

VIII. 大気環境中の粒子状物質による汚染の測定と発生源寄与の評価

■1993.8, タイ王国, タイ王国環境研究研修センター (ERTC) プロジェクト, 短期派遣

芳住邦雄

1. 技術概要

1.1 粒子状物質の発生とその性状

1.1.1 粒子状物質の種類

大気中に浮遊している微粒子には、工場・事業場の煙突や自動車の排気管からの排煙、飛散した粉塵、光化学反応により生成した粒子、海域からの塩粒子、火山の噴煙、黄砂、そして水または氷粒子からなる雲など数多くの種類がある。これらの粒子は影響の程度は異なるが、人の健康に影響を与えるだけでなく、視程や気候などローカルな環境からグローバルな環境まで、幅広い範囲で我々の生活環境に影響を及ぼしている。

1.1.2 生成機構と発生源

(1) 粒子状物質の生成

粒子状物質はその生成する過程の相違に応じて、一次粒子と二次生成粒子とに分類されている。

一次粒子は、「燃料及びその他の物質の燃焼に伴って発生する粒子」や「物の破碎、選別その他の機械的処理、または、推積に伴って発生、飛散する粒子」等が挙げられ、粒径の違いから、前者は「ばいじん」やディーゼル排気微粒子 (DPE)、後者は「粉じん」などに区別されている。

二次生成粒子は、ガス状物質として大気中に放出された物質が、大気中において光化学反応や中和反応を経て粒子に変化したもので、硫酸塩 (SO_4^{2-} 化合物)、硝酸塩 (NO_3^- 化合物)、塩酸塩 (Cl⁻化合物) などがこれに相当する。

(2) 粒子状物質の発生源

A. 一次粒子

a. 人為起源

人為起源からの一次粒子は、大きくわけて固定発生源と移動発生源からの発生・排出される粒子に分類される。固定発生源には、工場のばい煙発生施設や粉じん発生施設のほか

家庭等群小発生源がある。移動発生源は、人や車、物の移動に伴って発生するもので、自動車や船舶、航空機などが代表的なものである。

b. 自然起源

自然起源として重要なものには、海塩粒子と土壌粒子がある。特に、四方を海に囲まれたわが国では、海岸線に沿って都市が発達していることから、季節特有の風系により飛散する海塩粒子の影響を多分に受けている。

イ. 二次生成粒子

二次生成粒子は、人為起源、自然起源などの種類に依らずガス状物質が前駆物質であり、いずれの由来においても硫黄化合物、窒素化合物、塩素化合物、炭化水素化合物が主要な物質となっている。すなわち、以下に述べるガス状物質から大気環境中で粒子状物質に変換される。

a. 硫黄酸化物

人為起源から大部分が SO_2 として大気中に放出される。わが国全体としては、自然起源(火山や地熱地帯、温泉から)の寄与割合は少ない。人為起源による SO_2 の発生は、ばい煙発生施設やディーゼル(軽油)機関などの硫黄を含有する化石燃料の燃焼に伴う排ガスとして排出される。

b. 窒素酸化物

大気中の窒素化合物としては、 NO 、 NO_2 のほかに N_2O 等が挙げられる。発生源のうち、人為起源による気体では物質の燃焼に伴って排出される NO および NO_2 が中心であり、工場等の生産活動、人や物の移動、日常の生活活動などのあらゆるエネルギーの燃焼過程で発生する。

c. 塩化水素

大気中の塩素化合物は、冬期の粒子状物質の組成成分として多くみられるが、前駆物質としての塩素は、人為起源では塩素製造・利用施設のほか、含塩素物質を含む石炭(0.07~0.20%)や石油(0.10~4.6%)などの燃焼、及びプラスチック(ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ネオプレンなど)のように多量に塩素を含んだ物質の燃焼によって排出される。

自然起源では火山や海塩粒子以外にはほとんど存在しないが、海塩粒子の場合、硝酸ガスと反応して塩化水素となり、塩素化合物を生成する。

d. 炭化水素

炭化水素は、炭素と水素により構成される化合物の総称であり、大気中で比較的安定な

メタンと光化学反応等に寄与する活性な非メタン単価水素に分類される。人為起源からの炭化水素は、塗料や有機溶剤を使用する工場のほか、石油貯蔵・出荷・給油施設、及び自動車からの排出ガスにも含有されており、多種多様な発生源から排出されている。自然起源の代表的なものでは、植物からのテルペンがある。

これら以外に、酸性陰イオンの中和成分としてアンモニア (NH_3) ガスがあげられる。土壌や排泄物からの発生のほか、大量の肥料の使用や工場や発電所における脱硝剤として利用される NH_3 の排出が考えられている。

1.1.3 粒子の粒径

粒子状物質の性状のうち物理的な特徴は、粒子の発生機構や生成過程と密接な関係があり、粒子の大きさ（粒径）、形状、密度などによって決まる。

一次粒子のうち、物の破碎や研磨によって生じる「粉じん」や「海塩粒子」などの粒径の大きい粒子は、通常の状態ではこれ以上に粒径が小さくなることはなく、2~10 μm 程度を中心に分布していることから「粗大粒子」とよばれている。これらは一般的には、風などの自然界影響を受けて発生する場合も多いが、都市域では自動車の走行巻上げ粉じん、粉じん発生施設などの人為起源によるものがある。一方、燃焼に伴い排出される炭素成分や金属成分、及び大気中での化学反応により生成する硫酸塩、硝酸塩などの二次生成粒子は、その粒子径が2 μm 以下であることから「微小粒子」と呼ばれている。これらの微小粒子は、人為起源によるものが多い。

1.1.4 粒子状物質の挙動

都市の環境大気中における粒子状物質の構成は、一次粒子として寄与する物質のみならず、ガス状物質として排出され、大気中で物理的・化学的作用を受けて二次生成粒子となるものを含む。これらは、最終的には沈着等によって大気中から除去される。

粒子状物質に関わる生成・消滅機構には(1)発生（一次粒子）、(2)輸送（移流、拡散）、(3)粒子形成（二次生成粒子）、(4)変質（蒸発、凝縮、化学反応、凝集）、(5)除去（沈降、乾性沈着）などがある。

1.1.5 浮遊粒子状物質の環境基準

大気中に浮遊する粒子状物質で粒径の小さいものは、沈降速度が小さく、大気中に比較的長時間滞留する。さらに、そのうち粒径10 μm 以下のものは気道または肺胞にまで運ば

れ、沈着して呼吸器に影響を及ぼすことから、これを浮遊粒子状物質と呼称し、昭和47年1月に環境基準が設定されている。環境基準は表8.1のとおりである。

タイ国における環境基準およびその達成率は表8.2に示すとおりである。

表 8.1 環境基準とその評価方法

「1時間値の1日平均値が0.10mg/m ³ 以下でありかつ1時間値が0.20mg/m ³ 以下であること」
<長期的評価>
1時間値の1日平均値についての年間データのうち高い方から2%を除外した値が0.10mg/m ³ を超えず、年間を通じて1日平均値が2日連続して0.10mg/m ³ を超えないこと。
<短期的評価>
1日平均がすべて有効測定日で0.10mg/m ³ 以下であり、かつ、1時間値が0.20mg/m ³ 以下であること。

表 8.2 タイ国の環境基準及び達成状況

汚染物質	評価時間	基準値	道路端*	住居地域*
CO	1hour	50mg/m ³	0/18	0/4
	8hour	20mg/m ³	2/18	0/4
NO _x	1hour	0.32mg/m ³	-	-
SO _x	1hour	0.78mg/m ³	-	-
	24hour	0.30mg/m ³	-	-
	1year	0.1mg/m ³	-	-
TSP	24hour	0.33mg/m ³	12/15	2/4
	1year	0.10mg/m ³	-	3/4
PM-10	24hour	0.12mg/m ³	2/2	-
	1year	0.05mg/m ³	-	-
O ₃	1hour	0.20mg/m ³	-	-
Lead	24hour	10ug/m ³	0/15	0/4

* 1994年における測定局あたりの環境基準達成局数

1.2 SPM 汚染の特性

(1) 月別平均濃度の変化

NO_x 等地上付近の発生源影響を強く受ける物質の月別平均濃度変化は、11~12月に高濃度になる一山形のパターンを示すことが知られているが、SPMは、図8.1に例を示すように、

6～8月にかけて夏期及び11～12月の冬期に高濃度となる二山型の月変化パターンを示す。

夏期のピークは、光化学反応に伴う二次生成粒子の影響が大きいことが推察される。

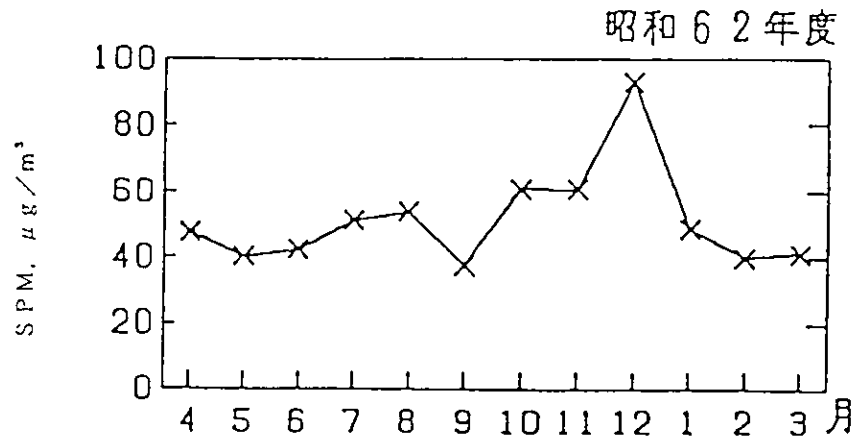


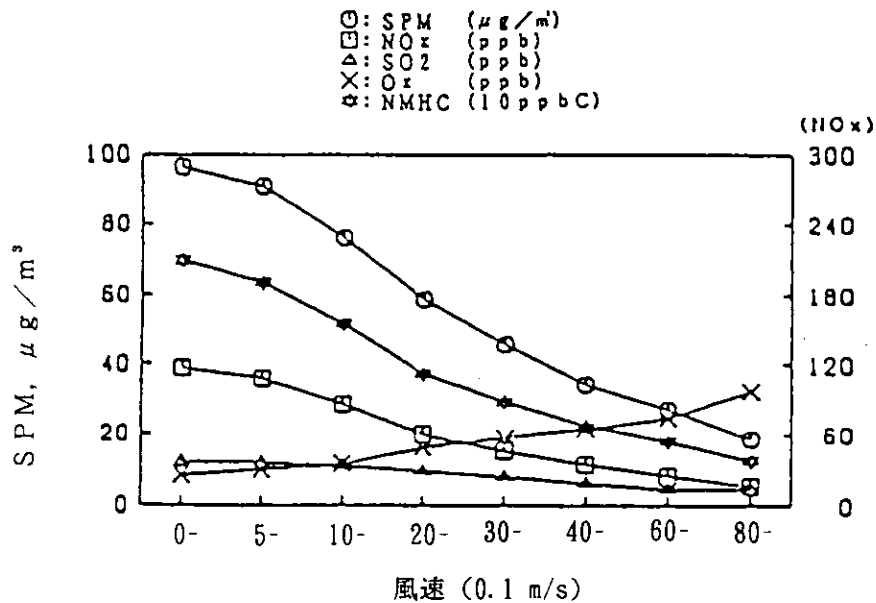
図 8.1 東京都小金井測定局における浮遊粒子状物質の月別平均値の推移

(2)SPMと気象の関係

ア. 風速階級別濃度変化

風速の階級(ランク)別濃度変化をみると、図8.2に示すようにOxを除くSPM、NO_x、SO₂及びNMHCでは、概ね風速が強くなると環境濃度が低くなっている。

これは、物質の移流と拡散現象を考えた場合、大気中の物質が風によって希釈される効果を示していると言える。SPMの拡散現象の取扱いに関してもこれらのガス状物質と基本的には類似していることを示すものである。



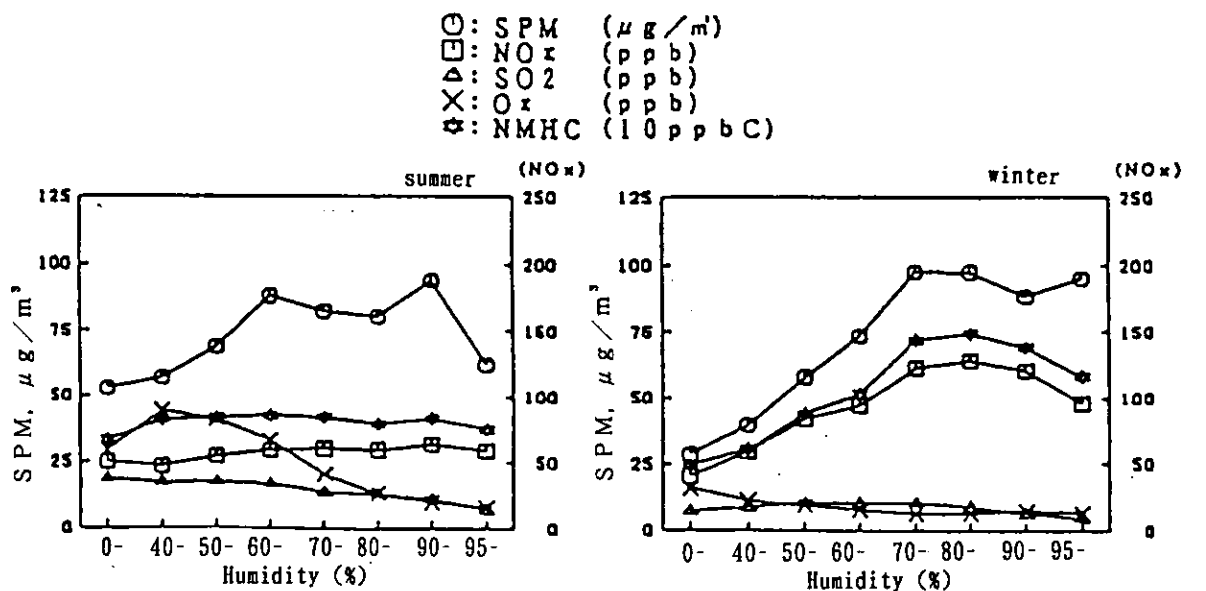
(国設川崎、平成4年度)

図 8.2 風速と環境濃度の関係

イ.湿度と環境濃度の関係

SPM、NO_x、SO₂、O₃、NMHC の各汚染物質濃度と相対湿度の関係を表したものを図 8.3 に示す。図中では、横軸に相対湿度(%)、縦軸にそれぞれの期間平均濃度が表されている。年間を通してみると、その影響の程度は夏期よりも冬期の方が顕著である。

湿度による SPM 濃度の上昇が NO_x 等の他の汚染物質と比較して冬期に際立って大きくなる現象が確認できることから、高気圧の通過後、低気圧(気圧の谷)の接近に伴い相対湿度が上昇してくるような状況下において高濃度が現れることが推測される。



(国設川崎、平成4年度)

図 8.3 湿度と環境濃度の関係

2.導入目的

環境大気中に存在する粒子状物質は、健康障害、視程低下あるいは雨水酸性化の要因となり、人間環境の保全に対して看過しえない影響を与えることが従来より指摘されている。わが国においても、その環境基準達成率がきわめて低いことと相まって、近時、大気汚染対策上の重要な課題として注目を集めつつある。しかるに、その生成および排出の形態は、固定および移動発生源からの一次汚染物質が主要なものとは限らず、自然起源および二次生成を含め多岐にわたっており、ガス状物質と異なり取扱いが容易でない対象という特徴を有している。こうした粒子状物質による大気汚染対策を確立することは、途上国にとって極めて重要な課題と言える。

3. 導入方法

3.1 測定方法の習熟

粒子状物質に対する対策を確立するためには、まず第1に、環境汚染の現状を把握する必要がある。その為には、以下述べる測定方法に関して当該国の担当職員が測定原理の理解とともに、測定機器の取扱いに習熟する必要がある。

3.1.1 多段形分粒装置

多段形分粒装置は、薄い平行板をわずかな間隙で何枚も重ねあわせ、この板が水平になるようにしたもので、被験空気を流すと、このわずかな間隙を通り抜ける間に、大きな粒子は平行板の上に沈降し、小さな粒子のみが通過する原理を応用している。

多段形分粒装置の粒子透過率 $P(D)$ は次の理論式で説明される。

$$P = 1 - \frac{D^2}{D_0^2} \quad (D \leq D_0 \text{ において})$$

$$P = 0 \quad (D > D_0 \text{ において})$$

$$D_0 = \left[\frac{18 \eta F}{\rho g L W N} \right]^{1/2} \times 10^4$$

P : 粒子の透過率

D : 粒子の相対沈降径 (μm)

D_0 : 透過率が0となる最小の相対沈降径 (μm)

η : 空気の粘度係数 ($1.82 \times 10^{-4} \text{g/cm} \cdot \text{sec}$)

F : 流量 (ml/sec)

ρ : 粒子の密度 (g/cm^3)

g : 重力加速度 (980cm/sec^2)

L : 多段形分粒装置の平行板の長さ (cm)

W : " の平行板の幅 (cm)

N : " の平行板の段数

図 8.4 に示した分粒装置は吸引流速によって希望の粒径を得ることができるように設計された多段階分粒装置である。 $D_0=10\mu\text{m}$ とすると、図 8.5 に示すような透過特性を有する構造となっている。

本装置は、わが国における環境基準を評価する際の基準方法となっている。エアロゾルの挙動を理解するためにも有用な方法であり、研修時には必須の理論および実験の項目である。図 8.5 の特性を前述の理論式から導く演習は、エアロゾル科学の基礎として好適な課題と考えられる。

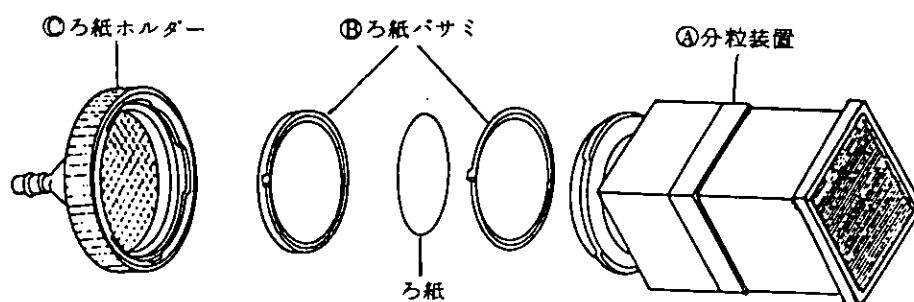


図 8.4 多段階分粒装置

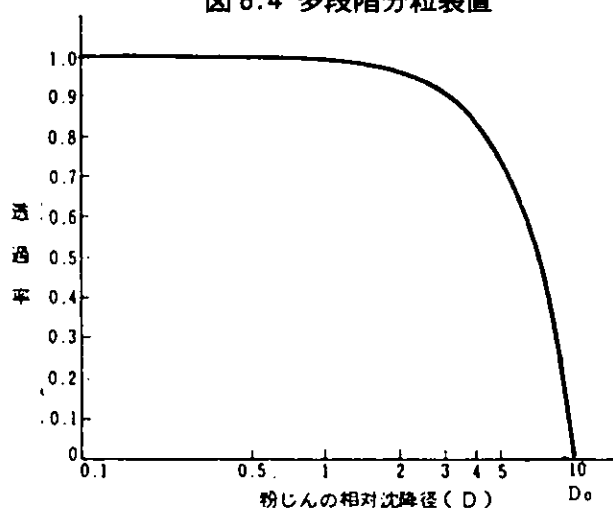


図 8.5 多段階分粒装置の透過特性

3.1.2 β 線式質量濃度計

放射線の一種である β 線は電子の流れであるために、物質を透過する際、物質内の電子と散乱・衝突をおこし吸収される。この吸収量は β 線のエネルギーが一定ならば物質の重量に比例し、粉じんの粒径・成分・色等に影響を受けない。この β 線吸収方式を利用して、ろ紙に捕集した粉じんの重量を β 線吸収量から求め、体積基準の濃度 (mg/m^3) として表示

させれば、粉じんの粒径・成分・色に関係なく粉じん重量を測定できる。ろ紙上に捕集した粉じんにβ線を照射すると、次式によって表わされる量の吸収が起こる。

$$I = I_0 \times \exp(-\mu m)$$

I : ろ紙及び粉じんを通過したβ線の量 (Count)

I_0 : ろ紙のみを通過したβ線の量 (Count)

μ : 質量吸収係数 (cm^2/mg)

m : 単位面積当たりの粉じん重量 (mg/cm^2)

上式より、粉じん捕集面積を $S(\text{cm}^2)$ 、採気流量を $Q(\text{m}^3)$ とすると平均質量濃度 $C(\text{mg}/\text{m}^3)$ は

$$C = \frac{S}{Q\mu} \ln \frac{I_0}{I}$$

で求まる。 μ は一般にβ線のエネルギーのみの関数であって、透過する物質の種類には無関係であるため、β線吸収量は粉じん重量に比例する。図8.6に装置の概要を示した。

これを自動化した市販装置では、校正用の標準フィルターが作動システムに組み込まれている。これを見落として「校正ができない。したがって、信頼性のあるデータがとれない。」と当該国の研究職員が言っていたケースがあり、充分留意する必要がある。

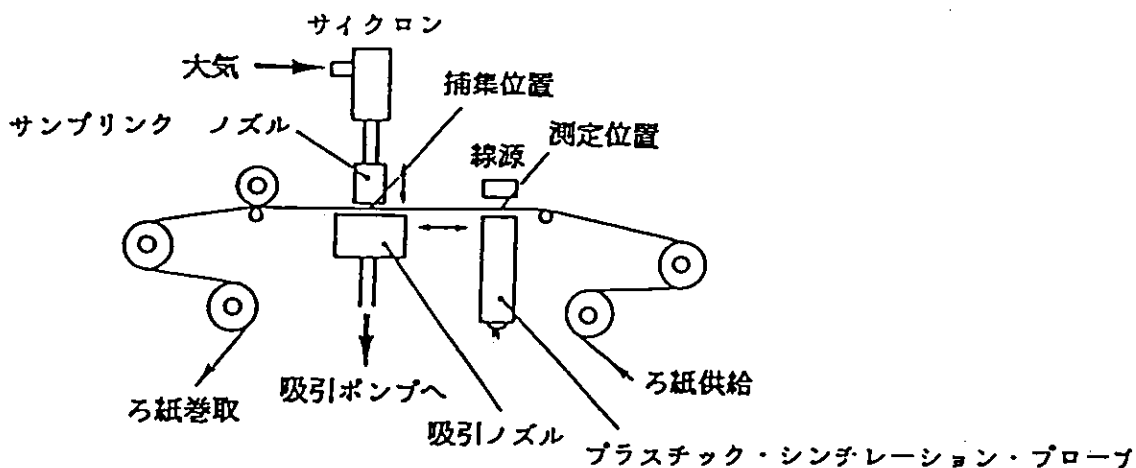


図 8.6 β線式質量濃度計の概要

3.1.3 アンダーセンサンプラー

多段多孔ジェットノズルを備えたアンダーセンサンプラーはインパクター方式により、大気環境中を浮遊するエアロゾルの粒度分布測定器である。分級器本体、流量計、ポンプより構成される。

アンダーセンサンプラーは図 8.7 に示したように、通常 8 段の耐食アルミニウム合金製のステージが積重ねられた構造を持ち、格段ステージには 800 個、400 個及び 200 個のジェットノズル（吹き出し口）が開いており、その下部にはガラス製またはフィルター用アルミ製の円板状捕集板が配置されている。

ジェットノズルの直径は下段になるに従って小さくなるので、アンダーセンサンプラーの上部試料空気取り入れ口から一定流量（1 cfm=28.3L/min）で試料空気をサンプラー中に吸引すると、各ステージのジェット気流の測定は下段になるに従って増大する。

一般的にインパクターの慣性パラメーターはエアロゾルの粒径とノズルの断面積とエアロゾルの流速の比で定義されていて、次式の関係が成立する。

$$S t = \frac{C \cdot \rho \cdot V c \cdot d p^2}{18 \mu D c} \dots\dots(1)$$

ここで C : カニンガムのスリップ補正係数 (=1.00+0.16×10⁻⁴/dp)

dp : エアロゾルの粒径 (cm)

μ : 空気の粘度 (1.84×10⁻⁴ g/cm・sec)

ρ : エアロゾルの密度 (g/cm³)

Vc : ジェットノズルを通る流速 (cm/sec)

Dc : ジェットノズルの直径 (cm)

St : 無次元慣性パラメーター (-)

(衝突効率 50% の場合 St = 0.14)

$$d p_{50} = \frac{18 \mu D c S t}{C V c \rho} \dots\dots(2)$$

サンプラーの試料空気の吸引流量を Q (cm³/min)、ステージのジェット孔の数を N 個とすると、Vc は次式のように表される。

$$V_c = \frac{Q}{60\pi(D_c/2)^2 N} \dots\dots\dots(3)$$

(3) 式を (2) 式に代入して各ステージの 50%分離動力的粒径 dp_{50} は次式で求められる。

$$dp_{50} = \frac{18\mu S t N \pi \times D_c^3 \times 60}{40Q\rho}$$

$$= 7.71 \times 10^{-7} \times \frac{ND_c^3}{C} \dots\dots\dots(4)$$

但し $Q=28300\text{cm}^3/\text{min}$ 、 $\rho=1\text{g}/\text{cm}^3$ とする

アンダーセンサンプラーのデータを取りまとめるに際しては、粒径分布関数として表示することが不可欠である。その場合に、アンダーセンサンプラーに取り込まれる粒径の上限を $30\mu\text{m}$ 下限を $0.08\mu\text{m}$ とするのが通例である。粒径分布関数を取りまとめるために必要な数値を表 8.3 に示した。これらの扱いは、対象国職員にとって理解が容易でないことが多い。重要なデータ処理概念であり、具体的な実験例を用いて習熟させる必要がある。

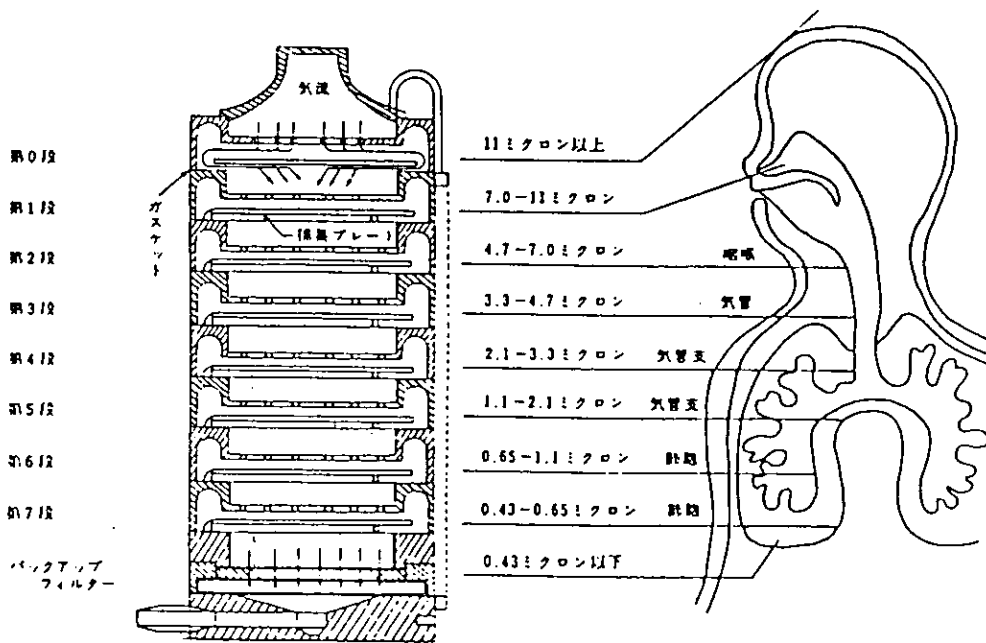


図 8.7 アンダーセンサンプラーにおける各段の分級範囲

表 8.3 アンダーセンサンプラーのデータ整理のための数値

ステージ番号	d p, μ m	log d p	Δ log d p
0	30	1.477	0.436
1	11	1.041	0.196
2	7	0.845	0.173
3	4.7	0.672	0.153
4	3.3	0.519	0.197
5	2.1	0.322	0.281
6	1.1	0.0414	0.228
7	0.65	-0.187	0.180
ハイカットフィルター	0.43	-0.367	0.730
下限	0.08	-1.097	

3.2 発生源寄与の算定

3.2.1 基礎概念

発生源寄与を解明する手法として、大別すると図 8.8 に示すように拡散モデルとリセプターモデルが、現在多く用いられている。拡散モデルは、まず、排出係数と発生源に基づき地域ごとに排出総量を求め、これと気象データ、拡散パラメーター、粒子の生成、変質、除去過程などを考慮に入れて拡散計算を行い環境濃度を測定する方法である。この方法によれば、排出量と環境濃度との関係が明らかになり、排出量の将来予測値を用いて環境濃度の予測も可能となる。また、その逆に環境基準を維持するためにも排出レベルを決定することもでき、いわゆる総量規制計画の立案が可能となる。しかし、粒子状物質に拡散モデルを実際に適用する場合には、路上の巻き上がりなど自然発生源の見積もり、あるいは、人為起源についても全ての発生源について精度よく把握することの困難さなど発生源データの信頼性による影響が大きい。また、二次生成粒子の変換速度の見積もりも未だ充分とは言い難い現状にある。

リセプターモデルは、環境中で測定したエアロゾルの分析値に基づき、予め求めておいた代表的発生源における粒径分布、化学組成、形態および分散などの粒子特性を用いて、環境濃度に対する発生源の寄与を定量的あるいは定性的に推定する方法である。リセプターモデルのうち最も有力のもの 1 つが CEB 法 (Chemical Element Balance 法、化学元素収支法) であり、Friedlander らによって始められた。この方法は CMB 法 (Chemical Mass

Balance 法、化学質量収支法) と呼ばれる。これは、環境中の粒子状物質の組成分析値と代表的発生源における化学組成とを用いて物質収支を求める方法であり、環境濃度に対する発生源の寄与を定量的に算出する。気象データおよび拡散パラメーターを必要とせず、単一試料を用いても解析が可能である利点を有している。しかし、寄与濃度算出は発生源種別に得られ、個別の発生源ごとの寄与を評価することは通常できない。また、将来予測は不可能であるなどの限定条件がある。

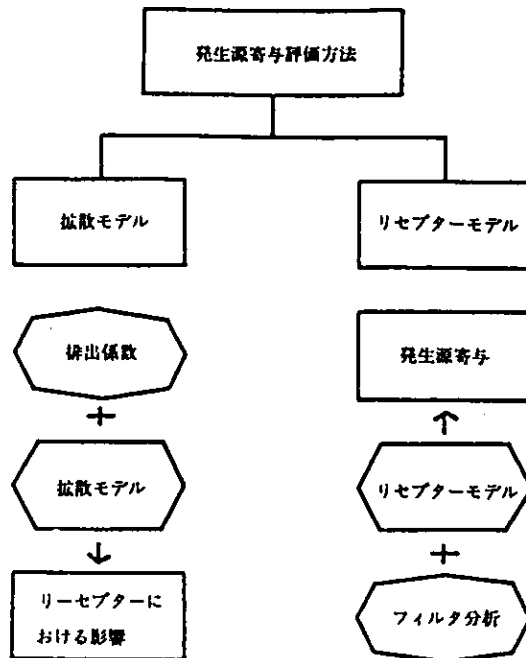


図 8.8 発生源寄与評価方法の比較

3.2.2 SPM 予測モデル

SPM に係わる予測モデルの課題として以下が挙げられる。

- (1) ばい煙発生施設や未把握の固定発生源及び自動車に係わる粒子状物質排出量の推計精度の向上
- (2) 二次生成粒子等推計手法の確立
- (3) 拡散計算手法に係わる予測精度の向上
- (4) 自然界からの影響粒子濃度の推計
- (5) 定量化の困難な発生影響の類推
- (6) NMHC 等炭化水素の SPM 寄与推計手法の検討

図 8.9 は、ガス状物質の拡散モデルを利用して「浮遊粒子状物質モデル」を作成する上

での、検討事項を示したものである。また、図 8.10 に、SPM に係わる予測モデルを作成する手順を示した。

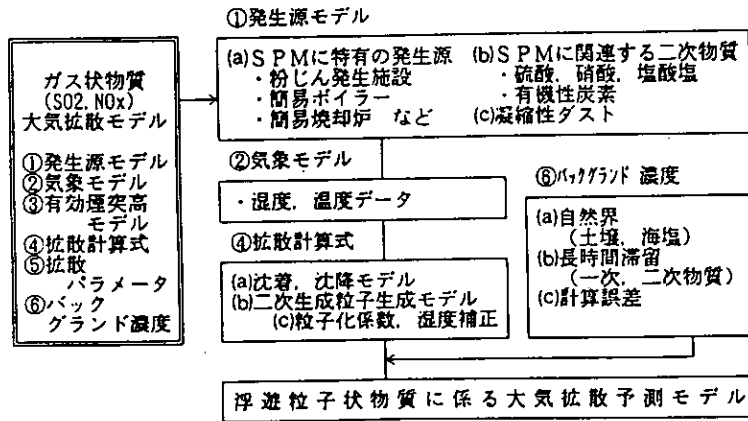


図 8.9 浮遊粒子状物質予測モデルにおける検討事項

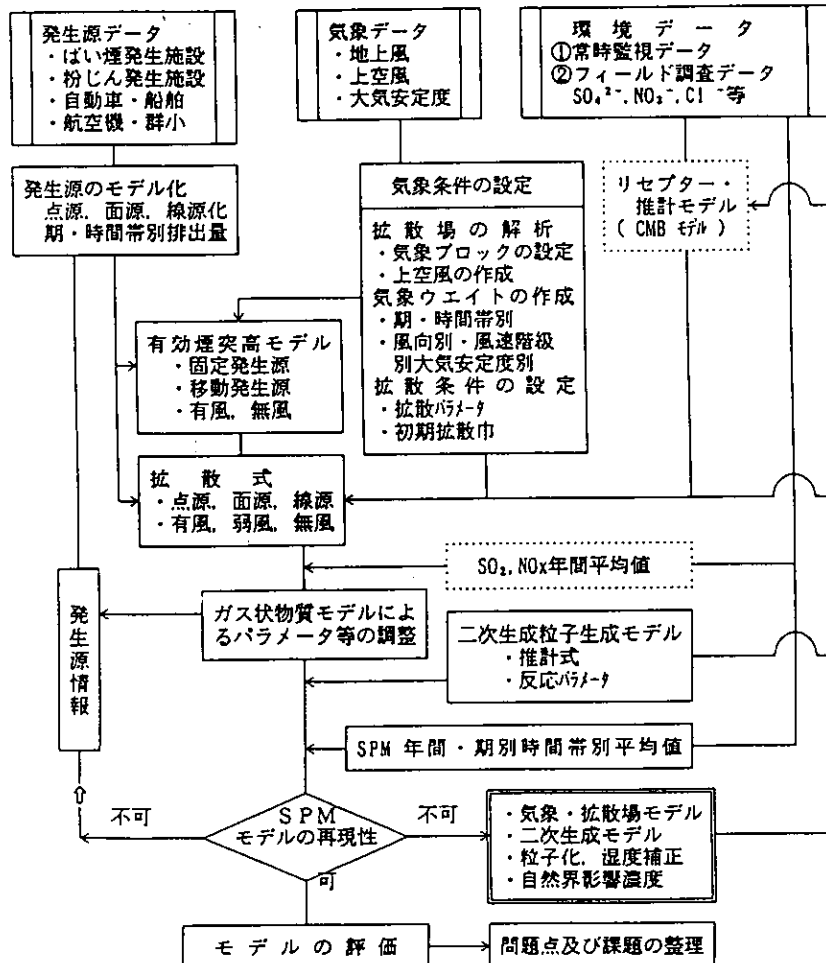


図 8.10 SPM 予測モデルの作成手順

3.2.3 CMB 法による発生源寄与の算出法

CMB 法では、ある化学種が発生源から排出された時点から測定点であるリセプターにおいて測定されるまでの間に粒子状物質の質量は保存されるとの仮定を用いる。すなわち、 p 個の発生源から排出された質量 M_1, M_2, \dots, M_p の粒子が、いま、ある測定点に到達しているとするとき次式が書ける。

$$m = M_1 + M_2 + \dots + M_p$$

ここに、 m はこの測定点におけるフィルタ上に捕集された粒子の総質量である。特定の化学種の質量 m_i ($i = \text{Al}, \text{Na}, \dots$) は、次式で与えられる。

$$\begin{aligned} m_i &= M_{i1} + M_{i2} + \dots + M_{ip} \\ &= F_{i1}M_1 + F_{i2}M_2 + \dots + F_{ip}M_p \dots \dots (2) \end{aligned}$$

ここに、 M_{ij} ($j = 1, 2, \dots, p$) は、発生源 j に由来する化学種 i の質量であり、 F_{ij} はその測定点で捕集された質量における発生源 j に由来する化学種 i の質量分率である。さらに、発生源と測定点の間において個々の化学成分の質量は保存されると仮定すると次式となる。

$$\begin{aligned} F_{i1}' &= F_{i1} \\ F_{i2}' &= F_{i2} \\ &\cdot \\ &\cdot \\ &\cdot \\ F_{ij}' &= F_{ij} \end{aligned}$$

ここに、ダッシュの付されていない F_{ij} は、発生源で測定された発生源 j から排出される化学種 i の質量分率である。こうした仮定は、CMB 法に限らず通常拡散モデルおよびその他のリセプターモデルでも用いられているわけであるが、この仮定が成り立つかどうかは、化学種の物理的および化学的性質あるいは大気中における凝縮、蒸発、化学反応、沈降などがどの程度生じるかに依存している。

もし、測定点に影響を与える全ての発生源種別である p 種の発生源の排出化学組成比率が既知であり、 $p \leq n$ (n は化学種の数)であれば、式(2)についての n 元連立方程式が得られ、それを解くことによって発生源寄与 M_j が求められる。

表 8.4 に各種発生源における元素比率の例を示した。

表 8.4 各種発生源における元素比率

発生源	Ca	Na	Al	K	Mn	V	Sc	Fe	Cae	Cao	Br
グローバル 土壌	5.7	1.4	6.7	2.7	0.076	0.011	0.0012	3.6	0	0	0
東京都内土壌	2.28	0.659	8.85	0.796	0.135	0.0302	0.00291	7.48	3.94	1.63	0.0064
道路粉塵	6.9	30.42	6.83	0.97	0.135	0.019	0.0019	7.40	4.00	0.72	0.00043
海塩	1.2	1.0	3.0×10^{-5}	1.1	2.8×10^{-6}	5.8×10^{-6}	1.0×10^{-7}	2.9×10^{-5}	0	0	0.19
重油燃焼	0.085	1.0	0.21	0.085	0.012	0.92	9.0×10^{-6}	0.46	(59.1)	(7.8)	0
鉄鋼工業	4.5	1.4	1.0	1.3	2.2	0.013	1.3×10^{-1}	15.7	0	0	0.014
廃棄物焼却	1.1	12	0.42	20	0.033	0.0027	4.6×10^{-5}	0.62	6.7	1.7	0.083
ガソリン自動車	0	0	0.07	0.444	0.0113	4.3×10^{-5}	2.0×10^{-1}	0.71	30.1	26.3	5.95
ディーゼル自動車	0	0	0	0.43	0.023	0.01	0	0	65.0	20.0	0.017

4. 成果、問題と課題

技術指導の対象国における環境情報は、環境濃度および発生源での排出量共に乏しいのが通例である。したがって前述の発生源寄与の評価には、困難が供われるのが、一般的である。乏しいながらも、粒子径分布および構成化学種からタイ国バンコクでの粒子状物質について議論したのが次の事例である。

SIZE DISTRIBUTIONS AND CHEMICAL COMPOSITION OF ATMOSPHERIC AEROSOLS IN A SUBURB OF BANGKOK, THAILAND

K. YOSHIZUMI¹, Y. ISHIBASHI¹, H. GARIVAIT², M. PARANAMARA³, K. SUKSOMSANK³ AND M. S. TABUCANON³.

¹Kyoritsu Women's University, 2-2-1 Hitotsubashi, Chiyoda-ku, Tokyo 101 Japan,

²Asian Institute of Technology, Km. 42 Paholyothin Highway, Pathumthani 12120 Thailand

³The Environmental Research and Training Centre, Technopolis, Tambon Klong 5, Amphoe Klong Luang, Pathumthani 12120 Thailand

(Received 15 August 1995; Accepted 14 December 1995)

ABSTRACT

A survey of atmospheric aerosols in a suburban area of Bangkok, Thailand was conducted using an Andersen sampler. Significant amounts of Na and Cl collected in the area were considered to be derived from sea salt. Difference of the Na/Cl ratio in the area to that of sea salt indicated a considerable amount of Cl loss which is assumed to be caused by the chemical reaction to form NaNO₃, which is the main nitrate species present. Most of the sulfate in the sample was found to be (NH₄)₂SO₄, in the form of fine particles which is different from the sulphate derived from sea salt and soil. Another characteristic noticed is that CaCO₃ seems to play an influential role in causing a cation rich trend in the aerosols which is a particular contrast to aerosols in Tokyo, Japan. This could be one of the strongest factors determining the characteristics of the atmospheric environment around Bangkok. The size distribution of K and Mg particles are also discussed in particular relation to sources.

Keywords: Aerosol, size distribution, nitrate, sulphate, calcium carbonate, Bangkok.

INTRODUCTION

Air pollutants emitted from various sources to the atmosphere can be classified as either gaseous or particulate matter. These categories are closely related to each other through gas-to-particle conversion, called condensation, and particle-to-gas conversion, called evaporation [1-8]. From the point of view of aerosol sciences, a particle is described as primary if it is emitted directly from its source to the atmosphere. On the other hand, a particle which was first emitted to the atmosphere as gaseous material and which was then converted to particulate matter through ambient chemical and physical processes is described a secondary particle [2, 5, 7, 8]. Gaseous pollutants are normally evaluated by their levels of concentration, but this is not adequate for particulates. Understanding the behaviour of particulate matter and its complex influence on human beings, animals, and plants requires analysis of size distribution, concentration and chemical components [9].

This paper focuses on the investigation of the size distributions of particulate matter in the atmosphere. The concentration and chemical components are also discussed with reference to the source contributions to the ambient aerosol.

EXPERIMENTAL

Atmospheric aerosols were collected by an Andersen

sampler (Dylec Model KN-200) with an air flow rate of 28.3 l min⁻¹ which was calibrated according to Dylec Corporation's manual on a roof of the Environmental Research and Training Centre, ERTC, in Pathumthani, Thailand as shown in Figure 1. The sampling site is located in a suburb about 50 km far from downtown Bangkok. No significant man-made air pollution sources surround directly it other than a highway which runs about 10 km far to the west. The sampling was conducted to obtain one set of sample during the period of 4-14 August, 1993. With reference to collecting media, Teflon filters of Toyo Polyflon 20 was used for all stages, and Toyo Polyflon 50, in turn, was used for back up.

One quarter of a whole filter was cut out, and soaked in 15 ml of high purity water for one hour to extract water soluble species. The three anions Cl⁻, NO₃⁻ and SO₄²⁻ and five cations Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺ and Mg²⁺ were analysed by ion chromatography (Shodex IC YD-521 and I-524A). The calibration was conducted by using respective standard solutions made by Wako Chemicals for these species.

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 2 shows the size distributions of Na, Cl and nitrate at the sampling site. They seem to be distributed in a monomodal form with a peak in the coarse particle range (> 2 μm). Normally, it is considered that aerosols in the

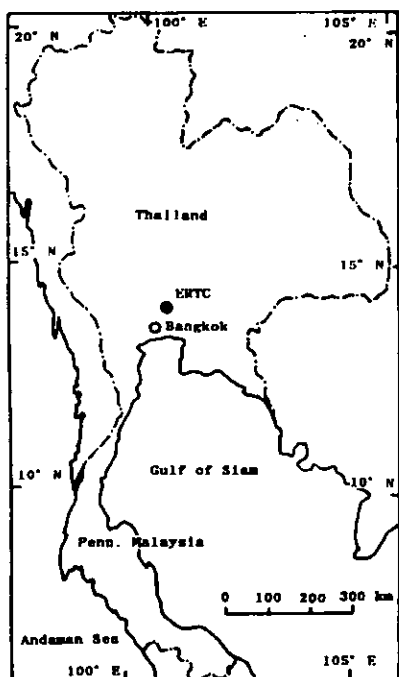


Figure 1. Map of the site, ERTC, to collect aerosols in Thailand.

coarse particle range originate from natural sources while those in the fine particle range ($\leq 2 \mu\text{m}$) are derived from anthropogenic sources [10].

Sea salt contains Na and Cl in the mole ratio of about 0.89 [11]. Because of their skewness to the coarse particle range, Na and Cl in the sample were considered to be mostly of sea salt origin. The mole basis ratio of Na to Cl in the sample, however, does not coincide with that of sea salt. This discrepancy was caused by Cl loss which is thought to occur through the mechanism of a sea salt particle reacting with ambient NO_2 and/or HNO_3 , to form NaNO_3 , and releasing HCl [12]. Table 1 shows the comparison of Na, Cl and nitrate concentrations by Andersen sampler stage. The mole basis ratio of $\text{Na}/(\text{Cl} + \text{NO}_3)$ from the 0th to 4th Andersen sampler stages were 1.11, 0.98, 1.00, 0.98, 1.03, respectively. The particles on the 0th to 4th stages fall into the coarse particle range. These values are consistently close to 1, which suggests that Cl is replaced by nitrate, as has been recognised in urban area in Japan, such as Tokyo and Nagoya [18, 20].

Nitrate can be formed as a secondary pollutant through photochemical reactions in the atmosphere [13, 14]. Nitric acid may react with ammonia to form fine particles, whereas it may react with NaCl to form coarse particles as mentioned above. Nitrate in this study dominantly falls in the coarse particle range. Therefore, it could be concluded that NaNO_3 was the major species in the sample, while NH_4NO_3 was present in low amounts.

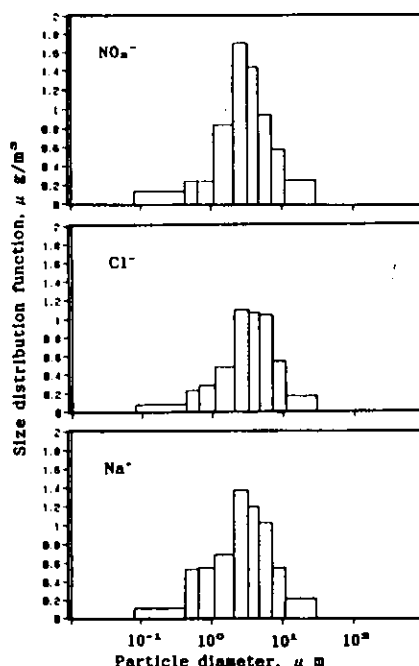


Figure 2. Size distributions of atmospheric Na^+ , Cl^- and NO_3^- in Pathumthani, Thailand.

This could be caused by evaporation of NH_4NO_3 due to the high temperature in the tropical climate [13, 14, 16-22]. By these findings, one can infer that photochemical reaction exists in the Pathumthani area and in the Bangkok area as a whole.

Figure 3 shows the size distributions of atmospheric sulphate and ammonium. Sulphate shows a monomodal distribution with a slight shoulder in the coarse particle range. Sulphate will be mostly formed by SO_2 gas-to-particle conversion through photochemical reactions [3-6]. Thus, the main peak falls in the fine particle range. However, the above mentioned slight shoulder could be explained if some sulphate in the coarse particle range is derived from sea salt and soil. Alternatively it may derive from the reaction of H_2SO_4 with CaCO_3 or sea salt.

With regard to the size distribution of ammonium as shown in Figure 3, it has a sharp monomodal distribution with the peak around $0.5 \mu\text{m}$, similar to that of sulphate. This could imply that ammonium exists, as a counter ion to sulphate. Ammonia and sulphate will form ammonium sulphate or ammonium bisulphate.

Figure 4 shows the size distribution of Ca in the atmosphere with a strong peak in the coarse particle range. Ca concentration was found the most quantitative in concentration among water soluble species obtained in this study. Figure 5, on the other hand, shows the ionic balance between the aerosols by the Andersen sampler stage. A

notable cation rich trend was observed in the samples on 0th to 5th stages, while the ionic balance was almost kept on 6th to back up stages.

An investigation of rainwater acidity has shown that pH ranged between 5.1 to 6.3 around this sampling site and Ca concentration is high, causing the ionic balance to shift to the cation rich side [23]. By the investigation of rainwater and by the results of the survey of atmospheric aerosols, CaCO_3 may be inferred to exist widely in the atmosphere around the Pathumthani/Bangkok area resulting in cation rich aerosols and rainwater. Calcium carbonate is probably emitted from soil.

Under such circumstances, the cation rich condition shown in Figure 5 is assumed to be caused exclusively by CaCO_3 . The analysis of carbonate, however, was not conducted, so that the size distribution of atmospheric carbonate in Figure 4 was obtained by calculation as the difference between anion and cation equivalences. The role of CaCO_3 causing a cation rich trend in aerosols in the Pathumthani/Bangkok area is particularly noticeable in comparison to aerosols in Tokyo where ionic balance is almost maintained [24].

Magnesium and K size distributions are shown in Figure 6. Magnesium is considered to be mainly

Table 1. Comparison of Na, Cl and nitrate concentrations by Andersen sampler stage.

Andersen sampler stage	50% cut off diameter (μm)	Concentration (ng m^{-3})				
		Na	Cl	Nitrate	Na/Cl mole ratio	Na/(Cl + Nitrate) mole ratio
0	11	95	69	108	2.13	1.11
1	7	108	106	113	1.57	0.98
2	4.7	178	180	163	1.53	1.00
3	3.3	184	163	222	1.74	0.98
4	2.1	270	214	333	1.95	1.03
5	1.1	193	134	234	2.22	1.11
6	0.65	125	65	56	2.97	2.00
7	0.43	96	40	44	3.70	2.25
Back up		83	55	99	2.33	1.15

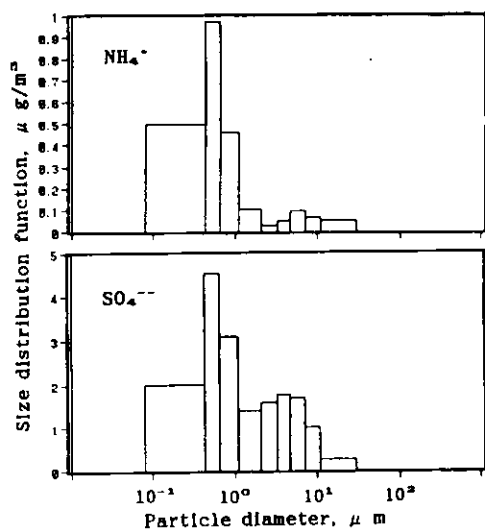


Figure 3. Size distributions of atmospheric SO_4^{2-} and NH_4^+ in Pathumthani, Thailand.

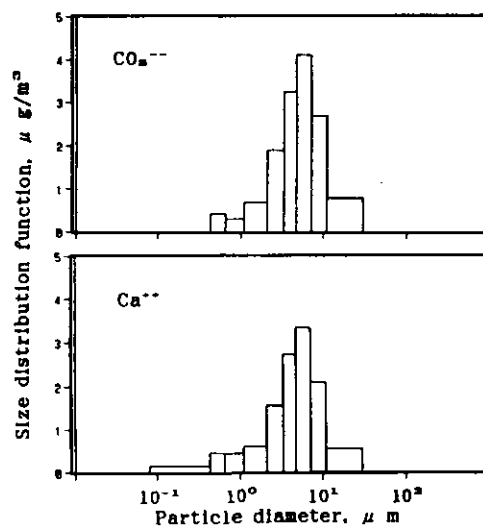


Figure 4. Size distributions of atmospheric Ca^{2+} and CO_3^{2-} in Pathumthani, Thailand. CO_3^{2-} calculated from anion-cation difference in the ionic balance.

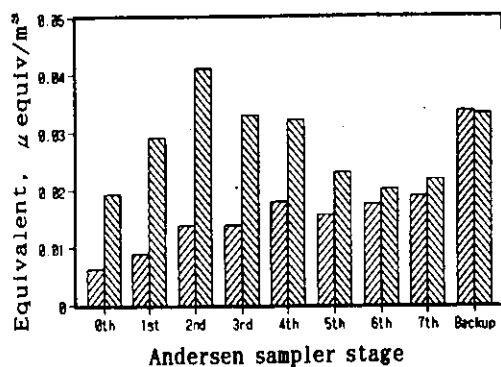


Figure 5. Comparison of total anion equivalence (left side bar) and total cation equivalence (right side bar) in aerosols by the Andersen sampler stage.

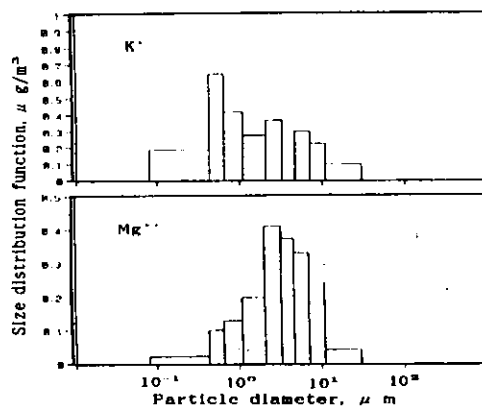


Figure 6. Size distributions of atmospheric K^+ and Mg^{2+} in Pathumthani, Thailand.

derived from sea salt and soil. The distribution with a peak in the coarse particle range is similar to Na although the concentration is much lower.

Some K will be produced by the incineration of plant derivatives such as paper, wood and vegetable garbage, which would cause the fine particle aerosols. The other K will originate from sea salt, which will fall in the coarse particle range. From the two different sources producing K, two peaks are noticed in size distribution of atmospheric K in Pathumthani as shown in Figure 6.

CONCLUSIONS

Size distributions of atmospheric aerosols in a suburban area of Bangkok, Thailand were investigated using an Andersen sampler. Significant amounts of Na and Cl were considered to be derived from sea salt. Difference of the

Na/Cl ratio in the area to that of sea salt indicated a considerable amount of Cl loss which is assumed to be caused by the formation of $NaNO_3$ which is the main nitrate species present. The size distribution of the ammonium has a sharp monomodal peak which is similar to that of sulphate. Most of the sulphate is considered ammonium sulphate or ammonium bisulphate. The size distribution of Ca is found with a strong peak in the coarse particle range. Calcium carbonate seems to play an influential role in causing a cation rich trend in the aerosols which is a particular contrast to aerosols in Tokyo, Japan. This could be one of the strongest factors determining the characteristics of the atmospheric environment around Bangkok. Magnesium is considered to be mainly derived from sea salt and soil. Some K will be produced by the incineration of plant derivatives. The other K will originate from sea salt. These two different sources would cause two peaks in the size distribution of K in the area.

REFERENCES

1. Cronn D. R., Charlson R. J., Knights R. L., Crittenden A. L. and Appel B. R. A survey of the molecular nature of primary and secondary components of particles in urban air by high-resolution mass spectrometry. *Atm. Env.*, **11**, 929-937 (1977).
2. Harker A. B., Richards L. W. and Clark W. E., The effect of atmospheric SO_2 photochemistry upon observed nitrate concentrations in aerosols. *Atm. Env.*, **11**, 87-91 (1977).
3. Husar R., Patterson D., Husar J. D., Gillani N. V. and Wilson W. F., Sulfur budget of a power plant plume *Atm. Env.*, **12**, 549-568 (1978).
4. Durham J. L., Overton J. H., Jr. and Aneja V. P. Influence of gaseous nitric acid on sulfate production and acidity in rain. *Atm. Env.*, **15**, 1059-1068 (1981).
5. Hering S. V. and Friedlander S. K., Origins of aerosol sulfur size distributions in the Los Angeles basin. *Atm. Env.*, **16**, 2647-2655 (1982).
6. Hobbs P. V. and Hegg D. A., Sulfate and nitrate mass distributions in the near fields of some coal-fired power plants. *Atm. Env.*, **11**, 2657-2662 (1982).
7. Harrison R. M. and Pio C. A., Size-differentiated composition of inorganic atmospheric aerosols of both marine and polluted continental origin. *Atm. Env.*, **17**, 1733-1738 (1983).

8. Endlich R. M., Nitz K. C., Brodzinsky R. and Bhunalkar C.M., A longrange air pollution transport model for eastern North America--I. Sulfur oxides, *Atm. Env.*, **18**, 2345-2353 (1984).
9. Rashid M. and Griffiths R. F., Trends of atmospheric fine and coarse particulates in Kuala Lumpur, Malaysia (1986-1990). *Env. Tech.*, **16**, 25-34 (1995).
10. Whitby K. T., The physical characteristics of sulfur aerosols. *Atm. Env.*, **12**, 135-139 (1978).
11. Yoshizumi K. and Asakuno K., Characterization of atmospheric aerosols in Chichi of the Ogasawara (Bonin) islands. *Atm. Env.*, **20**, 151-155 (1986).
12. Robbins R. C., Cadle R. D. and Eckhardt D. L., The conversion of sodium chloride to hydrogen chloride in the atmosphere. *J.Met.*, **16**, 53-56 (1959).
13. Kadowaki S., Size distribution and chemical composition of atmospheric particulate nitrate in the Nagoya area. *Atm. Env.*, **11**, 671-675 (1977).
14. Yoshizumi K. and Hoshi A., Size distributions of ammonium nitrate and sodium nitrate in atmospheric aerosols. *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 258-261 (1985).
15. Mamane Y. and Pueschel R. F., A method for the detection of individual nitrate particle. *Atm. Env.*, **14**, 629-639 (1979).
16. Stelson A. W., Friedlander S. K. and Seinfeld J. H., A note on the equilibrium relationship between ammonia, nitric acid and particulate ammonium nitrate. *Atm. Env.*, **13**, 369-371 (1979).
17. Stelson A. W. and Seinfeld J. H., Relative humidity and pH dependence of the vapor pressure of ammonium nitrate-nitric acid solution at 25°C. *Atm. Env.*, **16**, 993-1000 (1982).
18. Stelson A. W. and Seinfeld J. H., Relative humidity and temperature dependence of the ammonium nitrate dissociation constant. *Atm. Env.*, **16**, 2507-2514 (1982).
19. Kadowaki S., Size distribution of atmospheric total aerosols, sulfate, ammonium and nitrate particulates in the Nagoya area. *Atm. Env.*, **10**, 39-43 (1976).
20. Yoshizumi K. and Okita T., Quantitative estimation of sodium- and ammonium-nitrate, ammonium chloride, and ammonium sulfate in ambient particulate matter. *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **33**, 224-226 (1983).
21. Yoshizumi K., Aoki K., Matsuoka T. and Asakura S., Determination of nitrate by a flow system with a chemiluminescent NOx analyzer. *Analyt. Chem.*, **57**, 737-740 (1985).
22. Yoshizumi K., Regional size distributions of sulfate and nitrate in the Tokyo metropolitan area in summer. *Atm. Env.*, **20**, 763-766 (1986).
23. Simachaya S., Laowakul W., Tabucanon M. S., Sakata M. and Tanaka S., *Acidic deposition in urban area of Thailand*. Proceedings of International Conference on Regional Environment and Climate Changes in East Asia, Taipei, Taiwan, ROC (1993).
24. Akiyama K., Kamataki H. and Watanabe T., *Characterization of atmospheric aerosols in Southern Kanto air basin*. Proceedings of 36th Annual Meeting of Japan Society of Air Pollution, Tokyo, C117 (1995).

また、こうした実験を遂行するにあたって、当該国の研究職員は、理論的背景の説明を強く求める一方で、具体的なサンプリングないしは分析操作には関わりたくない傾向がないのではない。従って、指導に当たっては、十分な理論的準備を行って臨まなければならない。高度な理論的背景の下に実践の必要性を説く以外に相互の信頼性を醸成することは不可能である。わが国での通例で、「とにかくやってみろ、理屈は後だ。」では、到底対処できない。

5. 日本の技術とその他の国の技術との相違

粒子状物質による汚染状態の評価は、測定方法の影響を著しく受ける。これがガス状汚染物質との大きな相違である。本著作で述べた測定方法は、ある意味でわが国特有のものと心得る必要がある。

粒径範囲の設定においても、わが国の 10 μ m カットと米国の 10 μ m カットは同一ではない。彼我の得失を述べることも、粒子状物質につきまとう要因と心得る必要がある。

従って、技術指導にあたっては、いかなる装置（原理ばかりでなく、具体的なメーカー名にも留意する必要がある）で、いかなる場所（位置的な高低およびシェルターの有無にも留意する必要がある）において、どのような継続時間によるものであるかを、第一に確認しなければならない。

6. 関連情報一覧

- 1) フリードランダー：エアロゾルの科学、産業図書、
- 2) 大喜多敏一：大気保全学、産業図書、
- 3) 環境庁：浮遊粒子状物質汚染状況の解析・予測手法について
- 4) 環境庁大気保全局大気規制課：浮遊粒子状物質汚染予測マニュアル、東洋館出版社