

# 各種大気エアロゾルの性状と 動態に関する研究

鹿児島県消防防災課 宝 来 俊 一

## 1. はじめに

環境大気中のエアロゾルは土壌、海塩、火山噴出物、黄砂などの自然起源と、その地域のみならず大陸など広域の人為起源の影響が混在している。人為起源の影響が著しく増大した近代社会においては、環境問題の発生とその対策が急務となり、わが国においては環境管理の観点から様々な発生源対策が講じられたため一時期の危機的な状況は一応脱し得たと考えられている。

一方、地球的規模で顕在化してきた酸性雨の発生は湿性沈着と乾性沈着の両面から調査研究されている。二酸化硫黄や窒素酸化物など大気中の一次汚染物質とそれらが大気中で反応して粒子化した二次粒子（硫酸塩や硝酸塩）などは、湿性沈着および乾性沈着によって地表面に到達するが、湿性沈着に比較して乾性沈着の評価手法は確立しているとは言い難い状況にある。

そこで、多様な各種発生源から排出される大気エアロゾルについて将来に亘って適切な対策を講じるためには、先ずその物理的・化学的性状や動態を把握しておくことが重要となってくる。

鹿児島県においては大気汚染物質の人為的な排出源は小規模であるが、多量の火山灰のほか二酸化硫黄、塩化水素、フッ化水素など火山性ガスの噴出を伴った桜島の火山活動は依然活発であるため、エアロゾルの性状・動

態や乾性降下物の沈着に関する調査研究において自然起源と人為起源の物質の寄与をそれぞれ区分して評価することが課題となっている。また、大陸の発生源の影響を受けやすい地理的条件下にあるため、大陸から飛来する黄砂などの性状とその輸送過程に関する知見は重要である。

本研究は鹿児島県下における大気エアロゾルの性状と動態を調査研究する目的で集積した火山灰、黄砂など自然起源の物質と、燃焼過程を経て生成した金属成分や二次粒子など人為起源のエアロゾルについての知見をまとめたものである。

## 2. 調査方法

### 2.1 エアロゾルの採取方法

- (1) ハイボリュームサンプラー (High-vol) : 柴田科学製HV-1000型を用いて約24時間毎に石英繊維濾紙 (Pallflex2500QAT) に採取した。
- (2) ローボリュームサンプラー (Low-vol) : 新宅製S-2型を用いて原則24時間メンブラン濾紙 (TM-100) に採取した。
- (3) アンダーセンサンプラー (Andersen) : ダイレック製AN200を用いてエアロゾルの濃度に応じて1日、3日及び7日間採取した。

### 2.2 分析・測定方法

- (1) 浮遊粒子状物質 (SPM) 濃度 : Low-vol による方法及び $\beta$ 線吸収法 (電気化学計器製 (DUB-30型) による1時間毎の自動測定) で行った。
- (2) 無機イオン成分 :  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  はイオンクロマトグラフ法,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  は原子吸光法及び $NH_4^+$  はインドフェノール法で分析した。
- (3) 組成元素 : 中性子放射化分析法及び蛍光X線分析法及びPIXE (Proton Induced X-ray Emission) 法で行った。

### 2.3 調査地点及び調査期間

SPMの濃度は図1に示す環境大気常時監視測定局のデータを使用した。金属成分及び無機イオン成分の分析用のサンプルは各種サンプラーを用いて、鹿児島市 (地点T:鹿児島県環境センター) を中心に行い、このほか火山灰の降下がほとんどない対照地域において採取した。

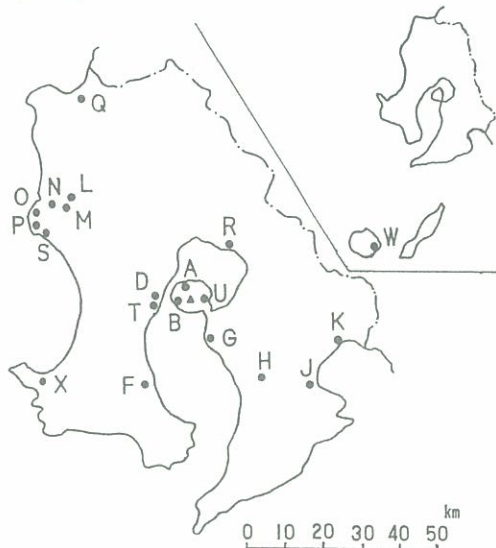


図1 調査地点位置図

### 3. 火山灰の性状と動態

#### 3.1 降灰と浮遊粒子状物質の濃度<sup>1-3)</sup>

桜島から放出される火山灰の量は周辺地域で一定期間に降下した火山灰の実測値をもとに年間1000万トンにも達すると推計されている<sup>4,5)</sup>。地上に降下した火山灰の量と火口からの距離との関係は、火口から5km以内では指数関数モデルで、3~50kmの範囲ではべき関数モデルなどの経験式で示されている<sup>5)</sup>。桜島内の降灰量 (数 $10\text{kg}/\text{m}^2/\text{年}$ ) は火口から20km以遠の地域の100倍にも及ぶと言われているものの距離減衰が大きく、輸送される範囲は県内域が大部分である。このため、桜島周辺地域における大気中の浮遊粉じん、中でも粒径 $10\mu\text{m}$ 以下の浮遊粒子状物質 (SPM) については人の健康への影響が大きいことから、その濃度分布と動態に高い関心が払われてきた。

昭和40年代から50年代にかけては大気中の浮遊粉じん濃度は光散乱法で計測されてきたが、この方法でモニタリングされた結果では火山灰の及ぼす影響はほとんど認められなかった<sup>1)</sup>。一方、SPMの標準測定法であるLow-volによる濾過捕集法で計測した重量濃度と光散乱法による結果とは降灰量の多い地域程対応しない傾向を示した<sup>1)</sup>。その原因として光散乱法は $0.3\mu\text{m}$ 付近の粒径の粒子に対して最高感度を有することが考えられ、この方法は降灰の多い地域におけるモニタリングには適さないことが判明した<sup>1,2)</sup>。

その後、昭和50年代後半からSPMのモニタリングは、標準測定法と等価であるとされる $\beta$ 線吸収法で行われるようになった。図2はこの方法でモニタリングしたSPMの年平均値の推移を示したものである。鹿児島県下各測定局の年平均値は、全国の平均値約 $40\mu\text{g}/\text{m}^3$ と大差がなく、降灰量の多い地域が高いレベ



図2 SPN 年平均値の推移

(注1) Y: 国内の主要な継続40測定局 (1985年~1989年)  
 (注2) Z: 国内のワースト5測定局 (1989年)

表1 High-volで測定したTSPの濃度

site	Mean Value (mg/m <sup>3</sup> )	Standard deviation (mg/m <sup>3</sup> )	Maximum Value (mg/m <sup>3</sup> )	Minimum Value (mg/m <sup>3</sup> )	Number of Measurement
site T	1.48	6.40	53.7	0.038	92
site H	0.62	0.45	1.67	0.215	9
site B	1.31	0.56	1.87	0.546	3
site M	0.080	0.025	0.131	0.055	6

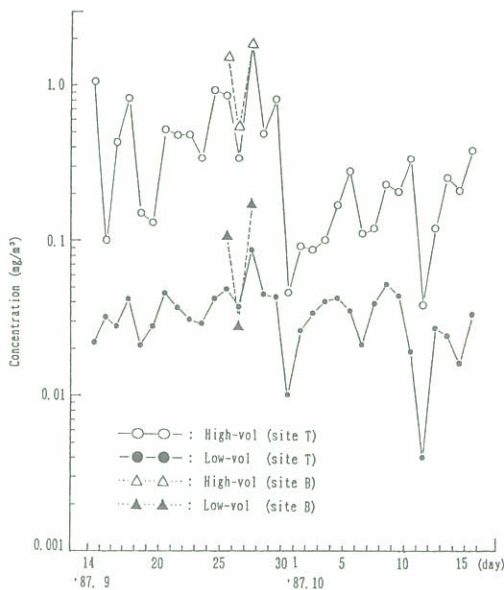


図3 TSP及びSPM濃度の時系列変化

ルにあるというような傾向は認められなかったが、桜島島内の測定局では時々高い濃度が

観測された<sup>2,3)</sup>。高濃度の継続時間は比較的短く、降灰時に出現する場合とほとんど無いときに出現する場合があった。また、多量の降灰が観測されたとき、全く平常のレベルと変わらないケースもあり、降灰の有無やその量を尺度にSPMの濃度を予測することは困難であることが判明した<sup>2,3)</sup>。

浮遊粉じん (TSP) の濃度は、

表1に示すとおり降灰の著しい地域 (site T) では最高50mg/m<sup>3</sup>を超える場合もあるが、降灰の殆どみられない地域 (site M) におけるTSPの濃度は通常0.1mg/m<sup>3</sup>以下の場合が大部分である。TSPとSPMの濃度変化を連続的に観測した一例が図3である。TSPの濃度は降灰時に著しく高くなるが、一方、SPMの濃度変化は小さく、両者の対応はみられなかった<sup>3)</sup>。

### 3.2 降灰時におけるTSPの粒径分布<sup>3,6)</sup>

SPMの観測結果から、火山から噴出する火山灰の粒子径の変化が予測されたので、その粒径分布をAndersenを用いて調査した (図4-1及び図4-2)。非降灰時は県下各地域でbimodalな分布 (図4-1中のa, b, c, d) を示したが、降灰時は2μm以下の微小粒子の濃度は増加せず、大抵の場合5~6μm以上の粗大粒子の濃度が顕著に増加した。ただし、降灰量の多少にかかわらず時折5~10μmの領域にピークを有するケース (図4-2中のh) が稀にありこのような時に高濃度のSPMが観測された。

降灰時におけるTSPの粒径分布から、火山灰が飛来したときのエアロゾルは10μm以上

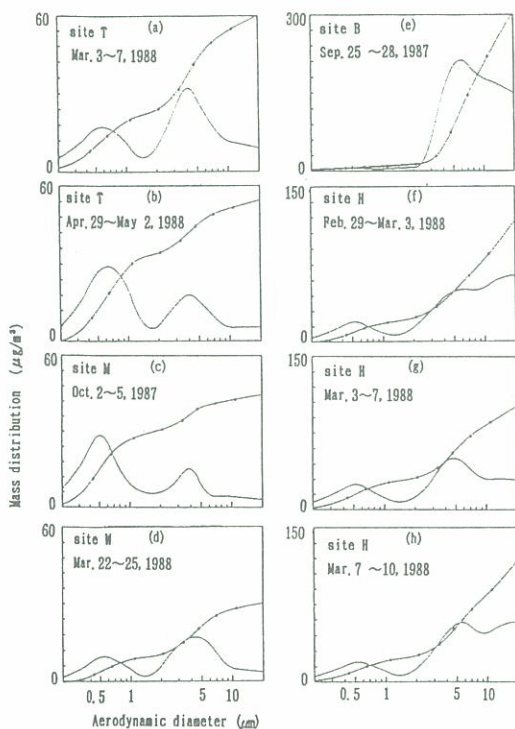


図4-1 降灰時と非降灰時のエアロゾルの粒径分布

の粗大粒子の占める割合が高いためSPMへの影響は比較的小さいが、一部5~10 $\mu$ mの領域の粒子を多く含む場合が時折あり、このような場合継続時間は短いが高濃度のSPMの原因となっていることが判明した。鹿児島市に降下した火山灰の粒度分布は採取時期により分布型が多少変化しており<sup>6)</sup>、桜島の火山活動の状況の変化が反映していると考えられる。

### 3.3 火山灰の組成元素<sup>6,7)</sup>

火山灰の組成元素を中性子放射化分析法で分析した結果を表2に示す。桜島火山灰の元素組成は、K、Mgがやや少なく、Al、Ca、Naがやや多い傾向にあるが、全般的に表2に掲げるR.S.Taylor<sup>8)</sup>による地殻における元素の存在度とよく近似しており、火山固有の元素の存在は見出せなかった<sup>7)</sup>。

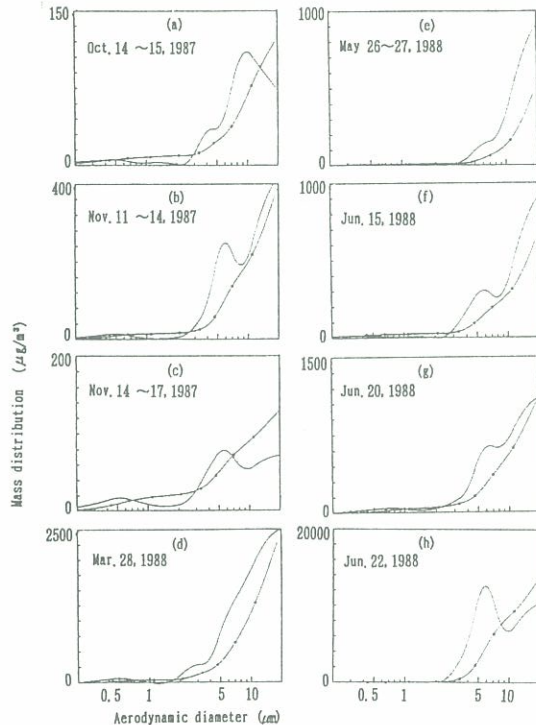


図4-2 降灰時のエアロゾルの粒径分布 (Site-T)

したがって、エアロゾルの発生源の寄与を濃縮係数法 (Enrichment Factor) などで評価するとき、火山灰粒子の寄与は土壌起源の粒子と同一に評価されるが、人為起源の粒子の寄与とは区別しやすいと考えられる。

### 3.4 エアロゾルの組成元素の粒径分布<sup>3)</sup>

エアロゾルの粒径分布は通常bimodalな分布を示すことがよく知られているので、降灰地域と対照地域における組成元素の粒径分布の違いを比較検討した。その一例を図5-1及び図5-2に示す。

火山灰由来の元素は2 $\mu$ m以上の粗大粒子に分布するNa、Al、Si、K、Ca、Ti、Mn、Feなどの主成分となる元素であり、これらは一般的に土壌由来と考えられている元素と共通である。一方、微小粒子に分布する

表2 火山灰の組成元素濃度 (中性子放射化分析法による)

(単位:  $\mu\text{g/g}$ )

	火山灰試料番号						平均組成	Taylor, S.R (1964) Eruptive rock
	10		12		13			
Na	26000	( 4)	25000	( 4)	26000	(4)	26000	23600
Al	120000	( 6)	95000	(12)	92000	(11)	100000	82300
Cl	2200	(15)	1600	(24)	600	(40)	1500	130
K	13000	(18)	10000	(40)	14000	(20)	12000	20900
Ca	61000	( 5)	55000	(11)	52000	(9)	56000	41500
Si	300000		280000		280000		300000	281500
Mg	15000		17000		17000		16000	23300
Sc	28	( 2)	30	( 3)	30	(3)	29	22
Ti	6800	(15)	5800	(11)	5500	(14)	6000	5700
V	220	( 6)	190	( 6)	180	(6)	200	135
Cr	12	(20)	17	(14)	13	(16)	14	100
Mn	1000	(25)	1200	(20)	1100	(14)	1100	950
Fe	53000	( 2)	55000	( 2)	54000	(2)	54000	56300
Co	16	( 2)	17	( 3)	16	(3)	16	25
Ni	<8		<8		<8		<8	75
Cu	<300		<300		<300		<300	55
Zn	150	(17)	170	(17)	160	(18)	160	70
As	8.0	( 5)	4.8	( 8)	4.8	(8)	5.9	1.8
Se	1.6	(24)	1	(40)	0.7	(40)	1.1	0.05
Br	2	(35)	2	(27)	0.9	(45)	1.6	2.5
Rb	62	( 4)	58	( 6)	58	(6)	59	90
Mo	<0.7		2	(36)	0.8	(45)	1.2	1.5
Ag	<0.7		<0.5		<0.7		<0.7	0.07
Cd	<2		<2		<2		<2	0.2
Sn	<40		<40	( 4)	<40		<40	2
Sb	0.35	( 9)	0.27	(12)	0.35	(10)	0.32	0.2
I	<10		<10		<10		<10	0.5
Cs	4.2	( 6)	3.4	( 7)	3.9	(7)	3.9	1
Ba	330	(12)	310	(11)	330	(17)	330	425
La	17	( 3)	15	( 3)	16	(3)	16	30
Ce	43	( 5)	38	( 3)	38	(5)	40	60
Sm	3.2	( 5)	3.0	(28)	3.0	(5)	3.1	6
Eu	1.5	( 8)	1.3	(14)	1.4	(9)	1.4	1.2
Yb	2.4	(10)	2.1	( 9)	2.3	(9)	2.3	3
Lu	0.43	( 3)	0.41	( 6)	0.41	(6)	0.42	0.5
Hf	3.9	( 5)	3.7	( 4)	3.6	(5)	3.7	3
Ta	0.50	(20)	0.47	(22)	0.44	(17)	0.47	2
W	1	(40)	<1		2	(40)	1	1.5
Hg	<0.2		<0.2		<0.2		<0.2	0.08
Th	5.9	( 3)	5.5	( 4)	5.3	(4)	5.6	9.6
U	1.3	( 9)	1.1	(10)	1.3	(9)	1.3	2.7

( ) の数値は計数誤差を示す。

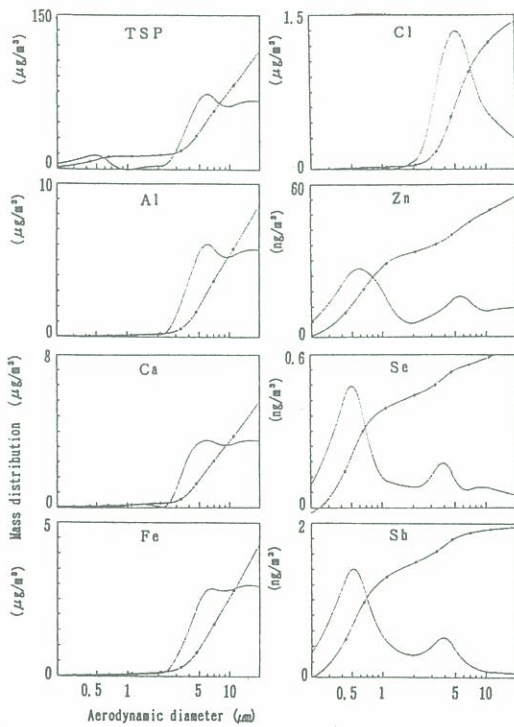


図5-1 エアロゾルの組成元素の粒径分布 (site - T, 1987年9月22日~25日)

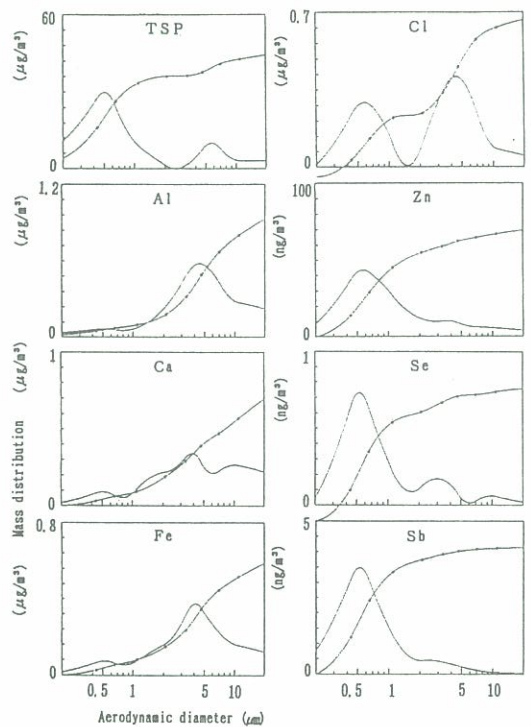


図5-2 エアロゾルの組成元素の粒径分布 (site - M, 1987年10月2日~5日)

表3 エアロゾルの組成元素の粒径区分による分布

Fine less than 2μm	Coarse more than 2μm	Variable
Zn, Se, Sb, Mo	Na, Al, Si, Cl	V, Ni, As, Cd
Br	K, Ca, Sc, Ti	Sn
	Mn, Fe, Co, Rb	
	Cs, Ba, La, Ce	
	Sm, Eu, Yb, Lu	
	Hf, Th	

Zn, Se, Sb, Mo, Brは人為由来の微量元素と考えられている。

各元素について粒径分布曲線からMMAD (mass median aerodynamic diameter) を求め、2μm以上の粗大粒子領域に分布する土壌(火山灰)由来のグループと、2μm以下の微小粒子領域に分布するグループ、さらに双方に分布するグループとに分類した結果は表3に示すとおりである<sup>3)</sup>。

### 3.5 火山灰中の水溶性成分<sup>7)</sup>

火山灰中には多くの水溶性成分が存在するため、降下ばいじんや酸性降下物の調査に大きな影響を及ぼす。そこで、火山灰の一定量

表4 火山灰の無機イオン成分等測定結果

	pH	EC (μS/cm)	成分濃度 (μg/g)											酸度 (CaCO <sub>3</sub> μg/ml)	
			SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>		Al <sup>3+</sup>
平均値	4.60	1600	1680	33	737	83.8	7.5	771	53.6	67	248	2.0	8.1	65.1	164
最大値	5.54	3590	4674	115	2642	282	19.2	1728	204	138	495	5.4	22.0	234	515
最小値	4.15	550	403	0.4	132	7.0	1.0	198	11	30	117	0.6	3.0	3.0	25
変動 (%)	7.6	46.2	53.7	76.7	76.9	66.6	66.7	54.5	84.9	42.5	36.6	74.3	54.3	77.4	93.8

からどの程度の水溶性成分が溶出するか検討した。表4は火山灰27試料の水溶性成分の分析結果を示したものである<sup>7)</sup>。

火山灰粒子からは $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{F}^-$ などアニオン成分と $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ などカチオン成分が溶出し、浸出液は酸性を示す。図6は火山灰から平均的に溶出する成分の当量濃度を示したものである。これら成分の中では特に $\text{Cl}^-$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{Al}^{3+}$ の存在が目立つ。また、 $\text{SO}_4^{2-}$ と $\text{Ca}^{2+}$ は最も多く溶出し、両者はほぼ同一当量濃度である。多くの成分が溶出するためEC(電気伝導度)は平均値で $1600 \mu\text{ S/cm}$ であり、高い緩衝能を有する。

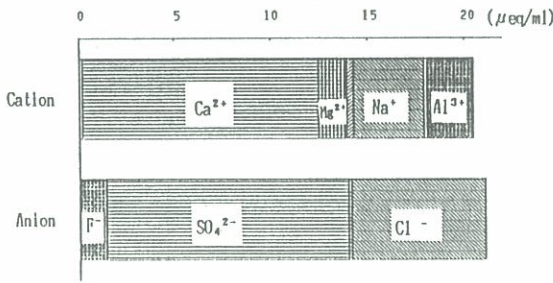


図6 火山灰中のアニオン、カチオン成分

水溶性成分とECとの関係について重回帰分析を行った結果、ECは次式で示され、実測値と重回帰式による推定値は良く一致した。

$$\begin{aligned} \text{EC} (\mu\text{ S/cm}) = & 2.53 \cdot [\text{Cl}^- (\mu\text{ g/ml})] + \\ & 1.11 \cdot [\text{SO}_4^{2-} (\mu\text{ g/ml})] \\ & + 1.03 \cdot [\text{Ca}^{2+} (\mu\text{ g/ml})] \\ & - 6.9 \cdot [\text{Mg}^{2+} (\mu\text{ g/ml})] \\ & + 213 \end{aligned}$$

桜島周辺地域で採取した降水は不溶性成分(火山灰)を多く含むため、ECが高い値を示す場合がある。そこで、実測した水溶性成分の値を用いてこの重回帰式から算出したECと実測したECを比較すると、 $500 \mu\text{ S/cm}$ 程

度までは相関関係がみられるが、 $500 \mu\text{ S/cm}$ 以上では実測値の増大とともに $\text{Cl}^-$ の寄与によるpHの低下傾向が認められた。この $\text{Cl}^-$ の寄与は火山灰粒子から溶出したものではなく、火山性ガス成分(HCl)の降水による洗浄の効果を示していると考えられる。<sup>7)</sup>

### 3.6 火山灰の影響を受けたエアロゾルの無機イオン成分の粒径分布<sup>3)</sup>

エアロゾルに含まれる無機イオン成分は降水中の成分と密接に関係している。降雨によるエアロゾルのウォッシュアウト効果は主に $2 \mu\text{ m}$ 以上の粗大粒子に対して大きいことが知られており、乾性沈着や湿性沈着を評価するためには降灰時、非降灰時におけるエアロゾルの無機イオン成分の粒径分布をしらべる必要がある。

図7-1及び図7-2はそれぞれ降灰時、非降灰時に採取したエアロゾルの無機イオン成分の粒径分布を示したものである。降灰時は $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ はTSP同様粗大粒子領域に偏在した分布を示し、明らかに火山灰由来と考えられる。 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Na}^+$ はともに海塩由来の寄与があるためにTSPと若干パターンが異なった。

一方、 $\text{SO}_4^{2-}$ は微小粒子領域(二次粒子)と粗大粒子領域(火山起源の一次粒子)とに分布し、火山灰の寄与が増大するほど粗大粒子領域に偏在したパターンを示した。

なお、 $\text{Cl}^-$ については降灰時に僅かではあるが二次粒子が存在する場合があり、これは火山性ガスHClが大気中の $\text{NH}_3$ ガスと反応して生成した可能性が考えられる。また、 $\text{NH}_4^+$ は通常微小粒子領域に分布し、硫酸塩や硝酸塩として存在する<sup>9,10)</sup>が、降灰時には $\text{NH}_4^+$ は粗大粒子領域にも分布し、一見火山灰由来の

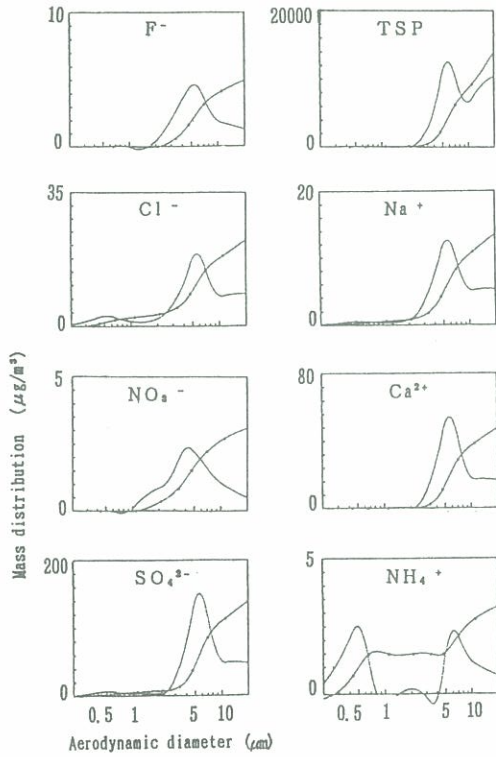


図7-1 降灰時のエアロゾルの無機イオン成分の粒径分布 (site - T, 1988年6月20日)

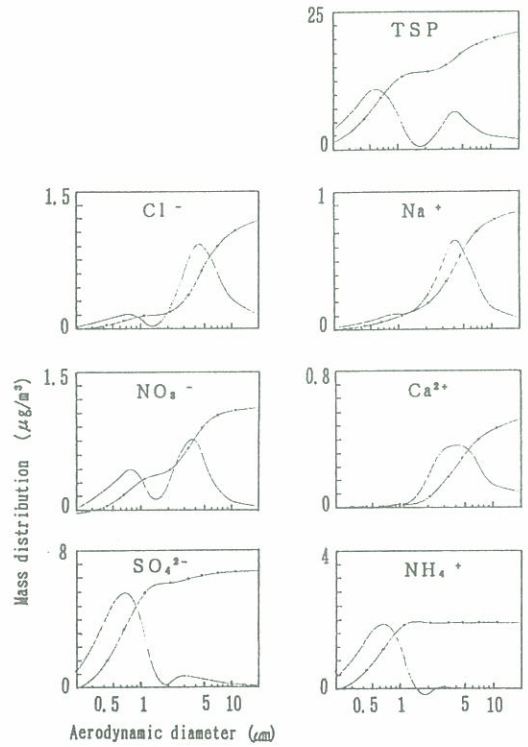


図7-2 降灰時のエアロゾルの無機イオン成分の粒径分布 (site - M, 1989年3月6日～3月13日)

ように考えられる。しかしながら、火山灰粒子には酸性の成分  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{F}^-$  が付着しており、火山灰粒子が Andersen の各ステージに捕集された後、あるいは火山灰粒子が輸送される過程において大気中に存在する  $\text{NH}_3$  ガスと反応して捕捉されたためと考えられる<sup>3)</sup>。

#### 4 黄砂の性状と動態<sup>11)</sup>

##### 4.1 黄砂飛来時のエアロゾルの濃度変化

1988年4月に黄砂現象が観測された時、県下各地域におけるSPMの濃度変化を図8に示す。黄砂現象が確認

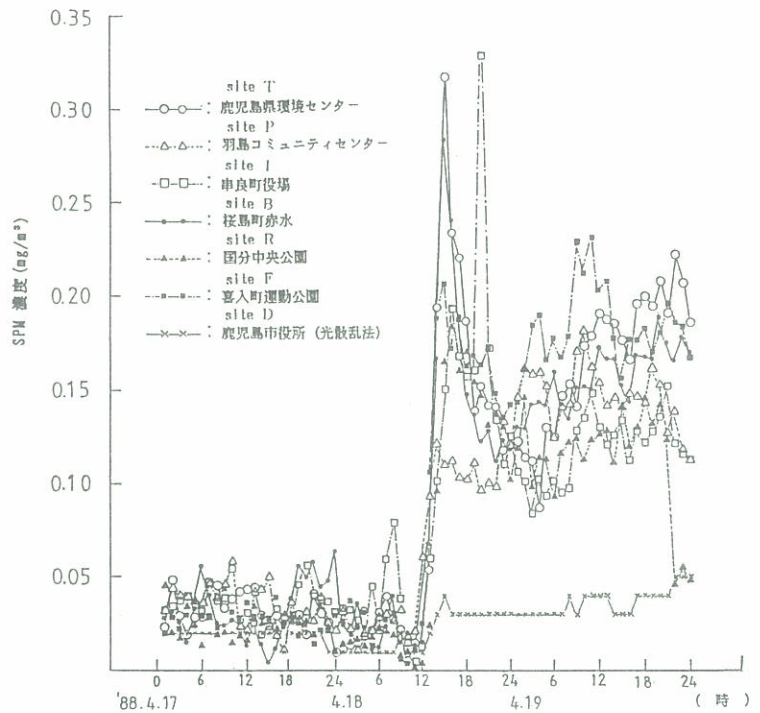


図8 黄砂飛来時におけるSPMの濃度変化 (1988年4月13日～5月2日)



された4月18日は、全域で $0.1\text{mg}/\text{m}^3$ 以上のSPMが観測された。黄砂によるSPMの高濃度現象は、継続時間、影響範囲の点で明らかに火山灰を上回るスケールで出現した。 $\beta$ 線吸収法による測定で黄砂現象は明瞭に捉えられたのに対し、光散乱法で測定した図8中のsite Dのデータは殆ど変化がみられなかった。これは、光散乱法がエアロゾルの粒子径に対して感度特性を有しており、火山灰や黄砂のような数 $\mu\text{m}$ 以上の粒子への相対的感度が低いためと考えられる<sup>1,2)</sup>。

黄砂飛来時におけるSPM (Low-vol) とTSPの測定値を比較した結果を表5に示す。SPMはTSPの15~41%であり、 $10\mu\text{m}$ 以上のさらに粗大な粒子が多く存在した。本調査ではSPM測定値を3.7~4.7倍すると黄砂エアロゾルのバルク濃度になることがわかった。

表5 黄砂飛来時におけるSPM濃度とTSP濃度の比較

Period	SPM ( $\text{mg}/\text{m}^3$ ) (A)	TSP ( $\text{mg}/\text{m}^3$ ) (B)	Ratio (A/B) (%)
4.13~4.14	0.190	0.843	22.5
4.14~4.15	0.096	0.658	14.6
4.15~4.18	0.051	—	—
4.18~4.19	0.227	0.853	26.6
4.19~4.20	0.215	0.531	40.5
4.20~4.21	0.114	—	—
4.21~4.22	0.062	0.335	18.5
4.22~4.23	0.194	0.915	21.2
4.23~4.24	0.134	0.790	17.0
4.24~4.25	0.054	0.389	13.9
4.25~4.26	0.042	0.398	10.6
4.26~4.27	0.045	0.315	14.5
4.27~4.28	0.032	0.096	33.3
4.28~4.29	0.019	0.127	15.0
4.29~5.2	0.049	—	—

#### 4.2 黄砂エアロゾルの粒径分布<sup>11)</sup>

Andersenで1日~3日毎に採取したエアロゾルの粒径分布を図9に示す。黄砂が飛来し始

めは $10\mu\text{m}$ 以上の粒子がかなり含まれているため $4\sim 5\mu\text{m}$ 以上の領域に幅広い分布を示し、しだいに均一化されて $4\sim 5\mu\text{m}$ にピークを有する分布へと変化した。ただし、サブミクロン領域のエアロゾルは殆ど増加しなかった。黄砂現象が終息すると図9中(j)のような通常よく観測されるbimodalな分布に変化した。

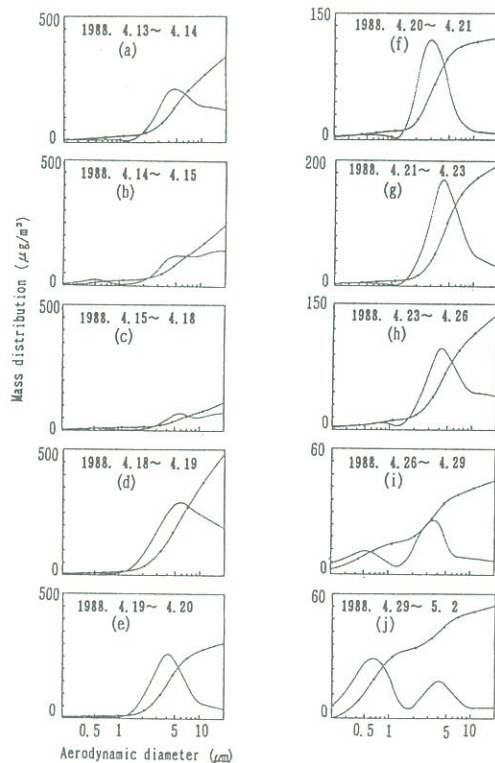


図9 黄砂エアロゾルの粒径分布 (site-T, 1988年4月13日~5月2日)

#### 4.3 黄砂エアロゾルの無機イオン成分の粒径分布<sup>11)</sup>

黄砂が飛来したときのエアロゾルの無機イオン成分の粒径分布の一例を図10に示す。 $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ は黄砂エアロゾル同様粗大粒子領域に、 $\text{NH}_4^+$ は微小粒子領域に分布した。 $\text{SO}_4^{2-}$ は粗大粒子領域、微小粒子領

域の双方に分布し、黄砂飛来時に粗大粒子領域の濃度が著しく増大したのに対し、微小粒子領域の濃度変動は小さかった。

黄砂飛来時の粗大粒子領域の $\text{Na}^+$ を全て海塩由来として見積もったとき、 $\text{SO}_4^{2-}$ の87%以上が非海塩由来( $\text{nss-SO}_4^{2-}$ )であった。この $\text{nss-SO}_4^{2-}$ については元来黄砂に存在している分と、黄砂が輸送される過程で $\text{SO}_2$ が吸着・酸化されて生成した分との両方の寄与があり、後者の寄与は無視できないと考えられている<sup>12)</sup>。

粗大粒子領域におけるアニオン成分とカチオン成分の当量比は、0.42~1.28の範囲で変化し、黄砂飛来時は著しくカチオンリッチであった。分析しなかった $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ を加えると塩基度はさらに大きくなると予想され、主

に $\text{Ca}^{2+}$ による粗大粒子領域でのイオンバランスの陽イオンへの偏りは、酸性ガス成分の積極的な取り込みと関係していると考えられる。 $\text{SO}_4^{2-}$ がもともと黄砂発生地において存在するのであるならば、エアロゾルや $\text{Ca}^{2+}$ と同様粗大粒子に偏った分布を示すと推定されるが、粗大粒子領域における $\text{SO}_4^{2-}$ の分布パターンは図11に示すとおり変動しており、黄砂の輸送過程における $\text{SO}_2$ や $\text{SO}_4^{2-}$ の反応吸着の可能性を示唆している。

## 5 通常のエアロゾルの性状と動態<sup>13)</sup>

### 5.1 広域のエアロゾルの動態<sup>13)</sup>

エアロゾルとその組成元素の時間的な濃度変動及び空間的な分布をしらべ、さらに無機イオン成分の粒径分布を調査し、地域特性、発生源の寄与及び広域の動態を考察した。エ

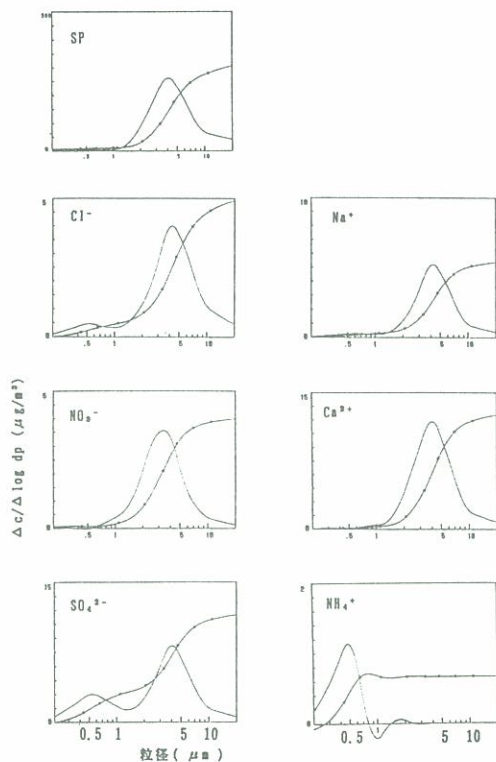


図10 黄砂エアロゾルの無機イオン成分の粒径分布 (site-T, 1988年4月19日~4月20日)

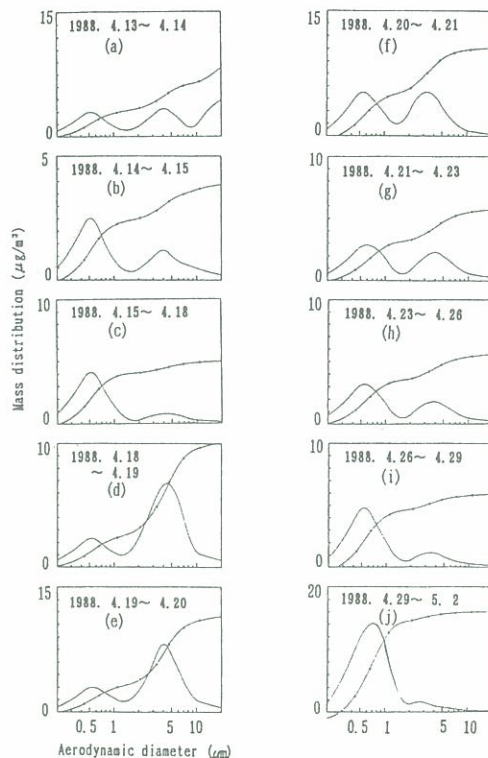


図11 黄砂エアロゾルの $\text{SO}_4^{2-}$ の粒径分布 (site-T, 1988年4月19日~4月20日)

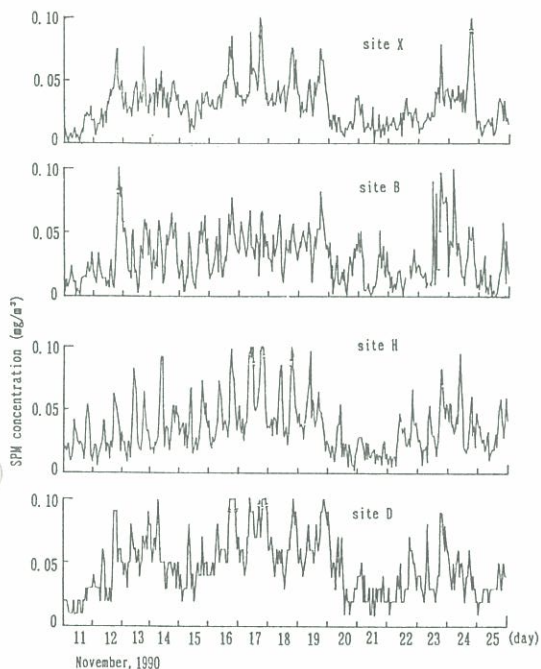


図 12-1 エアロゾル (SPM) 濃度の時系列変化

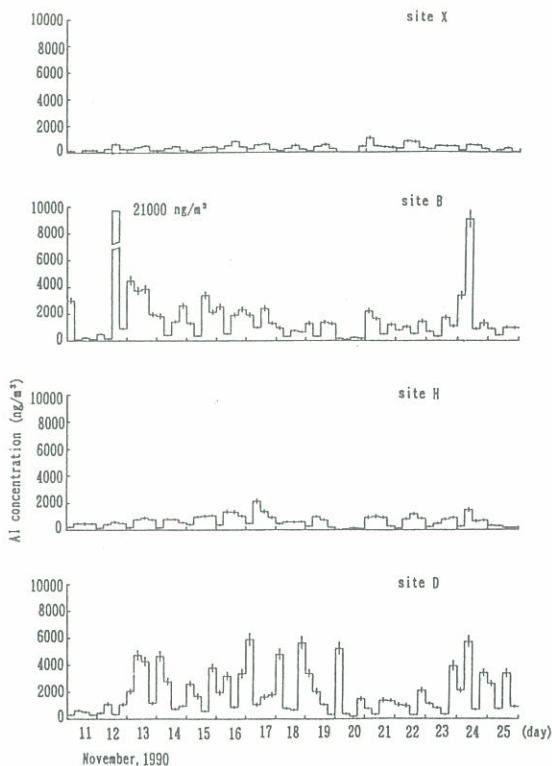


図 12-2 エアロゾルの組成元素濃度の時系列変化(Al)

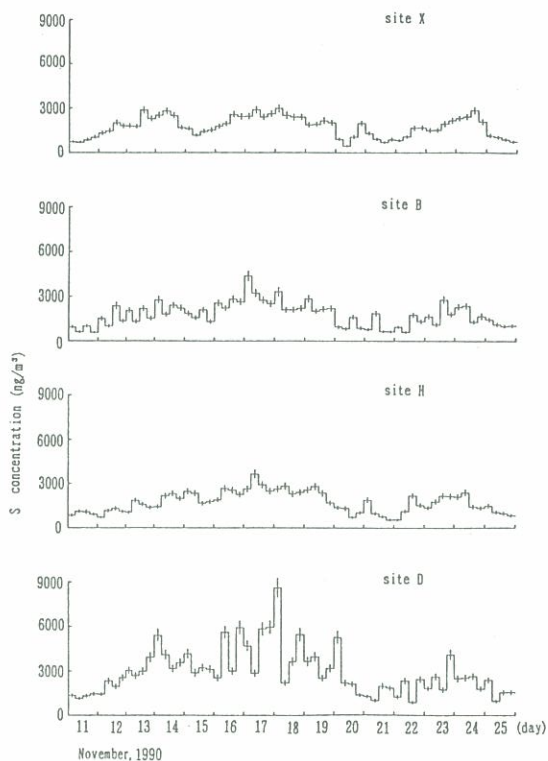


図 12-3 エアロゾルの組成元素濃度の時系列変化(S)

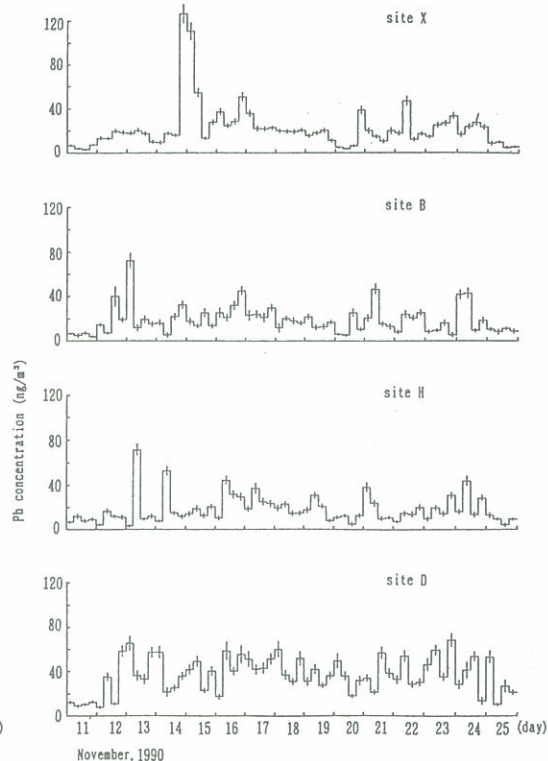


図 12-4 エアロゾルの組成元素濃度の時系列変化(Pb)

エアロゾル (SPM) とその組成元素濃度の時系列変化の一例を図12-1~図12-4に示す。組成元素 (15種類) の濃度はステップサンプラー<sup>14)</sup> でフィルター上に採取したエアロゾルをPIXE法で分析測定した。

SPMの濃度は濃度レベルに多少の差異があっても広域に類似した時系列変化を示した。11月19日, 20日, 25日は降雨があり, これらの日は4地点ともSPM濃度は低い値を示した。

エアロゾルの組成元素のうちAl, Si, K, Ca, Ti, Mn, Feはsite D (鹿児島市), site B (桜島町), site H (鹿屋市), site X (大浦町)の順に高かった。これらの元素は各地点のSPMの濃度変化と良く似た動きを示した。11月12日~13日, 23日~24日に降灰

が観測された鹿児島市と桜島町では土壌由来の元素の濃度は著しく高い値を示した。特に鹿児島市では調査期間を通じて土壌由来の元素の濃度変動が急激であった。土壌由来の元素の濃度は深夜から早朝にかけて下がり, 日中に高くなる周期的なパターンが観察された。

Sは土壌由来の元素とは異なり, 4地点で似通った濃度変化を示し, 藤村ら<sup>15)</sup> 村野ら<sup>16)</sup> が報告しているとおりの広域的影響が示唆された。調査期間中のSの平均濃度は鹿児島市が $2.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , その他の地点は $1.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり, 鹿児島市は周辺地域内の発生源の影響が大きいと考えられる。

ClとNaの高濃度の出現は時間的な対応がみられ, 海塩粒子の輸送によると考えられる。

V, Cr, Ni, Cu, Zn, Pbなど微量元素

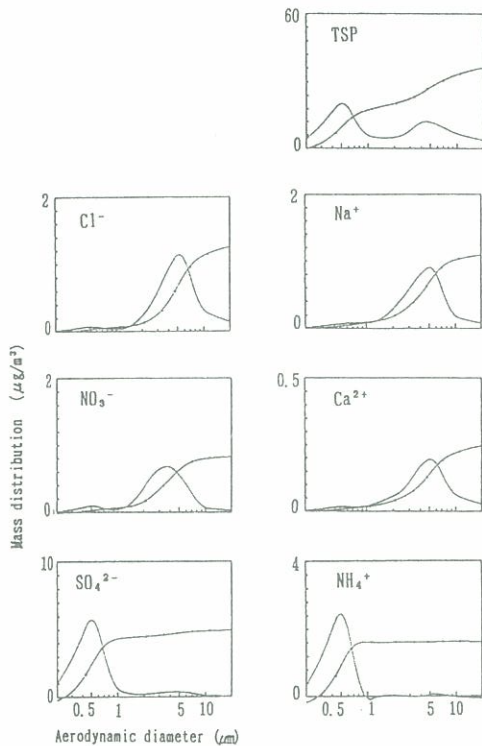


図13-1 エアロゾルの無機イオン成分の粒径分布 (site - X, 1990年10月24日~11月1日)

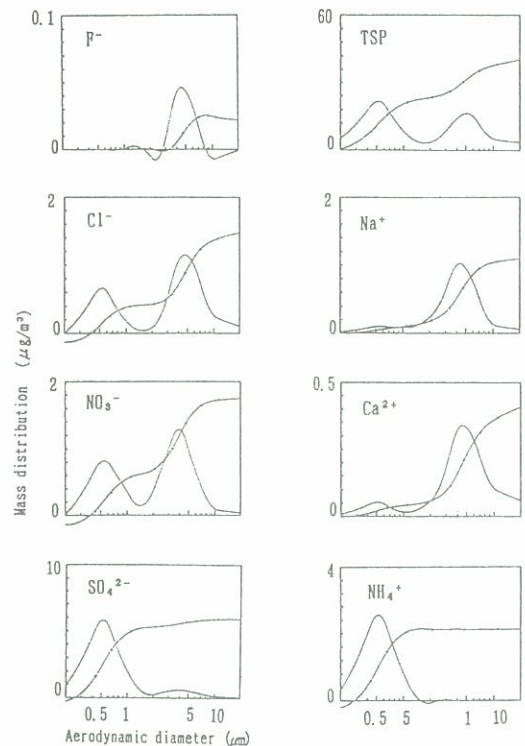


図13-2 エアロゾルの無機イオン成分の粒径分布 (site - H, 1990年11月20日~11月27日)

は一部火山灰の影響を除けば地域間差がみられ、また土壌や海塩起源の元素と異なる濃度変化あるいは都市地域の鹿児島市の濃度レベルが高いなどの傾向がみられた。

## 5.2 エアロゾルの無機イオン成分と一次粒子及び二次粒子の動態<sup>13)</sup>

PIXE法で調査した地点で並行してエアロゾルの無機イオン成分の粒径分布を調査した。火山噴出物や黄砂の影響がないときのエアロゾルの粒径分布はどの地域でも bimodal な分布を示し、このときの無機イオン成分の粒径分布の一例を図 13-1 及び図 13-2 に示す。各イオン成分が  $2\mu\text{m}$  を境にしてどの領域に分布しているかを調査地点ごとに整理した結果を表 6 に示した。各調査地点に共通すること

表 6 エアロゾルの無機イオン成分の粒径区分による分布

Site	fine fraction < $2\mu\text{m}$	coarse fraction > $2\mu\text{m}$	bimodal
Site X	$\text{SO}_4^{2-}$ $\text{NH}_4^+$	$\text{Cl}^-$ , $\text{NO}_3^-$ $\text{Na}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$	TSP
Site B	$\text{SO}_4^{2-}$ $\text{NH}_4^+$	$\text{F}^-$ , $\text{Cl}^-$ $\text{Na}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$	TSP, $\text{NO}_3^-$
Site H	$\text{SO}_4^{2-}$ $\text{NH}_4^+$	$\text{F}^-$ $\text{Na}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$	TSP, $\text{NO}_3^-$ $\text{Cl}^-$
Site D	$\text{SO}_4^{2-}$ $\text{NH}_4^+$	$\text{F}^-$ , $\text{Cl}^-$ $\text{Na}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$	TSP, $\text{NO}_3^-$

は  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$  は微小粒子領域に分布し、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$  は粗大粒子領域に分布しそれぞれ monomodal な分布を示すことである。 $2\mu\text{m}$  以下の微小粒子領域に分布する  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$  の調査地点別の濃度は表 7 のとおりであり、両成分はほぼ当量関係にあることから  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  として存在すると考えられる。

5.1 で述べた PIXE 法で測定したエアロゾル

表 7 微小粒子領域における  $\text{SO}_4^{2-}$  と  $\text{NH}_4^+$  との比較  
(単位:  $\text{ng}/\text{m}^3$ )

Site	Sampling period	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NH}_4^+$
Site X	'90.10.24~11.1	0.099	0.089
Site B	'90.10.24~11.1	0.158	0.154
Site H	'90.11.20~11.27	0.110	0.117
Site D	'90.10.26~11.2	0.122	0.121
	'90.11.13~11.21	0.170	0.157
	'90.11.21~11.26	0.092	0.082

中の S の濃度は鹿児島市が  $2900\text{ng}/\text{m}^3$  他の 3 地点は  $1800\text{ng}/\text{m}^3$  であった。これは  $\text{SO}_4^{2-}$  に換算するとそれぞれ  $8700\text{ng}/\text{m}^3$ 、 $5400\text{ng}/\text{m}^3$  に相当し、同期間に測定した無機イオン成分の濃度レベルとほぼ一致した。したがって、PIXE 法で連続的に測定したエアロゾル中の S は、ほぼ二次粒子の濃度を表していると考えられる。

$\text{NO}_3^-$  は粗大粒子にだけ分布する場合と、微小粒子領域にも分布して bimodal なパターンを示す場合が観測された。 $\text{Cl}^-$  についても  $\text{NO}_3^-$  同様 bimodal な分布を示すケースが観測された。 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$  は季節によって粒径分布が変動すると報告<sup>9,10)</sup> されており、その原因として微小粒子領域に分布する  $\text{NH}_4$  塩 ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) の安定性が夏季に不安定、冬季に安定であることが関係していると推察された。

## 6 まとめ

火山灰は大気中の海塩、土壌、黄砂などより一次粒子としては粒子径が大きいため、大気中の滞留時間が比較的短く、SPM への影響

は年平均値、月平均値のレベルでは殆ど表出しなかった。火山灰が飛来したとき、パルクのエアロゾルの濃度は著しく上昇したが、例外を除けば多くの場合、大気中のSPMの濃度とは対応しなかった。

火山灰は土壌起源の粒子と同様Si, Al, Ca, Fe, Na, K, Mn, Tiなどが主成分であり、微量成分に特徴的な元素は存在しなかった。火山灰からは $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ などアニオン成分と、 $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ などカチオン成分が溶出し、その浸出液は酸性を示した。

黄砂エアロゾルの粒径分布は4~5 $\mu\text{m}$ の領域にピークを有し、広域に及ぶ高濃度のSPMが観測された。

黄砂エアロゾルの組成元素<sup>11)</sup>は火山灰同様土壌起源のSi, Al, Ca, Feなどを主成分として似通っているが、火山灰が酸性物質を付着させて酸性に偏っているのに対し $\text{Ca}^{2+}$ を主体多く含有し塩基性を示し、長距離輸送の過程において酸性のガス成分を吸着する可能性が示唆された。

環境大気中のエアロゾルは広域に分布している成分と地域の発生源の影響を受けている成分とが混在し、さらにその由来は人為起源と自然起源に大別された。

エアロゾルの組成元素は土壌起源のグループ(主成分)と人為起源のグループ(微量成分)とに分けられ、地域間差や時間的な変動の違いが認められた。都市地域においてはCu, Ni, Cr, Zn, Pbなど微量成分の濃度レベルが高い傾向を示した。

PIXE法で測定したSは土壌起源の元素や微量成分と異なり、広域に分布し、その濃度レベルはその地域で測定した微小領域に分布している $\text{SO}_4^{2-}$ (殆どが $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ )の濃度レベルを表していると考えられた。

エアロゾルの無機イオン成分の粒径分布は2 $\mu\text{m}$ を境に粗大粒子領域に分布する主に自然起源の成分と微小領域に分布する二次粒子とに区別された。前者は $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ などであり、後者は $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ であった。 $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ は季節により粒径分布が変化することが推察された。火山起源の $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ は粗大粒子領域に特徴のある分布を示した。

### 参考文献

- 1) 宝来俊一, 奥園和光, 他: 桜島火山周辺地域における大気汚染物質に関する研究(第I報) - 浮遊ふんじんの分布および挙動 -, 鹿児島県環境センター所報, 1, 84~97 (1984)
- 2) 宝来俊一, 南園博幸, 他: 桜島火山周辺地域における大気汚染物質に関する研究(第III報) - 降灰の浮遊粒子状物質濃度への影響 -, 鹿児島県環境センター所報, 2, 84~97 (1986)
- 3) 宝来俊一, 竹山栄作, 他: 鹿児島県における大気エアロゾルの動態に関する研究(I) - 火山灰の移流とエアロゾルの化学組成 -, 鹿児島県環境センター所報, 9, 41~52 (1993)
- 4) 江頭庸夫, 石原和弘: 鹿児島県下における桜島の火山灰の降下堆積状態, 鹿児島県地震と火山第11号, 77~94 (1979)
- 5) 江頭庸夫: 桜島火山から放出された降下火山灰量について, 桜島火山灰の化学分析と降下火山灰量, 鹿児島県地震火山調査研究協議会, 23~29 (1981)
- 6) 宝来俊一, 西原充貴, 他: 桜島火山灰の物理的・化学的性状, 鹿児島県環境センター所報, 9, 73~78 (1993)
- 7) 天津睦雄, 宝来俊一, 他: 桜島火山灰の元

- 素組成と水溶性イオン, 鹿児島県環境センター所報, 4, 59~67 (1988)
- 8) R.S.Taylor ;Geochim,Cosmochim,Acta, 28, 1273 (1964)
- 9) 松本光弘, 植田直隆, 他 : 田園都市地域におけるエアロゾルの無機イオン成分の粒度分布と挙動, 大気汚染学会誌, 21, 501~511 (1986)
- 10) Kadowaki,S. :Size distribution of atmospheric total aerosols,sulfate,ammonium and nitrate particulates in the Nagoya area,Atmos,Environ.,10, 39~43 (1976)
- 11) 宝来俊一, 右田 譲 : 鹿児島県における大気エアロゾルの動態に関する研究 (II) - 黄砂の飛来とエアロゾルの化学組成 -, 鹿児島県環境センター所報, 9, 53~62 (1993)
- 12) Nisikawa,M.,Kanamori,S.,et al. : Kosa aerosol as eolian carrier of anthropogenic material ,Sci.Total Environ.,107, 13~27 (1991)
- 13) 宝来俊一, 實成隆志, 他 : 鹿児島県における大気エアロゾルの動態に関する研究 (III) - エアロゾルの化学組成と広域の濃度変動 -, 鹿児島県環境センター所報, 9, 63~71 (1993)
- 14) 藤村 満, 谷 学, 他 : 大気粉じん成分元素測定のための時系列試料の捕集とPIXE分析, 公害と対策, 23, 507~516 (1987)
- 15) 藤村 満, 水野建樹, 他 : 超高感度PIXE分析を利用した南関東地区浮遊粒子状物質の調査研究, 産業公害, 24, 591~596 (1988)
- 16) 村野健太郎, 藤村 満, 他 : 九州地域3地点におけるエアロゾルの分布-PIXE分析法による-第31回大気汚染学会講演要旨集, p.438 (1990)

