

(資料)

## 大気中浮遊粉じんへの自然発生源からの寄与について

### Contribution of Natural Sources to Atmospheric Aerosols

水上和子

#### 要 旨

自然発生源の二大要因である土壌粒子と海塩粒子について、浮遊粉じん中の粗大粒子領域のアルミニウムとナトリウムを指標として、それぞれの汚染負荷量の推定を試みた。

その結果、都市大気測定地点の戸田では、夏期において土壌粒子 22%、海塩粒子 3.1%、冬期において 29%、1.3%と、自然発生源からの推定汚染負荷量は夏期 25%、冬期 30%であった。

一方、非汚染地域大気測定地点である堂平では、夏期において土壌粒子 37%、海塩粒子 2.4%、冬期では 35%、2.1%と、自然発生源からの推定負荷量は約 40%であった。

#### 1 はじめに

大気中の浮遊粉じんの発生源としては、土壌、海塩粒子、火山、黄砂、花粉など自然界に由来するもの、工場、自動車、暖房など人間の社会活動から人工的に発生するもの、さらに大気中でガス状物質から化学反応により二次的に生ずる硝酸塩、硫酸塩など広範囲にわたっている。

都市大気中の浮遊粒子状物質による汚染対策を考える場合、各種発生源の汚染寄与率、特に人為的汚染と自然的汚染の負荷関係を明らかにすることが重要である。

自然発生源の二大要因である土壌粒子と海塩粒子について、角脇<sup>1)</sup>は大気浮遊粉じん中の総アルミニウム量と粗大粒子中のナトリウム量を指標として、それぞれの汚染負荷量を推定している。

そこで、今回、都市及び非汚染地域において、夏、冬期にアンダーセンエアサンプラーを用いて、粉じん、アルミニウム、ナトリウム及び塩素イオン等の粒径分布調査を行い、その地域の粉じん特性を比較することにより、大気中の浮遊粉じんに占める土壌粒子及び海塩粒子の負荷量の推定を試み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

都市大気採取地点として戸田（戸田市上戸田・戸田・蔵保健所）、非汚染地域大気採取地点として堂平（都幾川村堂平、大気汚染常時監視バックグラウンド測定局）で調

査を行った。戸田は準工業地域にあり、海岸より約 20 km 離れており、周辺には中小規模の工場と住宅が混在している。一方、堂平は戸田の西北西約 50 km に位置し、堂平山山頂に近く（測定局は海拔 840 m に設置）、附近には東大天文台もある。

夏期の調査期間は、昭和 56 年 7 月 20 日から 8 月 14 日まで、冬期は、昭和 56 年 12 月 3 日から 12 月 24 日までである。

##### 2・2 試料の採取及び分析方法

アンダーセンエアサンプラー（ダイレック社製 AN-200）により粒径別浮遊粉じんの採取を行った。

1 回の採取時間は 7～11 日間とし、各段の捕集板にはガラス板、バックアップフィルターには石英繊維ろ紙を用いた。

各捕集板を秤量後、蒸留水を加え、超音波洗浄により水可溶性成分の抽出を行った。東洋ろ紙 No. 7 でろ過したろ液について、Na<sup>+</sup>は原子吸光光度法、Cl<sup>-</sup>はチオシアン酸第二水銀法、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>はサリチル酸ナトリウム法により定量した。

また、ろ紙に残った水不溶性成分は、電気炉で灰化（500℃）後、炭酸ナトリウム溶融を行い、可溶化した成分を希硝酸に溶解させ、フレイムレス原子吸光光度法により、Al を定量した。

#### 3 結果及び考察

##### 3・1 浮遊粉じん

浮遊粉じんの粒度分布曲線を季節別に図 1.2. に示す。いずれも 2 μm 付近を谷として、1 μm 以下と 4～5 μ

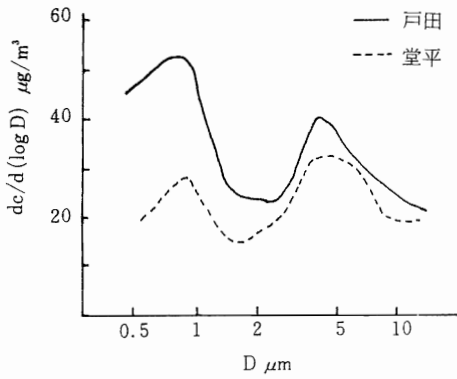


図1 浮遊粉じんの粒度分布 (夏期)

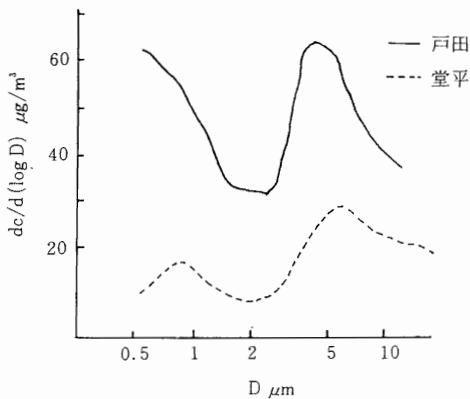


図2 浮遊粉じんの粒度分布 (冬期)

m付近にピークのある2山型の分布をしているが、そのパターンは、地点により、季節により差が見られた。

すなわち、夏期では、堂平に比べ戸田での1 μm以下の微小粒子のピークの高いのが特徴的であり、冬期では、地点による濃度差が顕著であり、また、堂平ではいずれの季節でも粗大粒子のピークが高かった。

粒子の発生機構の分類を考え、2 μm付近を境<sup>23)</sup>に粗大粒子と微小粒子に区分し、その濃度、総量に対する割合を求めてまとめたのが表1である。総浮遊粉じん量に占める粗大粒子の割合は、戸田では夏期46%、冬期49%、堂平では夏期58%、冬期64%であった。

一般的に、浮遊粉じん中の粗大粒子は、土壌の舞い上がり、海塩粒子など自然界に起因するもの、機械的工からの粉じん、自動車走行による舞い上がりなど人為的発生に起因するものなどから構成されていると言われており、また、角脇<sup>2)</sup>による名古屋における都市大気の調査結果からも、粗大粒子はほぼ自然発生源に起因すること

表1 浮遊粉じん濃度

地点	季節	粗大粒子 (>2.1μm)		微小粒子 (≤2.1μm)		総浮遊粉じん量 μg/m³
		μg/m³	%	μg/m³	%	
戸田	夏	31.7	45.5	37.9	54.5	69.6
	冬	51.3	48.8	53.9	51.2	105.2
堂平	夏	28.0	57.5	20.7	42.5	48.7
	冬	24.4	64.1	13.7	35.9	38.1

表2 アルミニウム濃度及び土壌粒子の推定負荷量

地点	季節	粗大粒子 (>2.1μm)	微小粒子 (≤2.1μm)	総Al量 μg/m³	粗大粒子の割合	土壌粒子の推定濃度	総エアロゾルに対する負荷量
		μg/m³	μg/m³		%	μg/m³	%
戸田	夏	0.95	0.21	1.16	81.9	15.8	22
	冬	1.78	0.07	1.85	96.2	29.4	29
堂平	夏	1.10	0.08	1.18	93.2	18.4	37
	冬	0.80	0.02	0.82	97.6	13.3	35

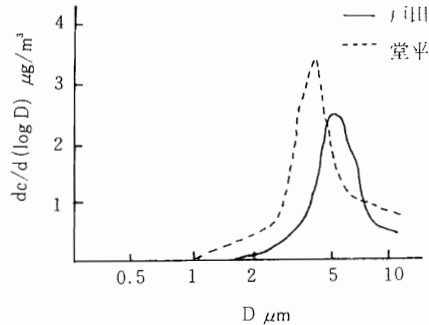


図3 アルミニウムの粒度分布 (5~14Aug, 1981)

が推定されている。

そこで、浮遊粉じん中に占める粗大粒子の割合から、自然発生源による負荷量を推定すると、戸田の夏期で46%、冬期で49%であった。

### 3・2 土壌粒子

土壌粒子の指標元素として、Al, Si, Scなどが使用されているが、今回の調査ではAlを用い土壌粒子の負荷量を検討した。粗大粒子及び微小粒子の濃度を表2に、粒度分布曲線の一列を図3に示す。これらの結果からも明らかのように、Alの大部分は粗大粒子中に含まれる。

大陸の土壌粒子は、年間を通じて日本の上空に絶えず流れてきており、日本における大気中の土壌粒子の大きな供給源と言われており、黄砂現象の著しい時期における調査結果<sup>1)4)5)</sup>から、粗大粒子中のAlは土壌由来と考えられる。

そこで、角筋<sup>1)</sup>が行ったように、土壌中の Al の含有率を 6% と仮定して、土壌からの負荷量を推定すると、表 2 に示したように、戸田の夏期での土壌粒子濃度は  $16 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、負荷量 22%、冬期では  $29 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、29% であり、一方、非汚染地域である堂平では、負荷量 37% であった。

戸田の冬期において、土壌粒子濃度の高い一因としては、測定点の北側に畑があり、北風により土壌が舞き上げられたことが考えられる。

今後、サンプリング地点における土壌中の Al 含有率の測定、土壌と組成が同様である Al の発生源の影響の有無の検討及び風向等の気象条件により影響を受けるので、長期間の測定を行うことにより、土壌からの負荷量をより明確にしていくことが必要である。

### 3・3 海塩粒子

海塩粒子の指標としては、 $\text{Na}^+$ 及び $\text{Cl}^-$ が最も一般的に用いられている。

$\text{Na}^+$ 及び $\text{Cl}^-$ の濃度を表 3、4 に示す。南東の季節風の優勢な夏期の測定例を図 4、5 に、北西の季節風の優勢な冬期の測定例を図 6、7 に示す。

$\text{Na}^+$ についてみると、夏期、冬期とも、 $4 \mu\text{m}$  付近に大きなピークのある 2 山型の粒度分布であり、その濃度は夏期の方が高濃度であり、海岸に近い戸田の方が高濃度であるなど季節や、地点により明らかな差が見られ、海塩粒子の影響がうかがえた。

$\text{Cl}^-$ についてみると、戸田では、顕著な 2 山型粒度分布を示し、特に冬期の微小粒子領域が高濃度であるのが目

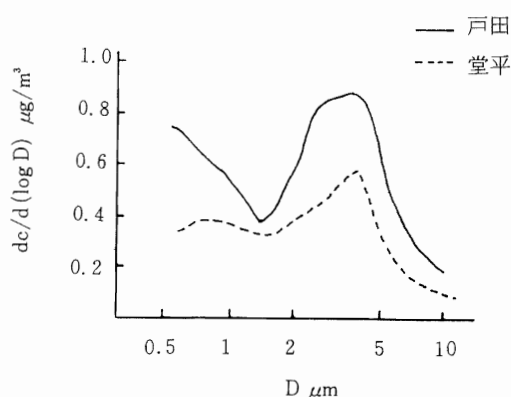


図 4 ナトリウムの粒度分布 (20~28 July, 1981)

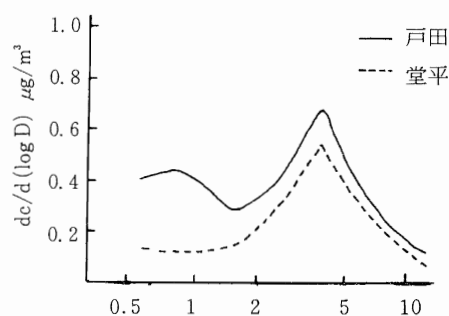


図 5 ナトリウムの粒度分布 (3~14 Dec. 1981)

表 3 ナトリウムイオン濃度及び海塩粒子の推定負荷量

地点	区分 季節	粗大粒子	微小粒子	総 Na 量	粗大粒子	海塩粒子の 推定濃度	総エアロゾルに 対する負荷量
		( $>2.1 \mu\text{m}$ ) $\mu\text{g}/\text{m}^3$	( $\leq 2.1 \mu\text{m}$ ) $\mu\text{g}/\text{m}^3$		の割合 %		
戸田	夏	0.66	0.44	1.10	59.0	2.14	3.1
	冬	0.44	0.42	0.86	50.7	1.43	1.3
堂平	夏	0.36	0.31	0.67	53.3	1.18	2.4
	冬	0.25	0.18	0.43	57.5	0.81	2.1

表 4 塩素イオン濃度

地点	区分 季節	粗大粒子	微小粒子	総 Cl 量	粗大粒子 の割合 %	粗大粒子の 濃度比 $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$
		( $>2.1 \mu\text{m}$ ) $\mu\text{g}/\text{m}^3$	( $\leq 2.1 \mu\text{m}$ ) $\mu\text{g}/\text{m}^3$			
戸田	夏	0.79	0.23	1.02	76.5	1.2
	冬	0.91	2.04	2.95	30.2	2.1
堂平	夏	0.17	0.05	0.22	75.4	0.5
	冬	0.26	0.03	0.29	88.8	1.1

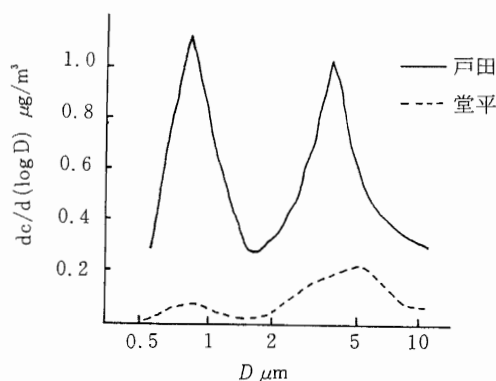


図 6 塩素イオンの粒度分布 (20~28 July, 1981)

立った。一方、堂平では、戸田に比べて低濃度であり、ほぼ 1 山型の粒度分布であった。

粗大粒子における  $\text{Cl}^-$  と  $\text{Na}^+$  の比を表 4 に示した。 $\text{Cl}^-$

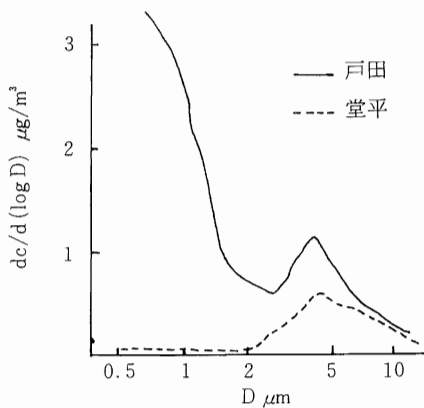


図7 塩素イオンの粒度分布  
(3~14 Dec. 1981)

Na<sup>+</sup>値は、海水値の1.8に比べ気温の高い夏期が低く、海岸より遠い堂平の方が低いなど、Cl<sup>-</sup>の減少が見られた。

海洋性大気中における海塩粒子の粒度分布に関する藤村ら<sup>6)7)</sup>の報告や、名古屋大気中における海塩粒子の挙動に関する角脇<sup>8)</sup>の報告によると、粗大粒子領域のNa<sup>+</sup>が海塩粒子の指標となりうるということが明らかにされている。

一方、Cl<sup>-</sup>は人為的発生源からの寄与が大きいうえに、海塩粒子が大気中で二次的な化学反応をおこし、chlorine loss<sup>9)10)</sup>が生じるため、指標元素としては適当でない。

そこで、粗大粒子領域のNa<sup>+</sup>を海塩粒子の指標として用い、海塩粒子中のNa<sup>+</sup>の重量を30.6%として計算すると、海塩粒子の濃度及び推定負荷量は表3のようになる。

海塩粒子の濃度は1~3 μg/m<sup>3</sup>、負荷量は1~3%と、土壌粒子に比較し汚染負荷量は非常に少ない。

### 3・4 硝酸塩

大気中の窒素酸化物が化学反応により二次的に生成する硝酸塩について測定した結果を表5に、粒度分布を図8、9に示す。

両地点とも2山型の分布をしていた。特に、戸田では冬期に微小粒子領域が高濃度であり、Cl<sup>-</sup>の粒度分布と似た傾向を示した。微小粒子領域の硝酸塩、塩化物エアロゾルは気温依存性があり、気温の低い冬期ではエアロゾルとして存在しやすく、気温の高い夏期では微小粒子濃度が減少する<sup>10)11)</sup>と言われており、戸田での測定結果からもその傾向がうかがえた。

一方、粗大粒子領域の硝酸塩は、前述したCl<sup>-</sup>/Na<sup>+</sup>値の結果からも明らかのように、海塩粒子のCl<sup>-</sup>の消失により生成したNaNO<sub>3</sub><sup>9)10)</sup>の存在が考えられる。

表5 硝酸塩濃度

地点	季節	粗大粒子	微小粒子	総硝酸塩濃度	粗大粒子の割合
		(>2.1μm)	(≤2.1μm)		
		μg/m <sup>3</sup>	μg/m <sup>3</sup>	μg/m <sup>3</sup>	%
戸田	夏	1.82	1.49	3.31	55.0
	冬	1.14	2.24	3.38	33.7
堂平	夏	0.97	0.76	1.73	56.0
	冬	0.94	0.76	1.70	55.3

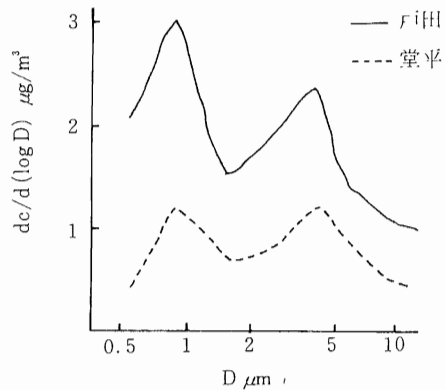


図8 硝酸塩の粒度分布  
(20~28 July. 1981)

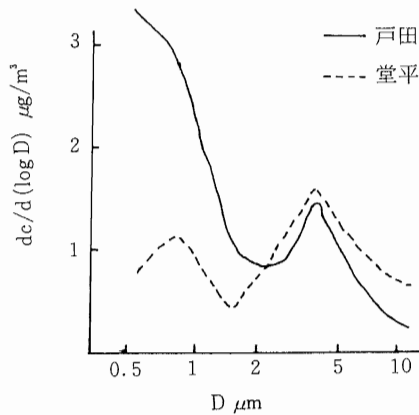


図9 硝酸塩の粒度分布  
(3~14 Dec. 1981)

今後、ガス状HNO<sub>3</sub>、HCl等の測定も合わせて行うことによって、chlorine lossにより生成される硝酸塩について、より明確にする必要がある。

#### 4 ま と め

大気中浮遊粉じんにおける粗大粒子中の Al と Na<sup>+</sup>を指標として、土壌粒子及び海塩粒子の濃度を推定し、自然発生源からの汚染負荷量を検討した。

その結果、都市大気測定地点である戸田では、夏期において土壌粒子 22%，海塩粒子 3.1%，冬期において土壌粒子 29%，海塩粒子 1.3%と、自然発生源からの推定負荷量は夏期 25%，冬期 30%であった。

一方、非汚染地域大気測定地点である堂平では、夏期において土壌粒子 37%，海塩粒子 2.4%，冬期において土壌粒子 35%，海塩粒子 2.1%と、自然発生源からの推定負荷量は約 40%であった。

今回の調査は夏、冬の短期間実施したものであり、今後、他の季節を含めた長期間のデータ集積を行うことにより、また、溝畑ら<sup>12)</sup>による研究のように、各種発生源データを考慮した Chemical Mass Balance Method の適用により、発生源寄与率の推定をより明確にしていくこ

とが、浮遊粒子状物質対策を進める上で必要である。

#### 文 献

- 1) 角脇怜：大気汚染学会誌 14, 497 (1979)
- 2) 角脇怜：大気汚染学会誌 13, 252 (1978)
- 3) 藤村満, 橋本芳一：分析化学 24, 36 (1975)
- 4) 角脇怜：日本化学会誌 12, 1911 (1977)
- 5) 溝畑朗, 真室哲雄：大気汚染学会誌 13, 289 (1978)
- 6) 藤村満, 矢野直, 橋本芳一：日本化学会誌 13, 456 (1978)
- 7) 藤村満, 橋本芳一：大気汚染学会誌 14, 416 (1979)
- 8) 角脇怜：日本化学会誌 141 (1980)
- 9) 小林禧樹, 池沢正, 渡辺弘：大気汚染学会誌 14, 401 (1979)
- 10) 原宏, 加藤剛, 松下秀鶴：23 回大気汚染学会要旨集 No.822 (1982)
- 11) 角脇怜：愛知公害調査センター所報 No.9 1 (1981)
- 12) 溝畑朗, 真室哲雄：大気汚染学会誌 15 198 (1980)