

浮遊粉じん中の水溶性イオンの冬期における挙動

石井 達三 水上 和子

要 旨

浮遊粉じん中の水溶性イオン成分及びガス状 HNO_3 , HCl , NH_3 の時間変動調査を冬期に行った。粒径 $2\ \mu\text{m}$ 以下の微小粒子の中の水溶性イオンの濃度範囲は、 NO_3^- 0.55-39, SO_4^{2-} 2.5-9.0, Cl^- 0.62-24, NH_4^+ 0.92-23 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。 NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ の高濃度は大気汚染物質の拡散されにくい気象条件下で現れた。ガス状物質の濃度範囲は、 HNO_3 1.5以下, HCl 4.9以下, NH_3 2.4-19 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。 HNO_3 及び HCl が特に高い濃度を示さなかったのは、粒子状 NH_4NO_3 及び NH_4Cl への転換が速やかに進んだためと推測された。

1 はじめに

大気中の SO_2 , NO_x などのガス状物質が粒子状物質に転換した二次粒子は、浮遊粉じん中に占める割合が大きいだけでなく、酸性降下物とも関係するため、大気環境の保全対策上その汚染の実態を明らかにすることが必要とされている。

二次粒子は、その生成過程については十分に解明されているとはいえないが、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , NaNO_3 , NH_4Cl などの組成で大気中に存在するものと推定されている¹⁾。浮遊粉じん中の水溶性イオン成分のうち、 NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NH_4^+ にはこれらの二次粒子が含まれている。

当所ではこれまで、二次粒子の挙動を把握するため浮遊粉じん中の水溶性イオンの季節変動調査²⁾や夏期における時間変動調査³⁾を行ってきた。本報では、冬期に行った時間変動調査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

調査地点は戸田（戸田蕨保健所）、浦和（公害センター）、熊谷（熊谷市役所）の3地点である。図1に調査地点の位置を示す。調査期間は昭和61年12月10日10時から12月12日19時までである。



図1 調査地点

2・2 検体の採取方法及び分析方法

浮遊粉じんの採取は、アンダーセンハイボリウムエアサンプラー（粒径 $2\ \mu\text{m}$ 以上と以下の二段分級）を用いて、3時間単位で行った。バックアップ用にはテフロンろ紙、インパクター用には穴をあけたポリエチレンシートを使用した。ガス状物質の採取は、二段ろ紙法により、浮遊粉じんと同様に3時間単位で行った。 HNO_3 の捕集にはポリアミドろ紙、 HCl の捕集に炭酸ナトリウム含浸ろ紙、 NH_3 の捕集にはシュウ酸含浸ろ紙を用いた。

浮遊粉じん及びガス状物質を捕集したろ紙を蒸留水で抽出後、 NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- をイオンクロマトグラフ法、 NH_4^+ をインドフェルノール法により定量した。

3 結果及び考察

3・1 浮遊粉じん中の水溶性イオン成分

3・1・1 水溶性イオンの濃度変化

図2に水溶性イオン成分の測定結果を示す。粒径別にみると、 NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ は各時間帯とも微小粒子

側（粒径 $2\ \mu\text{m}$ 以下）が圧倒的に高い割合を示した。 Cl^- も12日は粗大粒子側（粒径 $2\ \mu\text{m}$ 以上）にやや高い濃度がみられたが、全体として微小粒子側の割合が高かった。二次粒子は、ガス状 HNO_3 と海塩粒子との反応で生成される NaNO_3 などを除いて、主に微小粒子側に存在するといわれている¹⁾ので、以下では微小

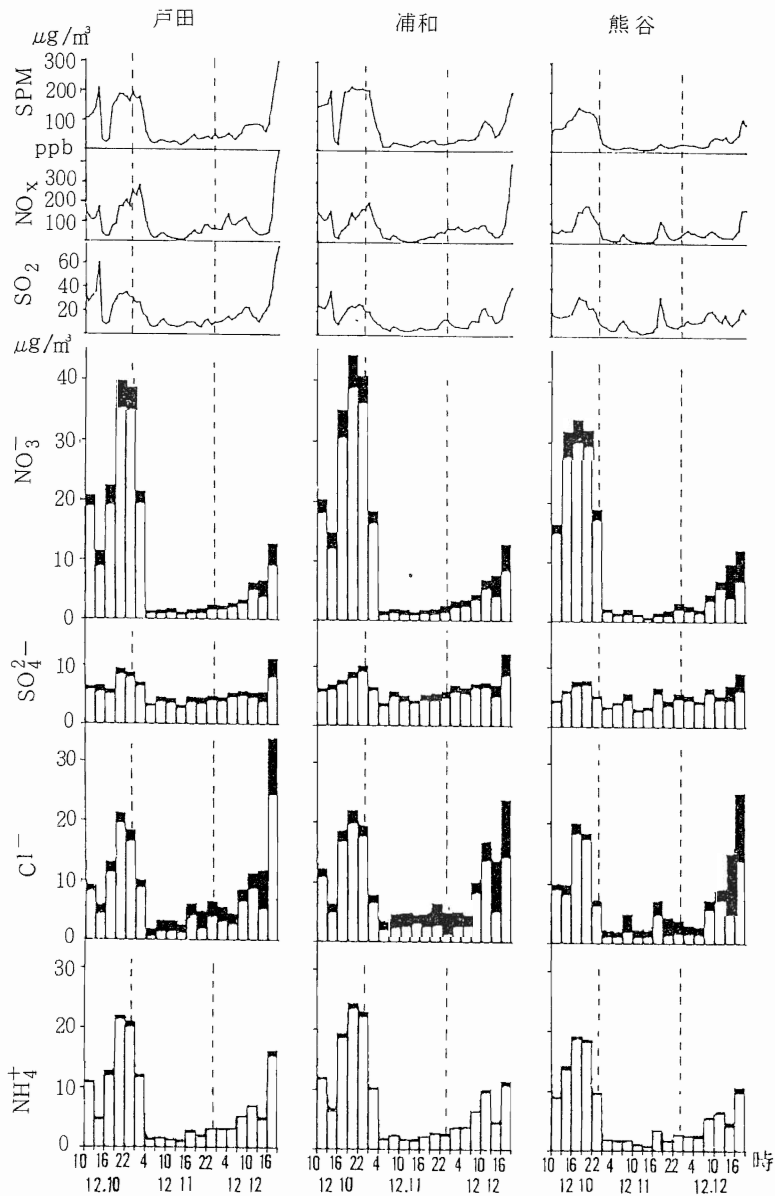


図2 水溶性イオンの測定結果

← 粗大（粒径 $2\ \mu\text{m}$ 以上） SPM, NO_x , SO_2 は常時監視局の測定結果
 ← 微小（粒径 $2\ \mu\text{m}$ 以下）

粒子中の各イオン濃度について述べる。

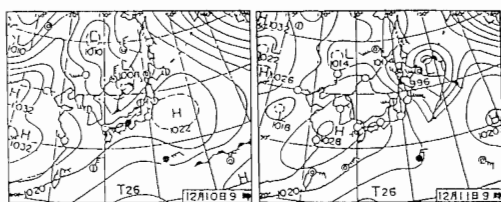
微小粒子中の NO_3^- は、3地点とも10日の濃度が非常に高く、戸田35,浦和39,熊谷 $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の高濃度がみられた。しかし11日は3地点とも $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 前後の低濃度で推移した。12日はやや濃度が上昇したが、10日のような高濃度はみられなかった。

微小粒子中の SO_4^{2-} は、 NO_3^- にくらべて濃度の変動が小さく、濃度範囲は戸田2.6-8.3,浦和3.3-9.0,熊谷2.5-7.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

微小粒子中の Cl^- と NH_4^+ は、10日は $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 前後の高濃度がみられたが、11日は低濃度で推移し、 NO_3^- と同じように大きな濃度変動を示した。 Cl^- は12日も高い濃度が見られ、特に戸田の16-19時の濃度は $24 \mu\text{g}/\text{m}^3$ となり10日の濃度を上回った。

60年度に行った水溶性イオンの季節変動調査²⁾(アンダーセンローボリウムエアサンプラーによる一週間単位の測定)では、冬期の微小粒子中の NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ 濃度は $2-6 \mu\text{g}/\text{m}^3$, SO_4^{2-} 濃度は $4-6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。今回の3時間単位の測定では、 SO_4^{2-} は一週間単位の測定結果とそれほど違いはない濃度で推移したが、 NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ は一週間単位の測定ではみられない高濃度が現れ、非常に大きな濃度変動を示した。この理由としては、これらのイオンが3地点とも同じような変動パターンを示していることから、広域的な気象条件の影響が考えられる。

3・1・2 高濃度日と低濃度日の気象状況



10日 9時 11日 9時
図3 天気図
(日本気象協会発行「気象」から引用)

図3に10日と11日の天気図を示す。10日は移動性高気圧が東海上に去り低気圧が日本海を進んだ。関東地方がこのような気圧の谷の中に入ると上空に暖かい南西の風が入り、逆転層が強化されたり混合層の発達を抑えられるため、浮遊粉じんなどの大気汚染物質が高濃度になりやすいといわれる⁴⁾。図4に館野上空の気温、風速、風向を示す。10日の9時では高度500m付

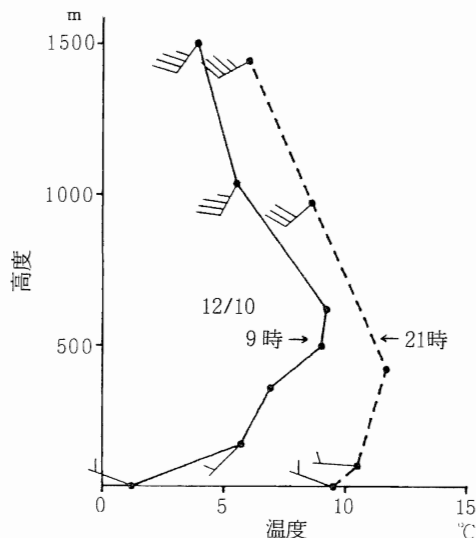


図4 館野上空の気温、風向、風速
(AEROLOGICAL DATEを用いた。)

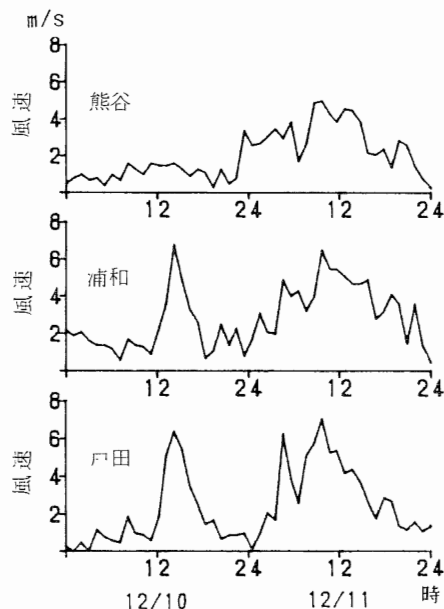


図5 風速
(常時監視局のデータを用いた。)

近まで強い逆転層が形成されていた。また、地上は弱い北西の風であるのに対し、上空は南西の風が吹いており、大気の安定な状態が日中も続いたことを推測させる。図5に調査地点の風速を示す。10日の風速は、

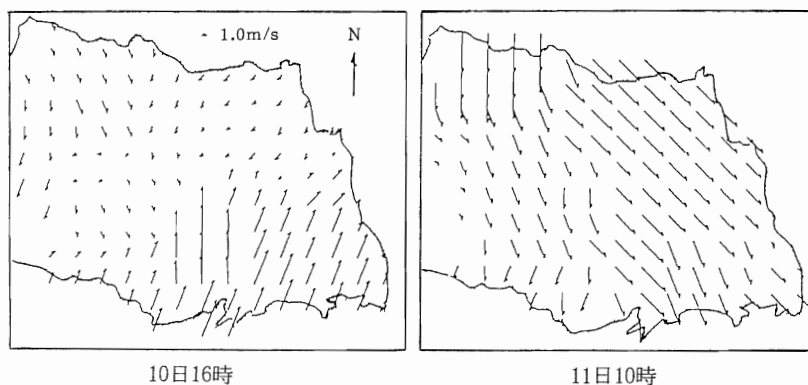


図6 地上風系
(常時監視局のデータ)

戸田と浦和で13時-16時頃に一時的に強まったのを除いて、全般に弱い状態であった。13時-16時の戸田と浦和の NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ は風速が強いために濃度が低下したが、この県南部に吹いた南よりの強い風は図6に示したように県中部で収束しており、 NO_3^- 等の汚染物質を広域的に拡散させるものではなかった。このように10日は大気汚染物質が鉛直方向にも水平方向にも拡散されにくい気象状況であったために、 NO_3^- 等が大気中に蓄積され高濃度となったものと推察される。しかし11日は西高東低の冬型の気圧配置となり(図3)、北西の強い季節風が一日中吹いて(図5, 図6)、大気汚染物質が拡散されやすい気象状況となった。このため、11日の NO_3^- 等は低濃度で推移した。

今回の調査でみられた NO_3^- 等の大きな濃度変動は冬期における一事例であるが、上に述べた気象状況は冬期において周期的に現われることから、冬期の NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ は気象条件の影響を受けて大きな濃度変動を示すものと推察される。

3・1・3 SPM濃度との関係

図7に微小粒子中の水溶性イオン($\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^- + \text{NH}_4^+$)濃度とSPM濃度との関係を示す。微小粒子中の水溶性イオン濃度とSPM濃度との間には3地点とも良い相関がみられた。また、回帰式の傾きは戸田0.37, 浦和0.38, 熊谷0.52と大きな値を示し、これらの水溶性イオン濃度はSPM濃度の約4-5割を占めているものと推定された。

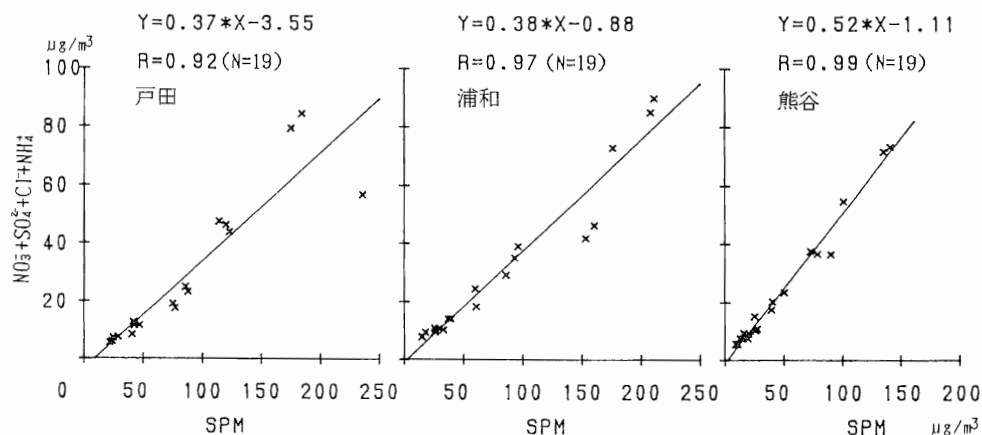


図7 微小粒子中の水溶性イオンとSPMの関係
(SPMは常時監視データの3時間平均値を用いた。)

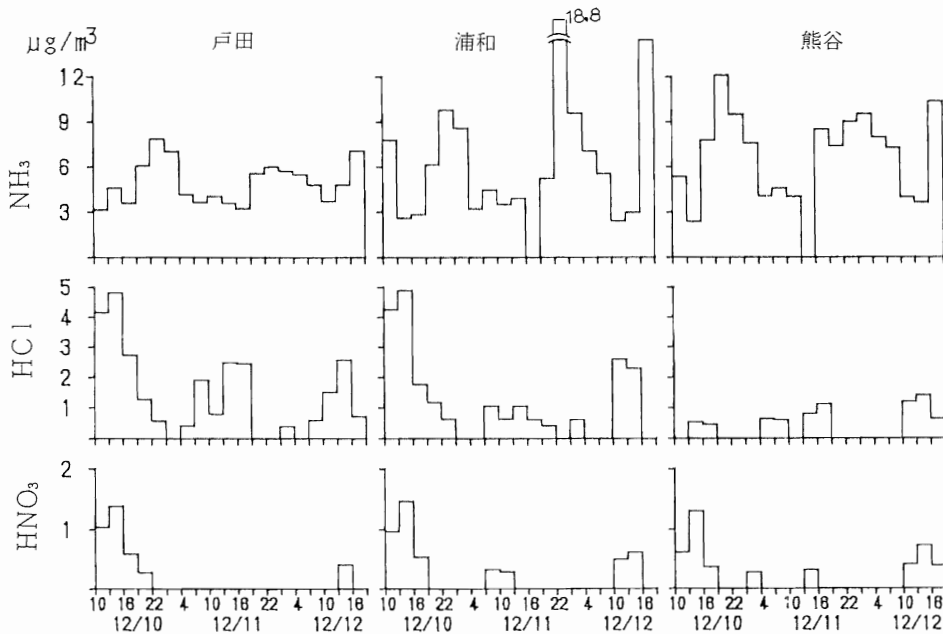


図8 ガス状HNO₃,HCl,NH₃の測定結果

- 1) 検出限界 HCl : 0.38 μg/m³ HNO₃ : 0.27 μg/m³
- 2) 11日の浦和16-19時, 熊谷13-16時のNH₃は欠測

3・2 ガス状HNO₃,HCl,NH₃

3・2・1 ガス状HNO₃,HCl,NH₃の濃度変化

図8にガス状HNO₃,HCl,NH₃濃度の測定結果を示す。

ガス状HNO₃は、10日の13時-16時にみられた戸田1.4,浦和1.5,熊谷1.3 μg/m³が調査期間中の最も高い濃度であり、粒子状NO₃のような高濃度はみられなかった。夜間は大部分が検出限界の0.27 μg/m³以下であった。

HClは地域差がみられ、県南の戸田、浦和に比べ県北の熊谷の濃度が低かった。戸田、浦和では10日の10-16時に4-5 μg/m³のやや高い濃度を示したが、粒子状Cl⁻のような高濃度はみられなかった。全体的に夜間に比べ昼間の濃度が高い傾向を示した。

NH₃の濃度範囲は、戸田3.2-7.9,浦和2.5-1.9,熊谷2.4-12 μg/m³であった。地点によって異なる濃度変動を示したが、これは近隣の発生源の影響が大きいためと考えられる。また、汚染物質の拡散されやすい気象状況であった11日の濃度が特に低くなかったこと、戸田、浦和に比べて周辺に田畑の多い熊谷で高い濃度がみられたことなどは、NH₃の発生源が土壌など環境

中に広く存在することを示唆している。

3・2・2 粒子状NO₃,Cl⁻,NH₄⁺との関係

図9に微小粒子中のNH₄⁺と陰イオン(NO₃⁻+SO₄²⁻+Cl⁻)のイオンバランスを示す。両者はほぼ1:1の関係にあり、高濃度時のNO₃⁻,Cl⁻の大部分は、NH₄NO₃,NH₄Clの組成で大気中に存在していたもの

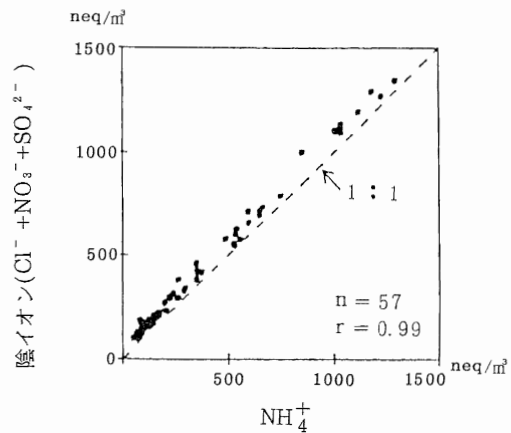


図9 イオンバランス(微小粒子)

と推定される。粒子状の NH_4NO_3 , NH_4Cl は大気中でガス状 HNO_3 , HCl , NH_3 と $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HNO}_3$ 及び $\text{NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HCl}$ の平衡関係にあり、気温が上がるとこの反応は右に進み、気温が下がると反応は左に進といわれている^{5) 6)}。今回の調査で、 NO_3^- , Cl^- が高濃度を示した時間帯に HNO_3 , HCl が低濃度であったのは、大気中で HNO_3 , HCl から NH_4NO_3 , NH_4Cl への転換が速やかに進んだためと推測される。

4 まとめ

浮遊粉じん中の水溶性イオン成分濃度及びガス状 HNO_3 , HCl , NH_3 濃度の時間変動を冬期に調査した結果、次の知見を得た。

- (1) 粒径 $2\ \mu\text{m}$ 以下の微小粒子中の水溶性イオンの濃度範囲は、 NO_3^- 0.55-39, SO_4^{2-} 2.5-9.0, Cl^- 0.62-24, NH_4^+ 0.92-23 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。
- (2) 冬期の NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ は気象条件の影響を受けて大きな濃度変動を示すものと推察された。
- (3) SPM濃度と微小粒子中の水溶性イオン ($\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^- + \text{NH}_4^+$) 濃度との間には良い相関がみられた。
- (4) ガス状物質の濃度範囲は、 HNO_3 1.5以下, HCl 4.9以下, NH_3 2.4-19 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。
- (5) HNO_3 及び HCl は夜間の濃度が低い傾向を示した。 NH_3 は地点によって異なる濃度変動を示し、近隣の発生源の影響がみられた。
- (6) 高濃度時の NO_3^- , Cl^- の大部分は NH_4^+ 塩と推定された。
- (7) HNO_3 及び HCl が特に高い濃度を示さなかったのは、粒子状 NH_4NO_3 及び NH_4Cl への転換が速やかに進んだためと推測された。

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), 45-50, 1982.
- 2) 石井達三ら：大気粒子状物質の地域汚染特性について，埼玉県公害センター年報，[13]，63-69, 1986.
- 3) 石井達三ら：大気粒子状物質の地域汚染特性について（第2報），埼玉県公害センター年報，[14]，55-61, 1987.
- 4) 水野建樹ら：関東地方において粉じんが高濃度になる気象条件，産業公害，24(5), 26-34, 1988.

5) A.W.Stelson and J.H.Seinfeld: Relative humidity and temperature dependence of the ammonium nitrate dissociation constant, Atmos. Environ., 16, 983-992, 1982.

6) 原宏：大気エアロゾル中の無機イオンの粒径分布 VII，第23回大気汚染学会講演要旨集，553, 1982.