

放射化分析による大気浮遊塵成分元素の 粒径分布の測定（Ⅱ）

青木 敦・石井 孝・富山 毅*・山本 勲*

Neutron Activation Analysis of Size-separated Airborne Dust Particles (II)

ATSUSHI AOKI, TAKA ISHII, TSUYOSHI TOMIYAMA* and ISAO YAMAMOTO*

京都市南区で1975年5月及び1975年11月にアンダーセン・エア・サンプラーを用いて粒径を分けて採取した大気浮遊塵の中性子放射化分析を行ない、成分元素濃度の粒径分布を求めた。更に、その粒径分布の解析から、Al, Sc, Th は同じ粒子の成分元素であること、又、これらの元素及び Zn, Sb, Br, Se はほぼ対数正規分布となるが、V, Cl, Na, Mn, Hg, Cr, Ce, Co は複合的な分布を持つことを示した。更に、1975年1月に京都市北部で採取した試料についての実験結果と併せ考察して、大気浮遊塵成分元素の粒径分布のパターンが測定時期及び場所で大きく変化しないことを示した。

I 緒 論

大気中に含まれる粒子状浮遊物の成分元素の濃度の粒径分布は大気汚染と密接な関係を有している。我々は前回の報告¹⁾（以下では報告（Ⅰ）として引用する）で、京都府立大学に於てアンダーセン・エア・サンプラーにより粒径別に採取した試料の中性子放射化分析の結果について述べ、土壌粒子に多く含まれる元素は空気運動力学的粒径が大きい（数 μm 程度）粒子に多く含まれ、自動車の排気ガスや重油の燃焼に関係の深い Br, Cl, V 及び地場産業に関連すると思われる Zn, Sb 元素は何れも微粒子（ $1 \mu\text{m}$ 以下）に多く含まれることを示した。

この報告では、前回に引継ぎ、測定場所を変えて同種の実験を行ない、報告（Ⅰ）の結果を確認すると共に、更に元素間の関連について解析を行なう。

Ⅱ サンプルング及び放射化分析

試料は京都南観測点（京都市南区西九条管田町向井石油社屋屋上、地上約10m）で、第1回目は1975年4月23日より5月9日までの連続16日間、第2回目は1975年11月4日より11月18日までの間の14日間アンダーセン・エア・サンプラーを用いて28.3 l/minの通気

速度で採取した。第1回目の全通気量及び全集塵量は650m³及び25.3mg、又、第2回目はそれぞれ566m³及び20.4mgであった。試料採取に使用した装置は報告（Ⅰ）のものと同じであるが、サンプラーは百葉箱の代わりにアルミ製のシュルターの中に入れて使用し、又、5月の収塵のときコンプレッサーが過熱したので、11月のときには電源規格に適合したものと交換して使用した。試料は空気運動力学的粒径によって第1表のように分級される。表中のFはバックアップフィルターを表わす。

試料の放射化は京都大学原子炉実験所の研究用原子

第1表 粒 径 区 分

分 級 ステージ	分級粒径範囲 (μm)
0	>11
1	7.0 ~ 11
2	4.7 ~ 7.0
3	3.3 ~ 4.7
4	2.1 ~ 3.3
5	1.1 ~ 2.1
6	0.65 ~ 1.1
7	0.43 ~ 0.65
F	<0.43

* 岡山理科大学, Okayama College of Science

炉により行ない、試料のガンマ線スペクトルは有効体積が46cm³のGe(Li)半導体検出器で測定した。中性子照射の条件や測定回路及びデータ処理については報告(I)と全く同様である。

III 結果及び考察

京都南観測点で1975年5月及び11月に採取された大気浮遊塵の放射化分析の結果決定された浮遊塵成分元素の粒径別大気中濃度の値を、それぞれ第2表(i)及び(ii)に示す。表中、括弧中に記入されている数字は各測定値の最後の桁に含まれている統計誤差を表わしており、原則として実験装置や放射化断面積の値に対する誤差等は含まれていない。又、不等号で示されている値は、明確なピークが認められなかったもので、測定値の統計誤差(標準偏差)の絶対値を上限としてある。

第2表の元素濃度を前回の報告(I)に準じて、粒径が小さくなるにつれて大気中濃度が急激に減少する元素、逆に急激に増加する元素、及びこれら以外の変化を示すものの3群に分けてグラフに書くと5月に採取した試料(以下M5と略記する)に対しては第1図(a), (b), (c)のように、又、11月に採取した試料(以下

M11と略記する)に対しては第1図(d), (e), (f)のようになる。なお、Crは作図の都合により(d)に記入した。これらの元素濃度の粒径分布の様子は濃度の値やピーク・ステージの多少の変動はあるが、各元素はついで良く似たパターンを示している。更に、報告(I)に示した京都北観測点(京都府立大学)で1975年1月に採取した試料(以下F1と略記する)に対する結果とも同様な傾向を示している。殊に、Al, Sc, Th, Ti, Sb, V, Br, Naは試料F1, M5, M11でそれぞれ大体相似した分布を示している。特に、先頭にあげた4元素は元素間でも相似したパターンを示す。また、Zn元素については、F1では粒径が小さくなるにつれて濃度が単調に増加し、M5, M11で観測された1.8 μ m附近のピークは認められなかった。京都南観測点附近ではZn元素の大気中濃度が他の地域とくらべて異状に高く、これが同地区の地場産業との関連が考えられることはこれまでの報告¹⁾に示す通りであるが、粒径分布の相違は、京都南観測点附近で発生したZn元素を含む浮遊粒子が、同観測点から約7km北方に位置する京都北観測点まで大気中を拡散する間に粒径の大きな粒子が沈降除去されたためと推論される。なお、Mamuro達が堺市で行なった測定の結果も我々

第2表(i) 浮遊塵成分元素の粒径別大気中濃度 ($\times 10^{-3} \mu\text{g}/\text{m}^3$)

元素	分 級 ス テ ー ジ								
	0	1	2	3	4	5	6	7	F
Na	91(8)	50(4)	94(8)	166(14)	145(12)	97(8)	57(5)	54(5)	43(9)
Al	250(20)	71(6)	77(7)	96(8)	66(5)	50(4)	23(2)	19(2)	0(3)
Cl	78(6)	40(3)	104(8)	156(11)	109(8)	32(3)	25(2)	22(2)	124(24)
K	82(8)	25(4)	54(6)	65(8)	51(8)	34(5)	33(5)	41(6)	49(9)
Sc	0.027(1)	0.0061(3)	0.015(1)	0.023(1)	0.15(2)	0.0058(4)	0.00092(8)	<0.0004	<0.0004
Ti	31(3)	10(1)	13(1)	17(3)	10(2)	5(1)	4(1)	8(1)	15(4)
V	0.82(6)	0.38(3)	0.41(3)	0.58(5)	0.56(5)	0.86(6)	1.2(1)	2.7(2)	5.9(5)
Mn	4.7(4)	1.6(1)	2.7(2)	3.6(3)	2.8(2)	2.3(2)	2.8(2)	2.9(2)	2.4(2)
Fe	204(7)	32(5)	106(6)	176(7)	90(6)	32(5)	<5	<5	9.8(6)
Co	0.10(1)	0.013(6)	0.046(7)	0.088(9)	0.047(8)	0.020(7)	<0.008	<0.008	0.022(5)
Zn	11(2)	3.0(2)	4.8(1.6)	17(4)	18(4)	37(4)	32(3)	15(2)	29(5)
Se	0.017(2)	<0.020	0.021(18)	<0.020	0.019(20)	0.52(5)	0.15(2)	0.14(3)	0.26(3)
Br	0.49(5)	0.28(4)	0.52(6)	1.1(1)	1.2(1)	1.6(2)	1.5(2)	1.7(3)	6.6(5)
In	0.0011(1)	<0.0009	<0.0009	0.0013(3)	<0.0009	0.0019(4)	0.0021(5)	0.0035(5)	<0.0009
Sb	0.11(1)	0.043(6)	0.10(1)	0.25(1)	0.29(1)	0.52(1)	1.1(1)	1.5(2)	4.0(4)
I	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	0.10(2)	0.18(3)	0.47(7)
La	0.11(2)	0.027(5)	0.11(3)	0.16(3)	0.10(3)	<0.03	<0.03	0.036(12)	<0.03
Ce	0.34(2)	0.070(4)	0.18(3)	0.24(3)	0.16(3)	0.066(4)	0.037(2)	0.053(3)	0.045(3)
W	0.11(7)	0.095(19)	0.10(2)	0.11(3)	<0.03	0.085(5)	<0.03	<0.03	<0.03

(京都南 1975年5月)

第2表 (ii) 浮遊塵成分元素の粒径別大気中濃度 ($\times 10^{-3} \mu\text{g}/\text{m}^3$)

元素	分 級 ス テ ー ジ								
	0	1	2	3	4	5	6	7	F
Na	109(4)	72(3)	144(5)	166(6)	133(5)	83(3)	66(3)	64(3)	90(7)
Al	266(24)	148(9)	184(9)	142(9)	70(4)	24(2)	6.0(10)	7.5(6)	<0.6
Cl	114(7)	106(6)	206(9)	235(12)	179(12)	125(6)	147(7)	256(11)	764(40)
K	92(6)	52(6)	59(11)	<8.0	<8.0	<8.0	51(8)	73(8)	93(11)
Sc	0.030(2)	0.015(2)	0.021(2)	0.015(2)	0.0077(2)	0.0026(4)	0.00086(4)	<0.00042	<0.00042
Ti	33(5)	19(3)	28(3)	40(7)	19(3)	12(2)	<2.0	<2.0	<2.0
V	0.88(6)	0.72(4)	0.98(4)	1.1(2)	1.0(2)	0.94(4)	1.9(2)	4.8(2)	8.4(4)
Cr	1.5(2)	0.85(6)	1.1(2)	1.7(2)	1.2(2)	0.59(6)	0.52(8)	0.73(8)	<0.08
Mn	4.6(3)	3.1(2)	4.2(2)	3.9(2)	3.0(2)	4.0(2)	4.9(2)	5.3(2)	4.1(2)
Fe	231(15)	118(10)	173(13)	150(12)	91(9)	38(8)	15(9)	16(9)	<9
Co	0.18(2)	0.067(5)	0.12(2)	0.14(2)	0.055(5)	0.026(5)	0.019(7)	0.034(8)	<0.008
Zn	38(5)	24(6)	29(5)	15(5)	49(7)	67(4)	37(5)	18(4)	54(11)
As	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	0.64(2)	1.1(6)
Se	0.072(23)	0.034(17)	0.025(20)	0.074(20)	0.056(20)	0.11(2)	0.17(3)	0.21(3)	0.20(4)
Br	0.34(6)	0.37(4)	0.78(7)	1.4(2)	2.8(3)	2.6(3)	3.1(3)	4.4(3)	13(2)
Ag	0.038(11)	<0.024	<0.024	0.048(20)	<0.024	<0.024	0.061(24)	0.052(24)	0.042(27)
In	<0.0012	<0.0012	<0.0012	<0.0012	<0.0012	0.0015(10)	0.0050(12)	<0.0012	<0.0012
Sb	0.20(2)	0.18(2)	0.23(2)	0.34(2)	0.50(3)	0.86(3)	1.4(2)	1.8(2)	4.2(3)
I	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.14(5)	0.20(5)	<0.05
Cs	0.015(3)	0.0037(24)	0.010(3)	0.0064(28)	0.0080(28)	<0.0028	0.0046(37)	0.0095(71)	0.0047(42)
La	0.19(2)	0.079(14)	0.093(23)	0.15(3)	0.064(20)	0.043(12)	<0.02	0.10(2)	0.13(2)
Ce	0.39(3)	0.20(2)	0.29(2)	0.18(2)	0.10(2)	0.054(20)	0.10(3)	0.16(3)	0.22(5)
Eu	0.39(6)	0.22(6)	<0.1	0.43(11)	0.61(11)	0.28(3)	<0.1	<0.1	0.52(3)
Hf	0.015(4)	0.0045(27)	0.0076(31)	0.0087(30)	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003
Ta	0.016(4)	0.0066(32)	0.011(4)	0.010(4)	0.0058(35)	0.0045(35)	<0.004	<0.004	<0.004
W	0.16(4)	0.068(16)	0.25(4)	0.35(3)	<0.03	<0.03	<0.03	0.11(2)	<0.03
Hg	0.023(2)	0.016(2)	0.014(2)	0.029(2)	0.017(2)	0.011(2)	0.010(2)	0.014(2)	0.039(3)
Th	0.033(3)	0.016(2)	0.022(2)	0.015(2)	0.0097(21)	<0.0021	<0.0021	<0.0021	0.0054(43)

(京都南 1975年11月)

と同様な粒径分布を得ている²⁾。

大気汚染の影響を受けない場合、大気浮遊塵の粒径分布は一般に対数正規分布、

$$f(d) = \frac{1}{\log S_g \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\log d - \log \bar{d}_g}{\log S_g} \right)^2 \right] \quad (1)$$

で表わされる³⁾。ここに、 \bar{d}_g は粒径の幾何平均で粒子の直径が d_i であるものの度数を f_i とすると、

$$\bar{d}_g = (d_1^{f_1} d_2^{f_2} d_3^{f_3} \dots d_m^{f_m})^{1/n}, \quad n = \sum_{i=1}^m f_i \quad (2)$$

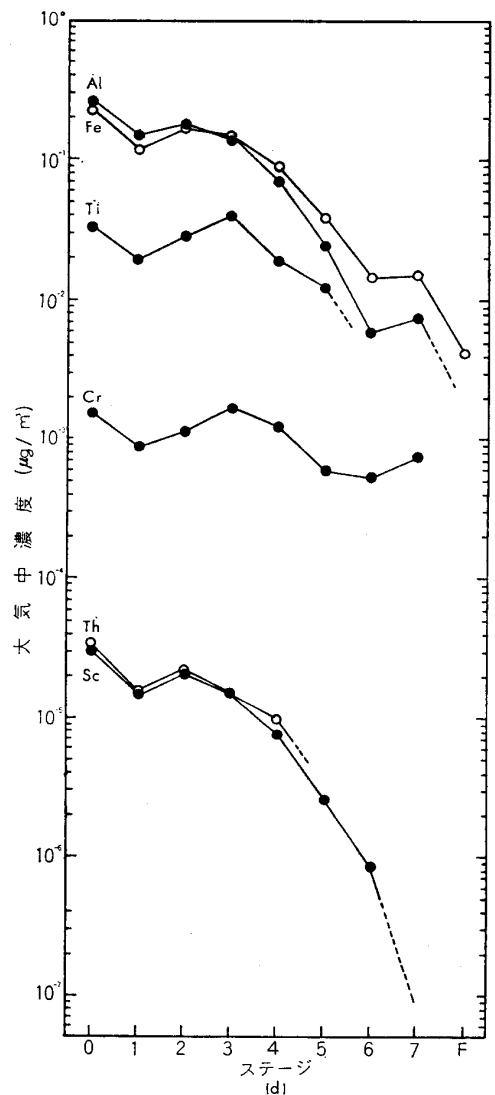
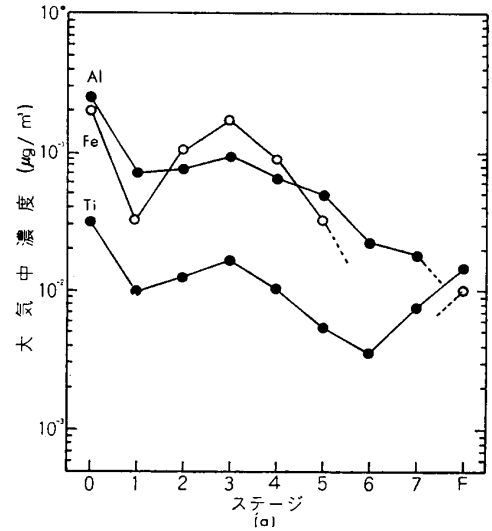
となる。又、 S_g は幾何平均標準偏差 (geometric mean standard deviation) で

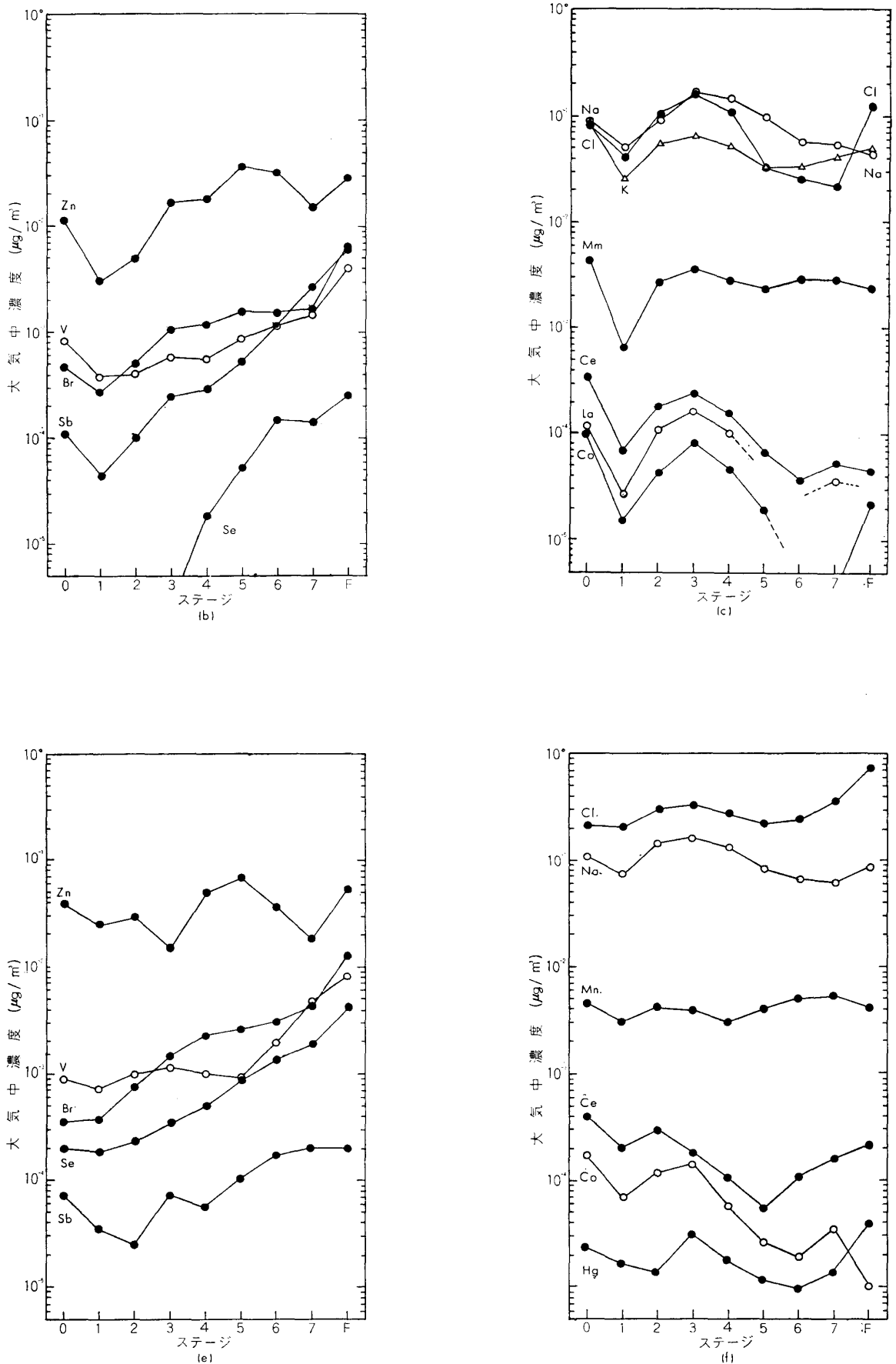
$$S_g = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^m [f_i (\log d_i - \log \bar{d}_g)^2]} \quad (3)$$

で与えられる。粒子の数が対数正規分布をすれば、粒子の質量、従って濃度の粒径分布も同じ分布になる。粒径分布が対数正規分布になっていれば、大気中濃度の累積百分率を対数正規確率紙上にプロットすると累積度数曲線は直線となる⁴⁾。そこで第1図(d)及び(e)の元素につきこのプロットを実行すると第2図(a)に示すように、殆ど直線的になり、これらの元素濃度は対数正規分布で近似されることがわかる。(CrとVは第2図(b)に記入する。) Al, Sc, Th は同一直線上に乗っている。これはこれらの元素が同じ粒子に成分として含まれている事を意味し、これらの粒子は土壌粒子と判断される。又、Fe, Ti は Sc の直線よりやや上方にずれるが、これはサブミクロン領域に存在す部分の寄与によるもので、 $4 \mu\text{m}$ 以上の粒子については Sc の直線

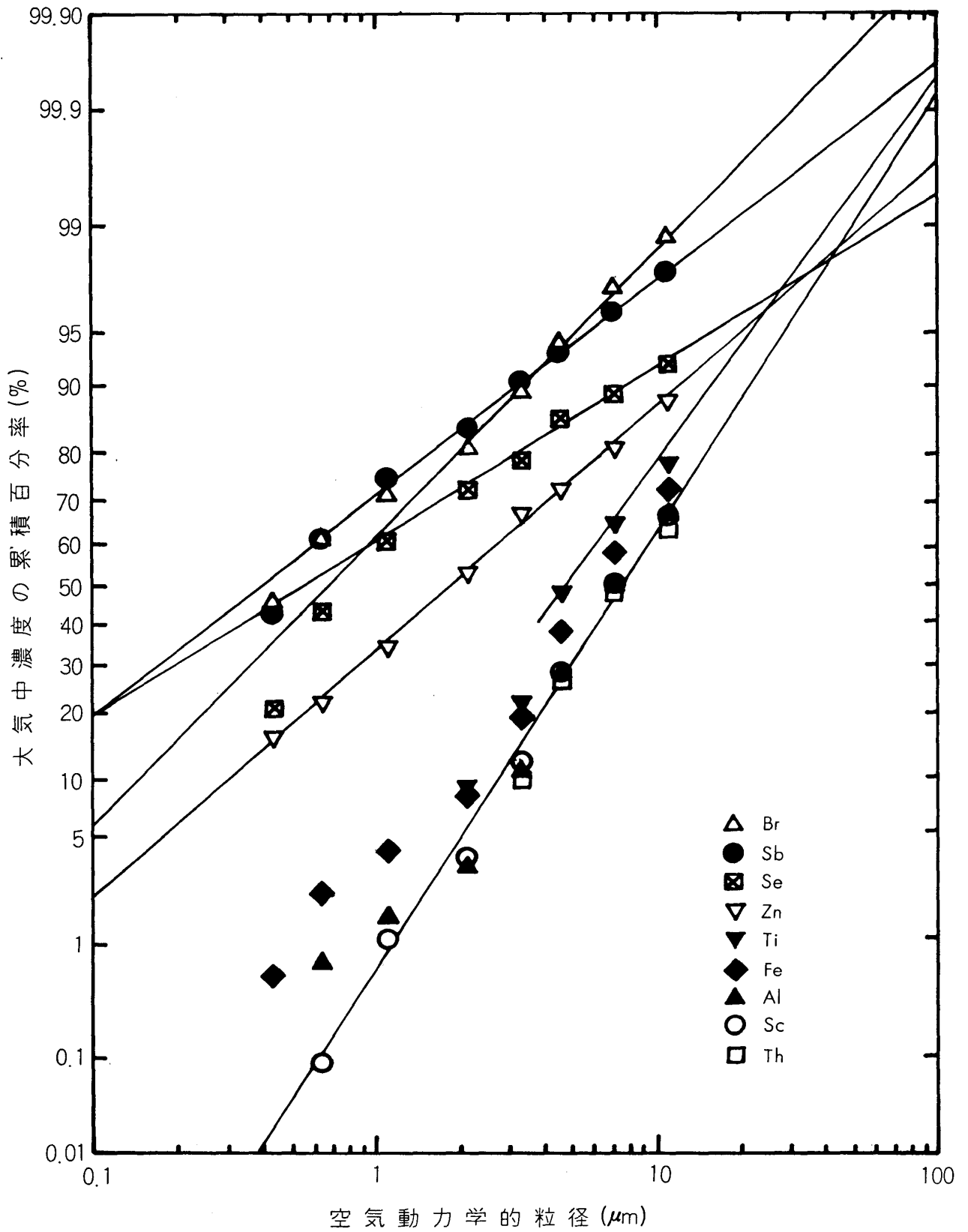
に収斂する線上に乗ることから、これらの元素も又、主として土壌粒子に因るものと判断される。対数正規分布では平均粒径 \bar{d}_g 及び標準偏差 S_g は累積百分率が50%になる粒径及びこの値と累積百分率が84.13%になる粒径との差で求められる。第2図(a)より土壌粒子に対する平均粒径は $7.2\mu\text{m}$ 、標準偏差は $8.5\mu\text{m}$ と評価される。一方、Zn, Br, Se, Sb は Sc の直線と異なる、それぞれの元素に固有の直線上に乗る。これより、これらの元素は主として、別個の人工的な発生源から生じたものと判断される。これらの元素の平均粒径及び標準偏差は、それぞれ Zn (1.8, 6.2), Br (0.7, 1.9), Se (0.55, 4.1), Sb (0.4, 1.6), (単位は何れも μm) と求められる。第2図(b)は第1図(f)の元素及び第1図(d)の Cr, 同(e)の V について累積百分率をプロットしたものである。これらの元素は何れも $3\mu\text{m}$ 以下で直線より大きくそれる。これは、複数の発生源をもつことを示唆している。V, Cl, Na, Mn, Cr, Co は粒径が $4\mu\text{m}$ 以上では、Sc の直線に収斂するなだらかな曲線(図では粒径 $150\mu\text{m}$ 、累積百分率99.99% に収斂する直線で近似)上に乗っている。これはこの領域では土壌粒子中の成分が卓越していることを示すものと解釈される。V や Cl, Mn 等に見られる、 $3\mu\text{m}$ 以下の粒子でのこれらの直線からの著しいずれは、人工的に発生した微粒子によるものと推定される。これは、Zn や Br のように人工的な発生源によるものと判断される元素が微粒子に多く含まれていることと合致した傾向を示すものである。

本研究を行なうに当っては、京都大学原子炉実験所 林竹男教授に、又、実験データの電子計算機処理では同実験所の武内孝之氏に大変お世話になった。ここに心より謝意を表す。又、この実験は京都大学原子炉実験所の共同利用研究として行なったもので、御世話いただいた実験所の方々に謝意を表す。最後に、京都南観測点の設置に便宜をはかって下さった京都市公害対策室服部定治氏及び向井石油の方々に感謝の意を表す。
(1976年7月31日受理)

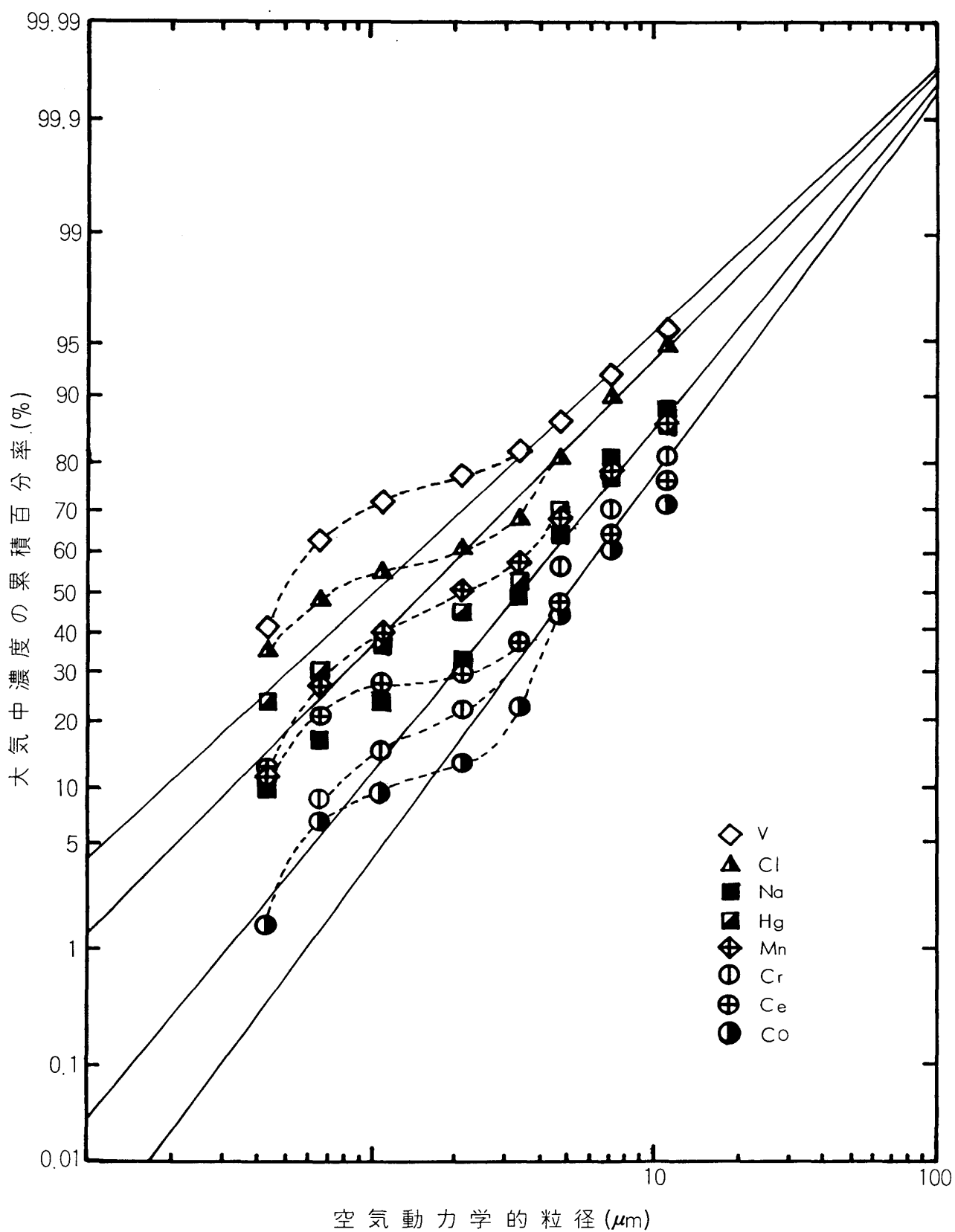




第1図 大気浮遊塵成分元素の粒径分布



第2図 (a) 累積大気中濃度



文 献

- 1) 青木敦・石井孝・富山毅・山本勲, 京都府立大学
学術報告(理学・生活科学) No. 26 (1975) 53.
- 2) A. Mizohata, T. Matsunami and T. Mamuro,
Annual Report of the Radiation Center of Osaka
Prefecture, **15** (1974) 1.
- 3) Richard D. Cadle, *The measurement of airborne
particles* (John Wiley & sons, Inc. 1975)
- 4) 増山元三郎, 小数例のまとめ方(竹内書店新社,
1976)