

浮遊粒子状物質中の水溶性成分の粒径分布

秋山 薫 吉岡 秀俊 鎌滝 裕輝
石井 康一郎 三好 康彦

要 旨

浮遊粒子状物質中の二次生成粒子の実態を把握するために、各成分の粒径分布とその特徴について検討した。その結果、塩素イオンと硝酸イオンは概ね夏期は粗大側にピークを持つ一山型、冬期は微小側のピークの高い二山型であり、硫酸イオンとアンモニウムイオンは夏期、冬期とも微小側にピークを持つ一山型であった。これら二次生成粒子の浮遊粒子状物質に占める割合は、都心部では3割前後であった。この内、発生源からも排出される硫酸イオンの元素状炭素との濃度比は夏期に郊外で高い値となり、これは二次生成に由来すると考えられた。

キーワード：浮遊粒子状物質、水溶性成分、二次生成粒子、粒径分布、元素状炭素

Size Distribution of Water-soluble Components in Ambient Particulate Matter

Kaoru Akiyama, Hidetoshi Yoshioka, Hiroki Kamataki, Koichiro Ishii and Yasuhiko Miyoshi

Summary

Size distribution and characteristics of water-soluble components in ambient particulate matter were investigated in order to understand secondary particle conditions. Size distributions of chloride ion and nitrate ion were, in general, mono-modal during summer, peaking with coarse particles; bi-modal during winter, peaking with fine particles. Meanwhile size distributions of sulfate ion and ammonium ion were mono-modal, peaking with fine particles during both summer and winter.

The percentage of secondary particles in ambient particulate matter was about 30% in the center of Tokyo during summer and winter. That concentration ratio of sulfate ion that was discharged from primary sources of sulfate ion that was also discharged from primary sources was higher in the suburbs than the vicinity of streets in summer. It was estimated that the increase of the ratio was originated in secondary particles.

Keywords : ambient particulate matter, water soluble components, secondary particles, size distribution, elemental carbon

1 はじめに

浮遊粒子状物質の発生源については自動車などの人為起源や自然界起源が大きな割合を占めるが、発生源からはガス状で排出され、大気中で光化学反応などを経て粒子化する、二次生成粒子の割合も高いことが知られている。従って、浮遊粒子状物質削減対策を進める上で、この二次生成粒子の実態を把握することが求められてい

る。しかしながら、これらの成分の粒径別の測定例は多くはない^{1)~6)}。そこで、東京都内の数地点で、夏期と冬期に浮遊粒子状物質を粒径別に捕集し、二次生成粒子の実態を調査した。調査は、浮遊粒子状物質の濃度が気象の影響を受け、調査期間によって大きく異なる場合があることから、平均的な粒径分布例を求めて3年間にわたって実施し、二次生成粒子の各成分の特性を把握した。

ここでは、各水溶性成分の粒径分布と季節特性、地域的な特徴について検討したので報告する。

2 調査方法

(1) 調査地点及び期間

調査は、1996年から1998年にかけて、夏期と冬期に都心部の環境科学研究所（江東区）、郊外の多摩測定局（多摩市）と福生測定局（福生市）、山間部の小河内貯水池（奥多摩町）及び道路沿道の八幡山測定局（世田谷区）と梅島測定局（足立区）で実施した。東京から南へ1000 km離れた、海洋上の小笠原諸島父島の亜熱帯農業センター（小笠原村）でも9月から11月にかけて実施した。

(2) 採取方法

浮遊粒子状物質の粒径別捕集は、アンダーセンサンプラーで行った。捕集ろ紙には水溶性イオン成分分析用としてポリフロンろ紙（ADVANTEC PF020及びPF050）を、元素状炭素の分析用として石英繊維ろ紙（PALLPLEX 2500 QAT-UP）を用いた。

(3) 分析方法

イオン成分の分析は、ろ紙を少量のエタノールで湿潤後純水で超音波抽出し、ろ液をイオンクロマトグラフ法で測定した。

元素状炭素の分析は熱的方法で行った⁹⁾。酸素存在下窒素気流中で、350℃で5分間保持後、温度を上げて900℃で発生する炭酸ガスから求めた。

3 結果

(1) 粒径分布

浮遊粒子状物質に含まれる各成分の粒径分布はその発生源や生成由来に関する知見を与えてくれることから、この3年間における水溶性のイオン成分の粒径分布を調査し、図1に示した。

ア 塩素イオン

塩素イオンは海塩や廃棄物焼却などに由来すると言われているが、その粒径分布は、夏期は1998年の福生測定局の例を除けば粗大側にピークを持つ一山型であり、冬期は微小側のピークの高い、二山型であった。次に濃度について見ると、微小側のアンモニウム塩が粒子化している割合が高いと言われる冬期が高い。しかし、北西季節風の卓越する時期でもあり、山間部の小河内はもとより福生測定局では冬期が低い傾向であった。

イ 硝酸イオン

硝酸イオンの粒径分布は、夏期は粗大側にピークを持つ一山型に近い分布を示した。冬期は概ね微小側に高いピークを持つ二山型の分布であったが、一山型に近い例も見られた。粗大側のピークは、反応相手の成分ではナトリウムイオンとカルシウムイオンが高い値であった。微小側のピークはアンモニウム塩とみなされ、夏期の場合にはガス化しているために低い値となっている。硝酸イオンの濃度はアンモニウム塩の粒子化し易い冬期が高い。夏期の場合、都心部よりも郊外で粗大側の濃度が高くなる傾向であった。これは、窒素酸化物が都心部から郊外に移流するに従って光化学反応などを経て硝酸を二次的に生成し、この硝酸が粗大側のナトリウムなどと反応して、ガス化し難い粒子を形成したことによると考えられる。

ウ 硫酸イオン

硫酸イオンの粒径分布は、夏期、冬期とも、いずれの地点でも微小側にピークを持つ、一山型に近い分布であった。この粒径分布は、次に述べるアンモニウムイオンの粒径分布と良く似ており、またイオンバランスからもアンモニウム塩として存在するのであろう。粗大側に小さなピークあるいは肩が認められる例もあった。濃度について見ると、道路沿道を含めて都心部から山間部にかけて濃度変化の少ないのが特徴である。夏期の場合には、都心部よりも郊外や山間部の方が高くなる傾向であった。

エ アンモニウムイオン

アンモニウムイオンの粒径分布は、若干の例外はあるが、微小側にピークを持つ一山型と認められた。アンモニウムイオンは、すでに述べてきたように塩化物、硝酸塩及び硫酸塩として微小側に存在するのであろう。濃度について見ると、粒子化し易い冬期が高い。地域的には硫酸イオンと同様に、濃度変化の比較的少ない成分であり、夏期の場合には郊外や山間部で高くなる傾向も見られる。

オ ナトリウムイオン

ナトリウムイオンの粒径分布は、概ね粗大側にピークを持つ一山型だが、微小側に小さなピークを持つ例も見られた。この成分は海塩由来と言われ、このために南風の卓越する夏期の濃度が高く、山間部では低いことが認められた。

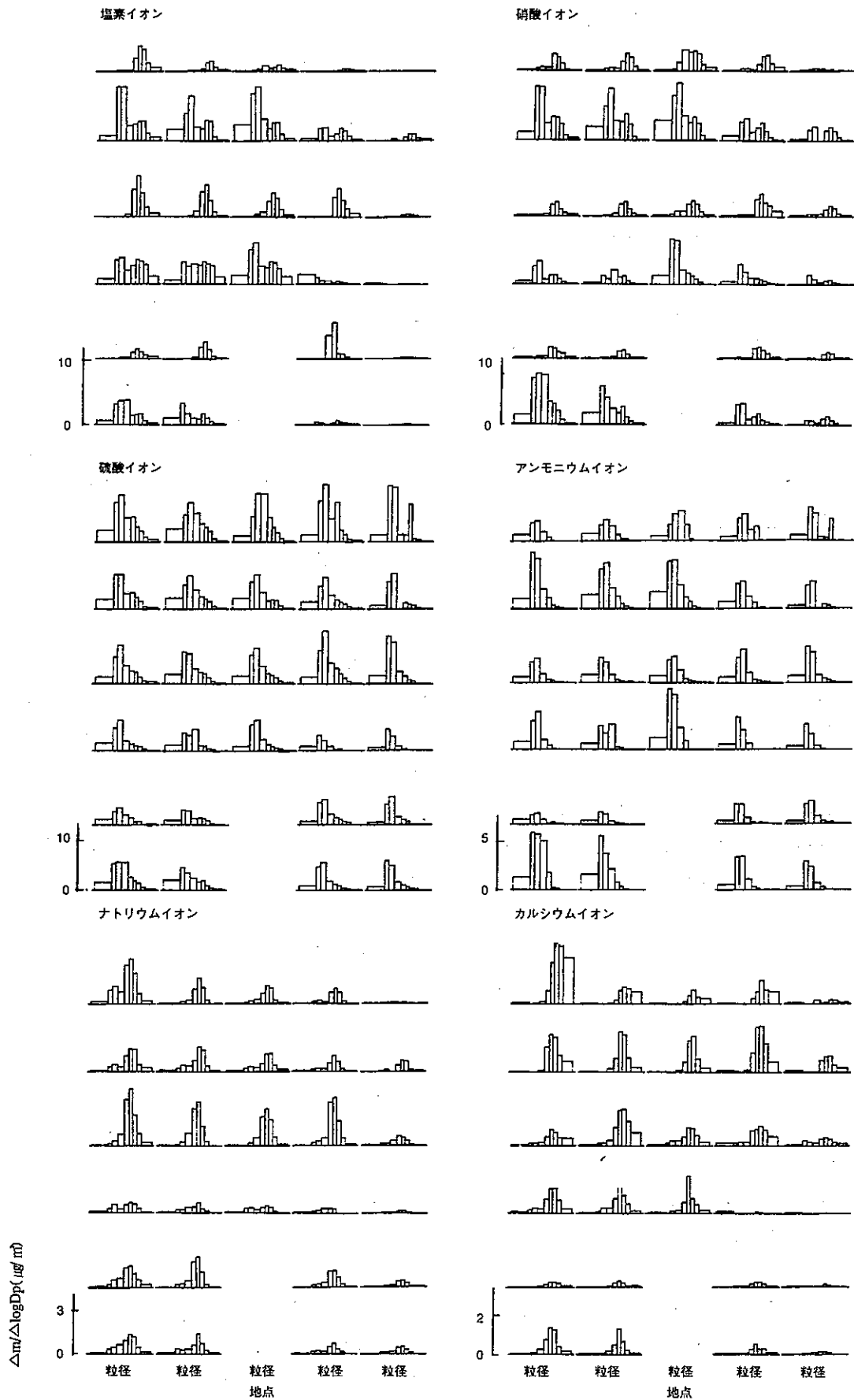


図1 イオン成分の粒径分布

- 注1) 各成分とも上段より1996年夏期・冬期、1997年夏期・冬期、1998年夏期・冬期
- 注2) 各成分とも左より環研、梅島（1996年、97年は八幡山）、多摩、福生、小河内
- 注3) 粒径は左より0.08, 0.43, 0.65, 1.1, 2.1, 3.3, 4.7, 7.0, 11, 30 μm

キ カルシウムイオン

カルシウムイオンの粒径分布は、粗大側にピークを持つ一山型の分布であった。これは、この成分が道路粉塵など土壌成分に由来することと一致する。濃度について見ると、夏期と冬期では冬期の方が高いが、夏期の方が高い例も見られる。地域的には道路沿道や郊外で高い例も見られる。この成分は調査年による濃度の違いが大きいのも特徴の一つであった。

この他、カリウムイオンは、この成分が廃棄物焼却などの人為起源に由来すると言われることから、微小側のピークの高い二山型あるいは一山型であった。

ケ 小笠原での粒径分布例

人為的発生源からは遠く離れた、海洋上の小笠原で調査した各イオン成分の粒径分布を図2に示す。塩素イオンとナトリウムイオンはグラフの縦軸のスケールを変えている。その塩素イオンの粒径分布は粗大側にピークを持つ一山型の分布であった。四方を海に囲まれた海洋上の小笠原では、海塩粒子の影響は大きく、都内よりも高い濃度となっている。

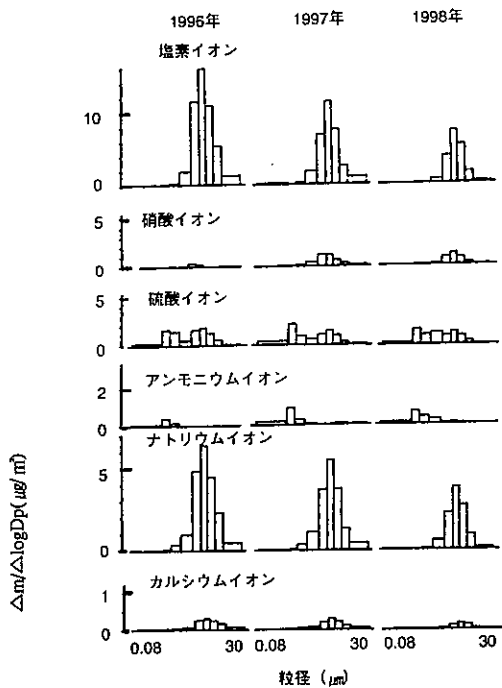


図2 小笠原におけるイオン成分の粒径分布

硝酸イオンの粒径分布は、調査時期が9月から11月にかけてにあたるが、粗大側にピークを持つ一山型であっ

た。濃度は都内に比べて低い、山間部の小河内よりも高い例も見られる。

硫酸イオンの粒径分布は、微小側、粗大側のピークの高さが同じ位の二山型の分布であった。海塩や海洋起源の硫酸イオンが考えられ、濃度は硝酸イオンよりも高い。都心部で低い例に近い値でもある。

アンモニウムイオンの粒径分布は、微小側にピークを持つ一山型の分布であった。既に述べた陰イオンの粒径分布例から硫酸塩として存在するのであろう。

ナトリウムイオンの粒径分布は、粗大側にピークを持つ一山型の分布であった。塩素イオンの粒径分布と良く一致している。カリウムイオンの粒径分布は、粗大側にピークを持つ一山型に近い分布であった。都内にあっては微小側にピークが見られ、人為起源の粒子と言われているが、小笠原では微小側は少ない。カルシウムイオンの粒径分布は、粗大側にピークを持つ一山型であった。これらは主に海塩に由来するのであろう。

(2) 各イオン成分の微小側の存在割合

図1の粒径分布から明らかなようにイオン成分によっては粗大側あるいは微小側に偏って存在する。そこで、各イオン成分について中央粒径が7 μm以下の、浮遊粒子状物質に相当する粒子に占める、中央粒径が2.1 μm以下の微小粒子の割合を求め、図3に示した。これによ

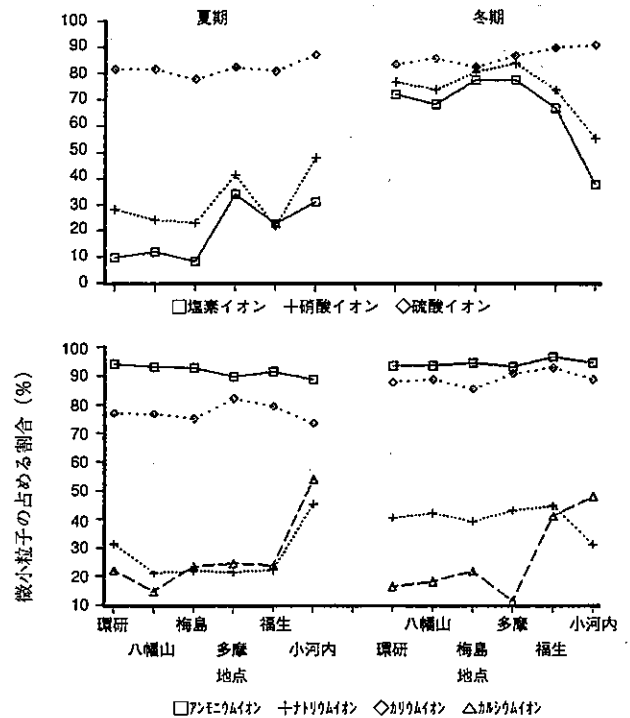


図3 イオン成分の全粒子に占める微小粒子の割合

れば、塩素イオンと硝酸イオンは夏期は微小側のアンモニウム塩が粒子化し難いため粗大側に多く、冬期は山間部の小河内を除いて微小側に多い。硫酸イオンは粒子として存在するので、夏期、冬期とも、いずれの地点も微小側に偏在している。

陽イオンでは、アンモニウムイオンとカリウムイオンが微小側に偏っている。アンモニウムイオンは硫酸塩を形成し、カリウムイオンは人為起源であることを示唆している。一方、自然界起源と言われるナトリウムイオンやカルシウムイオンは粗大側に多い。

(3) 各イオン成分の割合

イオン成分のうち、二次生成粒子に関係する、塩素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン及びアンモニウムイオンについて粗大粒子、微小粒子及び全粒子中での割合を図4に示した。

は1割程度の値も示した。硝酸イオンの割合も夏期は概ね数%かそれ以下である。冬期には2割近い例も見られるように高い割合を示す。硫酸イオンの割合は、夏期は高く、道路沿道以外では2割を超える例が多い。冬期も高い割合を示すが、夏期ほどではない。アンモニウムイオンの割合は、夏期は低いが、塩酸塩や硝酸塩の粒子化し易い冬期は高い値であった。

粒子全体で見ると、夏期は硫酸イオンが高い割合を示し、地域的には道路沿道で低く、郊外や山間部で高くなっている。塩素イオンや硝酸イオンは小河内で低くなる例も見られる。アンモニウムイオンは地域変化が比較的少ない。冬期は硫酸イオンの割合も低くなり、硝酸イオンの割合が高くなっている。

次に、これら4つのイオン成分の和を求めて図5に示した。これは二次生成粒子にあたる。この和は粗大粒子

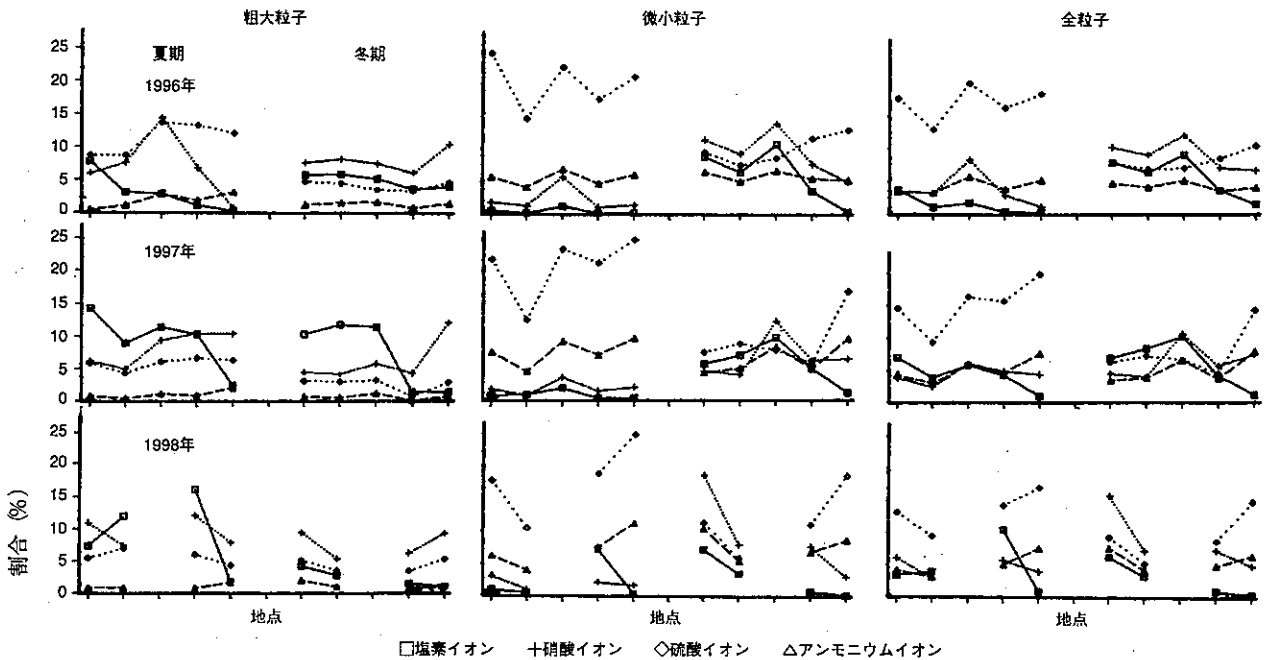


図4 イオン成分の含有割合

注) 地点は各期とも左から環研、梅島(1996年、97年は八幡山)、多摩、福生、小河内

粗大粒子について見ると、塩素イオン、硝酸イオン及び硫酸イオンは夏期の都心部や郊外では1割以上含まれる場合がある。小河内では塩素イオンの割合の低下が大きい。冬期は夏期よりも低い値となっている。アンモニウムイオンの割合は夏期、冬期とも、いずれの地点も低い。

微小粒子について見ると、塩素イオンの割合は夏期は低い。冬期も山間部の小河内では低いが、多摩測定局で

では夏期が2~3割、冬期が2割弱だが、微小粒子では、夏期は道路沿道で2割前後であり、これ以外では3割前後以上となり、4割近い値も見られた。冬期は、道路沿道や福生測定局、小河内で2割近い値も見られるが、環境科学研究所では5割近い値に達する例もあった。浮遊粒子状物質に相当する、中央粒径が7μm以下の粒子全体では、夏期は道路沿道で2割前後であり、環境科学研究所が3割弱、多摩測定局が35%程度であり、福生測定

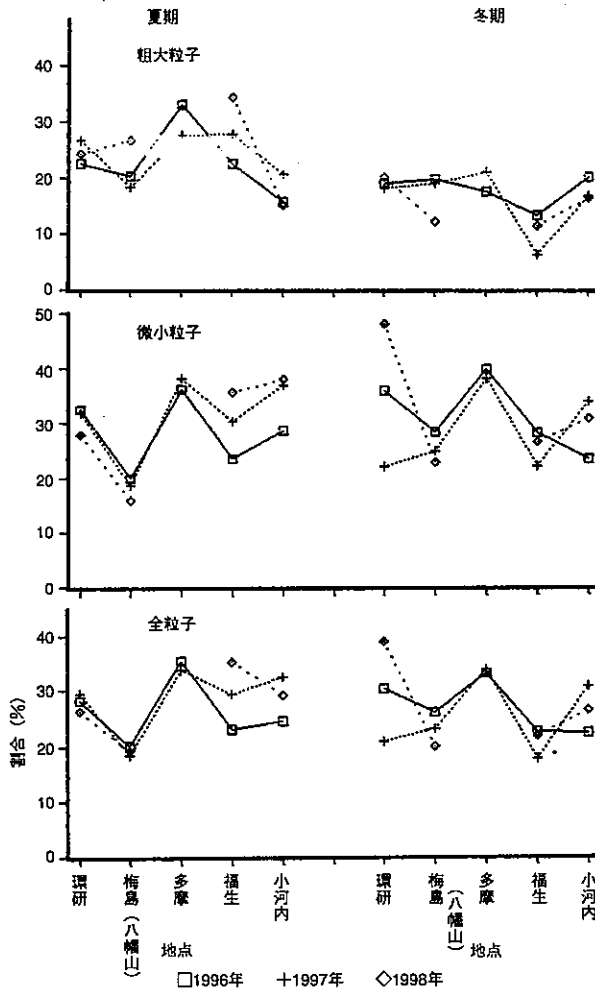


図5 二次生成粒子の含有割合

局や小河内では調査年によって若干異なるが3割前後であった。冬期は多摩測定局で33%程度と高く。環境科学研究所でも4割近い例も見られた。道路沿道は夏期ほどではないが低い。福生測定局は更に低かった。

(4) 各イオン成分濃度の元素状炭素濃度との比

二次生成粒子を構成する4つの無機イオン成分のうち、塩素イオンは主に海塩起源のものと発生源から気体で排出された塩化水素が大気中のアンモニアなどと反応して粒子化したものであり、またアンモニウムイオンは人為起源や自然界起源のアンモニアが硫酸ミストや硝酸ガスなどと反応して粒子化したものである。それに対して、硝酸イオンと硫酸イオンは、発生源からは気体の窒素酸化物と硫黄酸化物として排出されたものが大気中で光化学反応などを経て生成し、粒子化する二次生成粒子であり、前二者とは若干異なる。この内、硝酸イオンは、これが一次発生する発生源は見あたらないので、概ね大気中で二酸化窒素から二次的に生成したものと考えられる。しかし、硫酸イオンについては海塩起源を含めて一次発生源からの排出も指摘されている⁷⁾。そこで、一次的に発生源から排出されたものから大気中で二次的に生成したものを分けて推定するための一つとして、浮遊粒子状物質中の主要な成分であり、概ね自動車などの人為の一次起源に由来し、大気中で比較的安定な元素状炭素を人為の一次起源の一つの指標と考え、この元素状炭素

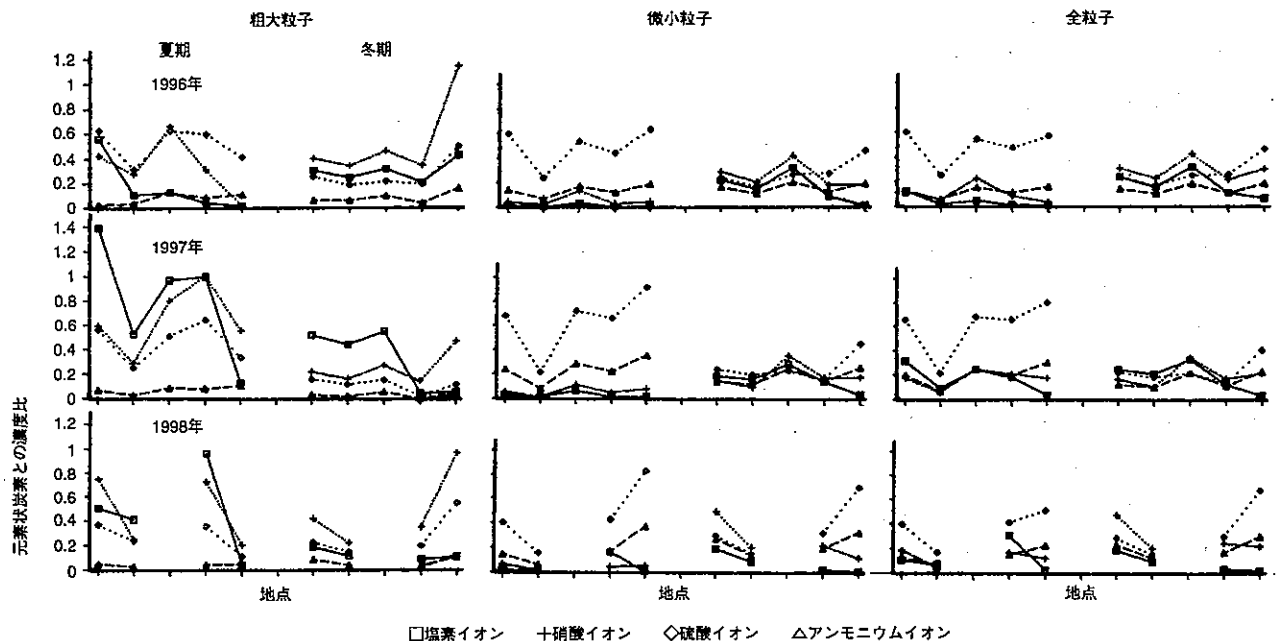


図6 イオン成分の元素状炭素との濃度比

注) 地点は各期とも左から環研、梅島(1996年、97年は八幡山)、多摩、福生、小河内

濃度に対するイオン成分濃度の比を求めてみた。その結果を他の成分と共に図6に示した。夏期の塩酸塩、硝酸塩はガス化している割合が高いと推定されるので元素状炭素との比は低い値である。一方、粒子化している硫酸イオンは微小粒子では道路沿道で0.2前後と低く、都心部や郊外、そして山間部と高くなっており、郊外で0.7、山間部で0.9前後の値であった。この硫酸イオンはアンモニウム塩となっていると考えられ、アンモニウムイオンの比も道路沿道で低く、都心部や郊外、山間部で高くなっている。冬期は夏期ほどではないが、道路沿道で低く、郊外や山間部で高くなっている。冬期は粒子化し易いことから硝酸イオンも道路沿道で低く、都心部や郊外の多摩測定局で若干高くなっているが、塩素イオンは、福生測定局や山間部ではむしろ道路沿道よりも低い値になっている。ここで、自動車などの人為的発生源から排出されるイオン成分の元素状炭素との比は、夏期と冬期で大きく変わるとは考え難いので、少なくともこの差については概ね二次生成に由来すると考えられる。

この二次生成粒子の生成量については、ガス状成分との関係を含めて、なお不明な点も多く、今後とも検討して行く予定である。

引用文献

- 1) 芳住邦雄ら：大気中における硫酸塩および硝酸塩の動態、及び同左、第2報、東京都公害研究所年報1985、p.78-84、及び東京都公害研究所年報1986、p.44-51.
- 2) 西川雅高ら：大気エアロゾル中の水溶性成分と不溶性成分の粒径別濃度分布とその化学組成、エアロゾル研究、2、4、p.294-303 (1987).
- 3) 秋山薫ら：東京都における浮遊粒子状物質の粒径分布とその特徴、東京都環境科学研究所年報1994、p.16-26.
- 4) 糟谷正雄ら：筑波山における浮遊粒子状物質の高度別調査—イオン成分—、第38回大気環境学会年会講演要旨集 (1997)、p.522.
- 5) 一都三県公害防止協議会：平成9年度関東浮遊粒子状物質合同調査結果報告書、平成11年3月.
- 6) 秋山薫ら：東京都内における浮遊粒子状物質中の炭素成分の粒径分布と発生源寄与の推定、東京都環境科学研究所年報1991、p.71-77.
- 7) 秋山薫ら：工場排ガス中のばいじんに含まれる凝縮

性ダストについて、東京都環境科学研究所年報1997、p.15-21.