

大気粒子状物質の地域汚染特性について(第2報)

— 浮遊粉じん中水溶性イオンの時間変動 —

石井 達三 水上 和子 野辺 博

要 旨

浮遊粉じん中の水溶性イオン成分の時間変動調査を夏期に実施した。微小粒子の SO_4^{2-} 濃度が最も高かった時間帯は、 Ox 濃度のピーク時間にほぼ一致していたが、 Ox 濃度の高い日に微小粒子の SO_4^{2-} 濃度も高いという関係はみられなかった。ガス状 HNO_3 濃度は Ox 濃度とよく似た時間変化を示し、 Ox 濃度の上昇とともに NO_x から HNO_3 への酸化が進むことがわかった。また、ガス状 HNO_3 は海塩粒子やカルシウム化合物などと反応して粒子化するものと推察された。

1 はじめに

大気中の浮遊粉じんには、発生源から直接粒子として排出される一次粒子だけでなく、ガス状物質が大気中で粒子に転換した二次生成粒子もかなりの割合で含まれている。しかし、大気中でのガスから粒子への生成過程が複雑であるため、二次生成粒子の実態は十分に把握されているとはいえない。浮遊粉じん中の水溶性イオン成分の SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ は都市大気中では主として SO_2 、 NO_x 、 NH_3 が粒子に転換した二次生成粒子であるといわれている¹⁾。前報²⁾では、これらのイオンを含む浮遊粉じん中の水溶性イオン成分の季節変動について報告した。この季節変動調査では、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ などの濃度が、季節によって大きく異なることが明らかとなったが、これらのイオンは、その生成過程において気温、湿度、日射量などの気象条件や種々の大気汚染質が複雑に関係するために、時間的にも大きな濃度変動を示すものと考えられる。そこで、昭和61年8月6日から8日にかけて、二次生成粒子の時間変動調査を実施した。浮遊粉じんは、粒径 $1-2\mu\text{m}$ を境に粗大粒子と微小粒子に分けられ、前者は土壌粒子や海塩粒子などの自然界に、後者は主に燃焼過程などの人為的発生源に由来するといわれている³⁻⁵⁾。このように、浮遊粉じんは粒径によって粒子の性質を異にするため、今回の時間変動調査では、大

容量で吸引できるアンダーセンハイボリを用いて、粗大粒子と微小粒子に分別採取した。

2 調査方法

2・1 調査地点

調査地点は前報²⁾と同様、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。戸田・蕨保健所は東京湾岸から約20km内陸に位置し、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、学校の多い住宅地域である。熊谷市役所は戸田からさらに約45km内陸に位置し、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

2・2 検体の採取及び分析方法

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紙、インパクター用にはポリエチレンシートを加工して使用した。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 の捕集には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、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} をイオンクロマトグラフ法、 NH_4^+ をインドフェノール法、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ を原子吸光光度法により定量した。

2・3 調査期間中の天気概況

調査期間中の気象条件を表1に示す。8月6日は太平洋高気圧に覆われ晴れて暑かったが、湿度がやや低く乾燥した天気であった。7日も日中は晴れて暑かったが、夕方から曇りとなり、夜半から未明にかけて県内に数mm程度の小雨が降った。なお、4-5日朝にかけて関東地方沿岸を台風ずれの低気圧が通過し、県内では200mm前後の大雨が降った。このため、6日の朝は視程が極めて良く、大気が清浄化されていた。6日午前中のSPMの平均濃度は、戸田 $5\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、浦和 $7\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、熊谷 $6\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ と非常に低かった。

表1 調査期間中の気象条件

月 日	地点	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	湿度 (%)	風速 (m/s)	風 向	
					午 前	午 後
昭和61年 8月6日	戸田	28	59	22	N	S~SW
	浦和	29	59	27	N	S~SSW
	熊谷	29	58	25	NW	E~N
8月7日	戸田	27	71	24	N	ESE
	浦和	28	70	27	N~WNW	E~ESE
	熊谷	27	64	18	NW	E~SE
8月8日	戸田	25	82	21	N~NE	E~ESE
	浦和	25	82	25	N~E	E
	熊谷	25	83	14	W~ESE	E

庄) 調査地点の常時監視測定局のデータを用いた。
7、8日の熊谷の気温、湿度は欠測のため、熊谷地方気象台のデータを用いた。

3 結果及び考察

3・1 二次生成関連物質の時間変化

図2に測定結果を示す。

微小粒子の SO_4^{2-} 濃度は日中に高い値を示し、最高値の現れた時間帯は、各地点とも Ox 濃度のピーク時間にほぼ一致していた。しかし、 Ox 濃度の高い日に微小粒子の SO_4^{2-} 濃度も高いという関係はみられなかった。

ガス状 HNO_3 濃度も日中に高い値を示し、最高値の現れた時間帯は、各地点とも Ox 濃度のピーク時間にほぼ一致していた。図3にみられるように、ガス状 HNO_3 濃度と Ox 濃度はよい相関を示しており、 Ox 濃度の上昇とともに NO_x から HNO_3 への酸化が進むものと推察される。

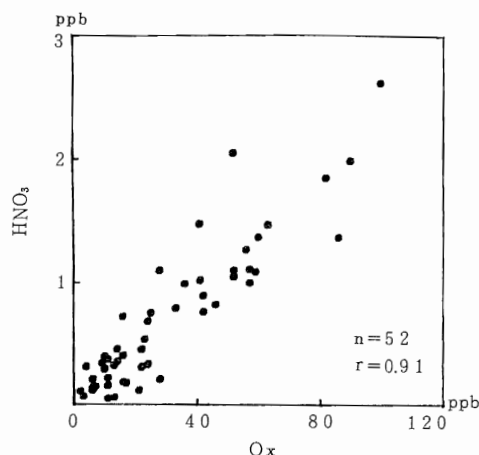


図3 HNO_3 濃度と Ox 濃度の関係

粗大粒子の NO_3 濃度も日中に高い値を示したが、最高値は、ガス状 HNO_3 濃度の最高値よりも遅れて現れる傾向がみられた。

ガス状 HCl 濃度の時間変化は、全体として夜半から朝方にかけて低く、日中に高くなる傾向がみられた。

微小粒子の NO_3 濃度と Cl^- 濃度は、8日の熊谷で NO_3 濃度のやや高い値がみられたのを除いて、各地点とも低い値で推移し、特徴的な時間変化を示さなかった。大気中の HNO_3 、 HCl は、 NH_3 と反応して微小粒子のアンモニウム塩に転換することが知られている¹⁾が、この反応は温度が高いと進みにくくなるとされている^{6,7)}。ガス状 HNO_3 、 HCl 濃度が、戸田と浦和で高い値を示したにもかかわらず、微小粒子の Cl^- 、 NO_3 濃度が低い値にとどまったのは、気温が高いた

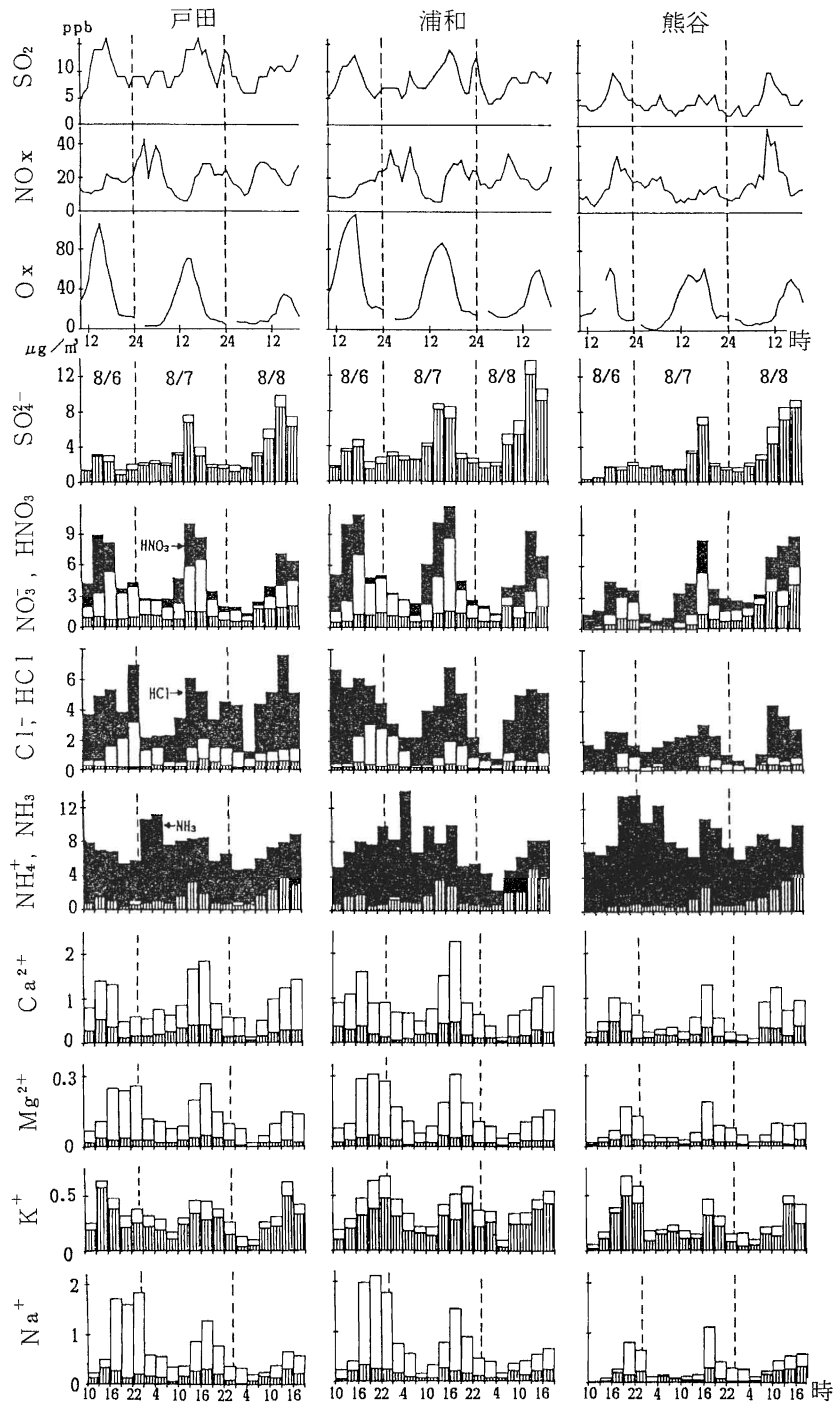


図2 イオン成分，ガス状物質の時間変化
 (O₃, NO_x, SO₂ は常時監視局の測定結果)

□ ← 粗大 (粒径 2 μm以上)
 ▨ ← 微小 (粒径 2 μm以下)

め、アンモニウム塩への転換があまり進まなかったためと推察される。

ガス状NH₃濃度は特徴的な時間変化を示さなかったが、地域的には、県北の熊谷が県南の2地点に比べてやや高い傾向を示した。

微小粒子のNH₄⁺濃度は微小粒子のSO₄²⁻濃度とよく似た時間変化を示した。図4に微小粒子の陰イオン濃度 (neq/m³) の合計 (Cl⁻+NO₃⁻+SO₄²⁻) とNH₄⁺濃度 (neq/m³) の関係を示す。両者はほぼ1:1の関係にあるので、水溶性のNH₄⁺は粉じん中で、これらの陰イオンと化合物を構成しているものと推察される。今回の調査では、Cl⁻、NO₃⁻の濃度が低く、SO₄²⁻の濃度が高かったため、NH₄⁺はSO₄²⁻とよく似た時間変化を示したものと考えられる。

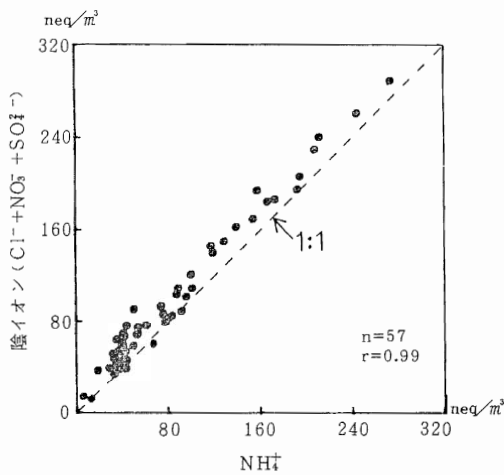


図4 イオンバランス (微小粒子)

3・2 粗大粒子のCl⁻/Na⁺及びMg²⁺/Na⁺の時間変化

粗大粒子のCl⁻、Mg²⁺、Na⁺濃度はかなり類似した時間変化を示した。これらのイオンの共通の発生源としては、海塩が考えられる。図5に粗大粒子のNa⁺に対する粗大粒子のCl⁻及びMg²⁺の濃度比を示す。Mg²⁺/Na⁺は海水中の濃度比0.12⁹⁾を下回ることはなかったが、Cl⁻/Na⁺は海水中の濃度比1.8⁹⁾を下回る場合がみられた。粗大粒子のNa⁺は海塩粒子の指標元素とされている⁹⁾ので、Cl⁻/Na⁺が海水中の濃度比を下回るのは、ガス状HNO₃と海塩粒子との反応によってCl⁻がHClとして海塩粒子から失われる、いわゆるCl⁻ロス⁹⁾のためと推察される。戸田と浦和の6日16時-7日1時の時間帯は、粗大粒子のNa⁺濃度が顕著に上昇し、他の時間帯に比べて海塩粒子の寄与が大きかったものと推測されるが、この時間帯の戸田と浦和のMg²⁺/Na⁺は0.14-0.16と海水中の濃度比にかなり近い値を示していた。一方、Cl⁻/Na⁺は、16-19時では戸田、浦和とも1.0と海水中の濃度比を大きく下回り、Cl⁻ロス⁹⁾の影響が顕著に認められた。しかし、ガス状HNO₃濃度が低く、Cl⁻ロスの影響が少なかったと推測される22-1時では、戸田、浦和ともCl⁻/Na⁺は海水中の濃度比にほぼ一致していた。

3・3 二次生成転換比の時間変化

SO₂、NO_xから二次生成物質への転換の程度を表す指標として、〔前駆物質〕 + 〔二次生成物質〕に対する〔二次生成物質〕の濃度比が用いられている。そこで、

$$F_s = \frac{\text{微小粒子のSO}_4^{2-}}{([\text{SO}_2] + \text{微小粒子のSO}_4^{2-})} \times 100(\%)$$

$$F_v = \frac{([\text{NO}_3^-] + [\text{HNO}_3])}{([\text{NO}_x] + [\text{NO}_3^-] + [\text{HNO}_3])} \times 100(\%)$$

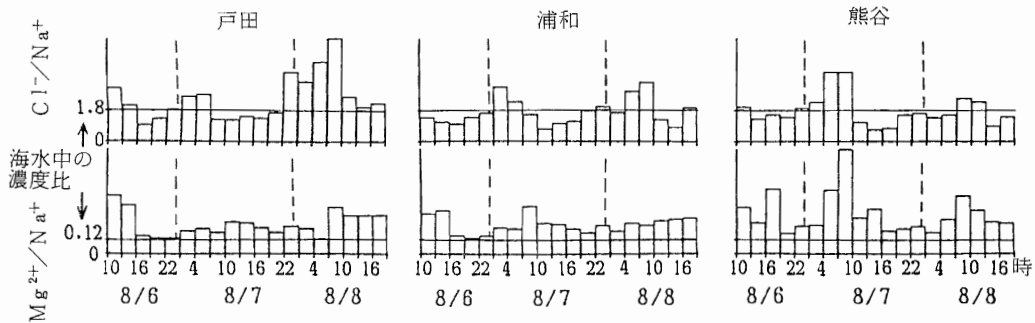


図5 粗大粒子中のCl⁻/Na⁺及びMg²⁺/Na⁺

として定義した二次生成転換比を求め、図6に示した。

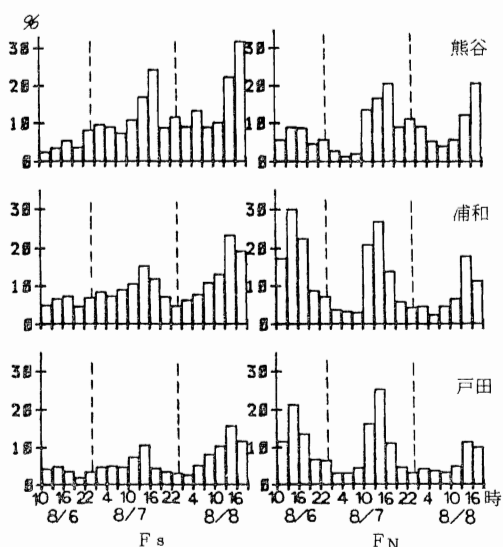


図6 二次生成転換比の時間変化

$$F_S = \frac{[\text{微小粒子のSO}_4^{2-}]}{[\text{SO}_2] + [\text{微小粒子のSO}_4^{2-}]} \times 100 (\%)$$

$$F_N = \frac{[\text{NO}_3^-] + [\text{HNO}_3]}{[\text{NO}_x] + [\text{NO}_3^-] + [\text{HNO}_3]} \times 100 (\%)$$

6日の F_S 、 F_N の時間変化をみると、 F_S は各地点とも低い値で推移したが、 F_N は戸田と浦和ではOx濃度の上昇した時間帯に顕著なピークを示した。6日は大気が清浄化された直後のため、 SO_4^{2-} 、 HNO_3 、 NO_3^- の二次生成物質は6日の朝の段階では非常に少なく、その大部分は6日の日中に新たに生成されたものと推測される。したがって、戸田と浦和の F_N が大きなピークを示したのに対し、 F_S が低い値にとどまったのは、Ox濃度の上昇とともに NO_x から HNO_3 、 NO_3^- への酸化が進んだのに対し、 SO_2 から SO_4^{2-} への酸化はあまり進まなかったことを反映したものと考えられる。7、8日は、 F_S 、 F_N ともOx濃度の上昇した時間帯に高い値を示した。特に、 F_N の値はOxの濃度レベルとよく対応しており、6日と同様に、Ox濃度の上昇とともに NO_x から HNO_3 、 NO_3^- への酸化が進んだものと考えられる。8日の戸田と浦和のOx濃度は、6日に比べてかなり低レベルであったが、 F_S は逆に8日に高い値がみられた。6日の日平均湿度は60%弱と夏期としてはかなり低かったのに対し、8日は80%強と高かったが、このような反応条件の違いによって、 SO_2 から SO_4^{2-} への酸化過程は、6日と8日

ではかなり異なっていたものと推測される。

3・4 粗大粒子の NO_3^- の組成

図5でみられた Cl^- ロス量 (neq/m^3) を、粗大粒子の Na^+ 、 Cl^- 濃度 (neq/m^3) を用いて次の方法⁹⁾で求めた。

$$\text{Clロス量} = 1.17 \times [\text{Na}^+] - [\text{Cl}^-]$$

ただし、粗大粒子の Na^+ を100%海塩起源、大気中の Cl^-/Na^+ を海水中と同じ1.8と仮定した。この Cl^- ロス量を、 HNO_3 と海塩粒子との反応で生成された粗大粒子の NO_3^- 濃度 (neq/m^3) と仮定して、図7では、粗大粒子の NO_3^- を、 HNO_3 と海塩粒子との反応で生成された NO_3^- (M-NO_3^-) と、 HNO_3 と海塩粒子以外の粗大粒子との反応で生成された NO_3^- (EM-NO_3^-) とに分けて示した。図7からわかるように、 M-NO_3^- 濃度は粗大粒子の NO_3^- 濃度の中で大きな割合を占めてはいなかった。海塩起源以外の Cl^- が存在するため、 Cl^- ロス量すなわち M-NO_3^- 濃度が過小に計算されているとしても、 HNO_3 と海塩粒子以外の粗大粒子との反応で生成された NO_3^- もかなり存在していたものと

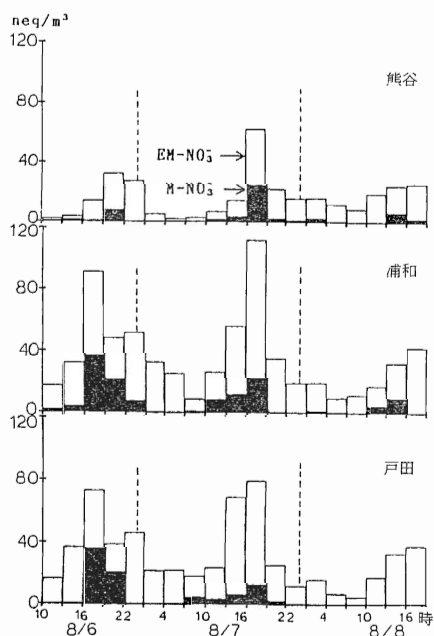


図7 粗大粒子の NO_3^- の時間変化

注) $[\text{M-NO}_3^-] = \text{Cl}^- \text{ロス量}$
 $= 1.17 \times [\text{粗大粒子のNa}^+] - [\text{粗大粒子のCl}^-]$
 $[\text{EM-NO}_3^-] = [\text{粗大粒子のNO}_3^-] - [\text{M-NO}_3^-]$

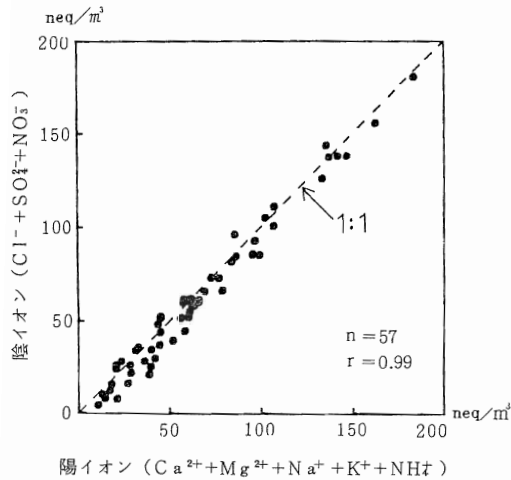


図8 イオンバランス (粗大粒子)

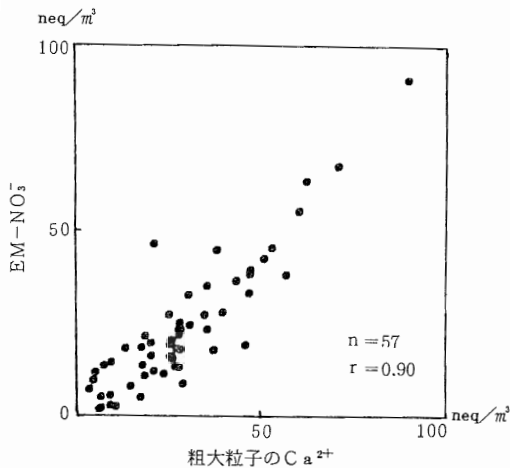


図9 EM-NO₃ 濃度と粗大粒子のCa²⁺濃度の関係

注) $[EM-NO_3] = [粗大粒子のNO_3] - Cl^-ロス量$

推測される。図8に、粗大粒子の陰イオン濃度(neq/m³)の合計(Cl⁻+NO₃⁻+SO₄²⁻)と陽イオン濃度(neq/m³)の合計(NH₄⁺+Ca²⁺+Mg²⁺+Na⁺+K⁺)の関係を示す。両者はほぼ1:1の関係にあるので、NO₃⁻の相手イオンには、この5つの陽イオンが考えられる。これらの陽イオンの中で、濃度の大きなものはNa⁺とCa²⁺であるが、Na⁺は主に海塩起源と考えられるので、海塩粒子以外の陽イオンでNO₃⁻の相手になっている可能性の大きいのは、Ca²⁺である。図9に、EM-NO₃濃度(neq/m³)と粗大粒子のCa²⁺濃度(ne

q/m³)の関係を示す。EM-NO₃(HNO₃と海塩粒子以外の粗大粒子との反応で生成された可能性のあるNO₃⁻)と粗大粒子のCa²⁺の間には、かなりよい相関がみられた。したがって、大気中のHNO₃は、粗大粒子のカルシウム化合物などとも反応して粒子化するものと推察される。

4 まとめ

浮遊粉じん中の水溶性イオン成分及びガス状物質の時間変動を夏期に調査した結果、次の知見を得た。

- (1) 微小粒子のSO₄²⁻濃度の最高値が現れた時間帯は、Ox濃度のピーク時間にほぼ一致していたが、Ox濃度の高い日に微小粒子のSO₄²⁻濃度も高いという関係はみられなかった。
- (2) ガス状HNO₃濃度はOx濃度とよい相関を示し、Ox濃度の上昇とともにNO_xからHNO₃への酸化が進ことがわかった。
- (3) カス状HCl濃度は全体として夜半から朝方にかけて低く、日中に高い値がみられた。
- (4) ガス状NH₃濃度は特徴的な時間変化を示さなかったが、地域的には、県北の熊谷の濃度が県南の戸田、浦和に比べて高い傾向を示した。
- (5) 微小粒子のNH₄⁺濃度は微小粒子のSO₄²⁻濃度とよく似た時間変化を示した。
- (6) 粗大粒子のNa⁺に対する粗大粒子のCl⁻の濃度比は、海水中の濃度比を下回る場合がみられ、HNO₃と海塩粒子との反応によって、Cl⁻が海塩粒子から失われるCl⁻ロスの影響が認められた。
- (7) SO₂からSO₄²⁻への酸化は、Ox濃度以外に、湿度などの反応条件によって大きく影響されるものと推察された。
- (8) NO_xの酸化によって生成されたHNO₃は、海塩粒子や粗大粒子のカルシウム化合物と反応して、粒子化するものと推察された。

文 献

- 1) 角脇 怜: 都市大気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) G.M.Hidy et al.: Summary of the California aerosol characterization experiment, J. Air Pollut. Control Assoc., **25**, 1106-1114, 1975.

- 4) 藤村 蒨・橋本 芳一：粒度分布測定による大気エアロゾル中微量元素の発生源の推定, 日本化学会誌, **1977**,902-906,1977.
- 5) 角脇 怜：浮遊粉じんによる都市大気汚染にせめる自然発生源からの負荷, 大気汚染学会誌, **13**,252-257,1978.
- 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.
- 7) A.W.Stelson and J.H.Seinfeld : Relative humidity and temperature dependence of the ammonium nitrate dissociation constant, Atmos.Environ., **16**, 983-992, 1982.
- 8) 化学大辞典編集委員会：化学大辞典2, 共立出版, 250pp,1974.
- 9) 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, **1980**,141-146,1980.
- 10) D.Grosjean and S.K.Friedlander : Gas-Particle Distribution Factors for Organic and Other Pollutants in The Los Angeles Atmosphere, J.Air Pollut.Control Assoc., **25**, 1038-1044, 1975.
- 11) 小島 啓美：大気中における窒素酸化物の変換過程, 第23回大気汚染学会講演要旨集, 548,1982.
- 12) 角脇 怜：ガス-粒子分配率に基づく大気中での $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3^-$ 及び $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ の変換に及ぼす因子の推定, 第25回大気汚染学会講演要旨集, 417,1984.