



Title	デニューダ・フィルタパック法によりとらえた大気中半揮発性成分の濃度の挙動について
Author(s)	速水, 洋
Description	第10回衛生工学シンポジウム（平成14年10月31日（木）-11月1日（金） 北海道大学学術交流会館） . 4 環境計測 . 4-6
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 10, 121-124
Issue Date	2002-10-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/7116
Type	departmental bulletin paper
File Information	10-4-6_p121-124.pdf



4-6

デニューダ・フィルタパック法によりとらえた
大気中半揮発性成分の濃度の挙動について

速水 洋(電力中央研究所)

1. はじめに

わが国では、粒子状物質(PM)による深刻な汚染状況が続いている。硫酸塩、硝酸塩、アンモニウム塩はPMの主要成分である。首都圏では、これに塩化物が加わる。これらのほとんどは、ガス状前駆物質が大気中で粒子化したもの(二次粒子)であり、その長い滞留時間のため蓄積や広域・長時間の輸送を生じやすい。また、粒径の小さい微小粒子を形成していることが多く、呼吸器障害、視程悪化、放射影響などに対する寄与が大きいとされる。したがって、これら4成分の濃度を監視することは、PMの汚染対策を進めるうえできわめて重要となる。硫酸塩を除く3成分は大気中で半揮発性であるから、気温・湿度や、硫酸塩などの共存物質に応じてガス・粒子間を移動する。ガスと粒子では沈着特性が大きく異なるため、これらの物質は粒子態とともにガス態の濃度を把握することが求められる。

著者らは、東京都狛江市においてガス・粒子状物質の長期モニタリングを行っている(図1)。ここでは、1998年9月から2001年8月までの3カ年の調査結果から、半揮発性の無機イオン成分(硝酸塩、アンモニウム塩、塩化物)について解析する。

2. 観測方法

ガスと粒子の分別捕集には、一般にフィルタパック法が適用される。この方法は簡便ではあるが、

フィルタ上に捕集された粒子成分が再揮散したり、ガス成分がフィルタ上の粒子との反応により捕集されてしまうなどのアーティファクトを伴う。とりわけ半揮発性成分は、その妨害を受けやすい。デニューダ・フィルタパック法は、デニューダでガスを、直後のフィルタパックで粒子を捕集することで、アーティファクトを抑制する。そこで著者らはこれを採用することとし、さらに、頭頂部に粗大粒子の侵入を防ぐインパクトを装着した(図2)。デニューダの内壁には目的成分に応じた溶液を塗布するが、著者らは岡(1999)が開発した塗布剤(リンゴ酸・リンゴ酸カリウム溶液)を使用した。一般に酸性ガス(硝酸、塩化水素)と塩基性ガス(アンモニア)を捕集するには、それぞれ1本ずつ計2本のデニューダが必要であるが、この塗布剤は1本のデニューダで、両方のガスを同時に捕集する。フィルタパックには3枚のフィルタ(テフロンフィルタ、ナイロンフィルタ、クエン酸含浸石英フィルタ)を装填した。後2枚は、テフロンフィルタ上から再揮散する成分を捕集する。

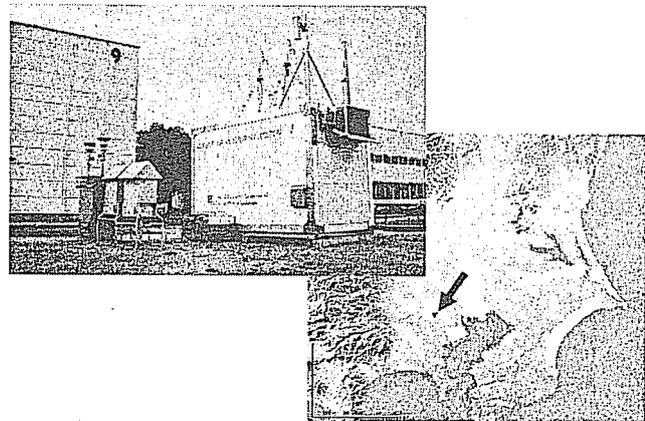


図1 観測地点

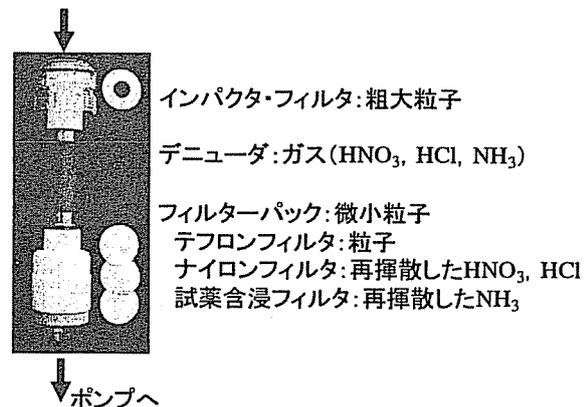


図2 インパクト付デニューダ・フィルターパックサンブラ

観測地点は、東京都狛江市にある電力中央研究所構内の芝面上であり、周囲を住宅街に囲まれる。捕集条件は 10 LPM, 24 時間であり、日界は原則午前 9 時とした。採取試料は、実験室において純水に抽出し、IC にて主要イオンを定量した。同地点では、NO_x, SO₂, O₃, 温湿度が自動測定されている。

3. 結果と考察

3.1. 濃度と分配割合の実態

1998 年 9 月から 2001 年 8 月までの 3 年(全 1096 日)のうち、1041 日についてデータを得た。粒子組成の観測例は非常に多いが、このようにほぼ連続した長期観測の例は、大阪府堺市における伊藤・溝畑(1998)しかない(ただし、フィルタパック法)。図 3 に、非海塩起源硫酸塩、アンモニウム塩、硝酸塩、非海塩起源塩化物(以下、それぞれ nssSO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻, nssCl⁻とする)について、全相(ガス+微小粒子+粗大粒子)で合計した濃度の月変化と、全相合計濃度に対する各相濃度の比(3 年の月平均値)を示す。ここで、非海塩起源の濃度は、Na⁺を指標として海塩含有分を除去したものである。

nssSO₄²⁻の全相濃度は冬季に低く、夏季に高い傾向があるが、微小粒子と粗大粒子の分配割合はほぼ一定であった。NH₄⁺は、全相濃度、分配割合ともに季節的な変化が乏しい。NO₃⁻の全相濃度は、9 月と 1 月にわずかな窪みがあるものの年間ほぼ一定であった。しかし、分配割合は季節とともに大きく変化し、夏季はガス相に、冬季は微小粒子相に多く分配された。粗大粒子相にも 10 - 40 % 分配されており、NO₃⁻の収支を考える上で無視できないことがわかる。首都圏における NO₃⁻は主に光化学的に生成されるから、生成量は夏季に多いはずである。その夏季はガスに多く分配されるから、沈着量も多く、結果的に全相濃度が他季と同程度にまで低下したと考えられる。nssCl⁻の全相濃度は冬季に高いひと山のパターンを示し微小粒子態が卓越するが、夏季はほとんどガス態である。粗大粒子態の nssCl⁻

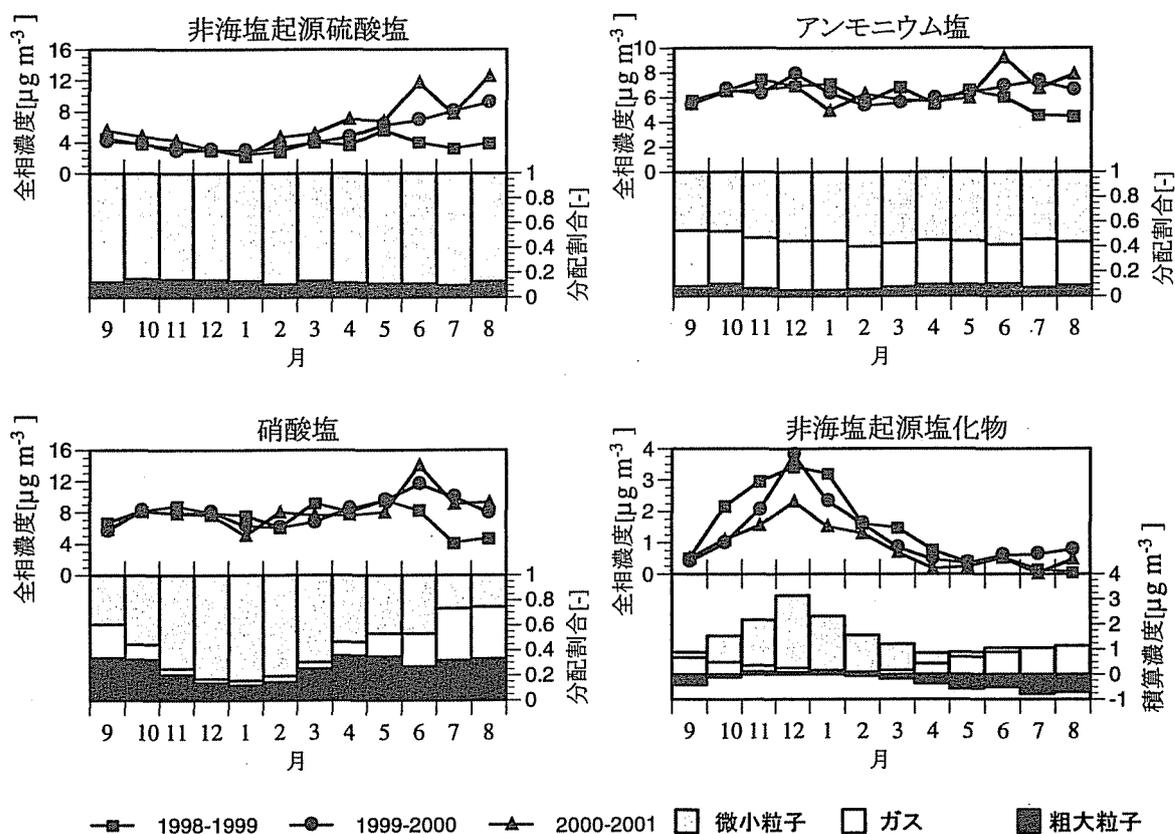


図3 無機イオン成分の月平均濃度と分配割合

が負の濃度を示しているが、これは海塩から離脱した Cl 濃度に相当し、暖候期に多いことがわかる。

こうした全相濃度の季節変化は、3年間で共通した。例外は年によって差異の大きい夏季と、経年的に減少した nssCl である。夏季の不順は 1999 年 7、8 月の低濃度と、2001 年 6 月の高濃度による。前者の低濃度は関東地方の各種汚染質についても確認されており、南東海上に安定した太平洋高気圧による清浄、湿潤な南西風の侵入が原因と考えられている(東京都環境局, 2000)。後者の高濃度は下旬に高濃度が連続したため、このときは太平洋高気圧が張り出して関東地方は静穏で安定した気象条件にあった。夏季の濃度の不順は、太平洋高気圧の安定位置に関係するといえる。粒子中の Cl が減少していることは高橋ら(2001)によっても報告されており、ダイオキシン対策による中小廃棄物焼却炉の規制との関連性も指摘されているが、まずは発生量を推計し、定量的に検証する必要がある。

3.2. ガス・粒子分配

前述のように、NO₃と nssCl の分配割合は季節とともに大きく変動した。これらは NH₄⁺とともに



の関係にあり、条件によりガス相(左辺)と粒子相(右辺)を移動することが知られている。この平衡反応はガスの粒子表面への拡散輸送が律速となるため、ガス=粗大粒子間では成立にかなりの時間を要する。そこで、ここではガス=微小粒子について、この関係を検証する。

R1 と R2 の平衡定数 ($K_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = [\text{HNO}_3][\text{NH}_3]$ と $K_{\text{NH}_4\text{Cl}} = [\text{HCl}][\text{NH}_3]$) は、それぞれ Mozurkewich (1993) と Pio and Harrison (1987) が気温と湿度の関数として理論値を求めている。図 4a は、この平衡定数に対する実測の濃度積の比を経時的に表したものである。これによると、12 月から 3 月は理論値/実測値の比が 1 前後に集中するが、季節が温暖になるにつれて比は増大し、時には 10 を越える。夏季

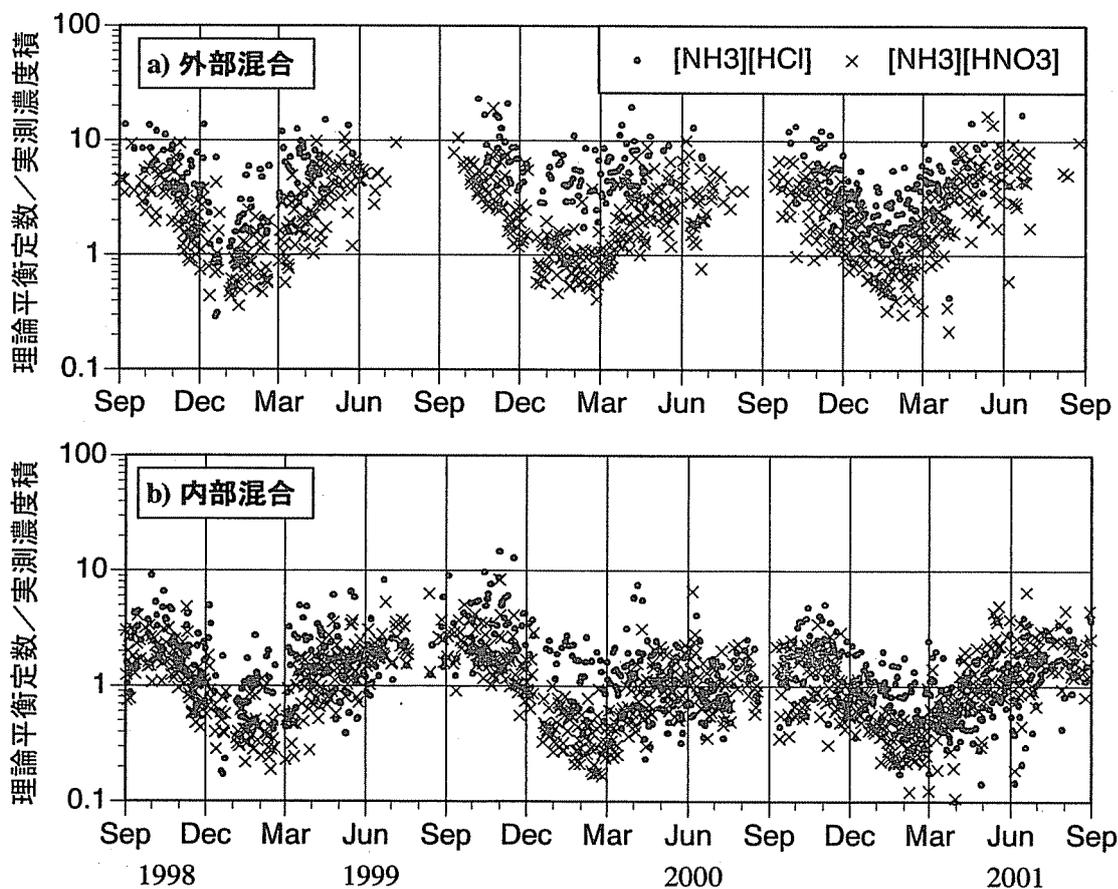


図4 理論的に求められた平衡定数に対する、実測の濃度積の比

になると、ガスと微小粒子の合計濃度の濃度積が平衡定数より小さく、理論上、粒子を形成できない適用範囲外がほとんどであった。しかしながら、実際には粒子状の成分が観測されている。

理論値と実測値の乖離にはいくつか原因が考えられるが、そのうちの共存成分の影響について検討する。ここに使用した平衡定数は当該成分と水だけの単成分系について求められたものであるから、純粋な NH_4NO_3 粒子と純粋な NH_4Cl 粒子が独立して存在する外部混合状態を仮定していることに等しい。しかし、 NO_3^- と SO_4^{2-} の共存など、実際には内部混合状態の粒子が存在する (Wu et al., 1987)。Stelson and Seinfeld (1982) は、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ からなる多成分系における SO_4^{2-} と $K_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$ の関係を求めた。その結果、 $K_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$ はイオン強度の比 $Y (= m_{\text{NH}_4\text{NO}_3} / (m_{\text{NH}_4\text{NO}_3} + 3 m_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4})$; ここで、 m は重量モル濃度) とともに減少し、 $Y = 0.5$ での $K_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$ は単成分系 ($Y = 1$) の約 40% まで小さくなる見積もられた。測定された月平均濃度から求めた Y は、8 月に最小 (0.11)、12 月に最大 (0.57) となる季節変化を呈しており、 $K_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$ の乖離を説明するに十分な変動の量とパターンである。今ここで、 SO_4^{2-} 共存系での $K_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$ が Y に比例して小さくなるとして求めた平衡定数の理論値と実測値の比を図 4b に示す。今度は夏季を中心に比が 1 付近に集中するとともに、多くのデータが適用対象になった。これは内部混合の仮定を支持する。観測地点のような湿潤な夏は、粒子が水膜に覆われ、そこに複数の成分が溶け込んで内部混合状態になりやすいと考えられる。一方の冬季は比が 1 を下回り、むしろ外部混合の仮定の方が 1 に近い。乾燥・低温の冬季は、 NH_4NO_3 粒子、 NH_4Cl 粒子、および、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 粒子が固相にあり、独立して浮遊する外部混合状態にあったと推察される。

3.3. フィルタ法の再揮散の条件

本調査の観測地点では、1987 年からフィルタ法による PM の観測が行われている。このデータをフリー NH_4^+ ($= [\text{NH}_4^+] - [\text{nssSO}_4^{2-}]$, 当量濃度) についてデニューダ・フィルタパック法と比較したところ、フィルタ法の残留率 (フィルタ法とデニューダ・フィルタパック法の濃度比) は気温に反比例するように減少した (図 5)。前出の理論平衡定数を用いて、ある気温から 5°C 昇温した場合の揮散量を見積もると、明らかに気温が高いほど揮散量は多かった。したがって、フィルタ法の再揮散は、採取中の昇温によりガス・粒子分配が変化したためと結論される。

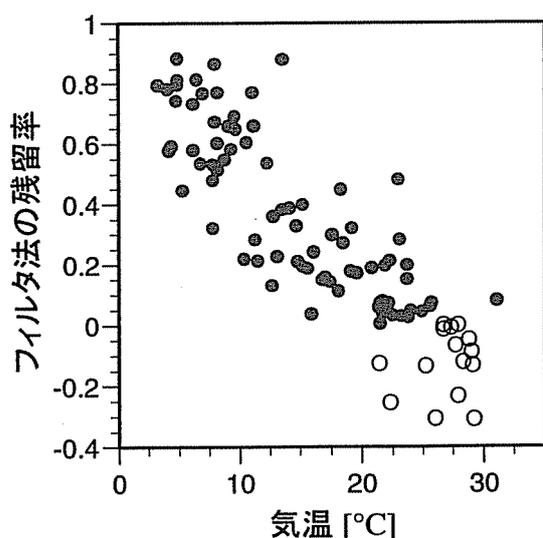


図5 フィルタ法の残留率と気温の関係

参考文献

- 伊藤憲男, 溝畑朗 (1998) エアロゾル研究, **13**, 343-353
- 岡憲司 (1999) 大阪府公害監視センター所報, **19**, 47-52
- 高橋克行, 国見均, 箕浦宏明 (2001) 第 42 回大気環境学会年会講演要旨集, 142-144
- 東京都環境局 (2000) <http://www.kankyo.metro.tokyo.jp/kansi/taiki/sokutei/taiki99.htm>
- Mozurkewich, M. (1993) *Atmos. Environ.*, **27A**, 261-270
- Pio, C.A. and Harrison, R.M. (1987) *Atmos. Environ.*, **21**, 2711-2715
- Stelson A. W. and Seinfeld J. H. (1982) *Atmos. Environ.*, **16**, 2507-2514
- Wu, P.-M., Ono, A. and Okada, K. (1987) *J. Met. Soc. Japan*, **65**, 1005-1010