

Masayoshi Karasawa

特

集

要

大気中の浮遊粒子を隔月にサンプリング・分析 し,浮遊粒子の粒径別組成の季節変動と高濃度現 象の原因について検討した。また高濃度現象に及 ぼす気象因子の影響を把握するため,時間分解能 を上げたガス・粒子状の無機イオン成分の測定を 行い,以下のことを明らかにした。

(1) 二次生成粒子の主な成分であるCl⁻, NO₃⁻, NH₄⁺は微小粒径区分(粒径1.1µm以下)において 季節変動が大きく, 12月と2月に含有率が著しく 増加した。

(2) 関東地区において,浮遊粒子中の無機イオンを4時間サンプリングしたところ,梅雨明け前の湿度が高い時にSPM重量濃度が極めて高くな

.

旨

り,それと同時に,硫酸イオンだけでなく,夏季 に低濃度と考えられた硝酸イオンも高濃度で観測 された。

(3) 粒子状とガス状を合わせた全硝酸に対する ガス状硝酸の割合は気象の影響を受け,気温が高 いほど,相対湿度が低いほど高い値を示した。

(4) 揮発性無機イオン(硝酸イオン,塩素イオン,アンモニウムイオン)は気温と湿度の影響を 強く受けて粒子化し,SPMの高濃度現象の一因と なっていることが分かった。また粒子中の硫酸や Na等の無機イオン成分の存在が揮発成分の粒子 化に関与していることが明らかになった。

キーワード 大気エアロゾル, SPM,二次粒子生成,微小粒子,季節変動,無機イオン,熱平衡

Abstract

One-week samples of atmospheric aerosols were divided into five portions and were collected every two months. The high concentration of suspended particulate matter (SPM) was discussed in connection with seasonal changes in the measured component elements and the weather conditions. In order to investigate the influence of weather factors on the SPM high concentration phenomena, we tried fourhour measurements of gaseous and particulate nitrate, chloride and ammonium. The following points have been revealed.

(1) The component ratios of Cl^{-} and NO_{3}^{-} , the main constituents of secondary formed aerosols, to PM1.1 were remarkably increased in Nov. and Feb.

(2) The mass concentrations of SPM were extremely high with increasing relative humidity in the rainy

season in the Kanto area. At the same time, the concentrations of not only SO_4^{2-} but also NO_3^{-} , which has been generally suggested to be in low concentration in the summer, were exceedingly high.

(3) The partition ratio of nitrate, gaseous nitrate / (gaseous nitrate + particulate nitrate), increased with an increase in the atmospheric temperature, and with a decrease in the relative humidity.

(4) The inorganic volatile matter (nitrate, chloride, ammonium) can be converted into particles by the influence of the temperature and humidity, and cause a high SPM concentration. The gas-to-particle conversion of the inorganic volatile matter was connected with the concentration of sulfate and sodium in the aerosol.

Keywords

Atmospheric aerosol, SPM, Secondary particle formation, Fine particle, Seasonal change, Inorganic ion, Thermal equilibrium 特 集

1.はじめに

国内の大気浮遊粒子に対する環境基準はSPM (50%分離径で粒径7µm以下の粒子に相当)を対 象とし,100µg/m³以下と定められている。全国の 一般環境における環境基準の達成率は65%('97年 度)と低く,特に関東地区においては29%と悪い 状況にある¹⁾。

東京都内の一般環境測定局の中で,SPM年平均 値の上位10局を選び,その月別平均値²⁾をFig.1 に示す。SPMの高濃度地域には,4月と7,8月お よび10,12月に濃度が高くなくなる傾向が見られ た。4月は黄砂の影響を受ける場合が多く,特に 西日本でその影響が強いため,高いSPM濃度が観 測される。夏季と晩秋の高濃度現象は,移流・拡 散や二次粒子生成(ガス状成分の粒子化)過程 が,風速と気温および湿度等の気象条件と複雑に 関連して引き起こされると考えられているが,定 量的に解明されてはいない。

そこで大気中の浮遊粒子を隔月にサンプリン グ・分析し,浮遊粒子の組成成分の季節変動と高 濃度現象の原因について調査した。また高濃度現 象に及ぼす気象因子の影響を明らかにするため, 時間分解能を上げた無機イオン成分の測定を行 い,熱力学的な平衡論による説明を試みたので報



Fig. 1 Monthly mean SPM concentrations for the ten monitoring stations which were within the highest 10th on annual mean SPM concentrations list of non-roadside stations in Tokyo, '97.

告する。

2. 粒径別の組成分析と季節変動

2.1 粒径別測定

大気のサンプリングは'91年7月中旬から'92年6 月下旬にかけてほぼ2ヵ月おきに6回行い,大気 中の粒子組成の季節変動を調べた^{3,4}。測定場所 は春日井市鳥居松の国道19号線沿いで,道路端か ら27m離れた地点とした (Fig. 2)。測定地点に2 台のアンダーセン・ハイボル (AH-600,柴田 科学製)を設置し,566L/minで1週間吸引した。 本サンプラーにはインパクター型の分粒器があ り,浮遊粒子を5段階(粒径範囲:>7µm,7-3.3µm,3.3 - 2µm,2 - 1.1µm,1.1µm>)に分けて 捕集した。

2台のサンプラーのうち1台は捕集板として石英 繊維ろ紙(2500QAT-UP, PALLFLEX製)を,バッ クアップフィルターとして石英繊維ろ紙(QR-100, ADVANTEC製)を装着した。もう1台のサ ンプラーには捕集板としてテフロンシート (AHF-631,東京ダイレック製)を,バックアッ プフィルターにはポリフロンろ紙(PF040P, ADVANTEC製)を用いた。

浮遊粒子の捕集前後,ろ紙を恒温恒湿(23°C± 3°C,55±5%rh)の部屋に24時間以上保管し,微 量天秤(最小読取り限度10µg)で秤量した。

石英繊維ろ紙に捕集した試料から,炭素成分と 金属元素の定量分析を実施した。テフロンシート



Fig. 2 Photograph of sampling point in Kasugai, Aichi Japan.

23

とポリフロンろ紙に捕集した試料からイオンを分 析した。

元素状炭素 (Cae) と揮発性炭素 (Cao) は熱分離 法(N₂中,450°Cで5分間加熱)により分離し, CHN分析計(240°C,パーキンエルマー製)を使 い,定量した。有機物質中の酸素を有機元素分析 計に酸素分析キットを付けて定量し,これを熱分 解性酸素(以下Op)と定義した。

石英繊維ろ紙の約1/4を白金皿に入れ,硝酸と フッ化水素を加えて,加熱白煙処理を行い,蒸留 水を加えて,金属元素の分析用試料とした。Na とKは原子吸光法で,Mg,Al,Ca,Ti,V,Fe, Ni,Zn およびPbは誘導プラズマ原子発光法で分 析した。

NH4⁺, Cl⁻, NO3⁻およびSO4²⁻は以下の手順によ り分析した。約1/4に分割したろ紙の一片を 100mLのイオン交換水に浸し,震とう機に30分か けた。この水溶液をフィルター(DT-MX, 0.3µm, Shodex製)でろ過し,イオンクロマトグラフで定 量した。

Table 1に計6回測定のサンプリグ時間と平均気 温,風速,および相対湿度を示す。12月(以下サ ンプリング期間を表す)は風速の平均値が最も小 さく,大気は安定した。6月は降雨が多く,風も 強く吹いた。

粒径区分別の浮遊粒子の重量濃度をFig.3に示 す。全粒径区分で12月が最も高濃度になった。

Month	Period	Wv(m/sec)	T(°C)	RH(%)	P(mm)
7	'91.7.19 17:42 ~ 7.26 15:11	2.4 ± 0.7	29 ± 2	68 ± 5	0
9	'91.9.27 14:20 ~ 10.4 14:58	3.1 ± 1.9	21 ± 2	74 ± 13	34
12	'91.11.29 16:15 ~ 12.6 15:25	1.9 ± 1.1	11 ± 2	68 ± 5	0
2	'92.2.14 15:15 ~ 2.21 15:15	3.0 ± 1.1	4 ± 1	61 ± 10	2
4	'92.4.3 16:15 ~ 4.10 15:25	31. ± 1.0	15 ± 1	64 ± 7	44
6	'92.6.19 11:30 ~ 6.26 15:15	3.6 ± 1.1	21 ± 1	70 ± 10	65

 Table 1 Sampling period and meteorological conditions.

Wv: scalar mean wind velocity, RH: relative humidity, P: precipitation

Table 1の12月の平均風速を他の期間と比較する と、この期間が最も低く、大気が安定して移流・ 拡散による浮遊粒子濃度の希釈が押さえられたと 考えられる。また12月の粒径1.1µm以下の区分 (以下PM1.1)で特に濃度が高くなった。

14種の元素に対し,粒径区分毎の含有率を求め, 主要な元素をFig.4に示す。CaeとPbは微小粒径 で含有率が高く,Fe,Ti,Al,Mg,Caは粗大粒 径側で高くなった。Naは2-3.3µmの粒径区分に おいて,含有率が高く,FeやAlなど土壌性粒子の 指標元素と明らかに異なる傾向を示した。

CaoとOpはともに1.1 - 2µmの粒径区分で,含有 率が高くなった。これら成分は,大気中に排出さ れた炭化水素が光化学反応を経てジカルボン酸等 の高沸点物質に変化した,二次有機粒子の主成分 である。粒径区分別の重量濃度が最も高いPM1.1 の粒子表面にこれら高沸点物質が吸着して成長し た結果,1.1 - 2µmの粒径区分においてCaoとOpの 含有率が高くなったと考えられる。

2.2 微小粒子と二次粒子

二次生成粒子の主成分は、一般的にCl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺の無機イオン成分とCaoと考えられて いる。特に秋から冬季にかけて粒子状のアニオン とアンモニウムイオン等のカチオンはイオンバラ ンスがとれ,そのほとんどがアンモニウム塩とし て存在していると考えられている。

Fig. 5にテフロンろ紙でサンプリングした7月か



Fig. 3 Mass concentration distributions of aerosols observed at Kasugai in the period from July '91 to June '92.

特 集 24

62月まで,4回のイオン測定結果を元素と同じく $含有率で示す。7月の<math>SO_4^{2-}$ 濃度は欠測であり,そ れを除いたPM1.1における SO_4^{2-} の含有率はかなり 高く,粒径が大きくなるほど含有率は低下した。 NH $_4^+$ はこの傾向がより明確であり,夏季には PM1.1にしか含まれなかった。CI⁻は7月と9月に粒 径が大きくなるにつれて含有率は上昇したが,12 月と2月にはPM1.1で著しく増加した。また NO_3^- は3.3-7 μ mの粒径区分で含有率が極大を示すが, 12月と2月にPM1.1においても高くなった。

なおPM1.1に着目すると,12月Cae濃度は7月の 40%程度増加した。これは12月に風速が最も小さ くなり(Table 1),大気が比較的安定して移流・拡 散が抑制されたため高濃度になったと考えた。

同様にPM1.1において,12月のCI濃度は7月の 13倍に,12月のNO3濃度は7月の16倍と大幅に増加した。大気が安定することによる濃度上昇はア ニオンもCaeも同程度と考えられる。そこで PM1.1においてCI,NO3の重量濃度の温度依存性 を調べた(Fig. 6)。平均気温が低下するほど,重 量比が高くなることが明示された。またNO3より もCIの濃度比の方がより強い温度依存性を示し た。ガス状の塩酸と硝酸がアンモニアと反応して 凝縮し,粒子状のアンモニウム塩ができたと考え ると,塩化アンモニウムの方が気化しやすいため にこのような違いが生じたと予想される。

二次生成の主要な成分である無機イオンの濃 度変化と気温・湿度等気象条件との関連をより詳 しく調べるため,時間分解能を上げた測定を行っ た。次章にその内容を記述する。

3. 無機イオン成分のガス / 粒子分配

3.1 測定方法

3段ろ紙捕集法を使い⁵⁾,ガス状の揮発性無機 イオン成分(硝酸,塩酸,アンモニア)と全浮遊 粒子(TSP)中のアニオン(Cl⁻,NO₃⁻,SO₄²⁻)とカ チオン(NH₄⁺,Na⁺,K⁺,Ca₂⁺)を測定した。

サンプリングには3種類のろ紙を直列につない で使用した。1段目には無機二次粒子成分の前駆 体ガスの吸着が少ないテフロンろ紙(AF07P, φ47mm,住友電工製)を用い,粒子状のイオンを 定量した。2段目にはナイロン製ろ紙(25006-47-N, φ47mm, Sartorius製)を使用し,ガス状の硝 酸と塩化水素濃度を測定した。3段目にはしゅう 酸を含浸させた石英繊維ろ紙(2500QAT-UP, φ47mm, Pallflex製)を使い,アンモニアガス濃度



Fig. 4 Component ratios of the principal elements for each aerosol size divisions. Cae : apparent elemental carbon, Cao : apparent organic carbon, Op : pyrolysis oxygen.

豊田中央研究所 R&D レビュー Vol. 35 No. 1 (2000.3)

を測定した。1段目のイオンが粒子状成分であり, 2,3段目のイオンがガス成分であると考えた。

この3種類のろ紙を入れたホルダーは最高10個 までシーケンシャル・ガスサンプラー(GS-10-DP,東京ダイレック製)に装着でき,タイマーに より4時間毎に流路を切り替え,昼夜短時間の大 気サンプリングを連続して行えるようにした (Fig. 7)。



Fig. 5 Component ratio of some ions in the aerosols for each size divisions.



Fig. 6 Relationship of NO₃⁻/Cae and Cl⁻/Cae with temperature in PM1.1.

ホルダーは1回/日交換し,それぞれのろ紙は 速やかにイオン交換水10mLに浸し,冷蔵庫で保 管した。1段目のろ紙を浸した水溶液は震とう機 に30分間かけ,2,3段目のろ紙を浸した水溶液は 超音波洗浄器に10分間かけて,イオン成分を抽出 した。その後1段目と3段目のろ紙を浸した水溶 液を,ディスポーザブル・フィルター(MX-13P, 孔径0.2µm,Shodex製)でろ過した後,水溶液中 のイオン成分をイオンクロマトで定量した。

'95年7月12日~26日と11月21日~28日にかけ, 九段(千代田区トヨタ九段ビル),川越(川越市 灌頂院),吉見(埼玉県吉見町)の3ヵ所において, シーケンシャル・ガスサンプラーを用いて観測し



Fig. 7 Photograph of the air sampler and filter holder.



Fig. 8 Concentrations of sulfate and nitrate in the aerosols collected at the stations, Kudan, Kawagoe and Yoshimi, in '95.

豊田中央研究所 R&D レビュー Vol. 35 No. 1(2000. 3)

特

集

26

た^{6,7)}。九段局は靖国通りの南に隣接する10階建 てビルの屋上(地上30m)である。川越局は九段 から北西方向に29km離れており,荒川西の田園 地帯の集落に位置する。吉見局は九段から46km 北西の丘陵地帯に位置する。

九段局においては無機イオンの測定と同時に測 定した気温,相対湿度,SPM濃度(β線吸収法) の1時間値を解析に利用した。

3.2 関東地区における測定結果

Fig. 8に3地点の粒子状硫酸イオンと粒子状硝酸 イオンの重量濃度変化を示す。梅雨明け前の7月 16日~17日と21日~22日にかけて,湿度が85% になり,両イオンともに高濃度になった。この時 SPM重量濃度も4時間平均で250µg/m³を超え,極 めて高くなった。

SPM高濃度時に硫酸イオンに比べて硝酸イオン の濃度が高かった。一般的に夏季は硫酸イオンの 寄与が大きいとされている。その背景となる測定 方法は,1日から1週間の長時間ろ過捕集を行い, なおかつ1日以上調湿した後分析する手法を採っ ている。このため硝酸イオンや塩素イオン等の揮 発性の高い成分はかなりガス化しているものと予 想される。本測定のように短時間サンプリングを 行い,速やかに抽出した場合,揮発が抑えられ, これまでの結果と異なる傾向が得られたと考え る。

現在SPMの環境基準はほとんどがβ線吸 収法により測定されたものであり,1時間 毎にガラス繊維のテープ上へ粒子状物質 をろ過捕集し,捕集直後に重量測定を行 っている。このため,β線吸収法は今回の 測定方法と同じく,揮発イオン成分の影 響を強く受けていると予想される。

全硝酸イオン(ガス状 + 粒子状の硝酸) に対するガス状硝酸の割合をFig.9に示 す。梅雨明け後に気温が上昇した7月23日 以降,ガス分配率(ガス状硝酸/全硝酸) が高くなる傾向が見られた。

また全体的に九段よりも川越や吉見の 方がガス状硝酸の割合が高くなった。粒 子状のNH₄⁺, Na⁺とCl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻のイ オンバランスが取れていることから, 粒

豊田中央研究所 R&D レビュー Vol. 35 No. 1 (2000. 3)

子状硝酸は硝酸アンモニウムだけでなく,一部 Na⁺と塩を形成していると考えられる。硝酸アン モニウムは硝酸ナトリウムより揮発し易い。観測 結果から九段に比べて内陸の川越や吉見のほうが Na⁺濃度は低く,粒子状の硝酸塩に占める硝酸ア ンモニウムの割合が大きいため,硝酸のガス分配 率が高い値を示したと思われる。

全硝酸に占めるガス分配率と気温と湿度の関係 をみると(Fig. 10),気温と正の相関関係が見られ, また湿度が低ければ低いほどガス分配率が高くな ることが分かった。このことから大気中の硝酸ア ンモニウムはアンモニア,硝酸ガスと固気平衡が 成り立っていると予想される。

そこで熱平衡論により,硝酸アンモニウムの固 気平衡定数と気温の関係を求める。

仮に固体塩Fがガス化した後A,Bの2種類のガ スに解離して固気平衡が成り立っているとする と,

A(g) + B(g)F(s)(1)熱平衡が成り立つときは両辺の化学ポテンシャル(µ)が等しいので,次式に示す関係が成り立つ。

$$\mu_{0A} + \text{RTln}(p_A/p_0) + \mu_{0B} + \text{RTln}(p_B/p_0) = \mu_F$$

(2)

ここでμ_{0A}, μ_{0B}は物質A, Bの標準状態における 化学ポテンシャル, p_A, p_BはガスA, Bの分圧で ある。p₀は標準状態の大気圧 (1atm) である。Rは



Time change of the gas partition ratio; gas/(gas + aerosol) in total nitrate at the three sampling points.

特 集

気体定数,Tは大気の絶対温度である。式(1)の解 離平衡定数(Kc)はガスAとBの濃度積,すなわち Kc = $p_{A}p_{B}/p_{0}^{2}$ で表すことができる。このことを考 慮して式(2)を変形すれば,

RT lnKc = $\mu_{\rm F} - \mu_{0\rm A} - \mu_{0\rm B}$ (3) となる。式(3)を温度で微分し,化学ポテンシャ ルをエンタルピーと比熱によって表すと,次式に なる。

 $dlnKc/dT = \Delta H_0/RT^2 + 1/RT^2 \quad (Cp_A + Cp_B - Cp_F)$ dT (4)



Fig. 10 Relations between gas partition ratio of each measured total nitrate, temperature and relative humidity.



Fig. 11 The product [HNO₃][NH₃] compared with equiliblium theory.

ここで ΔH_0 は標準生成エンタルピー, Cp_A , Cp_B , Cp_F は物質A, B, Fの定圧モル比熱である。

硝酸アンモニウムについて,式(4)に含まれる物 質の熱力学関数を代入し,温度について積分して, 理論的に固気解離平衡定数の温度依存性を求め た。

7月と11月に行った観測結果を,気温の4時間平 均値(絶対温度の逆数)と解離平衡定数で整理 し,相対湿度のクラス別に示す(Fig. 11)。実測値 は,湿度の影響がないとして計算した固気平衡の 理論式より全体的に低かった。相対湿度を4ラン クに分けてそれぞれのグルーブ毎に回帰直線を求 めると,バラツキはかなり大きいが,相対湿度が 低くなるほどHNO₃とNH₃の濃度積から求めた解 離平衡定数が高くなる傾向が見られた。ただしバ ラツキの大きさから,気温と湿度だけでは解離平 衡定数の理論式からのかい離は説明できないこと が判明した。

この原因のひとつとして,湿度が高くなり粒子 の表面に水分が吸着した場合,揮発成分と水溶液 との気液平衡は,水溶液に溶け出しているイオン 成分の組成と濃度に強く影響されることが考えら れる。

そこで硫酸やNa等のイオン化し易い成分を含 めた複合水溶液(NH₄^{+/} Cl^{-/} NO₃^{-/} Na^{+/} SO₄⁻²⁻系)と 揮発成分(HNO₃, HCl, NH₄)の熱平衡モデルと 実測値の比較検討を行った。



Fig. 12 Schematic diagram of the thermal equivalence model (SCAPE2).

3.3 熱平衡モデルとの比較検討

フィールド測定した揮発成分のガス・粒子状濃 度と,カリフォルニア工科大学のMengら⁸⁾が開 発した複合系に対する熱平衡モデル (SCAPE2)を 用いて計算した濃度とを比較検討した。

揮発した無機成分の粒子化モデルにおいて, 重要なのは粒子表面で吸着した水に溶けたイオン 濃度と大気中の無機成分との気液平衡である (Fig. 12)。気液平衡によりガス/粒子の平衡濃度 を計算するためには,複合水溶液系に対して化学 ポテンシャル(µ)等の熱力学的特性値を求める必 要がある。これら特性値は複合水溶液中の各イオ ン成分濃度に強く依存している。

これまでの平衡モデル(SEQUILIB⁹⁾, AIM¹⁰⁾, SCAPE¹¹⁾等)と比較してSCAPE2の優れている 点は,構成成分に炭酸,カリウム,カルシウム, マグネシウムを考慮している点である。このため,

SEQUILIB等において取り扱っている固体成分が9成分であるのに対し,SCAPE2は炭酸塩,炭酸水素塩を含め27成分に増えている。SCAPE2で取り扱う水溶性成分は20であり,SEQUILIB等の10成分よりかなり増えている。ガス成分は3成分でSEQUILIB等と同じである。

全炭酸の重量濃度は大気中CO2濃度のおおよそ の値である360ppmを使用した。フィールドにお いて,硝酸,塩酸,アンモニアの3成分のガス状 と粒子状の重量濃度をそれぞれ測定し,ガス状と 粒子状の濃度の和を入力値として平衡場における ガス濃度と粒子状のイオン濃度をSCAPE2により 計算した。

SCAPE2の計算対象物質のうち,最低限どの物 質を考慮した平衡計算すれば,硝酸イオン,塩素 イオン等の揮発性物質の粒子状濃度を精度良く推 測することができるか検討した。

実際に測定した物質の中から計算の対象として,次の4ケースの物質を選んだ。

ケース (A): 硝酸, アンモニア, 塩酸 (基本成 分系)

ケース (B): (A) + 硫酸

ケース (C): (A) + 硫酸, Na

ケース (D): (A) + 硫酸, Na, K, Ca

各ケースによるモデル計算を行い,粒子状の硝

酸濃度を評価対象と考えて,実測値と計算値を比 較した。KとCaは測定した粒子中のイオン成分を 入力値に用いた。

各ケースにより計算した粒子状硝酸濃度をFig. 13に示す。相対湿度が85%以上になった7月16日 から17日と7月21日に,粒子状硝酸濃度の実測値 は極めて高濃度になった。ケース(A)の場合,こ の高濃度時の予測計算は実測値と比較的良く一致 したが,低濃度時には計算値が過小評価する傾向 が見られた(Fig. 13)。(B)と(C)の計算値は(A)に比 べて,硝酸濃度が低い時も実測値により近くなっ た。また,(B)と(C)で大きな差は見られなかった。 (D)は実測値と計算値が最も良く一致している。

ケース(D)について粒子状の塩素イオン,粒子 状のアンモニアについても実測値と計算値を比較 したところ,傾きはそれぞれ0.99と0.92になり, 計算値は良く実測値に一致した。

また最高気温が15°C以下であった11月の観測値 と,(A)~(D)どのケースにおける予測計算値も良 く一致した。平均気温が15°Cを下回るような条 件では,ケース(A)のような基本成分系だけの気 液平衡を解けば,無機成分のガス/粒子分配が説 明できることが分かった。

以上のことから,粒子表面に吸着した水分に硝酸,塩化水素,アンモニア,硫酸,Na,Kおよび Caがイオン化して解けだし,揮発成分(HNO₃, HC1,NH₄)とこの複合水の間で気液平衡が成り 立っていることが,熱力学的平衡モデルにより裏 付けられた。

また夏季に相対湿度が85%を超えるような条件 と平均気温が15°C以下となる条件においては NO₃^{-/} Cl^{-/} NH₄⁺系水溶液と揮発成分の気液平衡で 揮発成分のガス / 粒子分配が再現できることが分 かった。夏季に相対湿度が85%を下回る場合, Cl⁻ / NO₃^{-/} SO₄^{2-/} NH₄^{+/} Na^{+/} K^{+/} Ca₂⁺系の複合水溶液と 揮発成分の気液平衡を考えないと揮発成分の粒子 化は定量的に説明できないことが分かった。

二次生成粒子の主成分であり,季節変動を引き 起こす原因となる揮発性の高い無機イオン(硝酸 イオン,塩素イオン,アンモニウムイオン)の濃 度変動は,気温と湿度が大きく関与しているだけ でなく,硫酸やNa等の無機イオン成分の存在が

特

集

重要な影響を与えていることが明らかになった。

4.まとめ

(1) 浮遊粒子状物質 (SPM) 中の元素は粒径により含有率が異なり, Cae, Pbは粒径が小さくなるにつれ, Fe, Ti, Al, Mg, Caは粒径が大きくなるにつれ含有率が高くなった。

(2) 二次生成粒子の主な成分であるCl⁻, NO₃⁻, NH₄⁺は微小粒径区分(粒径1.1µm以下)において 季節変動が大きく, 12月と2月に含有率が著しく 増加した。

(3) 関東地区において,浮遊粒子中の無機イオンを4時間サンプリングしたところ,梅雨明け前の浮遊粒子の高濃度時に硫酸イオンだけでなく, 夏季に低濃度と考えられた硝酸イオンも高濃度で 観測された。

(4) 粒子状とガス状とを合わせた全硝酸に対す るガス状硝酸の割合は気象の影響を受け,気温が 高いほど,相対湿度が低いほど高い値を示した。

(5) イオン化し易い成分が溶けだしている,粒子表面に吸着した複合水溶液(Cl⁻/NO₃⁻/SO₄²⁻/NH₄⁺/Na⁺/K⁺/Ca₂⁺系)と揮発性無機成分との熱平衡計算により,硝酸のガスと粒子とに分配される割合はかなり定量的に予測できることが分かった。

(6) 二次生成粒子の主成分であり,季節変動を 引き起こす原因となる揮発性の高い無機イオン (硝酸イオン,塩素イオン,アンモニウムイオン) の濃度変動は,気温と湿度が大きく関与している だけでなく,硫酸やNa等の無機イオン成分の存



Fig. 13 Comparison between observed and calculated particulate nitrate. The case A; $HNO_3 + HCl + NH_3$ (the base system), case B; base + H_2SO_4 , case C; base + $H_2SO_4 + Na$, case D; base + $H_2SO_4 + Na + K + Ca$.

30

在が重要な影響を与えていることが明らかになった。

謝辞

当所反応制御研究室の田中史帆氏にはイオン分 析を,竹川秀人氏にはサンプリングを協力して頂 いた。

また関東地区の観測を協同して進めた,日産自 動車株式会社総合研究所國見均氏に感謝する。

参考文献

- 環境庁大気常時監視研究会:日本の大気汚染状況 平成 10年版,(1999), 39, ぎょうせい
- 同上:平成9年度一般環境大気測定局結果報告[CD-ROM],東京:(1999),ぎょうせい,
- 唐澤正宜:第12回エアロゾル科学・技術研究討論会講 演論文集,(1995),13
- Karasawa, M. : Proc. Conf. Nucl. and Atmos. Aerosols, (1996), 516, CNAA
- 唐澤正宜:第37回大気環境学会年会講演要旨集, (1996),362
- 6) 國見均, ほか4名:第37回大気環境学会年会講演要旨集, (1996), 363
- 7) 唐澤正宜, ほか4名:第37回大気環境学会年会講演要旨
 集, (1996), 364
- 8) Meng, Z., Seinfeld, J. H., Saxena, P. and Kim, Y. P. : Aerosol Sci. Technol., 23(1995), 131
- Pilinis, C. and Seinfeld, J. H.: Atmos. Environ., 21(1987), 2453
- Wexler, A. S. and Seinfeld, J. H. : Atmos. Environ. , 25A(1991), 2731
- Kim, Y. P., Seinfeld, J. H. and Saxena, P. : Aerosol Sci. Technol., 19(1993), 157

(1999年11月17日原稿受付)

著者紹介



唐澤正宜 Masayoshi Karasawa
 生年:1958年。
 所属:反応制御研究室。
 分野:大気エアロゾルの挙動とモデル化
 に関する研究。
 学会等:大気環境学会,日本エアロゾル
 学会会員。