

横浜市とその周辺で1990年から1994年に採集した  
大気浮遊粒子状物質の鉱物学的評価

有馬 眞\*・菅原吉隆\*・坂東知子\*・箱崎史郎\*・三上愛美\*・鈴木勝久\*  
鈴木 進\*\*・高橋隆之\*\*\*・高原寿雄\*\*\*\*・三島美奈子\*\*\*\*

**Mineralogical characterization of suspended particulate matter  
collected at Yokohama and its vicinities from 1990 to 1994**

By

**Makoto Arima\***, **Yoshitaka Sugawara\***, **Tomoko Bando\***, **Shiro Hakozaiki\***,  
**Emi Mikami\***, **Katsuhisa Suzuki\***, **Susumu Suzuki\*\***,  
**Takayuki Takahashi\*\*\***, **Hisao Takahara\*\*\*\*** and **Minako Mishima\*\*\*\***

(Received May, 10, 1995)

**Abstract:** Aerosol samples were collected with high-volume air-samplers at the Yokohama National University (YNU) campus from September, 1990 to November, 1994, and at Fujisawa and Nebukawa from February, 1993 to February, 1994. The data suggest that the SPM abundance at YNU has decreased since 1992. An average SPM abundance in the sample collected at YNU during 1993 is about 0.026 mg/m<sup>3</sup>.

Mineralogical characteristics were examined for micron-size particles in the aerosol samples with SEM-EDS, XRD, and "Yokogawa Particle Analyzer System". Quartz, calcite, halite, gypsum, feldspar, magnetite, illite, kaolin, cristobalite, mullite, and sal ammoniac are common constituents in the collected samples, together with minor amounts of talc, SiC, Si, flyash, olivine, amphibole, pyrite, apatite, mica, chlorite, Na-sulfate, and metallic iron spherule. The results indicate that most of micron-size carbon particles in the SPM sample are elemental carbon of sub-micron size. Elemental carbon and sulfur-bearing compounds of sub-micron size, and needle-like gypsum crystals are commonly attached on the surface of relatively coarse particles.

---

\*横浜国立大学. Yokohama National University. \*\*神奈川県立教育センター. Kanagawa Prefectural Education Center. \*\*\*小田原市立片浦小学校. Kataura Elementary School. \*\*\*\*横河電機株式会社. Yokogawa Electric Corporation.

## 1. はじめに

大気中にはエアロゾル (aerosol) とよばれる固体あるいは液体の微粒子が浮遊している。エアロゾル試料中には2000以上の化合物が報告されているが (Graedel et al., 1986). その大部分は炭素系物質 (有機物と元素状炭素; ブラックカーボン) で, 他に硫酸塩, 硝酸塩, アンモニウム塩, 金属, 鉱物がある (溝畑ほか, 1986; 河村, 1989)。大気汚染で対象とする大気浮遊粒子状物質 (Suspended Particulate Matter: SPM, 以下SPMと略す) はエアロゾルのうちの一部であり, 測定・採集方法によりエアロゾルのどの部分を測定するか決まってくる。例えば, 本研究で使用したようなフィルターを使ったエアサンプラーによる測定の場合は試料の乾燥を行い水分と揮発成分は省かれるが, 光散乱法による測定では固体と液体の両方の粒子が測定される。

エアロゾル粒子には, 地表からまき上げられた土壌粒子, 火山噴火起源粒子, 海面のしぶきから形成される海塩粒子, 花粉やバクテリアの粒子, 雷放電などにより発生する窒素化合物, あるいは工場, 自動車起源の人工起源粒子などがある。これらは, 自然および人為の発生源から直接大気中に放出される一次的エアロゾル粒子である。これに加えて, 様々な起源の気体・液体・固体が空気中で反応して生成される二次的エアロゾル粒子がある。このように多様な起源を持つエアロゾル粒子は, 雲粒の形成過程, 大気のオゾン濃度, あるいは地球の太陽放射の熱収支など, 地球規模の環境に大きな影響を与えることが知られている (Grassl, 1988; Charlson, 1988; 河村, 1989)。

大都市地域におけるSPMの健康に与える影響, 特に, 自動車排気に由来する浮遊物質の人体への健康影響は, 医学的にも社会的にも国内外で高い関心が持たれている (cf. Dockery et al., 1993)。とりわけ最近の疫学的研究から, 自動車排気に由来するSPMと花粉症や慢性気管支炎との関連が注目されている (Takafuji et al., 1987, 1989; Suzuki et al., 1989, 中島・加藤, 1994)。SPMの健康影響や発生源を評価する上で, 個々のSPM粒子の組成, 構造, 形状, 粒径, および大気中濃度に関するデータは不可欠であり, しかも時間分解能の高い情報が必要になる。しかし, SPMは微細 ( $< 10 \mu\text{m}$ ) な形状で大気中の存在量は微量であり, これら情報を得ることは容易ではない。

本研究では, SPMの存在状態 (相の特定), その形状, 組成および濃度の年・季節変化を検討するため, 1990年9月から1994年11月までの約4年間, 横浜国立大学教育学部構内でハイボリュームエアサンプラーを用いてSPMを連続的に採集した。また, 採集したミクロンサイズ粒子の組成, 構造, 形状, 粒径など鉱物学的評価をエネルギー分散型電子マイクロプローブ化

学分析装置 (EDS), 走査型電子顕微鏡 (SEM), X線回折装置 (XRD), および最近開発されたパーティクルアナライザー装置 (横河電機株式会社, PT-1000) を用いて行った。本論文では, これら観測・採集・分析結果を報告する。

## 2. 採集・測定方法

ハイ・ボリューム・エアサンプラー (柴田科学機器工業製; HVC-1000型) にアンダーセンタイプ捕集板AH-600を装着し, 横浜国立大学教育学部第三研究棟屋上 (海拔90m) に設置した。吸引量は550 l/min (792m<sup>3</sup>/day) で, 平均1週間連続して捕集した (Table 1)。4枚のプレートにより分級される空気動学的粒子径は, 第1段 (フラクション#1) が7 $\mu$ m以上, 第2段 (フラクション#2) が3.3-7.0 $\mu$ m, 第3段 (フラクション#3) が2.0-3.3 $\mu$ m, 第4段 (フラクション#4) が1.1-2.0 $\mu$ mであり, 1.1 $\mu$ m以下は石英繊維製バックアップフィルターに捕集される。測定は1990年9月から1994年11月までの約4年間数ヶ月の欠測をはさんで行われた (Fig. 1)。

これに加えて, SPMの地域的な特性を検討するために, 藤沢市の神奈川県立教育センター屋上と小田原市根府川の片浦小学校屋上にハイ・ボリューム・エアサンプラー (柴田科学機器工業製; HVC-1000型) を設置し1993年2月から1994年2月までの1年間ほぼ連続してSPMを採集した。藤沢の観測点は, 周囲が住宅地の国道町田線からおよそ50m離れた3階建て研究棟屋上に設置された。根府川の観測点は, 国道から0.5kmほど離れた海岸に面した岡の中腹の片浦小学校屋上に位置している。小田原市および根府川の測定は吸引量550 l/min (792m<sup>3</sup>/day) で行い, 空気動学的粒子径10 $\mu$ m以上と10 $\mu$ m以下の分級で採集した。採集量は一日あたりの重量としてTable 1に示してある。

採集した試料を, シリカゲルをいれたデシケーター中で1週間乾燥し, 電子天秤で秤量した。XRD測定はガラス板を試料ホルダーに用い, 対陰極Cu, 加速電圧35KV, 加速電流20mAで行った。一部試料について, さらに水比処理, 加熱処理, あるいは弱塩酸処理などを行なった後, XRDにより相同定を行なった。形状と化学組成の評価を, 金あるいは炭素蒸着した試料についてSEM (日本電子製JSM-5300) とEDS (LINK社Q2000) を用い加速電圧15KVで行なった。さらに, パーティクルアナライザー (横河電機製, PT-1000) を用いて個々の粒子の化学的特徴と粒径および粒子個数の相対比を検討したがそれについては詳しく後述する。

### 3. 結果と考察

#### 採集量変化

1990年9月から1994年11月までの4年間横浜国立大学で測定された各フラクションごとのSPM採集量 (g/day) をTable 1とFig. 1に示す。ほとんどの採集試料で、バックアップフィルターに捕集された採集試料重量はフラクション#1から#4の採集重量合計値の1-2倍になった。このことから SPMの50重量%以上が $1.1\mu\text{m}$ 以下のサブミクロンサイズ粒子からなると考えられる。しかし測定中の、あるいはフィルター交換時のバックアップフィルターの破損がしばしば見られたため、バックアップフィルターに捕集されたサブミクロンサイズSPM粒子の正確な重量測定は困難であった。このため本研究では、採集量の季節・年変化の検討をミクロンサイズ粒子についてのみ行なった。参考のためTable 1にバックアップフィルターに捕集されたDay number 1069-1403のSPM採集重量を示す。

各フラクションの採集重量はそれぞれの間でよい正の相関をしめし、またそれぞれのフラクションは同様な季節変化傾向を示した。ほとんどすべての採集試料で、最も粗粒なフラクション#1が最も高い採集量を示した。今回

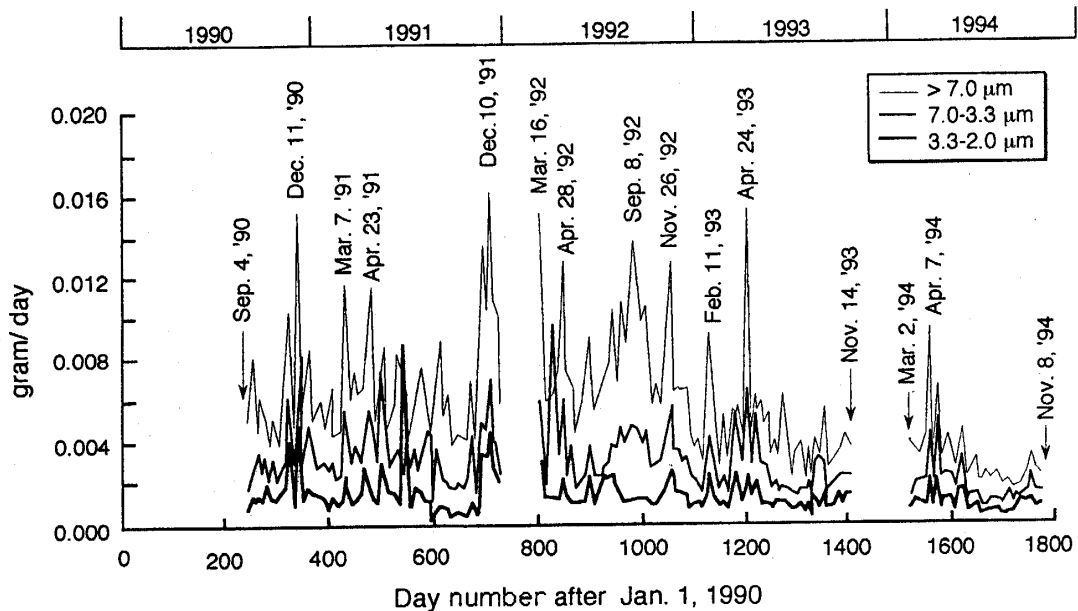


Fig. 1 横浜国立大学キャンパスにおける1990年9月から1994年11月までのハイボリュームサンプラーによるSPM採集量の変化

Table 1 Quantity of SPM collected at YNU campus from September 1990 to December 1991

Date*	Day No**	Time*** (day)	Weight (g/day) †				Total
			#1	#2	#3	#4	
1990/09/04	247	8	0.0051	0.0016	0.0008	0.0007	0.0082
1990/09/13	256	9	0.0082	0.0031	0.0014	0.0014	0.0141
1990/09/18	261	5	0.0025	0.0020	0.0010	0.0009	0.0064
1990/09/25	268	7	0.0062	0.0035	0.0013	0.0008	0.0118
1990/10/02	275	7	0.0045	0.0025	0.0011	0.0010	0.0091
1990/10/09	282	7	0.0052	0.0032	0.0018	0.0014	0.0116
1990/10/16	289	7	0.0039	0.0021	0.0011	0.0010	0.0081
1990/10/23	296	7	0.0053	0.0032	0.0012	0.0010	0.0107
1990/10/31	304	8	0.0029	0.0019	0.0011	0.0009	0.0068
1990/11/06	310	6	0.0050	0.0029	0.0016	0.0015	0.0110
1990/11/13	317	7	0.0071	0.0035	0.0017	0.0016	0.0139
1990/11/21	325	8	0.0106	0.0060	0.0041	0.0043	0.0250
1990/11/27	331	6	0.0070	0.0039	0.0025	0.0016	0.0150
1990/12/05	339	8	0.0042	0.0023	0.0010	0.0006	0.0081
1990/12/11	345	6	0.0154	0.0079	0.0038	0.0070	0.0341
1990/12/18	352	7	0.0058	0.0026	0.0009	0.0012	0.0105
1990/12/28	362	10	0.0087	0.0047	0.0018	0.0029	0.0181
1991/01/08	373	11	0.0048	0.0028	0.0014	0.0018	0.0108
1991/01/16	381	8	0.0052	0.0026	0.0011	0.0011	0.0100
1991/01/22	387	6	0.0060	0.0027	0.0012	0.0015	0.0114
1991/01/29	394	7	0.0045	0.0028	0.0011	0.0011	0.0095
1991/02/07	403	9	0.0065	0.0024	0.0008	0.0006	0.0103
1991/02/13	409	6	0.0068	0.0029	0.0011	0.0012	0.0120
1991/02/19	415	6	0.0042	0.0020	0.0010	0.0007	0.0079
1991/02/27	423	8	0.0046	0.0022	0.0009	0.0005	0.0082
1991/03/07	432	8	0.0117	0.0057	0.0021	0.0022	0.0217
1991/03/12	437	5	0.0078	0.0030	0.0014	0.0013	0.0135
1991/03/19	444	7	0.0061	0.0027	0.0009	0.0009	0.0106
1991/03/26	451	7	0.0076	0.0037	0.0014	0.0012	0.0139
1991/04/02	458	7	0.0064	0.0029	0.0013	0.0012	0.0118
1991/04/10	466	8	0.0065	0.0030	0.0015	0.0016	0.0126
1991/04/16	472	6	0.0098	0.0056	0.0026	0.0023	0.0203
1991/04/23	479	7	0.0115	0.0056	0.0016	0.0013	0.0200
1991/04/30	486	7	0.0054	0.0036	0.0013	0.0010	0.0113
1991/05/07	493	7	0.0054	0.0026	0.0010	0.0006	0.0096
1991/05/15	501	8	0.0078	0.0071	0.0029	0.0016	0.0194
1991/05/20	506	5	0.0088	0.0052	0.0022	0.0014	0.0176
1991/05/28	514	8	0.0043	0.0026	0.0015	0.0008	0.0092
1991/06/08	525	11	0.0060	0.0031	0.0016	0.0011	0.0118
1991/06/13	530	5	0.0083	0.0035	0.0015	0.0011	0.0144
1991/06/18	535	5	0.0052	0.0027	0.0011	0.0005	0.0095
1991/06/25	542	7	0.0040	0.0022	0.0009	0.0010	0.0162
1991/07/02	549	7	0.0059	0.0036	0.0020	0.0012	0.0127
1991/07/09	556	7	0.0042	0.0025	0.0008	0.0005	0.0080
1991/07/17	564	8	0.0062	0.0036	0.0016	0.0010	0.0124
1991/07/23	570	6	0.0061	0.0024	0.0017	0.0012	0.0114
1991/07/29	576	6	0.0077	0.0035	0.0015	0.0010	0.0137

Table 1 (continued)

Date*	Day No**	Time*** (day)	Weight (g/day) †				Total
			#1	#2	#3	#4	
1991/08/09	587	12	0.0065	0.0045	0.0010	0.0011	0.0131
1991/09/16	594	7	0.0038	0.0042	0.0012	0.0006	0.0098
1991/09/17	595	1	0.0031	0.0012	0.0003	0.0000	0.0046
1991/09/18	596	1	0.0032	0.0010	0.0003	0.0002	0.0048
1991/08/19	597	1	0.0039	0.0012	0.0002	0.0004	0.0057
1991/08/26	604	7	0.0070	0.0037	0.0007	0.0004	0.0118
1991/09/05	614	10	0.0091	0.0026	0.0008	0.0009	0.0134
1991/09/11	620	6	0.0051	0.0018	0.0007	0.0008	0.0084
1991/09/19	628	8	0.0062	0.0020	0.0008	0.0007	0.0097
1991/09/24	633	5	0.0039	0.0017	0.0004	0.0002	0.0062
1991/10/04	643	10	0.0038	0.0016	0.0005	0.0005	0.0064
1991/10/10	649	6	0.0043	0.0019	0.0006	0.0006	0.0074
1991/10/19	658	9	0.0043	0.0016	0.0004	0.0003	0.0066
1991/10/28	667	9	0.0041	0.0022	0.0005	0.0003	0.0071
1991/11/05	675	8	0.0068	0.0041	0.0011	0.0014	0.0134
1991/11/12	682	7	0.0030	0.0015	0.0004	0.0004	0.0053
1991/11.21	691	9	0.0098	0.0044	0.0011	0.0017	0.0170
1991/11/26	696	5	0.0134	0.0048	0.0032	0.0034	0.0248
1991/12/03	703	7	0.0104	0.0045	0.0031	0.0039	0.0219
1991/12/10	710	7	0.0161	0.0070	0.0042	0.0050	0.0323
1991/12/17	717	7	0.0103	0.0039	0.0025	0.0028	0.0195
1991/10/24	724	7	0.0101	0.0036	0.0024	0.0026	0.0187
1991/12/31	731	7	0.0056	0.0027	0.0022	0.0026	0.0131
1992/03/16	806	7	0.0152	0.0060	0.0028	0.0039	0.0279
1992/03/26	816	6	0.0059	0.0019	0.0011	0.0011	0.0100
1992/04/07	828	7	0.0071	0.0096	0.0013	0.0016	0.0196
1992/04/20	841	7	0.0075	0.0032	0.0012	0.0010	0.0129
1992/04/28	849	8	0.0128	0.0061	0.0021	0.0012	0.0222
1992/05/05	856	7	0.0071	0.0023	0.0010	0.0005	0.0109
1992/05/12	863	7	0.0067	0.0038	0.0010	0.0004	0.0119
1992/05/19	870	7	0.0042	0.0015	0.0010	0.0008	0.0075
1992/06/09	891	8	0.0074	0.0024	0.0011	0.0013	0.0122
1992/06/16	898	7	0.0092	0.0038	0.0022	0.0023	0.0175
1992/06/25	907	9	0.0053	0.0021	0.0010	0.0007	0.0091
1992/07/07	919	6	0.0068	0.0022	0.0015	0.0017	0.0122
1992/07/15	927	8	0.0072	0.0027	0.0023	0.0018	0.0140
1992/07/22	934	6	0.0079	0.0029	0.0020	0.0015	0.0143
1992/07/30	942	8	0.0105	0.0037	0.0023	0.0018	0.0183
1992/08/08	951	9	0.0068	0.0036	0.0015	0.0007	0.0126
1992/08/15	958	7	0.0108	0.0046	0.0013	0.0009	0.0176
1992/08/22	965	7	0.0089	0.0038	0.0010	0.0007	0.0144
1992/09/08	982	7	0.0139	0.0047	0.0012	0.0008	0.0206
1992/09/16	990	8	0.0121	0.0045	0.0012	0.0019	0.0197
1992/09/24	998	8	0.0098	0.0035	0.0011	0.0014	0.0158
1992/10/02	1006	8	0.0105	0.0044	0.0012	0.0015	0.0176
1992/10/09	1013	6	0.0057	0.0025	0.0010	0.0014	0.0106
1992/10/17	1021	8	0.0061	0.0028	0.0009	0.0019	0.0117
1992/10/23	1027	6	0.0067	0.0029	0.0009	0.0013	0.0118

Table 1 (continued)

Date*	Day No**	Time*** (day)	Weight (g/day) †				Total	
			#1	#2	#3	#4		
1992/10/30	1034	7	0.0056	0.0028	0.0014	0.0023	0.0121	
1992/11/10	1045	10	0.0082	0.0049	0.0018	0.0029	0.0178	
1992/11/19	1054	8	0.0128	0.0056	0.0024	0.0043	0.0251	
1992/11/26	1061	7	0.0065	0.0034	0.0015	0.0021	0.0135	BUF ††
1992/12/11	1069	7	0.0064	0.0035	0.0016	0.0018	0.0133	0.0186
1992/12/18	1076	7	0.0065	0.0029	0.0013	0.0019	0.0126	0.0037
1992/12/28	1085	7	0.0065	0.0031	0.0014	0.0024	0.0134	0.0193
1993/01/05	1092	8	0.0044	0.0021	0.0007	0.0015	0.0087	0.0171
1993/01/13	1101	8	0.0035	0.0021	0.0010	0.0016	0.0082	0.0204
1993/01/20	1109	7	0.0039	0.0018	0.0009	0.0013	0.0079	0.0161
1993/01/27	1116	7	0.0028	0.0013	0.0007	0.0008	0.0056	0.0141
1993/02/04	1123	8	0.0047	0.0023	0.0010	0.0011	0.0082	0.0124
1993/02/11	1131	7	0.0093	0.0042	0.0025	0.0016	0.0176	0.0199
1993/02/20	1140	7	0.0052	0.0024	0.0011	0.0011	0.0098	0.0151
1993/03/02	1150	7	0.0026	0.0014	0.0007	0.0008	0.0055	0.0122
1993/03/10	1157	8	0.0053	0.0022	0.0011	0.0012	0.0098	0.0140
1993/03/17	1165	7	0.0029	0.0015	0.0006	0.0008	0.0058	0.0128
1993/03/25	1173	7	0.0053	0.0025	0.0015	0.0016	0.0109	0.0164
1994/04/02	1181	7	0.0054	0.0052	0.0024	0.0019	0.0149	0.0139
1993/04/10	1189	7	0.0057	0.0042	0.0013	0.0013	0.0125	0.0120
1993/04/17	1196	7	0.0046	0.0025	0.0010	0.0010	0.0091	0.0120
1993/04/24	1203	7	0.0152	0.0064	0.0023	0.0022	0.0261	0.0171
1993/05/06	1213	9	0.0040	0.0027	0.0012	0.0011	0.0090	0.0096
1993/05/13	1222	7	0.0062	0.0050	0.0020	0.0013	0.0145	0.0100
1993/05/20	1229	7	0.0058	0.0029	0.0010	0.0007	0.0104	0.0101
1993/05/27	1236	7	0.0047	0.0027	0.0009	0.0010	0.0093	0.0097
1993/06/04	1243	8	0.0053	0.0027	0.0010	0.0005	0.0095	0.0078
1993/06/11	1251	7	0.0030	0.0016	0.0007	0.0005	0.0058	0.0069
1993/06/18	1258	7	0.0039	0.0020	0.0011	0.0011	0.0081	0.0115
1993/06/25	1265	7	0.0031	0.0015	0.0010	0.0010	0.0066	0.0090
1993/07/03	1272	8	0.0062	0.0017	0.0011	0.0007	0.0097	0.0119
1993/07/22	1292	7	0.0021	0.0015	0.0007	0.0007	0.0050	0.0078
1993/07/31	1299	9	0.0035	0.0013	0.0007	0.0004	0.0059	0.0049
1993/08/09	1309	8	0.0039	0.0015	0.0009	0.0007	0.0071	0.0075
1993/08/14	1319	3	0.0020	0.0016	0.0006	0.0004	0.0046	0.0071
1993/08/21	1322	7	0.0039	0.0019	0.0011	0.0007	0.0076	0.0082
1993/08/25	1329	4	0.0024	0.0013	0.0004	0.0001	0.0042	0.0045
1993/09/04	1333	10	0.0041	0.0028	0.0013	0.0009	0.0091	0.0113
1993/09/16	1344	9	0.0029	0.0031	0.0008	0.0007	0.0075	0.0076
1993/09/20	1355	4	0.0056	0.0029	0.0016	0.0009	0.0110	0.0115
1993/09/28	1359	8	0.0024	0.0013	0.0008	0.0006	0.0051	0.0067
1993/10/12	1370	12	0.0030	0.0017	0.0008	0.0005	0.0060	0.0056
1993/10/21	1381	9	0.0034	0.0021	0.0015	0.0011	0.0081	0.0123
1993/10/31	1390	10	0.0043	0.0023	0.0010	0.0009	0.0085	0.0062
1993/11/14	1403	10	0.0036	0.0022	0.0015	0.0016	0.0089	0.0130
1994/03/02	1522	7	0.0039	0.0013	0.0007	0.0004	0.0062	
1994/03/09	1529	7	0.0037	0.0018	0.0012	0.0011	0.0078	
1994/03/15	1535	6	0.0031	0.0020	0.0010	0.0008	0.0069	

Table 1 (continued)

Date*	Day No**	Time*** (day)	Weight (g/day) †				Total
			#1	#2	#3	#4	
1994/03/30	1550	6	0.0042	0.0020	0.0008	0.0007	0.0076
1994/04/07	1558	7	0.0096	0.0043	0.0020	0.0017	0.0176
1994/04/14	1564	7	0.0032	0.0019	0.0008	0.0004	0.0064
1994/04/21	1571	7	0.0066	0.0049	0.0021	0.0011	0.0147
1994/04/28	1578	7	0.0031	0.0021	0.0010	0.0006	0.0067
1994/05/09	1589	11	0.0044	0.0024	0.0012	0.0007	0.0088
1994/05/19	1599	10	0.0032	0.0022	0.0011	0.0006	0.0071
1994/05/25	1605	6	0.0029	0.0016	0.0006	0.0003	0.0053
1994/05/31	1611	6	0.0022	0.0025	0.0015	0.0006	0.0068
1994/06/07	1618	7	0.0046	0.0034	0.0016	0.0011	0.0106
1994/06/15	1626	8	0.0020	0.0010	0.0008	0.0010	0.0048
1994/06/22	1633	7	0.0023	0.0013	0.0006	0.0005	0.0047
1994/07/07	1648	7	0.0031	0.0014	0.0009	0.0008	0.0062
1994/07/14	1655	7	0.0019	0.0009	0.0005	0.0004	0.0038
1994/07/26	1667	12	0.0024	0.0007	0.0005	0.0006	0.0041
1994/08/04	1676	9	0.0021	0.0011	0.0006	0.0004	0.0042
1994/08/10	1682	6	0.0024	0.0011	0.0006	0.0005	0.0047
1994/08/18	1690	8	0.0021	0.0012	0.0006	0.0002	0.0041
1994/08/24	1696	6	0.0014	0.0008	0.0003	0.0002	0.0027
1994/08/31	1703	7	0.0021	0.0010	0.0005	0.0004	0.0039
1994/09/08	1711	8	0.0019	0.0015	0.0006	0.0007	0.0027
1994/09/14	1717	6	0.0017	0.0009	0.0005	0.0003	0.0034
1994/09/21	1724	7	0.0017	0.0013	0.0008	0.0004	0.0043
1994/09/27	1730	6	0.0017	0.0012	0.0011	0.0007	0.0047
1994/10/06	1739	9	0.0022	0.0015	0.0009	0.0005	0.0051
1994/10/13	1746	7	0.0025	0.0016	0.0011	0.0007	0.0059
1994/10/19	1752	6	0.0034	0.0023	0.0012	0.0006	0.0075
1994/10/27	1760	8	0.0027	0.0015	0.0007	0.0004	0.0054
1994/11/08	1772	12	0.0022	0.0015	0.0009	0.0007	0.0053

\* sampling date. \*\* day number after January 1, 1990. \*\*\* sampling duration

† weight of SPM collected with Andersen Air Sampler (550 l/min). #1 &gt; 7 μm,

#2: 7~3.3 μm, #3: 3.3~2.0 μm, #4: 2.0~1.1 μm. Total; sum of #1-#4

†† weight of SPM collected on backup filter (&lt;1.1 μm)

検討したミクロンサイズのSPMの粒度分布は空気動力学的粒度約10 μmに最大を持つことが知られているが(笠原, 1990), 今回の測定結果はこの事と整合的である。

Fig. 1に示されたように, いずれの年でも春4月付近と冬11-12月付近に採集量が相対的に高い傾向がみられた。SPM粒子の大気存在量は, 降水によるWash out効果や風向・風力などの気象現象に大きく影響される。これに加えて黄砂や花粉など自然起源粒子の季節的影響を大きく受ける。



後述するように、春期に採集された試料中の土壌起源粒子Quartzと Calciteの存在量は他の季節に比べて高い。Quartzと Calciteは代表的土壌起源粒子で、また黄砂の主要構成物でもある(石井, 1980, 田崎ほか, 1990)。このことから観察された春期の増大ピークは主に黄砂によると思われるが、黄砂の影響に加えて花粉粒子の寄与の可能性もある。一般に花粉粒子は10-100 $\mu$ mの粗粒子でフラクシオン#1に捕集される。しかし観察された春期の増大ピークは比較的細粒なフラクシオン#2-#4にも見られることから、花粉粒子の効果は比較小さいものと考えられる。

冬季の増大ピークは下層大気の逆転層と比較的低い降水量によるものと思われる。冬季に形成されやすい逆転層内では静的な大気安定度が高く、鉛直方向の運動が衰えエアロゾルの上方への拡散が減少する。また冬季は降水量が比較的少ないため降水によるエアロゾルのWash out効果も低く、このため冬季に比較的高い採集量が得られたのであろう。

Fig. 2に示したように、1990年から1994にかけての各年ごとの平均採集重量は、1992年をさかいに減少の傾向にある。1992年12月から1993年11月までの一日

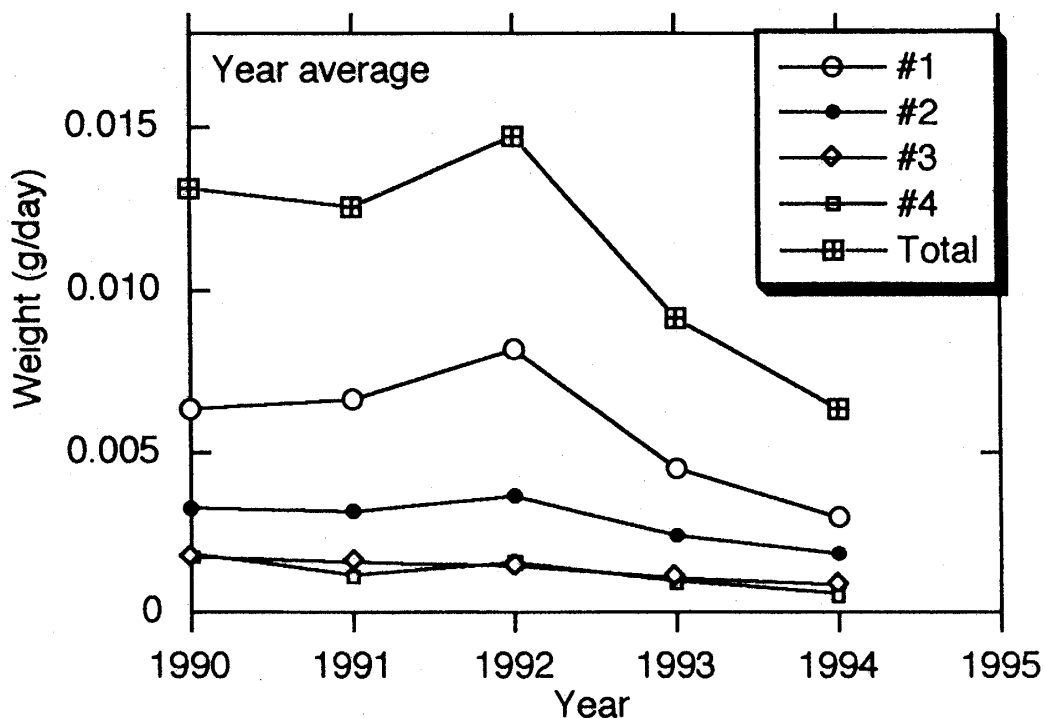


Fig. 2 横浜国立大学キャンパスにおける1990年から1994年までの年平均SPM採集量の変化

Table 2 Quantity of SPM collected at Fujisawa and Odawara in 1993 and 1994

Date*	Day No**	Time † (day)	Weight (g/day) ††		
			<10 $\mu$ m	>10 $\mu$ m	Total
Odawara					
1993/02/27	1154	5	0.02	0.002	0.022
1993/03/08	1163	7	0.05	0.0129	0.0629
1993/03/15	1170	7	0.0489	0.0111	0.0600
1993/03/22	1177	7	0.0404	0.0071	0.0476
1993/03/29	1184	7	0.0652	0.0139	0.0791
1993/04/05	1191	7	0.0594	0.0166	0.0759
1993/04/12	1198	7	0.0330	0.0114	0.0444
1993/04/19	1205	7	0.0789	0.0161	0.0950
1993/04/26	1212	7	0.0787	0.0289	0.1076
1993/05/10	1226	14	0.0656	0.0365	0.1021
1993/05/17	1233	7	0.0471	0.0133	0.0604
1993/05/24	1240	7	0.0469	0.0169	0.0637
1993/05/31	1247	7	0.0647	0.0217	0.0864
1993/06/07	1254	7	0.0493	0.0244	0.0737
1993/06/14	1261	7	0.0419	0.0170	0.0539
1993/06/21	1268	7	0.0506	0.0169	0.0674
1993/06/28	1275	7	0.0411	0.0101	0.0513
1993/07/05	1282	7	0.1150	0.0417	0.1567
1993/07/12	1289	7	0.1153	0.0579	0.1731
1993/07/19	1296	7	0.0563	0.0147	0.0710
1993/07/26	1303	7	0.0497	0.0290	0.0787
1993/08/02	1310	7	0.0372	0.0114	0.0486
1993/08/09	1317	7	0.0358	0.0140	0.0498
1993/08/16	1324	7	0.0312	0.0103	0.0415
1993/08/23	1331	7	0.0314	0.0101	0.0416
1993/09/06	1345	14	0.0298	0.0116	0.0414
1993/09/13	1352	7	0.0373	0.0094	0.0467
1993/09/20	1359	7	0.0419	0.0131	0.0550
1993/09/27	1366	7	0.0416	0.0114	0.0530
1993/10/04	1373	7	0.0384	0.0166	0.0549
1993/10/18	1387	14	0.0321	0.0111	0.0433
1993/11/01	1401	14	0.0368	0.0130	0.0498
1993/11/08	1408	7	0.0723	0.0183	0.0906
1993/11/15	1415	7	0.0303	0.0110	0.0413
1993/11/22	1422	7	0.0413	0.0167	0.0580
1993/11/29	1429	7	0.0443	0.0163	0.0586
1993/12/06	1436	7	0.0413	0.0111	0.0524
1993/12/13	1443	7	0.0381	0.0107	0.0489
1993/12/20	1450	7	0.0459	0.0059	0.0517
1993/12/27	1457	7	0.0297	0.0200	0.0497
1994/01/10	1471	14	0.0397	0.0046	0.0443
1994/01/17	1478	7	0.0311	0.0077	0.0388
1994/01/24	1485	7	0.0307	0.0101	0.0409
1994/01/31	1492	7	0.0447	0.0089	0.0536
1994/02/07	1499	7	0.0417	0.0069	0.0486
1994/02/14	1506	7	0.0347	0.0366	0.0713

Table 2 (continued)

Date*	Day No**	Time † (day)	Weight (g/day) ††		
			<10 $\mu\text{m}$	>10 $\mu\text{m}$	Total
1994/02/21	1513	7	0.1403	0.0070	0.1473
1994/02/28	1520	7	0.0330	0.0137	0.0467
1994/03/07	1527	7	0.0547	0.0053	0.0600
Fujisawa					
1993/02/15	1142	7	0.1105	0.0137	0.1242
1993/02/20	1147	5	0.1189	0.0217	0.1406
1993/03/03	1158	9	0.0625	0.0107	0.0732
1993/03/11	1166	6	0.0058	0.0011	0.0069
1993/03/29	1184	12	0.0195	0.0016	0.0211
1993/04/26	1212	25	0.0273	0.0077	0.0350
1993/05/07	1223	10	0.0781	0.0204	0.0985
1993/05/14	1230	7	0.0706	0.0342	0.1048
1993/05/28	1244	14	0.0675	0.0177	0.0852
1993/06/07	1253	10	0.0557	0.0181	0.0738
1993/06/14	1261	7	0.0498	0.0268	0.0766
1993/06/23	1270	7	0.0562	0.0137	0.0699
1993/07/02	1279	8	0.0722	0.0176	0.0898
1993/07/13	1290	7	0.0683	0.0171	0.0854
1993/07/23	1300	9	0.0505	0.0175	0.0680
1993/08/12	1320	16	0.0466	0.0202	0.0667
1993/08/20	1328	8	0.0616	0.0238	0.0854
1993/09/02	1341	13	0.0396	0.0173	0.0570
1993/09/10	1349	8	0.0497	0.0153	0.0650
1993/09/24	1363	14	0.0244	0.0092	0.0336
1994/01/24	1486	7	0.0741	0.0129	0.0870
1994/02/02	1495	8	0.085	0.0114	0.0964
1994/02/10	1503	8	0.0729	0.0106	0.0835

\* sampling date. \*\* day number after January 1, 1990.

† sampling duration

†† weight of SPM collected with Andersen Air Sampler (550 l/min) .

あたりの平均採集は20.7mg/dayである。この値は0.026mg/m<sup>3</sup>の濃度に相当する。

地域によるSPMの特性と濃度の違いを検討するため、藤沢市の神奈川県立教育センター屋上と小田原市根府川の片浦小学校屋上にハイ・ボリューム・エアサンプラー（柴田科学機器工業製；HVC-1000型）を設置し1993年2月から1994年2月までの1年間ほぼ連続して測定した。Table 2に測定値を示した。年間を通した平均値から得られた藤沢の空気動力学的粒子径10 $\mu\text{m}$ 以下のSPM平均値は0.075mg/m<sup>3</sup>，根府川のSPM平均値は0.063mg/m<sup>3</sup>であった。これは横浜国立大学で得られた値の2-3倍大きい。しかし、前述のように横浜国立大学と前者2地点とでは採集方法が異なるため、採集値を直接比較することはできない。

横浜国立大学、藤沢、および根府川の3地点におけるSPM採集量の季節変化を比較し地域的特性を検討した (Fig. 3)。藤沢の観測値は、2月に高い増大ピークを示し、4月と7月にもピークを示している。一方小田原市根府川の観測値は4月、7月、11月および2月に増大ピークを示す。横浜国立大学の観測地は2月、4月に増大ピークを示す。これらは、4月の増大ピークを除き各観測点に特有な局所的なもので、三観測点に共通するものはない。このことから、SPM濃度は局所的な発生源に大きく影響されているものと思われる。一方、三地点で共通に観察された4月の増大ピークは、試料中のQuartzとCalciteの増大によく対応しており、黄砂の影響を示していると考えられる。他地点に比べて、小田原市根府川の採集試料には多量の海塩粒子 (Halite; NaCl) が見られた。

### SPM粒子の炭素含有量

採集されたSPM試料は墨のような黒色を呈し、多量の元素状炭素 (ブラックカーボン) を含んでいる。1990年9月から1991年12月までに採集された試料の炭素含有量を、無機材料研究所のLECOカーボンアナライザーで分析した。各月の一試料の#1から#4までのフラクションそれぞれについて2回の分析を行い平均値を得た (Table 3)。炭素含有量の月変化をFig. 4に示す。最も細粒なフラクション#4に最も高い炭素含有値が得られた。最大値は1991年10月のフラクション#4の55.47 wt.%で、最低値は1991年5月のフラクション#1の8.94 wt.%であった。一日あたりの炭素の採集量はフラクション#4で最大2.7mg/dayであった。しかしフラクション#1にも2.0mg/dayを越える一日あたりの高い炭素採集量がみられた。

採集試料の炭素含有量は、9月から2月の秋季から冬季で比較的高く、3月から9月にかけて低い値を示す (Fig. 4)。採集総量の増減と対応して (Fig. 1)、一日あたりの炭素採集量も冬季12月に明らかな増大を示している。フラクション#1 ( $>7\mu\text{m}$ ) は、ほとんどの採集試料で炭素含有量が最も低いにもかかわらず、ほとんどの月で一日あたりの炭素採集量の最大値を示している。後述するように、パーティクルアナライザーの分析から、炭素の大部分は粒径 $1\mu\text{m}$ 以下に粒径分布の最大値を持つブラックカーボンであることが明らかになった。また、SEM-EDS分析により微細粒なブラックカーボンが粗粒子の表面に付着しているのが普通に観察された。このことから、フラクション#1に見られる高い一日あたりの炭素採集量は、粗粒炭素粒子の寄与によるものではなく、粗粒子の表面に付着した微細粒ブラックカーボンによるものと考えられる。

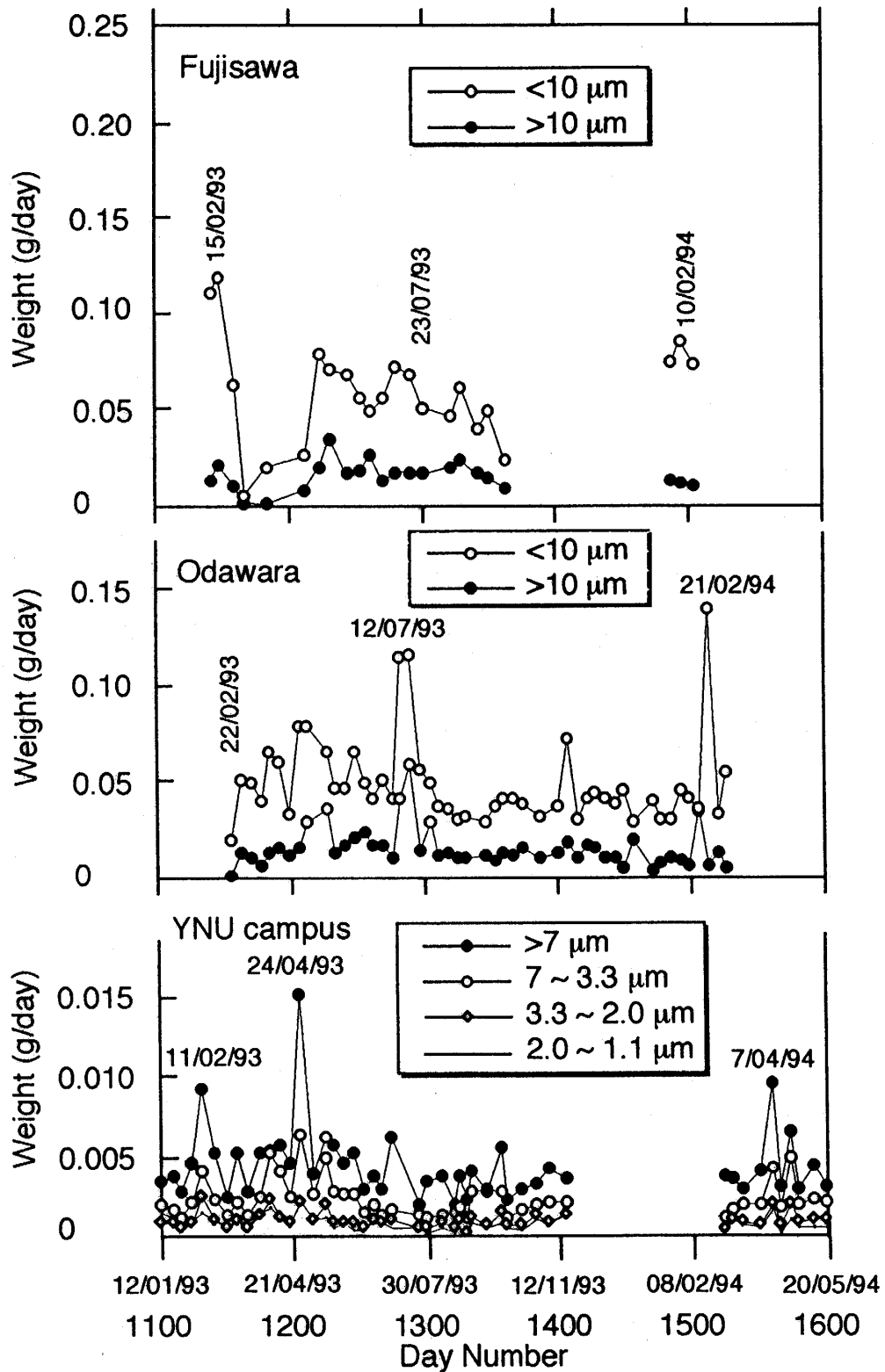


Fig. 3 藤沢市、小田原市、および横浜国立大学の3観測点における1993年12月から1994年4月までのSPM採集量の比較

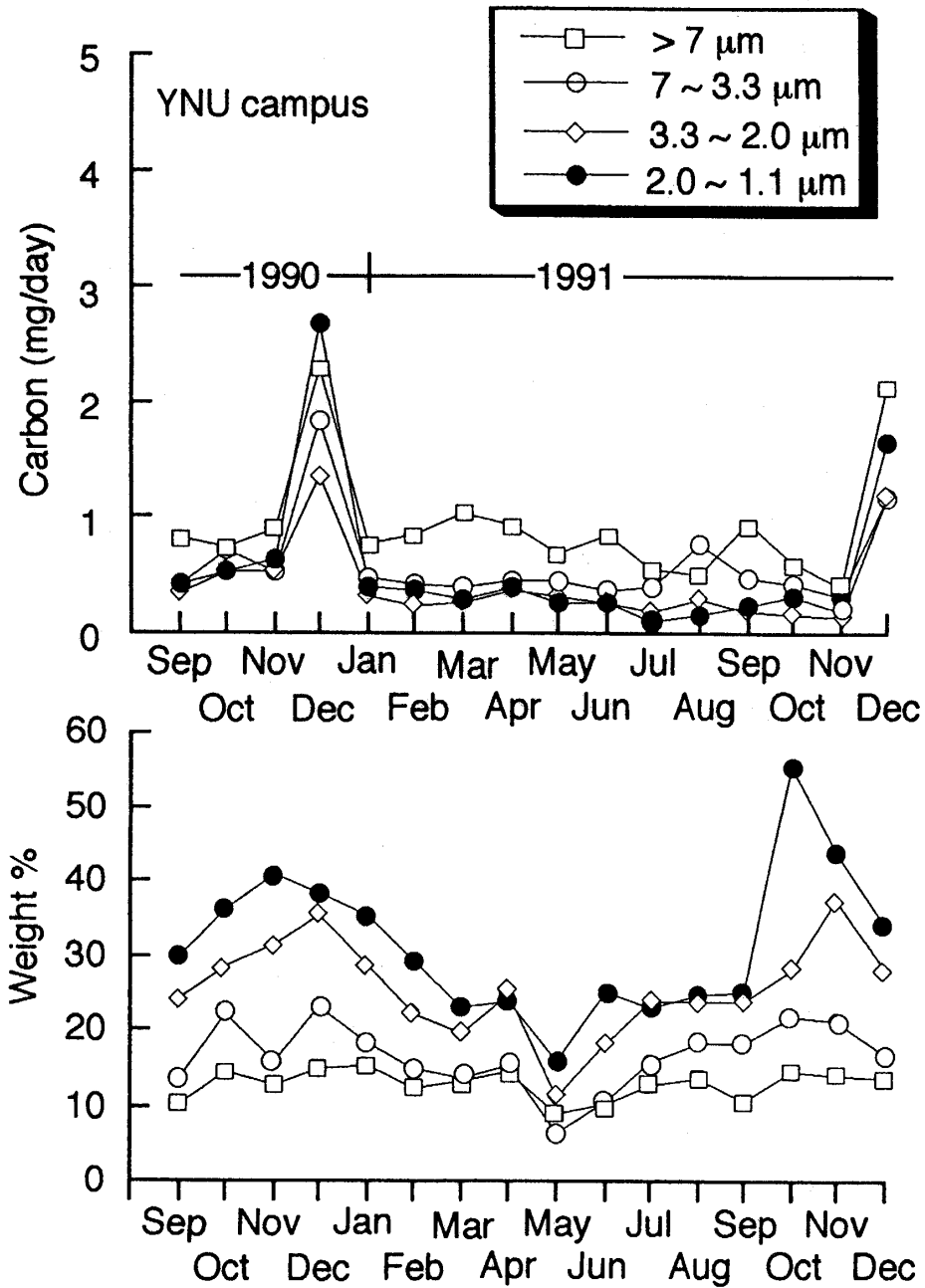


Fig. 4 1990年9月から1991年12月まで横浜国立大学キャンパスで採集したSPM試料中の1日あたりの炭素採集量(上)と炭素含有量(下)

Table 3. Carbon content in SPM collected at YNU campus from September 1990 to December 1991

Date*	Time** (Day)	Carbon wt.% in SPM†				Carbon (mg/day) ††			
		#1	#2	#3	#4	#1	#2	#3	#4
1990/09/13	9	10.04	13.84	24.06	29.89	0.82	0.43	0.35	0.42
1990/10/09	7	14.38	22.03	28.53	36.05	0.74	0.71	0.52	0.52
1990/11/13	7	12.64	15.62	31.45	40.93	0.90	0.54	0.53	0.65
1990/12/11	6	14.91	23.20	35.54	38.40	2.30	1.83	1.35	2.70
1991/01/16	8	15.20	18.44	28.47	35.39	0.78	0.48	0.32	0.40
1991/02/13	6	12.24	15.08	22.18	29.57	0.84	0.43	0.25	0.36
1991/03/12	5	13.33	13.81	19.55	22.83	1.04	0.41	0.27	0.29
1991/04/10	8	14.56	15.21	24.81	24.04	0.94	0.45	0.38	0.39
1991/05/15	8	8.94	6.42	10.90	15.94	0.70	0.45	0.31	0.26
1991/06/13	5	10.12	10.74	18.52	25.13	0.84	0.38	0.27	0.26
1991/07/09	7	12.89	15.66	23.75	23.17	0.55	0.39	0.19	0.12
1991/08/16	7	13.49	18.28	23.98	24.66	0.51	0.76	0.30	0.16
1991/09/05	10	10.64	18.31	24.04	24.94	0.97	0.48	0.19	0.23
1991/10/10	6	14.33	21.70	28.19	55.47	0.61	0.42	0.17	0.31
1991/11/12	7	13.91	21.14	37.50	43.95	0.41	0.32	0.14	0.18
1991/12/10	7	13.28	16.71	27.58	33.50	2.14	1.18	1.16	1.66

\* Starting date of sample collection. \*\* Duration of sample collection. † Determined by LECO WR-12 (761-100) carbon analyzer. †† Collected air mass: 550 l/min.

### SPM粒子の相同定

SPM粒子の存在状態の研究は、発生源、輸送機構など環境問題の解明に有用な情報を与えるものと思われる（深沢・岩附，1985）。ミクロンサイズのSPMの存在状態すなわち相の特定をするため、X-線粉末回折法（XRD）により、採集されたフラクション#1から#4までの回折パターンを測定した。その結果次の鉱物相の存在が確認された。相同定に使用した各鉱物相の回折線（Å）をカッコ内に示す。

Quartz (4.26, 3.34), Feldspar (3.21, 3.18), Gypsum (7.63, 4.28), Sal ammoniac (2.74), Calcite (3.03), Halite (2.821, 1.994), Magnetite (2.53), Illite (10.0, 3.3), Kaolin (7.17, 3.58), Cristobalite (4.05), Mullite (3.43, 3.39)。

Quartz, Feldspar, Gypsum, Calcite, Halite, および Magnetiteは、すべての採集試料中で確認された。

以上の鉱物相の他にSEM-EDS分析により次の鉱物相と化合物の存在が確認されたが、XRD分析では確認できなかった。

Zircon, Chlorite, SiC, Si, Corundum, Pyroxene, Amphibole, Mica, Olivine, Talc, Pyrite, Apatite, Metallic iron spherule, Na-sulfate, Fly-ash spherule。

すべての採集試料中でその存在が確認されたQuartz, Feldspar, Gypsum, Sal ammoniac, Calcite, HaliteのXRD回折強度と季節変化について検討した。1993年に採集された試料中のフラクション#1から#4の採集量と採集期間中の降水量を示す (Fig. 5a & b)。

Quartz, Calcite, Haliteは4月と11月付近に極大を示す (Fig. 5a & b)。QuartzとCalciteは代表的な土壌起源粒子で、また黄砂の主要構成物でもある (石井, 1980, 田崎ほか, 1990)。QuartzとCalciteの4月の増大ピークは黄砂起源であろう。一方, Feldspar (Fig. 5-a) とGypsum (Fig. 5-b) は、いくつかの例外的に高い採集日が観測されたが、全体としては季節による系統的増減を示さない。

Sal Ammoniacは主にフラクション#3と#4で確認された (Fig. 5-a)。その存在量は夏季に比べて冬季では3-5倍高い値を示す。Sal Ammoniac粒子はアンモニア粒子起源と考えられている二次エアロゾル粒子で (大田, 1990)、大気中の酸性ガスとアンモニアガスの反応により生成する。アンモニアガスは空気中の酸性物質を中和する重要な役割をはたしていると考えられ、燃焼過程、人体や動物の呼吸・発汗、動植物の遺骸の微生物分解等により空気中に放出される。Sal Ammoniac ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) は  $\text{NH}_3 + \text{HCl}$  の反応で生成するが、この反応は温度依存性が高く夏季にはSal Ammoniacは分解しやすい。

Haliteは海塩粒子の代表的なものでフラクション#1に捕集された。横浜では南よりの風が卓越する夏季に海塩粒子が多量に陸に運ばれると予想された。しかし1990-1994年を通して、Haliteは夏季に少なく冬季に多い予想とは逆の傾向が得られた (Fig. 5-b)。Halite ( $\text{NaCl}$ ) は水溶性の鉱物で、降雨のWash out効果を大きく受けるものと考えられる。Haliteは比較的降水量の少ない冬季に比較的少量に存在する (Fig. 5-b)。

### SEM-EDS分析

フラクション#1, #2, #3, についてSEM-EDS分析を行ない、粒子の形状と化学組成を検討した。Fig. 6-1,2にいくつかの粒子の代表的なSEM像を示す。

土壌起源粒子は、ほとんどが丸みをおびた、あるいは破碎された形状で、その表面に炭素粒子や微細な粒子が付着している (Fig. 6-1a)。土壌粒子の他に、球状のフライアッシュや球状の鉄酸化物が比較的多数観察された (Fig. 6-2b)。フライアッシュからO, Si, Al, Caと少量のFeとKがEDS分析で検出された (cf. 早川ほか, 1984)。

ほとんどの土壌粒子の表面に炭素、イオウあるいは塩素がEDS分析で検出



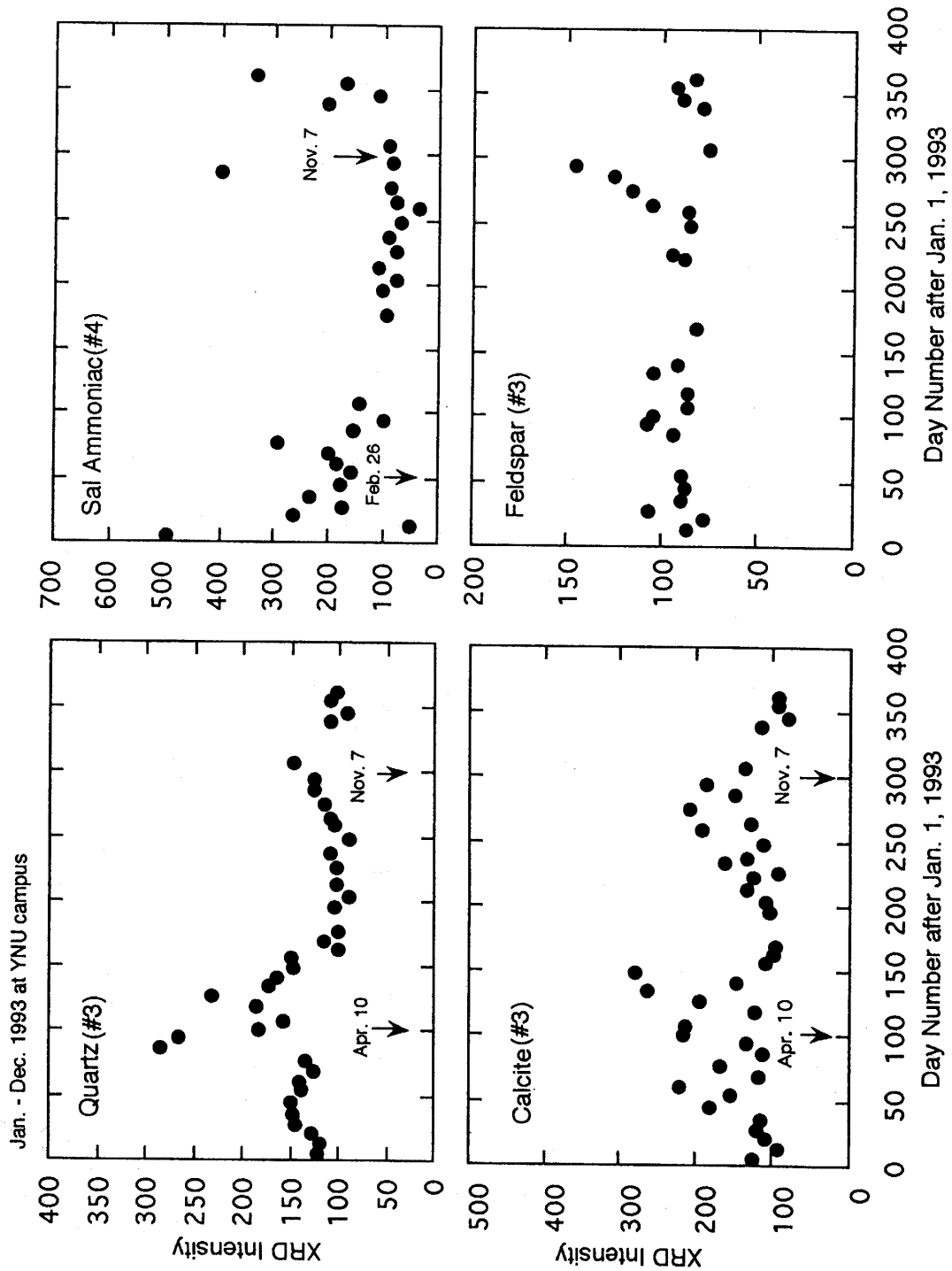


Fig. 5-a

Fig. 5a&b 1993年に横浜国立大学キャンパスで採集したSPM試料中のQuartz, Calcite, Sal Ammoniac, Feldspar, Gypsum, HaliteのXRD強度の季節変化とSPM採集量および平均降水量との関係

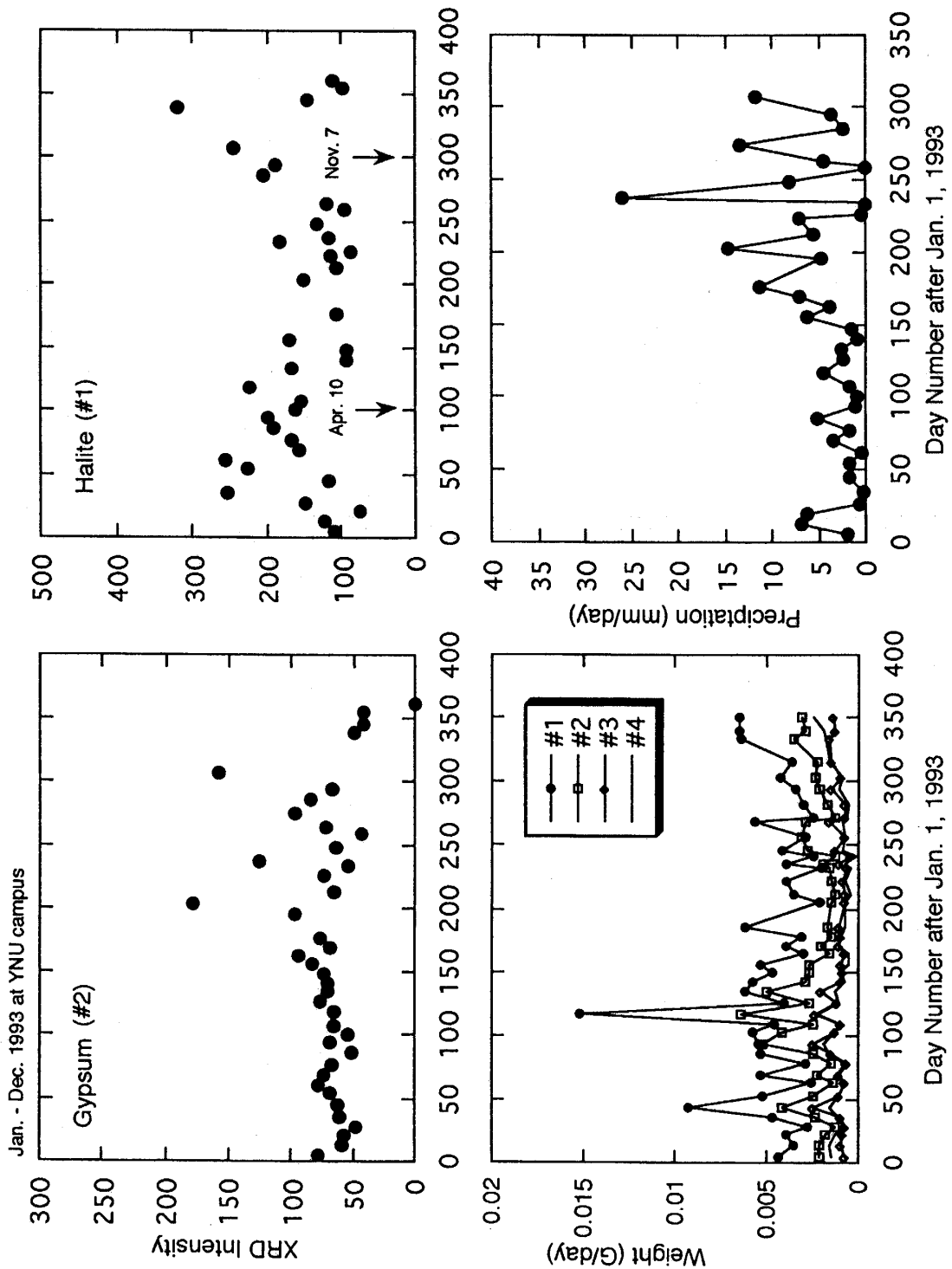


Fig. 5-b

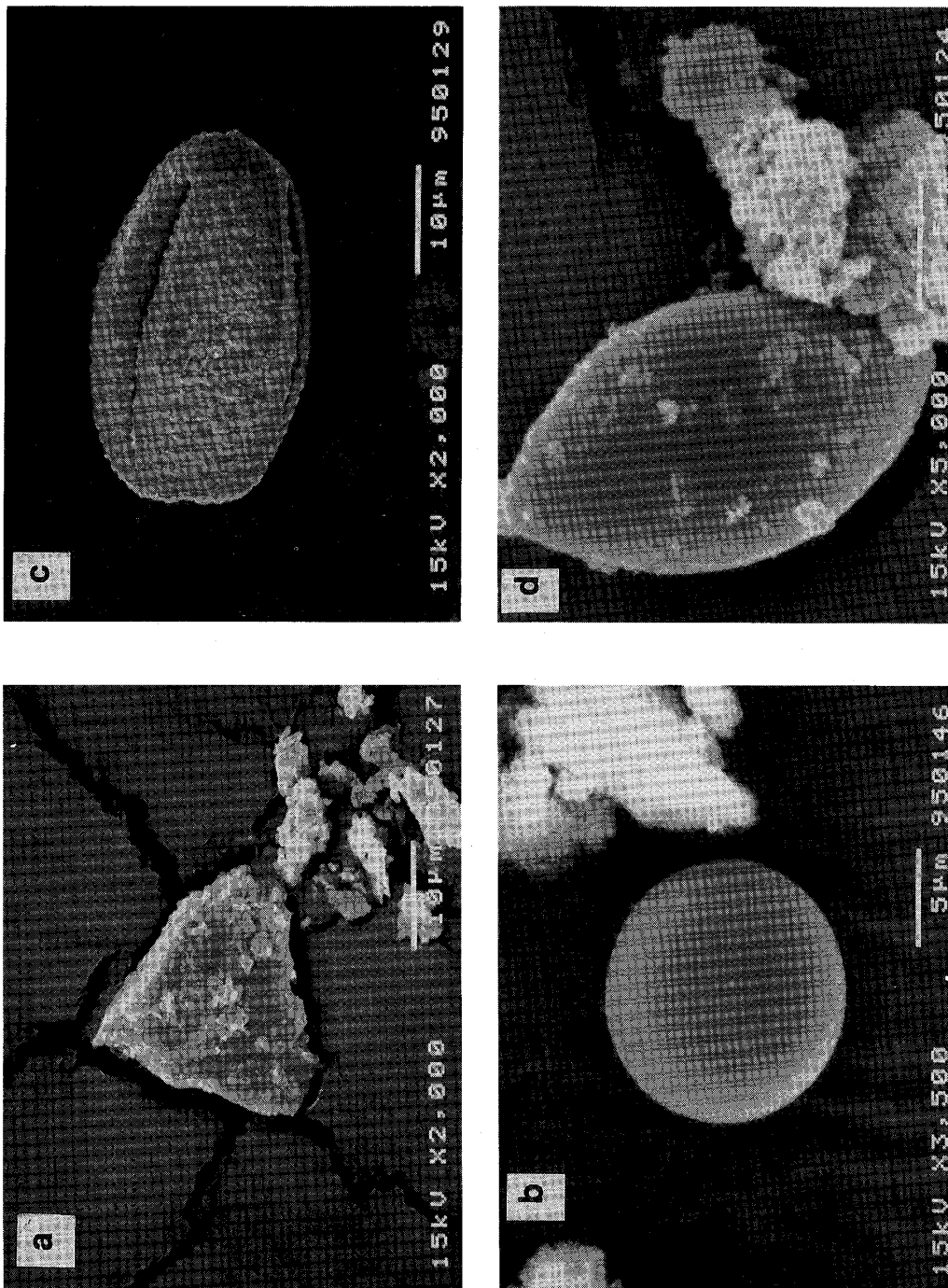


Fig. 6-1 横浜国立大学キャンパスで採集したSPM粒子のSEM像  
a 破碎された形状を示すQuartz (石英) 粒子    b 球状フライアッシュ  
c 双葉類の花粉. 表面や溝に微細粒子が付着している  
d 微細粒子の付着した花粉. 右下は珪酸塩粒子

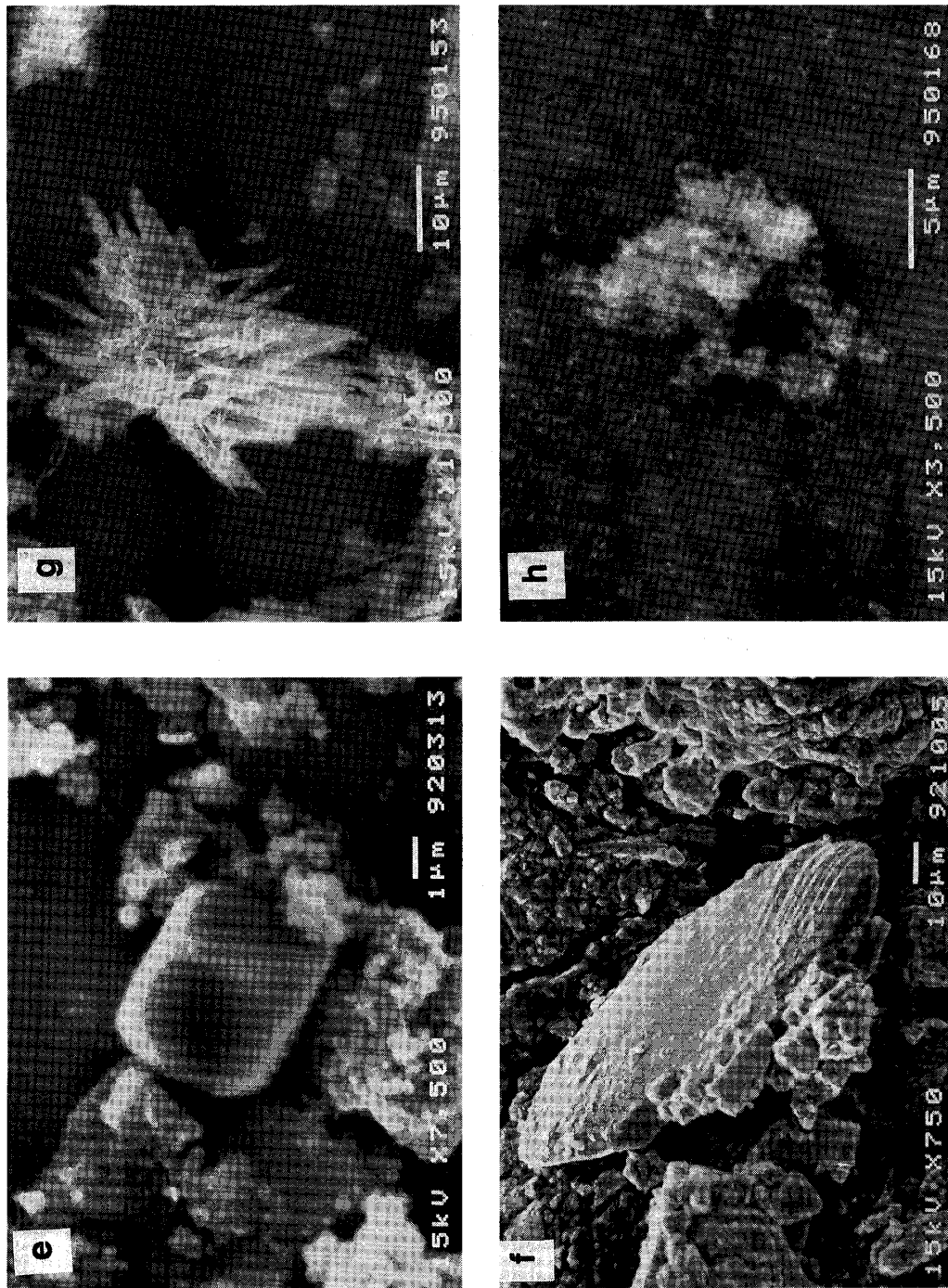


Fig. 6-2 横浜国立大学キャンパスで採集したSPM粒子のSEM像  
e Halite (NaCl) の六面体結晶 (中央) f Gypsumの巨大舟形結晶  
g Gypsumの針状結晶 h ブラックカーボン微細粒子の集合体, 中央の塊状結晶は珪酸塩土壌粒子

された。また花粉粒子も同様で、炭素、イオウあるいは塩素を含む微細粒子がその表面に付着している (Fig. 6-1c,d)。他に、結晶面の良く発達した六面体Halite結晶が普通に観察された (Fig. 6-2e)。

2種類の異なった形状のGypsumの存在が確認された。最も多量に存在する舟形の結晶は最大径約 $100\mu\text{m}$ の巨大粒子で、結晶面は破碎あるいは研磨されているように見える (Fig. 6-2f)。一方、結晶面のよく発達した長径約 $10\mu\text{m}$ 以下の針状Gypsum結晶の集合体は、他の結晶表面から放射状に結晶成長した形状を示す (Fig. 6-2g)。これら針状Gypsum結晶は、空气中を浮遊している土壌粒子の表面に硫酸ミストが付着し成長した二次的粒子と思われる。表面が研磨あるいは破碎されたGypsum結晶は土壌起源の自然粒子あるいは脱硫酸施設起源の人為粒子であろう。

ブラックカーボンなど人為起源粒子は一般にサブミクロンサイズの微細粒子で (笠原, 1990), ハイボリュームサンプラーによる採集過程で他の粒子とフィルター上で衝突するため、数日から一週間の長時間にわたり採集した試料からその大気浮遊時の形状を明らかにすることは困難である。大気浮遊時の形状を検討するため、ローボリュームサンプラーで5分間メンブレンフィルター上に採集した試料についてSEM観察を行ない、ブラックカーボンの多粒子集合体が観察された (Fig. 6-2h)。これは、比較的粗粒な ( $1-2\mu\text{m}$ ) の土壌粒子のまわりにサブミクロンサイズのカーボン粒子が凝集した約 $5\mu\text{m}$ 径の、粒子の集合体である。

### パーティクルアナライザーによる粒子分析

SPMは微細で大気中に微量にしか存在しないため、その組成、構造、形状、粒径、および大気中濃度に関する情報を得ることは容易ではない。横河電機株式会社が最近開発したパーティクルアナライザー装置 (PT-1000) を用いて、短時間 (5-20分) で採集した試料について、個々のSPM粒子の化学組成、相対個数比と粒径などの評価を行った。

パーティクルアナライザー (PT-1000) はマイクロ波誘導プラズマ (He-MIP) を用いた微粒子成分分析装置で、微粒子一個の化学組成と同時に粒径と個数を含めた情報を容易に得ることがきる (高原, 1993)。Fig. 7に示したように、メンブレンフィルター上に採集された微粒子をHe雰囲気中に置き、Heをキャリアガスとするアスピレーターを用いて吸収ノズルの先端から吸い上げ、順次プラズマの中心に導入する。ノズルの先端から吸い上げられた微粒子は、アスピレーターの音速領域を通過するとき、凝集しているものは

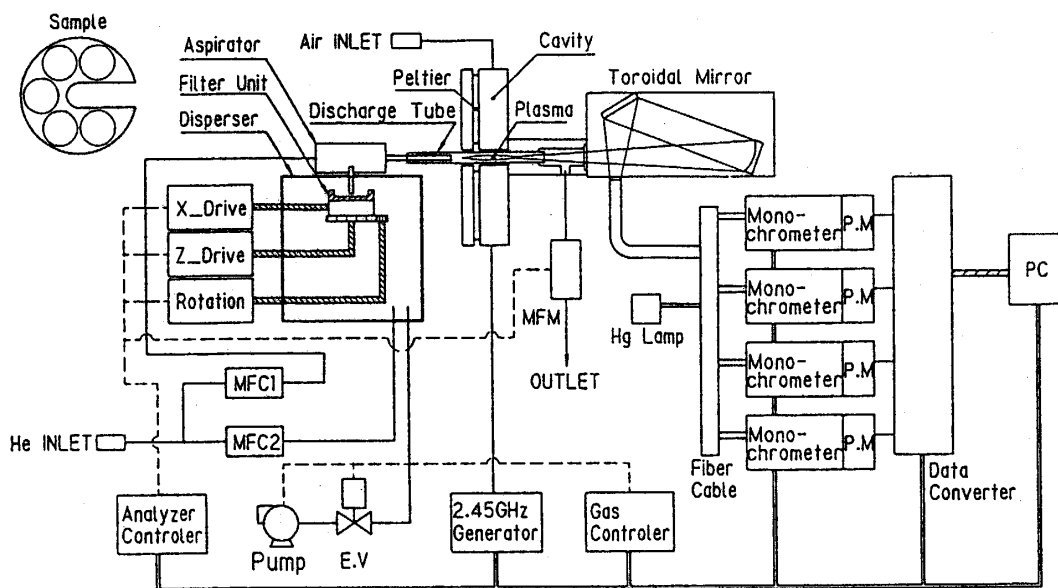


Fig. 7 パーティクルアナライザーの概念図 (高原, 1993から転載)

バラバラになり一個づつプラズマに導入され蒸発・原子化され、さらに原子やイオンも励起される。励起に伴う発光スペクトルは、石英光ファイバーを通して4台の分光器にはいり4元素同時測定が行われる。フォトマルを通したデータは、コンバーターにより $130\mu\text{sec}$ の時間分解能で処理される。発光の回数から個数、分光器の設定波長と発光の同期性から化学組成の情報が得られる。発光強度は粒子の質量に比例し、真球で単一元素組成であれば粒径の3乗に比例する。発光強度と粒径の間の相関を標準物質についてキャリブレーションし、試料中の微粒子が真球であると仮定したときの粒径（等価粒径）を発光強度から推定できる。

横浜国立大学教育学部第3研究棟屋上、小田原市根府川・片浦小学校屋上、藤沢市・神奈川県立教育センター屋上の3地点で1993年12月と1994年6月と11月に、ローボリュウムサンプラーで5-20分間採集された試料について検討した。採集日の天候は晴れまたは曇りで、ほとんど無風であった。パーティクルアナライザーによる分析は、C, Na, Al, Si, S, Cl, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, W, Pbについて行った。

横浜国立大学で1993年12月に採集したSPMについて、分析した各元素の発光個数と、発光強度から推定された炭素微粒子の”等価粒径”分布をFig. 8に示す。他の元素に比べて、炭素の発光個数が圧倒的に多い。これにつづき、

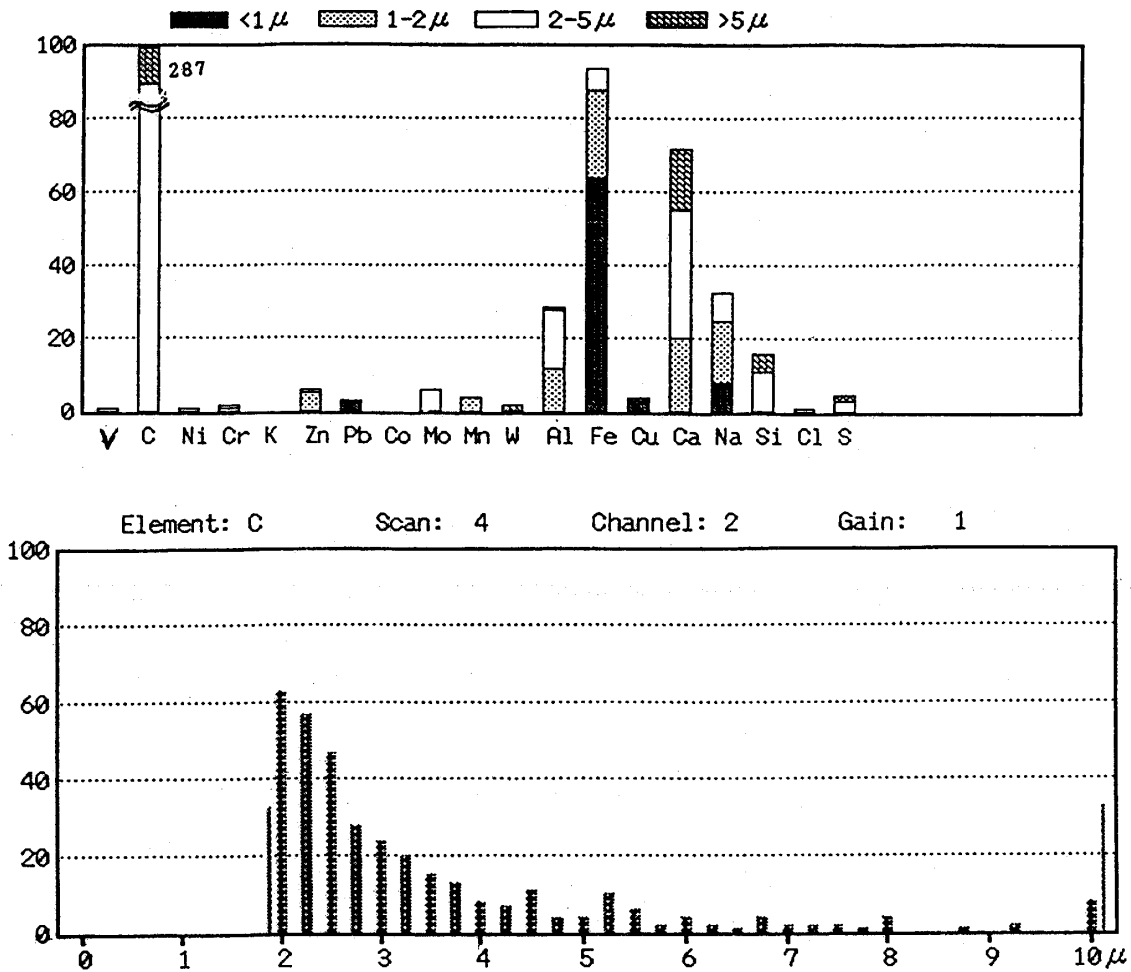


Fig. 8 横浜国立大学で15分間採集したSPM粒子についてのパーティクルアナライザーによる測定結果. 発光回数のヒストグラフ (上) と炭素の等価粒径分布 (下)

Si, Fe, Al, Ca, Naの発光回数が比較的多く, S, V などその他の元素の発光回数は数オーダー低い。炭素はモノモーダルな等価粒径分布を示し, サブミクロン領域に粒径のマキシマムが存在することを示唆している。炭素は他の元素とは同期発光をほとんど示さない。一方, Fe, Mg, Si, Ca, Al, Naは集中の悪い発光強度分布を示し, 他の元素との同期発光が多く見られた。これは, SPM中のCを含む粒子の大部分が炭素単一粒子であるが, Fe, Mg, Si, Ca, Al, Naは複数の化合物として存在していることを示唆している。このことは, SEM-EDSによる観察結果と一致している。

同期発光を示す粒子について, 測定元素の発光強度間の相関を検討した。

まれに見られる炭素と他の元素と同期発光では、炭素の発光強度とCaやSiの発光強度との間に比較的良い相関が見られた (Fig. 9)。SEM-EDSより、いくつかの試料においてCa-炭酸塩とSiC粒子の存在が確認された。これら同期発光はそれぞれCa-炭酸塩とSiC粒子の発光によるものと考えられる。Sと他の元素との同期発光はほとんどみられなかったが、例外的にSとCの同期発光が見られ、両元素の発光強度に正の良い相関が認められた。粒子表面をCa硫酸塩によりコーティングされた、あるいは粒子表面に微細な硫酸塩化合物が付着した粒子がSEM-EDSでしばしば観察される。S-Cの正の相関は、硫酸塩化合物が炭素粒子表面に強固に付着した複合粒子によるものと推定される。

Fig. 10 に横浜国立大学、藤沢、根府川で採集した試料の、SiとFeの同時発光強度の関係を示す。このような正の良い相関はSiとMgにも見られた。これらは、土壌起源粒子によるものと考えられる。SEM-EDS とXRDでは、これら土壌起源粒子の他に、海塩粒子、Sal ammoniacなどの存在が確認されたが、それらはパーティクルアナライザーでは確認できなかった。

SPM中の個々の粒子の存在個数をパーティクルアナライザーにより推定することはできない。しかしこの方法により、化学的に異なった粒子それぞれの存在個数の相対比を容易に得ることができる。例えば、横浜国立大学キャンパスと根府川の片浦小学校で1994年11月に20分間採集したデータを比較すると、横浜国立大学試料が、サブミクロンサイズの炭素と土壌起源粒子 (Siの発光個数で近似) の存在比 (Cの発光個数/Siの発光個数) で約2倍、等価粒径1-2 $\mu$ mの炭素粒子の発光個数で約6倍高い値を示す。

従来SPMの分析方法としてXRF, PIXEなどが用いられてきたが、これらの分析手段は採集試料についての平均的要素分析で、微粒子一個の組成をあきらかにすることが困難であった。一方、SEM-EDS やTEM-EDSなどのマイクロビーム分析法では、個々の粒子の局所的組成情報は得られるが、粒径分布、粒子の個数の情報を得るためには長時間の測定が必要であった。今回使用したパーティクルアナライザーは、個々の粒子の個数、組成、粒径についての情報を容易に得ることのできる全く新しい分析法で、ミクロンサイズの個々の微細粒子の定性化学分析と粒径分布の評価に有効である。さらに、短時間で採集した微量試料のついて多くの情報を得ることができ、リアルタイムでのSPMの物質科学的評価が可能である。他の分析方法と併用することにより、粒子の移動や変質機構、発生源別汚染寄与率の評価にも今後有効であると考えられる。



### Si-C 発光強度の相関

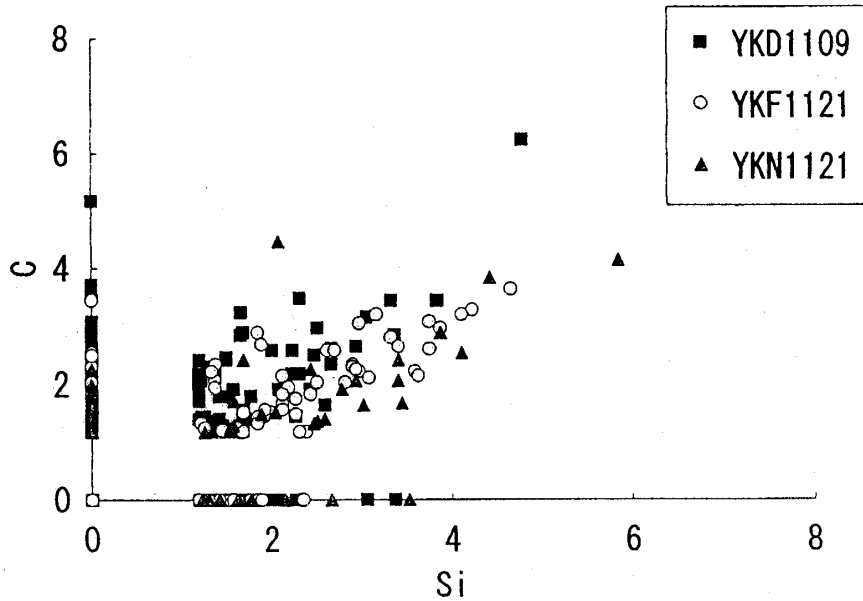


Fig. 9 パーティクルアナライザーで測定したSPM粒子のSiとCの同期発光強度の相関. 単位は発光強度 (Volt)

YKD1109 (1993年11月9日に採集した横浜国立大学採集試料)

YKF1121 (1993年11月21日に採集した藤沢市県教育センター採集試料)

YKN1121 (1993年11月21日に採集した小田原市根府川採集試料)

### Si-Fe 発光強度の相関

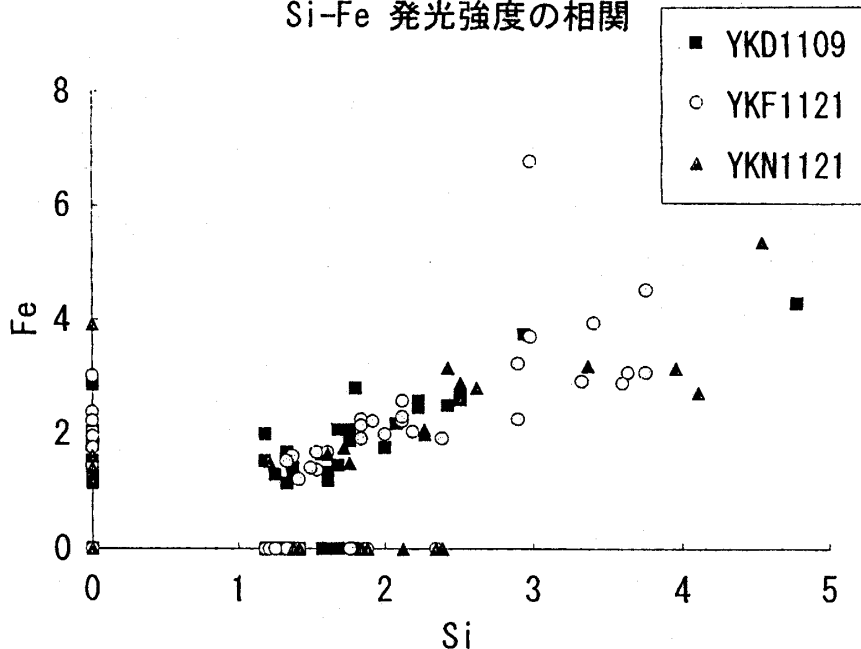


Fig. 10 パーティクルアナライザーで測定したSPM粒子のSiとFeの同期発光強度の相関. 単位は発光強度 (Volt). 分析試料はFig. 9と同じ

#### 4. まとめ

ハイボリュームエアサンプラーを用いたSPMの連続採集を、1990年9月から1994年11月までの約4年間、横浜国立大学教育学部構内で、1993年2月から1994年2月までの1年間、藤沢市の神奈川県立教育センター屋上と小田原市根府川の片浦小学校屋上で行なった。採集したSPMの存在状態、形状、および組成をX-線回折装置、走査型電子顕微鏡、エネルギー分散型エレクトロンマイクロプローブ化学分析装置とパーティクルアナライザーを用いて検討した。

1992年以降、横浜国立大学におけるSPM採集量は減少した。いずれの年も春期に採集量が増大した。1992年12月から1993年11月までの採集平均値から得られた横浜国立大学におけるSPM平均値は $0.026\text{mg/m}^3$ であった。横浜国立大学で採集したSPM試料の約50 wt.%以上がサブミクロンサイズの粒子からなり多量のブラックカーボンが含まれている。多種の土壌起源鉱物粒子、海塩粒子、Sal ammoniacなどのミクロンサイズ粒子が確認された。比較的粗粒な粒子の表面にイオウ化合物、ブラックカーボンが付着し、カルシウム硫酸塩結晶 (Gypsum) が生成・成長している事が観察された。

横浜国立大学、藤沢、および根府川の3地点におけるSPM採集量の季節変化を比較し地域的特性を検討した。SPM濃度は4月の増大ピークを除き各観測点に特有な局所的なもので、局所的な発生源に大きく影響されているものと思われる。三地点で共通に観察された4月の増大ピークは、試料中のQuartzとCalciteの増大によく対応しており、黄砂の影響を示していると考えられる。

パーティクルアナライザーにより、化学的に異なった粒子それぞれの存在個数の相対比を容易に得ることができた。横浜国立大学キャンパスと片浦小学校で1994年11月に20分間採集したデータを比較すると、横浜国立大学試料が、サブミクロンサイズの炭素と土壌起源粒子 (Siの発光個数で近似) の存在比で約2倍、等価粒径 $1-2\mu\text{m}$ の炭素粒子の発光個数で約6倍高い値を示した。

#### 謝 辞

静岡大学の鈴木修二氏には研究開始から終始多くの示唆をいただいた。無機材料研究所の大橋晴夫氏および大谷茂樹氏にはXRD分析と炭素分析についてお世話になった。片浦小学校の渡邊喜充氏と米山利夫氏には観測・採集に便宜をはかっていただいた。ここに厚くお礼を申し上げる。この研究の一部に、横浜国立大学平成4年度教育研究特別経費をあてた。

### 参考文献

- Charlson, R.J. (1988) Have the concentrations of tropospheric aerosol particles changed? In Rowland, F.S., and Isaksen, I.S.A. eds. *The Changing Atmosphere*, John Wiley, 79-90.
- Dockery, D.W., Pope, C.A.III, Xu, X., Spengler, D., Ware, J.H., Fay, M.E., Ferris, B.G., and Speizer, F.E. (1993) An association between air pollution and mortality in six U.S. cities, *New England Jour. Medicine*, 329, 1755-1759.
- 深沢力・岩附正明 (1985) 大気粉じんの化学処理とキャラクターゼーション, *大気汚染学会誌*, 20, 23-32
- Graedel, T.E., Hawkins, D.T., and Claxton, K.D.M. (1986) *Atmospheric Chemical Compounds*, Academic Press, pp. 732.
- Grassl, H. (1988) What are the radiative and climate consequences of the changing concentration of atmospheric aerosol particles? In Rowland, F.S. and Isaksen, I.S.A. eds. *The Changing Atmosphere*, John Wiley, 187-199.
- 早川千尋, 小方通照・峰岸慎治・松林真行・松野武雄 (1984) 石炭フライアッシュ中の炭素の特性 (1984) *横浜国立大学環境研紀要*, 11, 53-68
- 石井英二 (1980) 黄砂-大陸の砂-, *気象*, 24, 24-27
- 笠原三紀夫 (1990) 粒子状大気汚染, *大気汚染学会誌*, 25, 111-122
- 河村公隆 (1989) エアロゾルと地球環境, *地学雑誌*, 98, 791-797
- 溝畑朗・松田八束・坂本和彦・門脇怜 (1986) 粒子状大気汚染物質の化学組成, *大気汚染学会誌*, 21, 83-103
- 中島徹・加藤温中 (1994) ディーゼル粒子の性状と生体影響, *エアロゾル研究*, 9, 187-196
- 大田幸夫 (1990) 大気エアロゾル, *化学総説*, 10, 大気の化学
- Suzuki, S., Takafuji, S., and Miyamoto, T. (1989) Particulate air pollutants as enhancers of IgE production, *ACI News*, 113, 76-78.
- Takafuji, S., Suzuki, S., Koizumi, K., Tadokoro, K., Miyamoto, T., Ikemori, R., and Muranaka, M. (1987) Diesel-exhaust particulates inoculated by the intranasal route have an adjuvant activity for IgE production in mice. *Jour. Allergy Clinical Immunol.*, 79, 639-645.
- Takafuji, S., Suzuki, S., Koizumi, K., Tadokoro, K., Ohashi, H., Muranaka, M., and Miyamoto, T. (1989) Enhancing effect of suspended particulate matter on the IgE antibody production in mice, *Int. Arch. Allergy. Appl. Immunol.*, 90, 1-7.
- 高原寿雄 (1993) マイクロ波誘導プラズマを用いた微粒子成分分析法, *ウルトラクーンテクノロジー*, 5, 310-318
- 田崎和江・森川真理子・中尾允・富田克利 (1990) 黄砂および黄砂中の粘土鉱物, *島根大学地質学研究報告*, 9, 17-27