

大気浮遊塵の化学

杉村 行 勇*

1. まえがき

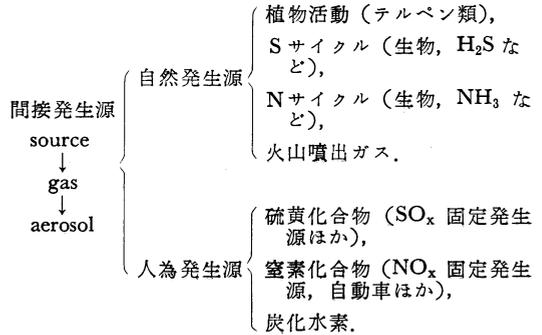
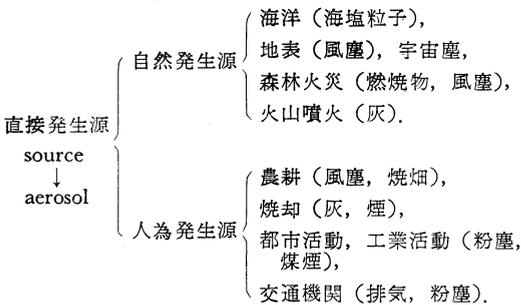
空気中には、粒径 $0.001 \mu\text{m}$ から数 $10 \mu\text{m}$ におよぶ大きさの粒子が浮遊している。その量は、数 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ から数 $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ におよぶ広い幅をもっている。都市や工業地域では $40\sim 200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、海上や南極大陸、グリーンランドなどの地域では $5\sim 30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度であると報告されている。

Robinson ら (1968) は、大陸上の空気の平均として $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、海上では $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であろうと推定している。

この大気浮遊塵は、空気を分散媒とした一種のコロイド系を形成していると考えられるので、液相を分散媒とするコロイド系のヒドロゾルに対し、エアロゾルとよばれる。

大気浮遊塵は、その生成の過程および、物理状態から、工学的にいくつかの種類に区別されている。第1表にその代表的なものを示した。

これら浮遊塵の発生源は、直接に大気中に放出する「直接発生源」と、大気中において2次的に生成する物質を放出する「間接発生源」の2種類に分類できる。別の見方をすれば、地球上に本来存在する自然発生源と、人類活動に起因する人為発生源の二群に分かれる。



その発生総量については種々の推定が行なわれているが、年間約 10^9ton とみられている。Robinson ら (1971) による推定値を第1表に示す。

気象学の方野では、降水機構に関連して、微粒子が古くから研究されているが、主として微粒子の物性面が注目され、その化学的な性質に関する研究は少なかった。

近年、地球の大気的全般的な性質が問いなおされるようになり、ことに大気圏を通じての物質輸送が注目され、大気浮遊塵の化学組成に関する研究が盛んになってきた。

本稿では、大気浮遊塵の化学的な研究方法、化学組成、最近のトピックスなどについてのべたいと思う。

2. 大気浮遊塵の捕集および分析法

浮遊塵の個数や電荷などの測定は、粒子の光散乱現象や、導電性を利用して行うことができるが、化学成分については、まず化学分析に十分なだけの量を捕集しなければならない。

大気浮遊塵の捕集に用いる機器とその原理は、次のようにまとめられる。

- 1) 重力による沈積：降水、落下塵の採集器デポジットゲージ、沈殿槽
- 2) 遠心力による沈積：サイクロン集塵器

* Yukio Sugimura, 気象研究所.

第1表 各種発生源からのエアロゾル総発生量推定値。

発 生 源	発生量 (10 ⁶ t/y)	発 生 源	発生量 (10 ⁶ t/y)
A. 自然粉塵	63	D. 焼 却	0.93
B. 森林火災	56.4	都市ゴミ焼却場	0.093
野 火	37	簡易焼却場	0.185
野 焼	6	家庭焼却 (マキを除く)	0.035
枝焼き	6	ゴミ捨て場	0.613
ワラ焼き	11	E. その他発生源	1.28
焼畑農業	2.4	タイヤからのゴム	0.30
C. 交通機関	1.2	タバコの煙	0.23
自動車	0.42	宇宙塵	0.024
ガソリン	0.42	スプレー・エアロゾル	0.39
ディーゼル	0.26	海水飛沫	0.34
航空機	0.03		
鉄 道	0.22		
水上交通	0.15		
その他	0.12		

3) ジェット気流: インパクター, インピンジャー

4) 慣性衝突: 霧滴捕集器, 塩粒捕集器.

5) 断熱冷却: Aitken じんあい計など.

6) ろ過: フィルター式集塵器

7) 静電気力: 電気集塵器

8) 熱勾配: サーマルプレンプレターなど.

ここでは, 最もよく使われているろ過による方法についてのべることにする.

2.1. ろ剤の選択は, 後の化学分析に最も大きく影響するので, 十分注意する必要がある. 0.1 μm 以上の粒子が定量的に捕集されるようなフィルターを使用することが望ましい.

最近よく使用されるものは, ガラス繊維フィルターと, メンブレンフィルターおよび, 硬質ろ紙である. いづれにも一長一短があり, 研究目的に応じて使いわけをする必要がある.

大量の空気をろ過する場合は, ガラス繊維フィルター (たとえば Toyo GB 100 R など) や, 硬質ろ紙 (Whatman 41 など) が用いられる. これらは, 1,000 l/分程度の流速で使用でき, 0.3 μm 以上の粒子捕集効率 99.99%以上である.

ガラス繊維フィルターは, アルカリ, アルカリ土類金属の含有量が高いために, この目的には使用できないが, 他の金属については, ブランク試験を並行して行えば十分使用できるし, 取り扱いやすいフィルターである.

硬質ろ紙はふつう 2枚かさねて用いるのが望ましい.

不純物の含有量が低く, ろ紙全体をそのまま灰化した, 中性子放射化分析やケイ光X線分析に使用する場合に便利である.

メンブレンフィルター (ミリポアフィルターなど) は, 通気抵抗が大きいかつフィルターがうすいために大量の空気を通気させる場合はかなり困難であり, 主にローボリウムエアサンプラーに使用する. フィルターは有機溶媒にとけやすく, またセダー油に浸すと透明になるため, 光学顕微鏡や電子顕微鏡による検査を行なう場合は便利である. この試料は, 主に中性子放射化分析を目的とする場合に用いられる.

一般には, 化学分析またはケイ光X線分析を行なうためには, ろ剤 1 cm^2 当り 0.1 μg 以上の各元素があることが望ましい. 重量法で大気浮遊塵濃度を求めるためには, 105~110°C で乾燥したフィルターを精密化学天秤で秤量するが, この場合もフィルター上の残渣量は数 mg 以上ないと正確な値を求めることはむずかしい.

第2表に試料採取に使用するフィルターの種類と性能をまとめた. また, 第3表に数種のフィルターのブランク値の例を示した. これは一例であって, 使用者は常に使用中のフィルターのブランクを確認しておく必要がある.

第1図にガラス繊維フィルターとセルロースフィルターのケイ光X線分析によるブランクの比較の例を示す.

2.2. エアサンプラーとしては, 毎分 10 l 程度の吸引量のローボリウムサンプラーと, 数 100 l 以上のハイボリウムサンプラーとがある.

第2表 サンプリング用紙およびその性能評価。

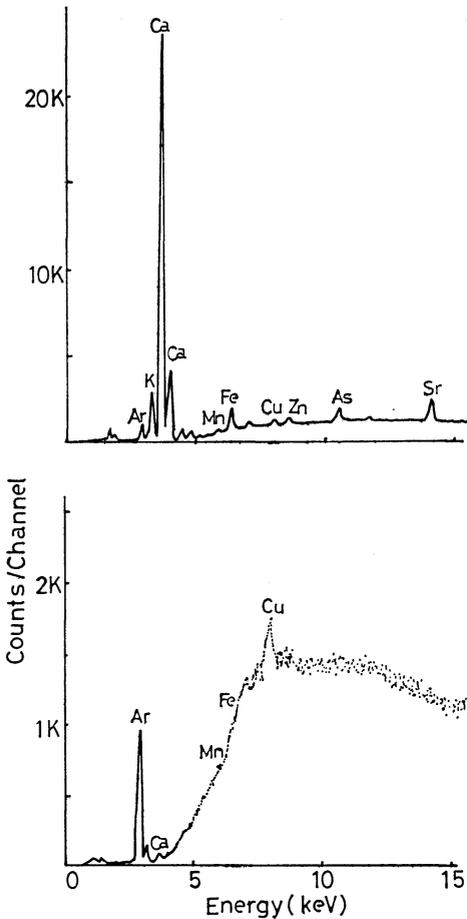
ろ紙の種類 (材質)	メーカー	商品名	捕集効率	吸湿	圧損	目づまり	強度取扱い	不純物
セルロース	東洋	5A, 5B, 5C...	×△	×	○×	△	◎	○
セルロース	Whatman	No. 41	×	×	○	△○	◎	◎
ガラス繊維	東洋	GB 100 R	◎	○	○	◎	○	×
ガラス繊維	Gelman	type A	◎	○	○	◎	◎	×
石英繊維	Palleflex	2,500 QAST	◎	○	○	◎	△	△×
石英繊維	Gelman	type I, type II	◎	○	○	◎		×
マイクロソルバン (ポリスチレン)	Sartorius	SM 15903	○	○	○	◎	△	△
メンブラン(セルロース混合エステル)	Millipore	AA, RA, SS ...	◎	○	△	×△	○	○
メンブラン(セルロース誘導体)	東洋	TM 100, TM 300...	◎	△	△	×△	○	△
ニュークリポア (ポリカーボネイト)		N 100, N 800	×	○	×	×	△	◎
フロロポア (四フツ化エチレン)	住友電工	AF 07 P(FP 1000...)	○	◎	△	×	△	○×
Mitex (テフロン)	Millipore	LSWP	×	◎?	×?	×?	△?	
ポリフロン (四フツ化エチレン)	東洋	PF 3	○	◎	○	○	○	△

◎: とくに優れる, ○: 良い, △: やや劣る, ×: 悪い

第3表 ろ紙中の不純物ブランク値 (放射化分析による分析例) (ng/cm²).

	Millipore AAWP	Toyo TM 100 P	Nuclepore N 100	Sumitomo FP 1000	Sartorius SM 15903	Palleflex 2500 QAS
Al	10—15	50	6—22	14	5—17	12000
As
Br	<5	8.4	8	0.4	6—70	...
Ca	370—500	210	40—	3900
Cl	1000—1700	21000	140	150	260—3500	600
Cr	15—20	...	1.4—3	0.7	...	8
Cu	60—85	...	3—9	...	4—70	...
Fe	40—80	...	30—50	...	200	1900
K	100—120	250	...	12	...	700
Mg	200—400	1100
Mn	2—2.5	0.7	0.28	0.31	0.1—0.9	59
Na	400—520	480	30—64	16	9	15000
Sb	0.4—1	0.04	0.2—0.4	84
Sc	0.05	1.1
Se
Ti	10	110	<10	10	...	270
V	0.2	...	0.05	0.05	...	3
W	0.04
Zn	7—10	9	6	3	500—700	...

... : not detected



第1図 ガラス繊維フィルター(上図)およびセルロースフィルター(下図)のケイ光線法による不純物の測定例。

ローボリウムサンプラーの場合、50~70 mmφのフィルターを使用することが多い。この型のものには、自動的に時間をきめてフィルターが交換され、時間変化を追跡できるものも製作されている。試料が少なくても十分感度が高く分析できるものについては、これでも使用できる。

ハイボリウムサンプラーは、100 mmφ以上のフィルターを使用することが多い。

粒子の粒径別に採取し、その化学成分の分布を研究するためには、カスケードインパクトが用いられる。

2.3. 化学分析に利用できる方法

フィルター上に捕集した大気浮遊塵の化学分析には、非破壊多元素同時分析のできる中性子放射化分析法およ

び、ケイ光X線分析法と、フィルターを酸に溶解したのちその溶液について原子吸光分析を行なう方法とがある。特別な目的のためには、比色分析法も有効である。

2.3.1. 中性子放射化分析法の場合、原子炉照射ができるかどうかの条件があるので、特別な場合以外利用しにくい。しかし、依頼分析として分析を引き受けているところもある。

フィルターを「ラビット」と呼ばれる容器に封入し、原子炉内で1分間程度熱中性子にあてると(n, γ)反応がおき、Al, Br, Cl, Mg, Mn, Na, Ti, Vの定量ができる。次に同じものを数時間再照射し、7~30日間放置して短寿命の放射能の減衰をまって放射能測定を行なうことによって、As, Br, Co, Cr, Eu, Fe, Hf, Hg, La, Na, Sb, Sc, Se, Sm, Ta, Tb, Th, Znなどの定量が可能となる。

設備としては、上記原子炉の他、マルチチャンネルγ線波高分析計および、データ処理用としてできれば電子計算機が必要である。

2.3.2. ケイ光X線分析では、フィルター上の試料をX線で励起し、発生する2次X線を測定するもので、近年エネルギー分散型ケイ光X線分析計が多く用いられている。

フィルターを、分析計のフィルターホルダーに合わせて切りぬき、装置にセットすれば、自動的に計測が行なわれる。普通 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Br, Sr, Zr, Mo, Cd, Sn, Ba, Pbの定量は容易に行なうことができる。Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Caも条件をえらべば測定可能である。

放射能の計数値を濃度にかえるためには、フィルター上の試料と同じ条件の標準を使えば理論上可能であるが、これは同一のものを作ることが困難であるために、われわれの研究室では、ケイ光X線分析に使用したフィルター試料を酸に溶解し、原子吸光法によって金属濃度を求め、これとX線強度とを比較して検量線を作製し、使用している。

2.3.3. 原子吸光分析法の場合は、まず試料を溶解しなければならない。標準法としては、還流冷却器を取り付けたナス型フラスコにフィルターを入れ、硝酸を用いて抽出する。テフロンビーカーを用い、硝酸+フッ酸分解を行なってもこの結果は同様である。フッ酸を追出したのち、0.1 M 硝酸溶液として原子吸光分析を行なう。

この目的のためには、少なくとも数 100 m³の空気をろ過する必要がある。

第4表 イタリア ミラノ市大気浮遊塵の全分析結果 (単位 $\mu\text{g/g}$).

化学成分	分析法	濃度	標準偏差	平均地殻比	化学成分	分析法	濃度	標準偏差	平均地殻比
H	燃焼	17000	1000	—	In	NAA	0.40	0.07	4
C	燃焼	426000	5000	2130	Sb	NAA	257	30	1285
N	燃焼	24000	1000	1200	I	NAA	14	4	28
O	NAA ⁺	287000	8000	0.62	Cs	NAA	2.15	0.20	0.72
F	NAA	2400	500	3.8	Ba	NAA	970	70	2.3
Na	NAA	9600	500	0.41	La	NAA	75	4	2.5
Mg	NAA	7800	1000	0.34	Ce	NAA	138	5	2.3
Al	NAA	16600	500	0.20	Eu	NAA	0.45	0.10	0.38
Si	NAA	60800	1000	0.22	Sm	NAA	7.5	0.4	1.3
S	NAA	40000	15000	154	Dy	NAA	2.3	0.6	0.77
Cl	NAA	12900	800	99	Lu	NAA	0.20	0.04	0.40
K	NAA	6900	300	0.33	Ir	NAA	<35	—	—
Ca	NAA	38500	5000	0.93	Hf	NAA	1.0	0.1	0.33
Sc	NAA	2.87	0.14	0.13	W	NAA	17	2	11
Ti	NAA	2500	300	0.44	Au	NAA	2.5	0.2	625
V	NAA	2020	80	15	Hg	NAA	21.6	1.2	270
Cr	NAA	195	10	2.0	Pb	原子吸光	5600	200	450
Mn	NAA	1300	100	1.4	Th	NAA	2.8	0.3	0.29
Fe	NAA	32500	1000	0.58	U	NAA	1.15	0.15	0.43
Co	NAA	17	0.7	0.68					
Ni	NAA	1500	200	20	NH ₄ ⁺	比色	3900	400	
Cu	NAA	700	100	13	NO ₃ ⁻	比色	22800	1500	
Zn	NAA	7100	300	101	SO ₄ ²⁻	比色	82000	3000	
Ga	NAA	10	4	0.67	PO ₄ ³⁻	比色	<300		
As	NAA	85	10	47					
Se	NAA	12	1.5	240	ベンゼン抽出物	重量	29000	3000	
Br	NAA	700	60	280	灰分	重量	435000	4000	
Mo	NAA	30	10	20					
Ag	NAA	12.4	0.8	177					
Cd	原子吸光	29	2	145					

+ : NAA-中性子放射化分析法

最近開発された、実用化されつつある高周波プラズマ発光分光分析法 (ICP) を用いると、上記溶液から多元素同時分析が可能となる。検出感度については原子吸光法と同程度である。

中性子放射化分析法でも、500~1,000 m³ の空気をろ過しなければ、十分な精度で分析はできない。原子吸光法の場合も、空気量としては同程度を必要とする。

特別な放射性元素 (⁹⁰Sr, ¹³⁷Cs, U, Th, ²³⁹Pu など) を目的とする場合には、10,000 m³ 程度の空気をろ過して分析をする必要がある。

2.3.4. 水溶性成分の化学分析

フィルター上に捕集された大気浮遊塵の中には、水溶

性部分がある。これを測定するためには、フィルターを熱水で抽出したのち、原子吸光法、熒光光度法あるいは比色分析法によって行なえばよい。

ふつう、Na, K, Ca, Mg などのアルカリ、アルカリ土類金属、NO₃⁻, NH₄⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ などの陰イオン成分が、水溶性成分の主要なものである。

空気 100 m³ 相当分のフィルターを抽出液 20 ml で浸出し、溶出する Na, K は熒光光度法、Ca, Mg は原子吸光法で分析する。NO₃⁻, NH₄⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ は、前記抽出液を用い、イオンクロマトグラフ法で分析するのが便利であるが、設備のない場合は、NO₃⁻ はカドミウム還元カラムで還元したのち比色法を用い定量する。

第5表 世界各地の大気浮遊塵の化学組成.

Elements (ng/m ³)	Green- land (Nord)	Canada (Twin George)	Norway	Swiss (Jung- frau)	Belgium	U.S. (New York)	Japan (Tokyo)	U.S. (Miami)	Ecuador (Guya- quil)	Chili (Anto- fagasta)	South Pole
Na	200	18	440	22	1810	2300	760	4130	250	2600	7.2
Mg	160	16	70	10	330	150	—	550	340	1380	1.0
Al	240	66	43	51	1070	1790	530	600	1210	870	0.57
Cl	300	9	294	7.2	3470	2300	210	6280	200	2100	—
K	—	54	48	20	1050	—	570	—	—	—	0.3
Sc	0.040	0.044	0.0071	0.0077	0.28	0.44	0.15	0.084	0.35	0.20	0.00013
Ti	—	5	3.1	2.4	70	—	46	—	—	—	—
V	0.8	0.21	1.7	0.29	33	174	11	15.8	15.1	14.7	0.0015
Cr	0.8	0.59	0.68	0.36	14	153	6.8	4.4	2.3	1.5	0.0053
Mn	2.8	1.5	2.5	1.5	102	60	56	25	24	18	0.010
Fe	166	71	51	36	1990	4820	990	2004	1126	826	0.84
Co	0.15	0.042	—	0.045	2.0	2.2	0.62	0.52	0.42	0.28	0.00084
Cu	—	0.9	2.3	0.88	45	—	23	—	—	70	0.036
Zn	41	3.8	8.9	9.9	525	741	310	88	25.4	60	0.030
As	—	0.31	1.9	0.23	15	—	4.3	—	—	—	—
Se	0.36	0.043	0.26	0.042	3.6	5.7	2.9	0.56	0.71	0.05	0.0056
Br	14	0.54	4.7	1.3	14.7	50	23	820	130	14	0.63
Mo	—	—	—	0.3	3	—	—	—	—	—	—
Ag	—	<0.15	—	0.010	0.50	—	0.86	—	—	—	—
Cd	—	—	—	0.5	13	—	5.4	—	—	—	—
In	—	0.0013	0.0043	0.001	0.27	—	—	—	—	—	—
Sb	0.9	0.13	0.18	0.2	10	12	11	0.8	1.1	12.3	0.0017
I	—	0.20	0.6	0.27	8.5	—	—	—	—	—	—
Cs	—	—	0.019	0.015	0.62	—	0.08	—	—	—	—
Ba	—	—	—	4	60	—	15	—	—	—	—
La	0.046	0.091	0.042	0.040	1.2	9.1	0.59	0.49	0.29	0.30	0.00051
Sm	0.012	0.013	0.0057	0.006	0.10	0.84	0.067	0.065	0.058	0.058	0.000055
W	—	0.016	—	0.030	0.90	—	0.97	—	—	—	—
Au	—	—	0.00072	0.003	0.03	—	—	—	—	—	—
Hg	0.04	0.060	0.013	0.030	0.50	1.26	—	0.12	0.21	0.26	—
Pb	22	—	5.6	4.4	700	997	200	1956	228	41	0.63
Th	0.02	—	—	—	—	0.08	0.08	0.12	0.028	0.12	—

NH₄⁺ はイオン電極法を用いるのが簡便である。Cl⁻ はチオシアン酸水銀法による比色で、SO₄²⁻ は塩化バリウムを用いる比濁法によって測定を行なう。

2.3.5. 全炭素, 全チッ素の分析

C-N コーダーなどの便利な分析計がある。いづれも乾式燃焼法を用い、フィルターを燃焼させて測定する。

この目的のためには、ガラス繊維フィルターを捕集に用いなければならない。

3. 大気浮遊塵の全分析

はじめのべたように、大気浮遊塵の供給源は多種多様で、その多くの供給源からの混合物として空気中に存在している。それがどのような化学組成をもっているかについて、全体像をつかむことは非常にむずかしい。数少ない研究例のうちから、1962~1972年の冬期にイタリア、ミラノ市の中心部で採取した大気浮遊塵の全分析の例を第4表に示す。約600gの試料を採取し、297 μmのナイロンふるいでふるったのち、中性子放射化分析、重

第6表 世界各地の大気浮遊塵の過剰元素量 (Al を基準としたもの)

	Greenland (Nord)	Canada (Twin George)	Norway	Swiss (Jungfrau)	Belgium	U.S. (New York)	Japan (Tokyo)	South Pale
Na	2.9	0.95	35.8	1.5	5.9	4.5	5.0	44
Mg	2.4	0.86	5.8	0.70	1.1	0.30	—	6.2
Al	1	1	1	1	1	1	1	1
Cl	796	86	4350	88	2050	815	252	—
K	—	3.2	4.4	1.6	3.9	—	0.42	2.1
Sc	0.62	2.5	0.62	0.56	0.98	0.92	1.1	0.85
Ti	—	1.1	1.0	0.68	0.94	—	1.3	—
V	1.5	1.4	17.7	2.1	13.7	43.3	9.3	1.2
Cr	2.8	7.4	13.1	5.9	10.8	70.5	10.6	7.6
Mn	1.0	2.0	5.1	2.5	8.3	2.9	9.2	1.5
Fe	1.0	1.6	1.7	1.0	2.7	3.9	2.7	2.2
Co	2.1	2.1	—	2.9	6.2	4.0	3.9	4.8
Cu	—	21	80	26	63	—	65	95
Zn	202	68	244	228	577	488	692	62
As	—	215	2030	205	641	—	—	—
Se	2483	1075	10000	1372	5538	5225	9062	16230
Br	1931	270	3610	850	4520	920	1440	36520
Mo	—	—	—	327	154	—	—	—
Ag	—	—	—	245	550	—	1920	—
Cd	—	—	—	4085	5000	—	4220	—
In	—	16	83	16	207	—	—	—
Sb	1552	810	1730	1630	3850	5530	8590	1230
I	—	500	2310	870	1310	—	—	—
Cs	—	—	12	8.2	16	—	4.2	—
Ba	—	—	—	14.8	10.6	—	5.4	—
La	0.53	3.8	2.7	2.2	3.1	14	3.1	2.5
Sm	0.69	2.7	1.8	1.6	1.3	6.5	1.7	1.3
W	—	13.3	—	33	46	—	101	—
Au	—	—	346	1220	577	—	—	—
Hg	172	937	312	606	480	726	—	—
Pb	607	—	923	575	4310	3680	2500	7300

量分析, 分光光度分析, 原子吸光分析を併用して分析を行ったものである。

地殻の平均組成と大気浮遊塵とがどのような関係をもつかを示すために, 表中に平均地殻 (第8表参照) および大気浮遊塵と平均地殻の比を示した。

この比から, 元素群は次の5つに分けられる。

大気浮遊塵/平均地殻

>1000

C>Sb>N

1000~100 Au>Pb>Br, Hg>Se>Ag>S>Cd

100~1 Zn>Cl>As>I>Mo>Ni>V>Cu>

In>F>Ba, La, Ce

≒1

Cr>Mn>Sm>W>Ca

<1

O, Na, Mg, Al, Si, K, Sc, Ti, Fe,
Co, Ga, Cs, Eu, Dy, Lu, Hf, U, Th

これらの元素のうち, 600°C で1時間加熱すると大幅に濃度の減少するものは, Cl, Br, Se, Hg, C, N 等であり, 他はほとんど変化しないことがわかっている。

大気浮遊塵の42.6%が炭素であり, ベンゼン抽出部分は2.9%で, 抽出されにくい炭素化合物が大量に存在することを示している。

第7表 日本各地の大気浮遊塵の化学組成 (1979.4~1980.3) 平均値.

Elements ($\mu\text{g/g}$)	札幌	新潟	仙台	東京	川崎	名古屋	大阪	松江	倉敷	大牟田	野幌	筑後小郡
Na	26756	44737	31111	23030	28571	30000	28205	47143	18611	22500	46667	19090
Al	32432	23158	30740	16060	19714	26842	15385	31428	21666	30555	35833	26969
Cl	4054	57895	3333	6363	8571	3684	8205	8095	2722	6111	9166	2878
K	13783	21053	13704	17273	20286	19474	12820	21905	10833	11389	18333	11818
Ca	25405	28421	26666	16363	28571	22105	14871	30476	15278	38889	18333	14545
Sc	10	5.8	9.6	4.5	6.3	5.2	2.8	7.1	3.6	5.0	10	4.5
Ti	2027	2368	2555	1394	2057	1947	1487	2762	1389	1472	2417	1727
V	195	373	152	333	428	463	359	438	278	205	450	218
Cr	95	442	185	206	657	200	210	133	130	125	158	85
Mn	675	4947	815	1697	2343	1421	1205	857	1250	778	750	485
Fe	35135	32631	30740	30000	51428	24737	28205	24285	25278	30555	33333	17575
Co	23	19	21	18.7	34	19	15	12	15	9.2	20	8.8
Ni	297	389	96	179	457	247	256	167	200	97	333	167
Cu	297	421	407	697	4571	737	1179	285	805	389	583	727
Zn	3784	12105	3296	9393	13428	8421	8461	2143	2722	9444	4000	2818
As	189	1000	152	130	146	247	333	314	208	258	183	178
Se	18	22	37	88	162	132	130	47	47	26	37	30
Br	405	526	370	697	771	789	333	714	192	639	550	142
Ag	4.3	6.3	4.8	26	24	5.3	25	3.3	6.6	5.3	5.0	2.6
Cd	78	158	100	163	203	174	182	95	66	722	100	61
Sb	113	132	152	333	400	431	243	95	81	125	108	67
Cs	5.9	4.2	3.7	2.4	4.3	8.4	4.3	6.6	3.9	3.9	6.7	2.8
Ba	432	737	593	454	600	1158	307	343	305	722	1417	333
La	24	14	13	18	19	25	17	16	14	19	21	13
Ce	67	33	25	42	46	37	28	33	21	39	24	21
Sm	4.0	2.2	2.6	2.0	2.3	3.0	2.1	2.8	1.9	1.8	3.2	2.1
Lu	0.22	0.32	0.33	0.54	0.28	0.21	0.17	0.09	0.18	0.14	1.3	0.30
Hf	1.9	1.6	1.8	0.6	1.7	4.2	1.6	1.9	1.3	1.7	3.3	1.4
W	41	27	55	29	77	30	19	32	9.2	189	46	27
Pb	1351	11579	2593	6060	5428	2105	6410	2381	3055	5000	833	2091
Th	3.2	4.2	2.0	2.3	1.3	4.2	2.8	4.7	4.2	3.3	3.7	3.9

4. 世界各地の大気浮遊塵の化学成分

最近の論文から抜き出した世界各地の大気浮遊塵の化学分析の結果をまとめて、第5表に示す。南極点の大気浮遊塵は、南極大陸が広く氷でおおわれている故もあって、地殻起源と考えられる元素の濃度は低い。しかし北緯81°にあるグリーンランド(Nord)のような遠隔地の測定点でも、カナダ(Twin George)やJungfrauにおけるものよりも、濃度の高いものが多い。

濃度の大小は、空気に含まれる浮遊塵の重量によってきまるので、これをそのまま比較はできない。同じ基準で比較する方法としては、(1)浮遊塵1g当りに換算す

る方法と、(2)地殻の元素組成との比をとる方法とがある。

前者は、炭素や窒素化合物を大量に含む試料の場合とそうでないものとを比較する場合に、同じ基準で比較できないという弱点があるが、濃度で比較できる点が長所である。

後者は、浮遊塵の重量が分らないものの相互比較には有効であるが、濃度の問題は消去されてしまう。過剰元素量又は濃縮率と呼ばれ、次のように計算する。

$$R = (C_x/Al \text{ 又は } Sc)_{\text{試料}} / (C_x/Al \text{ 又は } Sc)_{\text{地殻}}$$

C_x : 対象とする元素



第2図 国設大気測定所の分布。

これは、Al や Sc が、親石元素で、濃度に比較的変動の少ないことを用い、地殻起源物質を供給源と考えた場合に、浮遊塵の組成がそれからどの程度へたっているかを示す1つの指標である。

海水起源を考える場合は、Al や Sc の代わりに Na を用いるのがふつうである。

第5表にこうして計算した過剰元素量を示す。Cu, Zn, As, Se, Mo, Ag, Cd, Sb, Au, Hg, Pb, Cl, Br, I が、地殻の組成にくらべて、大気浮遊塵中にはかなり過剰に存在していることがわかる。その原因については、まだ明らかにされていない。

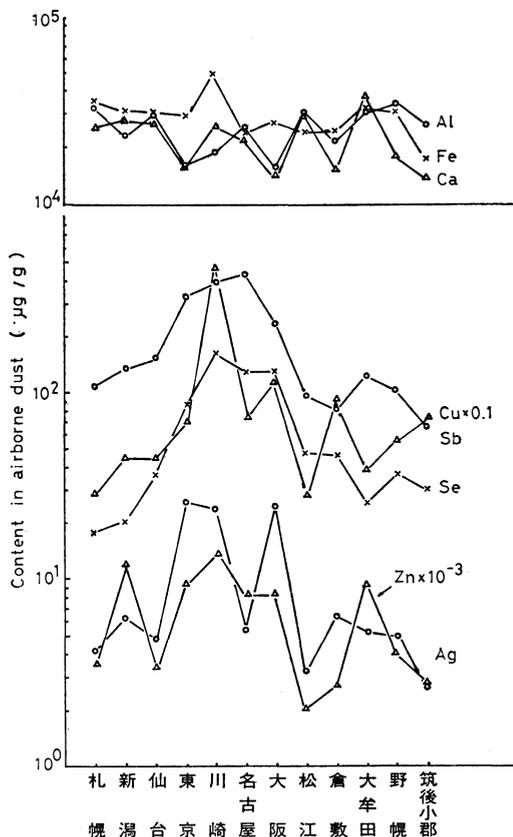
5. 日本各地の大気浮遊塵の化学成分

環境庁は、第2図に示すように日本各地に国設大気測定所を設置し、そのうちの12地点では、ローボリウムサンプラーを用い大気浮遊塵の採取を行い、委託分析により大気浮遊塵の金属成分の分析を行っている。分析法は中性子放射化分析を主とし、一部ケイ光X線分析を用いている。空気1m³当りの浮遊塵量がやや低いため、単位空気量当りの元素濃度が全体として低すぎる可能性がある。

集塵量の大小を消去するため、単位重量当りの重量濃度で示したものが第7表である。

特に変動の大きいものと、地点による変動があまり大

1982年2月



第3図 国設大気測定所の大気浮遊塵の数種の化学成分(国設大気測定所データより著者作図)。

きくないものとをえらび、第3図に示した。

大都市、工業地域における大気浮遊塵には、Cu, Zn, Ag, Se, Sbなどが、他の地域にくらべ数倍以上多く含まれていることが特徴である。

地殻の平均組成に対する東京およびミラノの大気浮遊塵の各元素の割合を、第8表に示す。

表で明らかのように、両都市の元素組成はかなりよく一致している。極端に異なっているものはV, Se, Ag, Cdである。もう1つ特徴的なことは、ミラノの大気浮遊塵では、軽希土類が過剰となっているのに対し、東京では不足している。また重希土類では、ミラノにおいて不足し、東京では地殻と同じレベルである。もしこの傾向が事実であるとすれば、不思議な現象である。つまりこれらは親石元素であり、両都市で鉄やアルミニウムが

第8表 東京およびミラノの大気浮遊塵と平均地殻との比較.

	平均地殻 ($\mu\text{g/g}$)	大気浮遊塵/平均地殻			平均地殻 ($\mu\text{g/g}$)	大気浮遊塵/平均地殻	
		東京	ミラノ			東京	ミラノ
Na	23600	0.97	0.41	Mo	1.5	—	20
Mg	23300	—	0.34	Ag	0.07	371	177
Al	82300	0.19	0.20	Cd	0.2	815	145
Si	281500	—	0.22	In	0.1	—	4
S	260	—	154	Sb	0.2	1665	1285
Cl	130	49	99	I	0.5	—	28
K	20900	0.83	0.33	Cs	3	0.80	0.92
Ca	41500	0.39	0.93	Ba	435	1.0	2.3
Sc	22	0.20	0.13	La	30	0.59	2.5
Ti	5700	0.24	0.43	Ce	60	0.70	2.3
V	185	1.8	15	Eu	1.2	—	0.38
Cr	100	2.1	2.0	Sm	6.0	0.33	1.3
Mn	950	1.8	1.4	Dy	3.0	—	0.77
Fe	56300	0.53	0.58	Lu	0.5	1.1	0.40
Co	25	0.75	0.68	Ir	—	—	—
Ni	7.5	2.4	20	Hf	3	0.2	0.33
Cu	55	12.7	12.7	W	1.5	19	11
Zn	70	134	101	Au	0.004	—	625
Ga	15	—	0.67	Hg	0.08	—	270
As	1.8	72	47	Pb	12.5	485	448
Se	0.05	1760	240	Th	9.6	0.24	0.29
Br	2.5	279	280	U	2.7	0.07	0.43

かなりよく一致しているのに、希土類の傾向が異なっているのは非常に説明が困難である。

原因については十分に研究しなければならないであろう。

6. 対流圏における元素の鉛直分布

金属元素の鉛直分布に関する情報は極めて少ない。北半球大陸および太平洋上空9 km までの研究例が、Cadle (1973) によってまとめられている。これも Cl, S, K, Na, Si, Ca, Ti の7元素について知られているのみである。一部を第4図に示す。

Cl についてみると、海洋上では150 m までの間で、大陸上の空気よりも高いが、それ以上では、あまり両者に差がみられない。逆に Ti は、大陸上の低空で海洋上にくらべて高いが、上空では、ほとんど同じ値を示す。他の5元素の場合、いずれも大陸上の大気の方が、海洋上のそれにくらべて2~3倍高い値を示している。

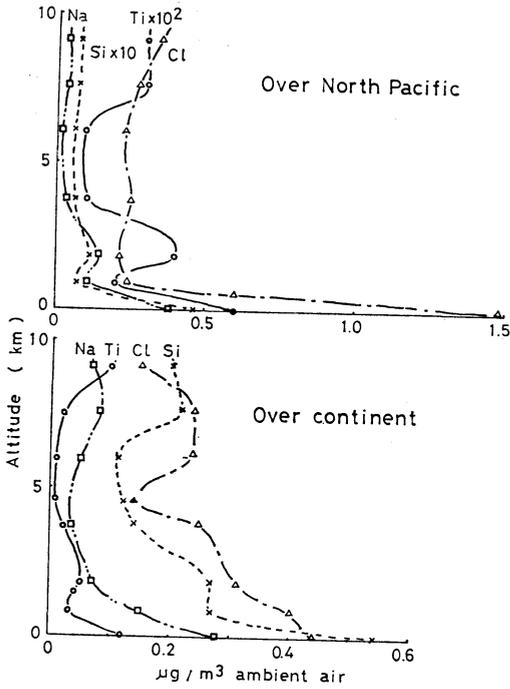
7. 大気浮遊塵の粒度分析と化学組成

大気浮遊塵は、その起源や発生過程の違いに応じ、異なる物理的・化学的性質を有する。気象学上の作用を考える場合、その粒径が重要なパラメータとなる。

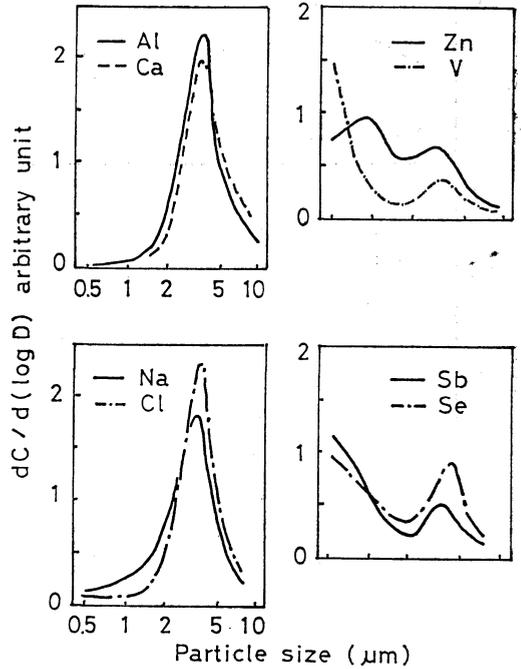
一般には、幾何学的粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下の粒子は、全粒子数の99.99%をしめ、重量では約60%である。個数でいえば $\leq 0.05 \mu\text{m}$ の粒子が大部分であるが、重量では、この部分の占める割合は約10%、 $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ の部分は、個数で約5%、重量では約50%をしめる。粒径 $1 \mu\text{m}$ 以上の粒子は、個数では少ないが重量では全体の40%となる。

除去機構を考えると、 $1 \mu\text{m}$ 以下の粒子はレインアウトに関係し、 $1 \mu\text{m}$ 以上の粒子はウォッシュアウトと重力沈降で大気から除かれると考えられる。

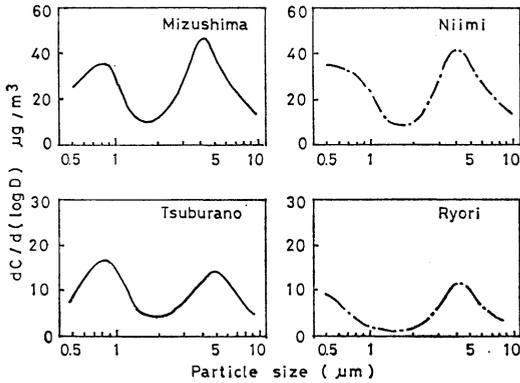
個数分布で示すと、大気浮遊塵の平均粒径分布曲線は小粒径に山をもつ指数分布型となるが、質量基準の分布で表わすと、粒径 $4 \sim 5 \mu\text{m}$ と $1 \mu\text{m}$ 以下にピークをもつ二山型の分布となる。第5図に工業地域(水島)および



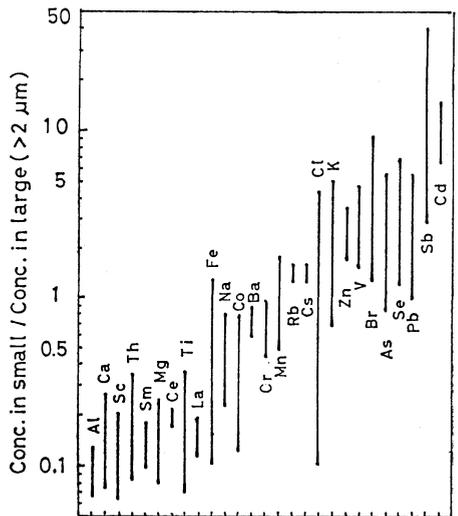
第4図 太平洋および北米大陸上の大気中のNa, Ti, Si, Clの鉛直分布 (Cadleの表より著者作図)。



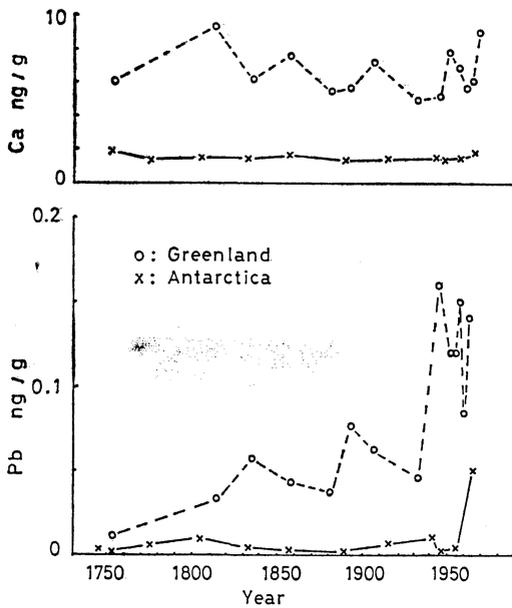
第6図 水島地区における数種の化学成分の粒径分布 (橋本らのデータにより著者作図)。



第5図 水島, 新見, 都夫良野および綾里における大気浮遊塵の粒径分布 (橋本らのデータにより著者作図)。



第7図 日本各地における大気浮遊塵中の化学成分の大粒径と小粒径部分の濃度比 (橋本らのデータにより著者作図)。



第8図 グリーンランドおよび南極における氷の中の鉛とカルシウムの鉛直分布(室住らの表より著者作図)。

遠隔地における粒度分布(質量基準)の例を示す。

各粒度に分級された部分の化学成分の分布をみると、4~5 μm 部分に集中するNa, Cl, Al, Ca, Mg, Ti, Sc, La, Ce, Sm, Thなどと、主に1 μm 以下の粒子部分に集まるSe, Br, As, Pb, Cd, V, Sb, SO₄, NH₄などに大きく分けられる。幾つかの例を第6図に示す。各元素の全濃度を100として基準化して示したものである。

各元素の濃度を、大粒子と小粒子に含まれる元素の濃度比で示したものが第7図である。この分布は、過剰元素量の分布ともよく似ているのは興味深い。

8. 最近の話題

8.1. 過去の大気浮遊塵の化学組成

産業革命以後、人類の工業活動がさかんになったことに伴い、地球の大気に含まれる浮遊塵はその化学組成を大きく変えたものと信じられている。過去にさかのぼってみることは、極地の氷床のボーリング試料に残された記録を読みとることによって可能となる。

室住ら(1969)は、グリーンランドと南極点における氷のボーリング試料について、年代別の鉛濃度の変化を研究し、1800年代にくらべて鉛濃度だけが、10倍以上も増加していることを報告した。同時に測定したNa, K,

Mg, Ca, Tiの濃度にはほとんど変化がなかった。

その結果を第8図に示す。南極点における濃度は、グリーンランドの値の数分の1以下であり、Tiの濃度が低い点を考慮すれば、大気浮遊塵の全量も、南極ではグリーンランドにくらべて低いことを示すものと考えられる。

鉛などの金属の使用量の大部分が北半球に集中していることを考えると、南北の、人為的汚染源から遠くはなれた土地であるとはいえ、南と北との差がもっと大きくてもよいような気がする。

遠隔地に運ばれる金属元素については、最近Duceら(1975)が、南北両半球における過剰元素量の研究を行ない、アルミニウムを基礎として規準化した場合、南北両半球において差がないことを明らかにしている。

大気浮遊塵の金属元素の約90%は、北半球で放出される。両半球の対流圏大気の交換時間は6~12ヶ月であり、対流圏における粒子状物質の平均滞留時間は1~2週間である。

したがって、北半球で放出された物質は、南半球にとどくまでに大部分が対流圏から除かれてしまい、南北の大気中の過剰元素量が同じになるような十分な時間はない。

大気浮遊塵中で大きい過剰元素量を示す金属元素は、本質的には、天然現象の1つとして、全地球的に発生しているものではないかと、彼らは考えはじめている。

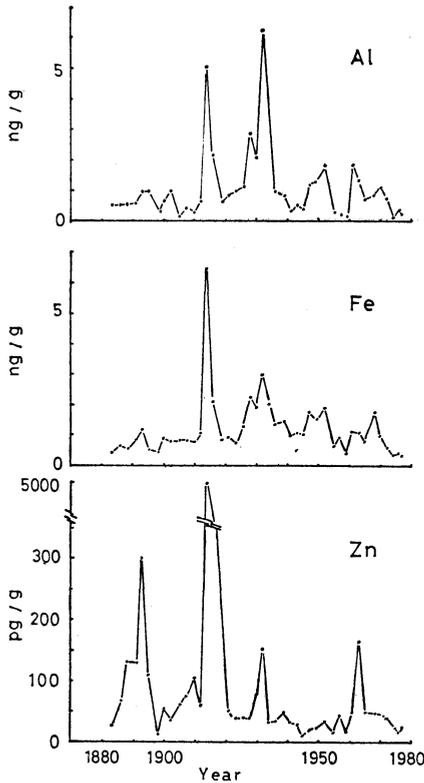
全地球規模で影響を及ぼすものとして、火山の大爆発、あるいは生物学的な原因による放出などが考慮されているが、定量的な説明にはいたっていない。

Boutron(1980)は、南極大陸氷床上のDome C(74°40'S, 125°10'E)における氷のコアについて、1881年から1977年までの約100年間相当の期間の、金属元素濃度の変遷を研究した。

全体としては、一世紀前の濃度と現在とは非常によく一致しており、グリーンランドでみられたような大きい変動はないことがわかり、北半球を起源とする全地球的汚染の影響は、南半球にまで及んでいないものと考えられる。

ここで興味ある現象は、アルカリ土類、鉛、カドミウム、銅および亜鉛に、1912年から1916年の間顕著な増加がみられることである。

アルミニウム、鉄、カリウム、マンガンは、このほかに1926~1934年の間に明瞭な増加がみられる。第9図にアルミニウム、鉄、亜鉛の例をあげる。



第9図 南極における氷のコア中のアルミニウム，鉄，亜鉛の鉛直分布 (Boutron の表より著者作図)。

亜鉛の場合，1912～1916年のところで100倍以上も増加したことがわかった。これら諸元素にみられる高濃度の年代は，過去100年間の大きい火山爆発とよい関係が

ある。

1883年頃のピークは，クラカトア (6°S, 105°E, 1883) に対応し，その後のものはサンタマリア (14°N, 92°W, 1902) およびスーフリエール (13°N, 61°W, 1902) に対応している。1963年と1974年の増加は，アング (8°S, 115°E, 1963) と，フェゴ (14°N, 91°W, 1974) に対応するとみられる。

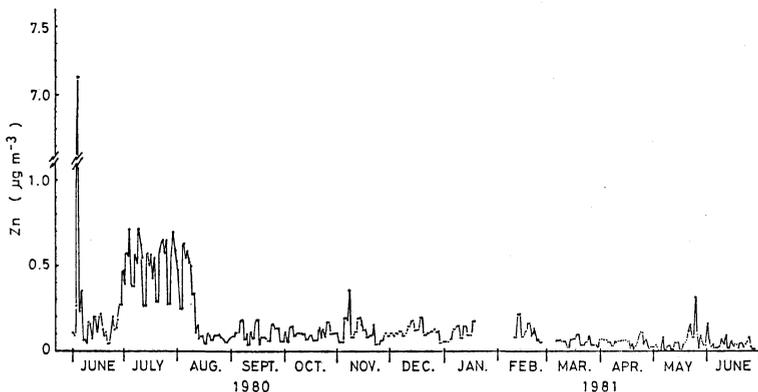
地球の大気浮遊塵に及ぼす大きい火山爆発の影響は，まだ定量的に明らかになっていないわけではない。しかし，高温で蒸発しやすい元素が，地殻由来とみられる鉄やアルミニウムにくらべ過剰になるという現象は，南極氷床のみならず，地球の大気浮遊塵に火山活動由来の物質が，従来予想していたよりも多く供給されていることを示すものかもしれない。

8.2. 筑波の大気浮遊塵にみられた St. Helens 火山噴火の影響

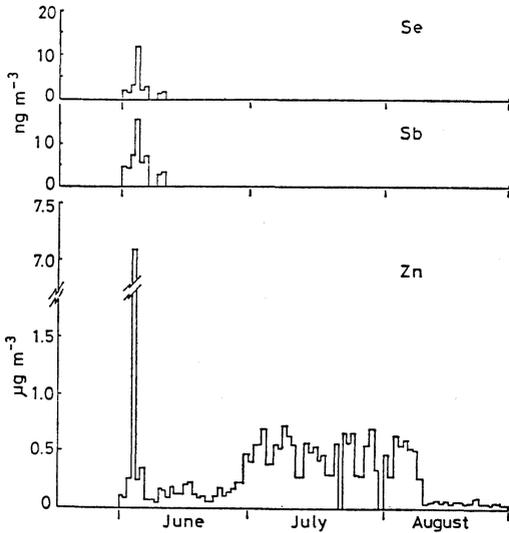
地球上の一点で上層大気中に物質を放出すると，しだいに拡がりながら，全地球の空気中に広くまじり合っていく。北半球中緯度で1950～1960年代にくりかえし行なわれた大気圏核実験の放射能雲の追跡研究は，下部成層圏から対流圏上部における物質輸送の状況をきわめて定量的に描き出した。三宅ら (1956, 1965) の研究によれば，ネバダ (米国) や中国ゴビ沙漠における核実験に由来する放射能雲は，15～20 m/sec の速さで地球上を一周することがわかった。

しかも地表大気に，上空を通りすぎた放射能雲の影響が2～3日以内に反映されることも明らかになった。

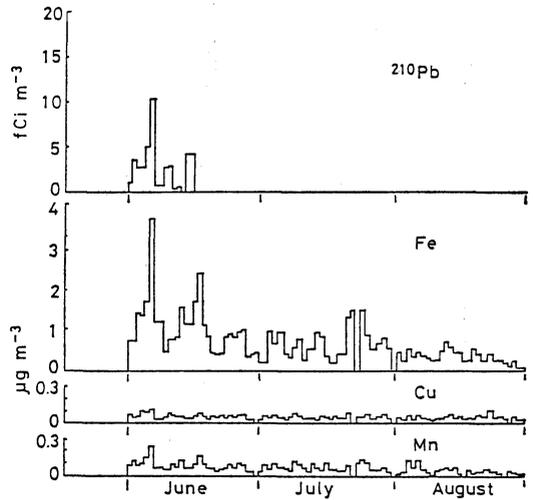
これらは，地上に本来なかった物質が通りすぎ，降下するから，変化を明瞭に検出できたわけで，これが地殻



第10図 筑波における地表大気浮遊塵中の亜鉛濃度 (1980年6月～1981年6月)。



第11図 a 筑波における地表大気浮遊塵中の亜鉛，セレン，アンチモン濃度。



第11図 b 筑波における地表大気浮遊塵中の鉛-210，鉄，銅，マンガン濃度。

由来物質の場合は，識別するのがかなり困難である。

1980年5月18日（米国現地時間），米国西岸ワシントン州にある St. Helens 火山が大爆発を起こし，山体のかなりの部分を吹きとばした．噴煙は高度 20 km にまで達したとされている．噴煙の主要部分は2から3の高度に分れて上層風に乗って地球を周り，最も早いものは5月29日に地球を一周して米国に戻ったと報告されている．

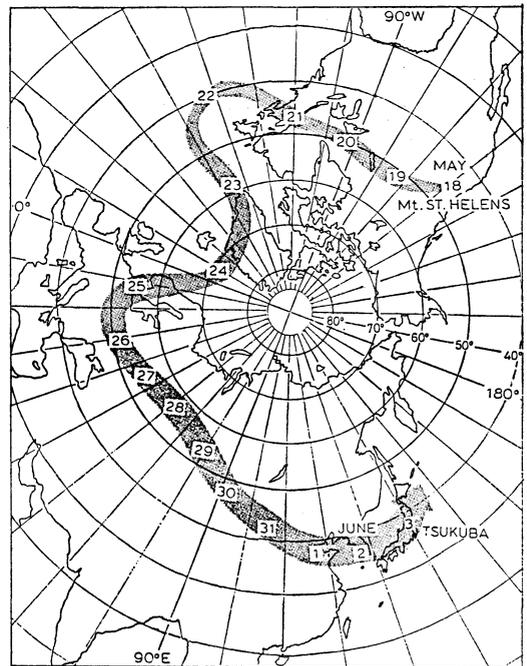
5月末から6月はじめにかけて，九州大学，名古屋大学，気象研究所のライダー観測によると，下部成層圏において浮遊塵の増加に対応すると考えられるライダーエコーの急増がみとめられた．

地表大気浮遊塵にこの St. Helens 火山噴出物の影響がどう表われるかを研究するため，広瀬ら（1981）はハイボリウムサンプラーを用いた大容量集塵を行ない，その分析を主としてケイ光X線法によって進めた．

第10図に，1980年6月から約1年間の筑波における大気浮遊塵中の亜鉛濃度の変動を示す．

東京における大気浮遊塵の平均亜鉛濃度は $0.36 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，筑波では $0.11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であるのに対し，1980年6月4～5日の試料では， $7.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と平均値の70倍にも達する高濃度の亜鉛が検出された．さらに約1ヶ月後7～8月にかけて， $0.3\sim 0.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の比較的高レベルの状態がつづき，その後平常値にもどった．

セレン，アンチモンも，亜鉛の増加に対応して濃度が



第12図 St. Helens 火山噴出物の流跡線（500 mb）。

高まり，また6月6～7日には，鉛-210，鉄，銅，マンガンにも増加がみとめられた．この状況を第11図 a，b に示す．

5～6月の 500 mb における流跡線解析の結果は，

St. Helens 火山を起点として、16日目に火山噴出物を含む空気が日本上空を通過したことを示しており、その平均流速は 15 m/sec となる (第12図)。

さきに Boutron が南極氷床コア中の 亜鉛等の高濃度の原因として火山活動の可能性を指摘しているが、今回の広瀬ら (1981) による研究結果は、火山活動による金属元素の大気への負荷が、地球上での物質分布に大きく関係している点を明らかにしたものである。

今後の問題

大気浮遊塵の化学成分については徐々に明らかにされ

つつあるが、それがどのような形で含まれているかについては、まだ研究が少ない。有機物質についても、何ほどの程度入っているかということになると、まったく雲をつかむような話である。今後さらに詳細な研究が必要であろう。

人間活動が、多種多様の物質を大気浮遊塵として放出している事は事実である。しかし、それが全地球的規模で大気の様相を変えているのかどうかについては、確実なことを云うためにわれわれのもっている知識はまだ少なすぎるようである。



竹内清秀・近藤純正 著

地表に近い大気 大気科学講座 1

東京大学出版会, 1981年7月刊,
A5判, 226頁, 3200円

大気境界層の力学は、いうまでもなく気象学の一分野であるが、他の分野に比べて、従来あまり重視されてきたとは言いがたかった。たとえば、これまでの気象力学の教科書では、ほとんど乱流の一部として取り扱われていたにすぎなかったし、また数値予報のモデルにおいても第一近似として無視されていた。したがって、正直いって、この分野に関心を持つ特定の人をのぞくほとんどの人々にとってはあまりなじみがなかった。しかし最近では、少なくとも気象学に関心を持つ人であれば、いやおうなく、この分野に注目せざるを得なくなってきた。原因は、気象学の実用面、応用面からの要請によるところが大であるように感じられる。社会的に関心を持たれている大気汚染にしても大気境界層内の問題であるし、多層モデルを用いた最近の数値予報では、予報精度を上げるためには、最下層の一層ないし数層を大気境界層として取り扱うのは常識となってきている。そのうえ、電子計算機の高速度化、大型化が、このような流れをいっそ

う強めている。

この本が生まれてきた背景には、このような事情があると思われるし、著者もこうした時代の要請に応えようと意図していることがうかがわれる。第一章から四章までが基礎部分で、五章から八章までが応用部分となっているが、特に前半の基礎部分および付録(参考文献の項も含めて)にこの本の特徴がみられ、大気境界層に関する各理論が平明に、かつ体系を整えて記述されている。この点はこれまでのこの分野の著書にはみられなかったものである。また後半の四章も、応用部分とはいっても、いわば応用部分の基礎理論ともいべきもので、これらの点からみると、この本はあきらかに大気境界層に関する教科書として著わされている。特に、大学で気象学、建築学、農学あるいは環境学などを志している専門課程の学生諸君には恰好の教科書となるであろうし、そろそろ頭に酸化金属などが付着しようとしている現場の読者にも有効な本だといえよう。

しいて欠点ともいべき点をあげると、現在もどんどん発展している分野なので、改訂版が早い時期に出ると、中古書になってしまうおそれのあることであるが、少なくとも前半の基礎部分に関しては、この点は杞憂にすぎないであろう。(杉山清春)