

JATOP 夏季調査における粒子状/ガス状成分の測定に関する研究 Measurement of gaseous and particulate components in JATOP Summer Campaign

坂本 和彦^{1*}、王 青躍¹、関口和彦¹、Ortiz Ricardo¹、Bao Linfa¹、
塩谷 健二¹、島田 悟¹、大須賀 肇太¹
Kazuhiko Sakamoto¹, Qingyue Wang¹, Kazuhiko Sekiguchi¹, Ortiz Ricardo¹, Bao Linfa¹,
Kenji Enya¹, Satoru Shimada¹, Osuga Keita¹

¹ 埼玉大学大学院理工学研究科

Graduate School of Science and Engineering, Saitama University

Abstract

In order to understand the behavior of fine particles (FP; less than 2.5 μm) in the atmosphere, a better characterization and measurement of their components in equilibrium with their corresponding gaseous compounds are necessary. We focused on a little studied chemical composition of size-resolved suburban aerosol and its diurnal variation. From 28 July to 11 August 2008, we measured high-time resolved aerosol composition with an aerosol mass spectrometer (AMS) at Saitama city, a suburban area of Tokyo. Equilibrium of gaseous nitric acid with particulate nitrate was evaluated using an annular denuder and filter pack (AD-FP) system with a time resolution of 3 hours for the AD-FP. Sulfate and organics were the major components of non-refractory aerosols (NR-PM₁), while nitrate and chloride concentrations were relatively low. Size distributions of sulfate, ammonium, and organics showed mainly unimodal characteristics, suggesting internally mixed aerosol. Nonetheless organics showed bimodal characteristics in the rush hours or stagnant condition. Sulfate and oxygenated organic aerosols (OOA) increased mainly in the daytime along with transportation of air masses from polluted areas, however, OOA increased mainly under stagnant conditions. These results showed an important effect with the polluted air mass transported from urban areas in addition to the local effect on suburban aerosols.

Key Words: Fine particles, Aerosol mass spectrometer, Annular denuder-filter pack system, Oxygenated organic aerosols (OOA)

1. はじめに

大気中微小粒子は粒径数 nm から数十 μm の範囲で大気中に存在しており、太陽放射を散乱・吸収し、あるいは雲核として機能して雲の反射率を変えることにより、気候変動を引き起こすと考えられている^[1]。

また、微小粒子は多種類の混合物からなり、粒径に応じて呼吸器系の各部位へ沈着し、喘息や肺癌などを引き起こす可能性が示唆されている^[2]。

そのため、我が国では大気質の改善を図る目的としてディーゼル自動車排ガス規制が世界で最も厳しい水準で行われており、道路沿道、一般環境ともに浮遊粒子状物質濃度は減少傾向にある。しかし、一次発生源への対策により、化石燃焼由来の元素状

* 〒338-8570 さいたま市桜区下大久保 2 5 5
電話：048-858-3519 FAX：048-858-9542
Email：sakakazu@env.gse.saitama-u.ac.jp

炭素が急激に低下したことに伴い、有機炭素の占める割合が相対的に増加することから^[3]、今後の大気質の向上を図るためには、バイオマス燃焼由来の有機粒子や二次生成粒子についても注目していく必要がある。

そこで本研究では、揮発・半揮発性成分の粒子径ならびに化学組成を定量的に高時間分解能で測定できるエアロゾル質量分析計 (AMS) や、ガスと粒子を分別捕集できるアニユラーデニューダーフィルタパック (AD-FP) 法を用い、都市郊外における大気エアロゾルの挙動を調査し、その発生源影響、生成・成長過程などを解明し、大気環境改善に資するデータを得ることを目的とした。

2. 実験方法

2008年夏季に、都市郊外のモデルサイトとして埼玉大学総合研究棟10階において2週間(7/28~8/12)の大気観測を行った。観測にはAMSによる1 μm以下の揮発性粒子(NR-PM₁)の粒径分布、化学組成の測定に加え、AD-FP法によるPM_{2.5}粒子とガス状硝酸の同時捕集(吸引流量10.0 L/min)を行った。AMSによる測定は10分毎に、AD-FP法による捕集は9:00を開始時刻とし3時間毎に行った。

捕集後の試料は、粒子成分についてはフィルタの一部をくり抜き、超純水を加えて超音波抽出した後、イオンクロマトグラフにてイオン成分(Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、およびSO₄²⁻)を分析した。ガス状硝酸については、デニューダーに超純水を数回加えて抽出し、イオンクロマトグラフにて分析した。

3. 結果・考察

3.1. 微小粒子の各成分濃度の経時変化

観測期間を通して、微小粒子の主要成分は硫酸塩と有機物であり、硝酸塩や塩化物は比較的低濃度であった。NR-PM₁に対する各成分の割合は、酸化有

機エアロゾル(OOA)、炭化水素様エアロゾル(HOA)、硫酸塩、アンモニウム塩、硝酸塩、および塩化物が、それぞれ33、13、27、19、6.7、および0.7%であった。

OOAの質量濃度は日中に上昇する傾向が見られ、O₃濃度や光化学反応の指標として見積もったF_N'値と類似の日内変動を示し、高い相関が得られた(O₃; r = 0.71, P < 0.001, n = 354, F_N'; r = 0.72, P < 0.001, n = 80)。これはOOAが主に光化学反応により生成した粒子であることを示唆している。F_N'値の算出方法を式(1)に示す。

$$F_N' = \frac{[\text{NO}_3^- - \text{N}] + [\text{HNO}_3 - \text{N}]}{[\text{NO}_x - \text{N}] + [\text{NO}_3^- - \text{N}] + [\text{HNO}_3 - \text{N}]} \quad (1)$$

[NO₃⁻]: Nitrate concentration measured with AD-FP
[HNO₃]: Nitric acid concentration measured with AD-FP
[NO_x]: NO_x concentration

また、HOAの質量濃度は早朝のラッシュアワーに濃度が上昇する傾向が見られ、NO_xと同様の日内変動を示し、比較的高い相関が得られた(r = 0.54, P < 0.001, n = 349)。これはHOAが自動車排ガスとして発生していることを示唆している。

3.2. 微小粒子の粒径分布

硫酸塩、硝酸塩、アンモニウム塩、および有機物の粒径(D_{va})分布は300~500 nm(蓄積領域)にピーク粒径を有しており、分布の形状が良く一致しており、これらの成分が内部混合状態にあったことが示

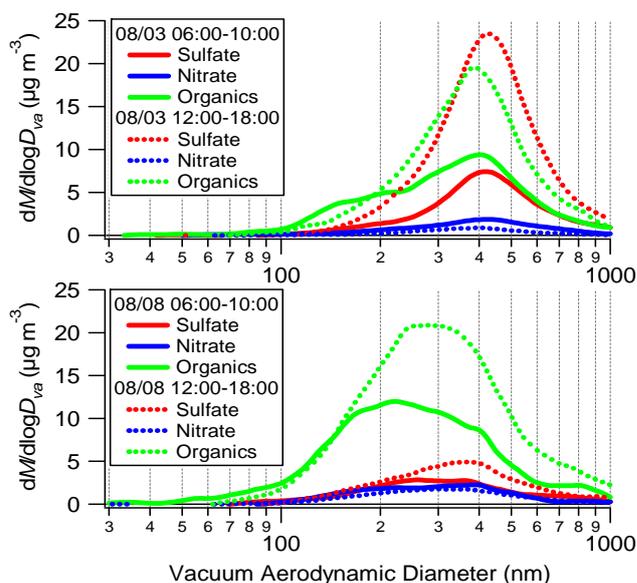


Fig.1. Size distributions of normal day (8/3 Top) and stagnant condition (8/8, bottom).

唆された(Fig. 1)。しかし、早朝のラッシュアワーや空気塊が停滞状態にある場合には、有機物の 200 nm 以下に肩が存在しており、分布の形状が一致しないことから、各成分が外部混合状態にあったことが示唆された。また、OOA の指標として用いられる m/z 44 (主に CO_2^+) は硫酸塩と類似の粒径分布を示したのに対し、HOA の指標として用いられる m/z 57 (主に C_4H_9^+) は裾野の広い粒径分布を示した。これは、OOA は汚染地域から輸送される過程で内部混合状態になったものと考えられる。また、空気塊が停滞状態にあった場合には、硫酸塩の粒径分布は m/z 57 だけでなく、 m/z 44 のものとも異なっており、OOA も外部混合状態にあったと考えられる。これは、空気塊の移動がないために、OOA が観測地域で生成したフレッシュな粒子とエージングした粒子との両方の影響を受けていたものと考えられる。

3.3. ガス/粒子分布

ガス状硝酸は日中に最高濃度となり、硝酸塩粒子は夜間に最高濃度となる傾向が見られ、式 (2) で表されるガス/粒子分配係数 F_N は、夜間に粒子相が優勢となることがわかった。温度と湿度に依存する平衡がこれに影響していると考えられる。

$$F_N = \frac{[\text{NO}_3^- - \text{N}]}{[\text{NO}_3^- - \text{N}] + [\text{HNO}_3 - \text{N}]} \quad (2)$$

4. おわりに

夏季の大気において、光化学反応により生成した有機物と硫酸塩の寄与が大きいことや、空気塊の輸送が粒子の組成や粒径分布に与える影響が大きいことが示唆された。今後は光化学反応が減衰する冬季に行った観測結果や、自動車排ガス影響の大きい道路端での観測を行い、多面的な調査および解析を行う必要がある。

【謝辞】

本研究の一部は、(財)石油産業活性化センターの JATOP 共同研究および文部科学省 大学院教育改革支援プログラム (大学院 GP) により実施されたものであり、ここに謝意を表します。

参考文献

- [1] Kanakidou, M., Seinfeld, J. H., Pandis, S. N., Barnes, I., Dentener, F. J., Facchini, M. C., Dingenen, R. V., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C. J., Swietlicki, E., Putaud, J. P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G. K., Winterhalter, R., Myhre, C. E. L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E. G., and Wilson, J., Organic aerosol and global climate modeling: a review, *Atmosphere Chemistry and Physics*, **5**, 1053–1123, 2005.
- [2] Biswas, S., Philip, M. F., Michael, D. G., Susanne, V. H., and Constantinos, S., Performance Evaluation of a Recently Developed Water-Based Condensation Particle Counter, *Aerosol Science and Technology*, **39**, 419–427, 2005.
- [3] Yamamoto N., Muramoto, A., Yoshinaga, J., Shibata, K., Endo, M., Endo, O., Hirabayashi, M., Tanabe, K., Goto, S., Yoneda, M., and Shibata, Y., Comparison of Carbonaceous Aerosols in Tokyo before and after Implementation of Diesel Exhaust Restrictions, *Environment Science and Technology*, **41**, 6357–6362, 2007.