粒子中の $Cl^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $NH_4^+$ 、 $K^+$ は秋期、冬期に、 $SO_4^{2-}$ は夏期、春期に高い濃度を示した。
- (3) 主として二次生成粒子とされる、微小粒子中の $SO_4^{2-}$ 及び $NO_3^-$ は、夏期、春期では県南の戸田、浦和よりも県北の熊谷で高く、秋期、冬期では逆に戸田で高い濃度となった。
- (4) 浮遊粉じんに占める二次生成粒子の推定割合は13~20%の範囲にあり、県北の熊谷が県南の戸田、浦和に比べて若干高い割合を示した。

## 文 献

- 1) 角脇 怜：都市大気中における二次粒子の挙動と生成機構、公害と対策、18(6)、45(1982)
- 2) 原 宏ら：大気エアロゾル中の無機イオンの粒度分布Ⅶ、第23回大気汚染学会講演要旨集、553(1982)
- 3) A. W. Stelson and J. H. Seinfeld: Relative humidity and temperature dependence of the

ammonium nitrate dissociation constant,

Atmos Environ. **16**, 983 (1982)

- 4) 角脇 怜: 名古屋市大気中における海塩粒子の挙動, 日本化学会誌, 141 (1980)