

[調査報告]

# ハニカム型デニューダを使用した大気酸性粒子の測定\*

Acid Aerosol measurement using Honeycomb Denuder/Filter Pack System

楠谷義和\*\* 根津豊彦\*\* 渡邊一朗\*\*

Yoshikazu KUSUYA\*\* Toyohiko NEZU\*\* Ichiro WATANABE\*\*

キーワード：じんあい、エーロゾル、分析、硫酸塩、硝酸塩、硝酸

## 1. はじめに

大気汚染に関しては、排出規制の強化と各種排出防止対策の整備により、二酸化硫黄濃度については大幅な低減がみられたが、大都市部においては依然として二酸化窒素、浮遊粒子状物質の環境基準達成率が厳しい状況にある。

近年、この大気汚染物質と健康への影響についての疫学調査等から、従来から注目されている  $\text{NO}_x$ 、SPM濃度による影響だけでなく、特に SPM中の成分による影響が大きいことが報告されている。とりわけ、SPM中の酸性粒子の存在が着目され、その測定が行われるようになってきた。<sup>(1, 3, 4, 6, 11, 13, 16, 19)</sup>

酸性粒子の生成は  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{HC}$  等のガスが大気中で  $\text{O}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{OH}$  ラジカル、 $\text{HO}_2$  ラジカル、 $\text{CH}_3\text{O}_2$  ラジカル等によって酸化され、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HNO}_3$  などの強酸性の粒子を形成したり、炭化水素が酸化され、アルデヒド等を経てギ酸 ( $\text{HCOOH}$ ) や酢酸 ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) 等の有機酸を生成する反応が考えられている。<sup>(8)</sup>

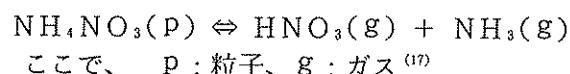
これらの酸化反応は主にガス状物質が光化学反応等により酸性粒子を形成するものである。また、酸性粒子が直接大気中に排出されるケースとしては、ディーゼル車の燃料に含まれる硫黄分が燃焼により硫酸ミストまで酸化されて排出されることなども報告されている。

しかし、大気中に存在している酸性粒子を直接測定する方法は現在存在していないことから、粒子の酸性度は、粒子をフィルタ上に採取し、その抽出液の水素イオン濃度から間接的に評価される。

また、酸性粒子の測定を行う際には、様々な問題が生じる。その一つは、大気中には塩基性ガスである  $\text{NH}_3$  や塩基性粒子が存在するため、酸性粒子は採取中に中和されて、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{N}$

$\text{H}_4\text{NO}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{NO}_2$ 、 $\text{HCOONH}_4$ 、 $\text{CH}_3\text{C}$   $\text{OONH}_4$  等を生成し、過小評価する恐れがある。

また、一度ろ紙上に採取された粒子状物質についても、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$  に代表される硝酸塩等は蒸気圧が比較的高いため、採取中に揮散してしまい粒子の酸性度の測定精度を悪化させるおそれがある。



このため、大気粒子中の酸性成分を測定する目的で粒子を採取するときには、ガスと粒子あるいは粒子相互間の反応ができるかぎり除く必要がある。そのためには、粒子採取フィルタの前部で塩基性成分の多い粗大粒子の除去や酸性および塩基性ガス成分を取り除く機能をもたせたり、粒子状成分採取用フィルタに化学的に不活性なフィルタ（テフロンフィルタ等）を使用する必要がある。さらに、粒子として採取された硝酸塩の再揮散量を見積るために不活性フィルタの後段に揮散した  $\text{HNO}_3(\text{g})$  を採取するナイロンフィルタやアルカリ含浸のフィルタを装着する必要がある。

本調査では、米国EPAおよびハーバード大学の共同開発で製品化されたハニカム型デニューダ<sup>(22)</sup>を用いて、大気中の酸性および塩基性のガス状成分と粒子状成分を分けて採取し、都市部と郊外の大気中酸性粒子の挙動について検討した。

## 2. 方 法

### 2・1 試料採取場所

試料採取は川崎（神奈川県）と高崎（群馬県）で実施した。（図-1）川崎採取地点は川崎駅の東 5 km に位置する。周辺は住宅地域だが、採取地点の 300 m 東側には産業道路と首都高速横羽線（交通量 116,400 台/日、1990 年 2 月、道路交通センサス調べ）がある。

\* この調査は、当センターの研究奨励金により実施した。

\*\* (財)日本環境衛生センター・東日本支局環境科学部  
Dept. of Environmental Science, East Branch,  
Japan Environmental Sanitation Center

高崎採取地点は高崎駅の北西 6 km に位置する。周辺は水田や畑であり、大規模な人為的発生源はない。

川崎採取地点は大気汚染物質の発生地域内として、高崎採取地点は夏期には大規模な大気汚染物質の移流ルートとして選定した。

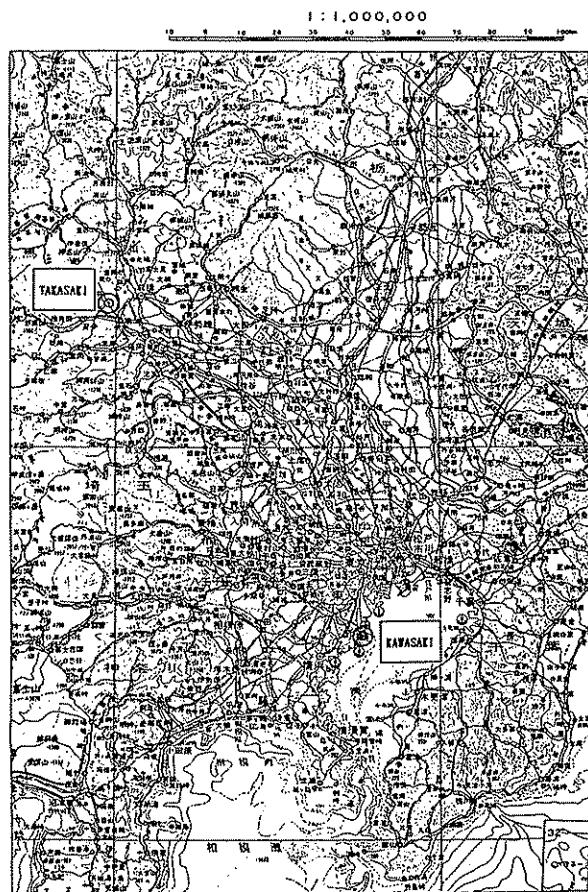


Fig. 1. Sampling site.

## 2・2 測定対象物質

ハニカム型デニューダ採取装置の各部の主な採取物質と測定対象物質を表-1に示した。

Table 1. Collected matters on the denuders and filters.

	Collected matters	Anarized element
1st Denuder	$\text{SO}_2$ , $\text{NO}_x$ , $\text{C}_2\text{H}_2$ , $\text{HNO}_3$ , $\text{HNO}_2$	$\text{SO}_2$ , $\text{HNO}_3$ , $\text{HNO}_2$
2nd Denuder	$\text{NH}_3$	$\text{NH}_3$
1st Filter	Particulate 2.1 $\mu\text{m}$ or less, $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{HNO}_3$ , $\text{HNO}_2$ , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , $\text{NH}_4\text{NO}_2$ , $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_2$ , $\text{HCOONH}_4$ , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$	$\text{H}^+$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{NH}_4^+$
2nd Filter	$\text{HNO}_3$ , $\text{HNO}_2$ , $\text{NO}_x$ , $\text{PAN}$	$\text{NO}_3^-$ , $\text{NO}_2^-$
3rd Filter	$\text{NO}_x$ , $\text{PAN}$	$\text{NO}_3^-$ , $\text{NO}_2^-$
4th Filter	$\text{NH}_3$	$\text{NH}_4^+$

## 2・3 装置

### (1) 試料採取装置

ハニカム型デニューダ採取装置(図-2)はインパクタ部、デニューダ部、フィルタ部から構成されている。

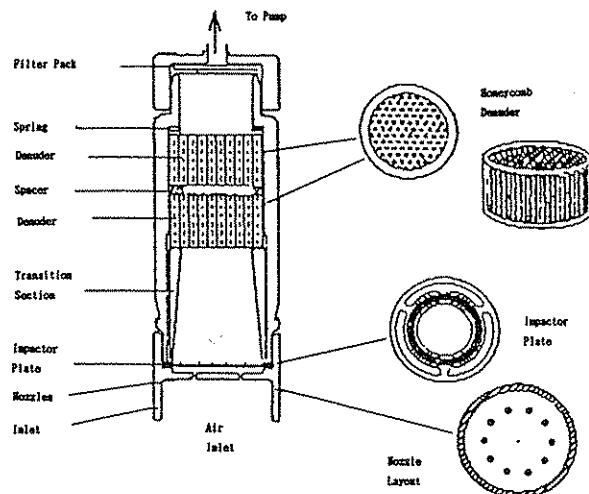


Fig. 2. Honeycomb Denuder Sampler

インパクタ部ではアルカリ成分の多い粗大粒子(2.1  $\mu\text{m}$  以上の粒子)を取り除く。

デニューダ部にはハニカム状の穴を多数有する2個のデニューダが装着されており、1段目のデニューダには2%炭酸ナトリウムを塗布して酸性ガスを取り除き、2段目のデニューダには2%クエン酸を塗布して塩基性ガスを取り除く。フィルタ部には4枚のフィルタが装着しており、1段目には粒子を採取するテフロン製フィルタ、2段目、3段目フィルタは炭酸ナトリウムを塗布した石英繊維製フィルタが装着されており、2段目フィルタでは1段目のフィルタに捕集されたもののうち、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{NO}_2$ 等が揮散して生じた $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HNO}_2$ 等を捕集する。

しかし、このフィルタ上ではデニューダ部では完全には取り除くことが出来なかった $\text{NO}_x$ 、PAN等もわずかに捕集され、さらに後段へ抜けるため、3段目にはこれら $\text{NO}_x$ 、PAN等からフィルタ上で生じた $\text{HNO}_3$ 量等を見積るために2段目と同一のフィルタを装着してある。

4段目にはクエン酸を塗布した石英繊維製フィルタが装着しており、1段目のフィルタに捕集された $\text{NH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$ 等が再揮散して生じる $\text{NH}_3$ (ガス状)を捕集する。

### (2) 試料の採取

試料の捕集は1993年10月から1994年9月

までの1年間に、夏季（6月から9月）は2回／月、冬季（10月から5月）は1回／月を行なった。試料捕集は午前10時から翌日10時までの24時間、毎分10ℓで試料空気を吸引した。

### (3) 分析装置

pHメータ HM-16S（電極：極微量用 GS-5016S、東亜電波製）

イオンクロマトグラフ 4500i (DIONEX 社製)

### (4) 試薬等

炭酸ナトリウム・コーティング溶液：メチルアルコール50mlに精製水50mlを加え、グリセリン1g、炭酸ナトリウム1gを溶解して調整する。クエン酸・コーティング溶液：メチルアルコール50mlにクエン酸0.5gを溶解する。

テフロンフィルタ TEFLO R2PJ047 (ゲルマン社製)

石英フィルタ パールフレックス 2500QAT-UP (ポール社製)

## 2・4 分析方法

### (1) 分析

#### ① 抽出

デニューダ部：デニューダ管の片側にふたをして、精製水10mlを入れ、密栓した後、振とう抽出し、これを試料溶液とした。フィルタ部：1段目の試料フィルタは、ポリエチレン製試験管に入れ、エタノール0.15mlをまんべんなく滴下して、親水処理した後に0.0001mol過塩素酸溶液6mlを入れて超音波装置で15分間水溶性成分の抽出を行い、これを試料溶液とした。2、3、4段目の試料フィルタはそれをポリエチレン製試験管に入れ、精製水5mlを加えて、超音波装置を用いて15分間水溶性成分の抽出を行い、これを試料溶液とした。

#### ② 分析

水素イオン( $H^+$ )：測定には、ガラス電極式pHメータを用いた。pH測定用試料溶液は、抽出液の2mℓを分取し、これに塩化カリウム溶液(2mol KCl)を加えて作製した。pH測定においては、試料の抽出液と同一のものを対照液とし、この対照液と試料溶液のpHを交互に測定し、指示値の差から微小粒子中の $H^+$ 濃度を求めた。

抽出液に過塩素酸溶液を用いたのは、大気中二酸化炭素の溶解によって生じた炭酸( $H_2CO_3$ )や有機酸等の解離を抑制し、水素イオン濃度(pH)測定への影響を除くた

めである。

硫酸イオン( $SO_4^{2-}$ )、硝酸イオン( $NO_3^-$ )、亜硝酸イオン( $NO_2^-$ )：試料溶液をイオンクロマトグラフ(IC)で分析した。分析条件を表-2に示す。

アンモニウムイオン( $NH_4^+$ )：試料溶液をICで分析した。分析条件を表-3に示す。

Table 2. Ion chromatography analysis condition (Anion)

Sample injection port	25 μℓ
Pee-column	H P I C - A G 4 A
Separation column	H P I C - A S 4 A
Eluent	1.80 mmol/l Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 1.70 mmol/l NaHCO <sub>3</sub> ,
Eluent flow	2.0 mL/min
Suppressor	Anion-micro-membrane-suppressor
Regenerant	50 mmol/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Regenerant flow	3.0 mL/min

Table 3. Ion chromatography analysis condition (Cation)

Sample injection port	25 μℓ
Pee-column	Ionpac CG 12
Separation column	Ionpac CS 12
Eluent	20 mmol/l HCl
Eluent flow	1.0 mL/min
Suppressor	Cation-micro-membrane-suppressor
Regenerant	4 mmol/l Tetramethylammonium hydroxide
Regenerant flow	3.0 mL/min

### (2) 大気濃度算出

#### ① デニューダ部

$$C(ppb) = (A \times 10 \times 22.4) / (M \times V)$$

ここで、C：ガス成分濃度(ppb)、A：抽出液中のイオン成分濃度(μg/mL)、10：抽出液量(mL)、22.4：標準状態におけるガス成分1 μmolの容積(μL)、M：イオン成分の分子量、V：試料空気採取量(m<sup>3</sup>)

#### ② フィルタ部

$$H^+(nmol/m^3) = (C_s \times 6.15 \times 10^6) / V$$

ここで、 $H^+$ ：試料空気中の $H^+$ 濃度(nmol/m<sup>3</sup>)、 $C_s$ ：試料溶液中の $H^+$ 濃度 $10^{-pH_S} - 10^{-pH_E}$ (nmol/mL)、pH<sub>S</sub>：試料溶液のpH測定値、pH<sub>E</sub>：対照液のpH測定値、6.15：抽出液量(mL)、V：試料空気採取量(m<sup>3</sup>)。

$$C(nmol/m^3) = (A \times 5 \times 10^3) / (M \times V)$$

ここで、C：大気中イオン成分濃度(nmol/m<sup>3</sup>)、A：フィルタ抽出液中のイオン濃度(μg/mL)、5：抽出液量(mL)、M：イオン

成分の分子量、V：試料空気採取量 ( $m^3$ )。なお、試料空気中の  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$  濃度の算出は次式による補正を行った。

$$A (\text{nmol}/m^3) = \#1 + (\#2 - \#3)$$

ここで、#1：第1段目テフロンフィルタ中のイオン濃度( $\text{nmol}/m^3$ )、#2：第2段目炭酸ナトリウムコーティングフィルタ中のイオン濃度( $\text{nmol}/m^3$ )、#3：第3段目炭酸ナトリウムコーティングフィルタ中のイオン濃度( $\text{nmol}/m^3$ )。

### 3. 結 果

平均濃度：1993年10月～1994年9月の期間に、川崎と高崎採取地点にて、ハニカム型デニューダを用いて採取したガス状成分、粒子状成分の測定結果を表-4に示した。

デニューダ部に採取された二酸化硫黄( $\text{SO}_2$ )は6月22日を除いて川崎採取地点(11.0～2.4ppb)が高崎採取地点(7.2～0.3ppb)と比較して高く、その比の平均は6.3であった。(図-3)

ガス状硝酸( $\text{HNO}_3$ )の出現濃度範囲は1.7～0.0ppbで、川崎の平均値は0.5ppb、高崎のそれは0.5ppbであった。ガス状硝酸濃度は両地点とも、暖期(6～8月)に高く、寒期に低かった。また、暖期では高崎の濃度が川崎の濃度と比較して高かった。(図-3)

ガス状亜硝酸( $\text{HNO}_2$ )は2.5ppbという高濃度を示したことあったが、その他はほとんど検出下限値以下であった。

アンモニア( $\text{NH}_3$ )は川崎の平均値が6.8ppb(出現濃度範囲13.6～3.8ppb)、高崎は7.8ppb(出現濃度範囲18.6～1.8ppb)であって、採取地点間の差は小さかった。暖期(5～8月)の川崎のアンモニア濃度は高崎と比較してやや高いが、寒期は高崎の濃度がわずかに高かった。(図-3)

フィルタ部に採取された粒子の見かけの水素イオン( $\text{H}^+(\text{app})$ )濃度は川崎が2.0nmol/ $m^3$ (出現濃度範囲8.5～0.0nmol/ $m^3$ )、高崎が4.3nmol/ $m^3$ (出現濃度範囲11.1～0.0nmol/ $m^3$ )で、高崎が川崎に比較して高かった。

暖期における $\text{H}^+$ 濃度は寒期に比較して高く、暖期における高崎の濃度が川崎に比較して高かった。(図-4)

硫酸イオン( $\text{SO}_4^{2-}$ )濃度は川崎の平均値が56.6nmol/ $m^3$ (出現濃度範囲172.4～0.0nmol/ $m^3$ )、高崎が46.7nmol/ $m^3$ (出現濃度範囲115.3～0.0nmol/ $m^3$ )で川崎が高崎と比較して高い濃

度にあった。また、その濃度変動は両地点ともよく一致していた。(図-4)

硝酸イオン( $\text{NO}_3^-$ )濃度は川崎の平均値が72.5nmol/ $m^3$ (出現濃度範囲217.7～15.2nmol/ $m^3$ )、高崎が63.9nmol/ $m^3$ (出現濃度範囲154.1～4.3nmol/ $m^3$ )と平均値では川崎が高崎と比較して高い濃度にあった。2地点の濃度は測定日によって大きく変動していたが、その濃度の変動パターンはほとんど一致していた。(図-4)

亜硝酸イオン( $\text{NO}_2^-$ )濃度は川崎で0.4nmol/ $m^3$ 、高崎で2.4nmol/ $m^3$ がそれぞれ1度検出されただけで、その他はすべて検出下限値以下であった。

アンモニウムイオン( $\text{NH}_4^+$ )濃度は川崎の平均値が163.9nmol/ $m^3$ (出現濃度範囲332.1～0.0nmol/ $m^3$ )、高崎が160.9nmol/ $m^3$ (出現濃度範囲393.7～0.0nmol/ $m^3$ )であった。両地点の濃度には同じ変動傾向が見られ、川崎の濃度が高崎と比較して高濃度であった。(図-4)

酸性成分の相関：本調査で得られたデータの相関係数( $n=16$ )を表-5、6に示した。これら9成分のうち、相関がもっとも高い成分は $\text{NO}_3^-$ と $\text{NH}_4^+$ (0.913)に見られた。

$\text{H}^+(\text{app})$ との相関では $\text{SO}_4^{2-}$ が2地点とも高く、川崎0.728、高崎0.735であった、次いで $\text{NH}_4^+$ の川崎0.720、高崎0.551であった。

この他に、川崎では $\text{HNO}_3$ (0.754)と $\text{NO}_3^-$ (0.778)との間に高い相関が見られた。その他の成分では $\text{SO}_4^{2-}$ と $\text{NH}_4^+$ の相関が川崎0.818、高崎0.784、 $\text{NO}_3^-$ と $\text{NH}_4^+$ との相関は川崎0.683、高崎0.913であった。

また、 $\text{NH}_4^+$ と( $\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$ )との相関は、川崎0.805、高崎0.879で、その散布図の傾きはそれぞれ1.15および1.42であった。

測定結果の比較：本調査で得られた結果と米国コネチカット州ニュータウン(ニューヨークの北東、約100km、人口20,000)で測定された結果(表-7)を比較した結果、ガス状成分では川崎採取地点の $\text{SO}_2$ 平均値はニュータウンにおける濃度の4倍、アンモニア濃度は川崎、高崎ともニュータウンの約10倍高かった。

粒子状成分ではニュータウンにおける水素イオン濃度は川崎、高崎における濃度のおよそ10倍であった。

$\text{SO}_4^{2-}$ 濃度はほぼ同程度であるが、川崎、高崎における $\text{NO}_3^-$ 濃度はニュータウンの約14倍であった。

Table 4. Summary of gas and aerosol concentration using Honeycomb Denuder, measured in Kawasaki and Takasaki from October 1993 to September 1994.

Parameter	Kawasaki			Takasaki		
	Mean	Maximum	Minimum	Mean	Maximum	Minimum
S O <sub>2</sub> (ppb)	7.5	11.0	2.4	1.6	7.2	0.3
H N O <sub>3</sub> (ppb)	0.5	1.7	0.0	0.5	1.5	0.0
H N O <sub>2</sub> (ppb)	0.2	2.5	0.0	0.0	0.5	0.0
N H <sub>3</sub> (ppb)	6.8	13.6	0.0	7.8	18.6	1.8
H <sup>+</sup> (app) (n mol/m <sup>3</sup> )	2.0	8.5	0.0	4.3	11.1	0.0
S O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (n mol/m <sup>3</sup> )	56.6	172.4	0.0	46.7	115.3	0.0
N O <sub>3</sub> <sup>-</sup> (n mol/m <sup>3</sup> )	72.5	217.7	15.2	63.9	154.1	4.3
N O <sub>2</sub> <sup>-</sup> (n mol/m <sup>3</sup> )	0.0	0.4	0.0	0.1	1.9	0.0
N H <sub>4</sub> <sup>+</sup> (n mol/m <sup>3</sup> )	163.9	332.1	0.0	160.9	393.7	0.0

① H<sup>+</sup> (app) : Apparent aerosol H<sup>+</sup>.

② N O<sub>3</sub><sup>-</sup> : (N O<sub>3</sub><sup>-</sup>) = (N O<sub>3</sub><sup>-</sup>)<sub>t1</sub> + { (N O<sub>3</sub><sup>-</sup>)<sub>t2</sub> - (N O<sub>3</sub><sup>-</sup>)<sub>t3</sub> }

③ N O<sub>2</sub><sup>-</sup> : (N O<sub>2</sub><sup>-</sup>) = (N O<sub>2</sub><sup>-</sup>)<sub>t1</sub> + { (N O<sub>2</sub><sup>-</sup>)<sub>t2</sub> - (N O<sub>2</sub><sup>-</sup>)<sub>t3</sub> }

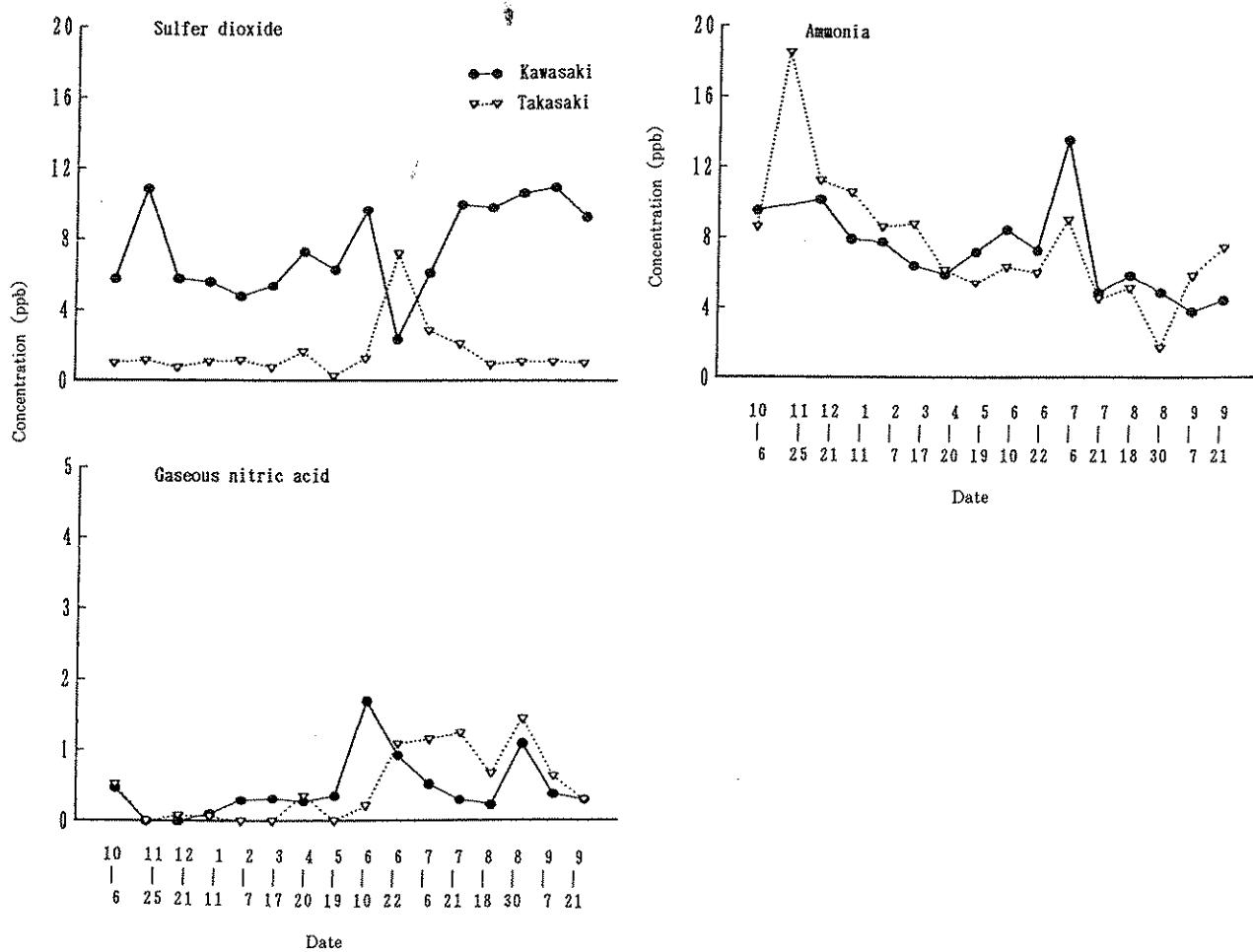


Fig. 3. Plot of the species measured in Kawasaki and Takasaki from October 1993 to September 1994.

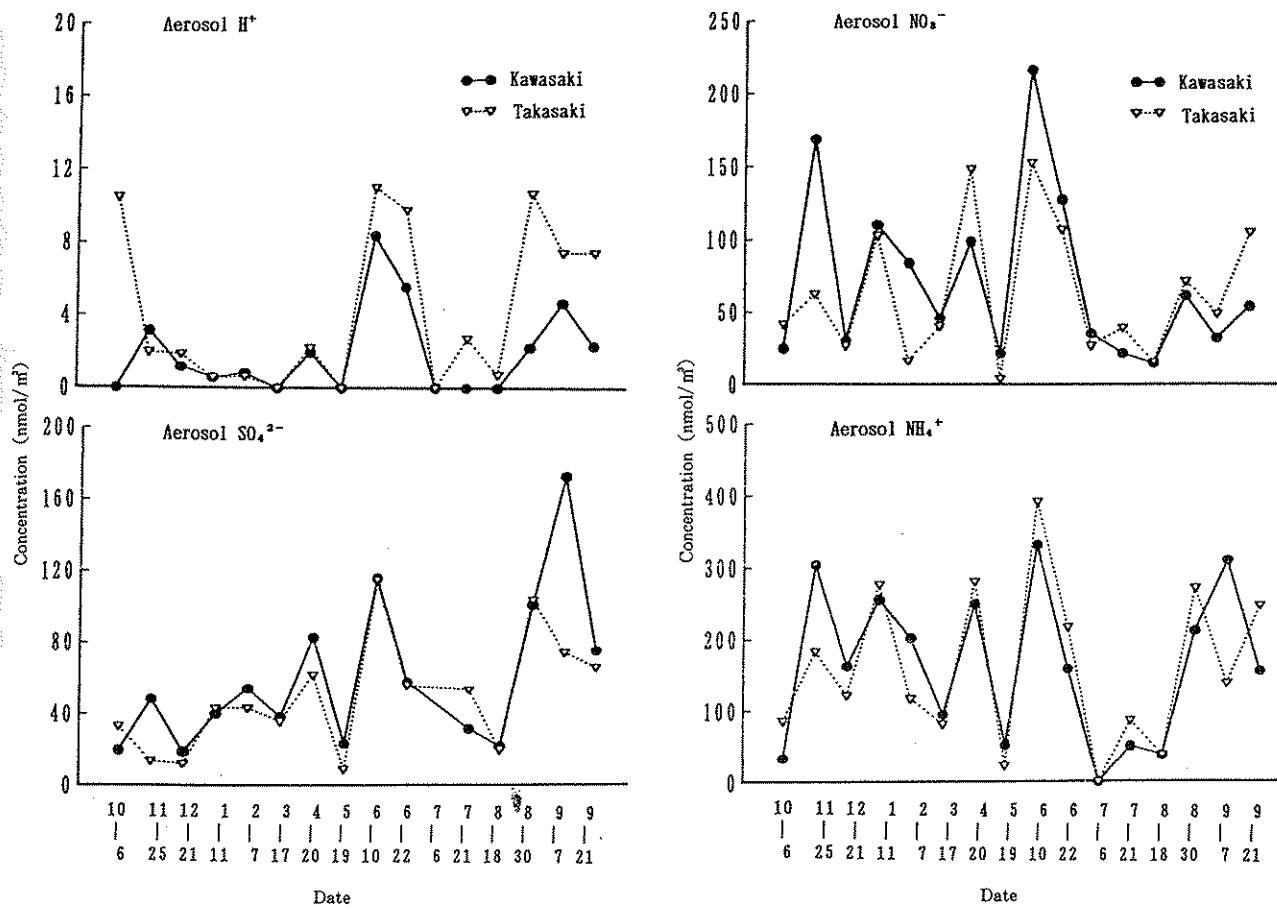


Fig. 4. Plot of the aerosol species measured in Kawasaki and Takasaki from October 1993 to September 1994.

Table 5. Correlation coefficients from data at Kawasaki from October 1993 to September 1994.

Gaseous species		Particulate species							
SO <sub>2</sub>	HNO <sub>x</sub>	HNO <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>x</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	
1.000	0.194	-0.164	-0.540	0.179	0.529	-0.127	-0.164	0.228	SO <sub>2</sub>
1.000	-0.001	0.037	0.037	0.754	0.432	0.693	-0.001	0.350	HNO <sub>x</sub>
1.000	0.249	-0.205	-0.221	-0.205	1.000	-0.311	0.000	0.000	HNO <sub>3</sub>
					1.000	0.728	0.778	-0.205	H <sup>+</sup>
					1.000	0.399	-0.221	0.818	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
					1.000	-0.203	0.683	0.000	NO <sub>x</sub>
					1.000	-0.311	0.683	0.000	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
					1.000	0.000	0.000	0.000	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>

Table 6. Correlation coefficients from data at Takasaki from October 1993 to September 1994.

Gaseous species		Particulate species							
SO <sub>2</sub>	HNO <sub>x</sub>	HNO <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>x</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	
1.000	0.510	-0.098	-0.126	0.286	0.075	0.284	-0.098	0.109	SO <sub>2</sub>
1.000	0.027	-0.575	0.398	0.265	0.002	0.027	-0.072	0.027	HNO <sub>x</sub>
1.000	0.058	0.378	-0.105	-0.125	1.000	-0.177	0.000	0.000	HNO <sub>3</sub>
					1.000	0.735	0.488	0.378	H <sup>+</sup>
					1.000	0.672	-0.105	0.784	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
					1.000	-0.125	0.913	0.000	NO <sub>x</sub>
					1.000	-0.177	0.177	0.000	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
					1.000	0.000	0.000	0.000	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>

Table 7. Summary of 24-h average gas and aerosol concentrations at Connecticut Site (16)

Parameter	Mean	Maximum
HONO (nmol/m³)	16	48
HN <sub>3</sub>	42	174
SO <sub>2</sub>	93	332
NH <sub>3</sub>	34	159
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	5	31
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	65	271
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	112	526
H <sup>+</sup> (apparent)	37	199
H <sup>+</sup> (total)	42	199

#### 4. 考 察

大気中粒子の酸性度を測定するため、都市部（川崎）と郊外（高崎）において1年間（16回）、ハニカム型デニューダを使用して粒子を採取し、

その水素イオン濃度、酸性成分濃度等を測定した。

その結果、ガス状成分には地点間の濃度差がみられたが、粒子の酸性度とその酸性成分の地点間濃度差は小さかった。

ガス状成分においては、川崎における二酸化硫黄( $\text{SO}_2$ )濃度は高崎における濃度と比較して高く、その季節変動は小さかった。

ガス状硝酸( $\text{HNO}_3$ )濃度は両地点とも寒期には低く、暖期に高かった。そして、暖期の高崎における濃度は川崎と比較して高かった。

これらのことから、暖期には都市部で排出された窒素酸化物は南系の風によって北部の高崎へと移流する過程でガス状硝酸に酸化されたものと推測された。

一方、粒子状成分では粒子の酸性度を示す水素イオン( $\text{H}^+$ )濃度は両地点とも寒期に低く、暖期に高くなる傾向がみられた。そして、暖期における高崎の水素イオン濃度は川崎と比較してわずかに高かった。

硝酸イオン( $\text{NO}_3^-$ )濃度は寒期に高く、暖期に低くなる傾向がみられ、地点間の比較では高崎が川崎と比較してわずかに高かった。

粒子中の硫酸イオン( $\text{SO}_4^{2-}$ )、アンモニウムイオン( $\text{NH}_4^+$ )濃度には採取地点間の差は見られなかった。

また、 $\text{NH}_4^+$ と( $\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$ )の散布図の傾きから、川崎においては $\text{NH}_4^+$ の大部分が $\text{SO}_4^{2-}$ と $\text{NO}_3^-$ との化合物として、高崎においては $\text{NH}_4^+$ の60%が $\text{SO}_4^{2-}$ と $\text{NO}_3^-$ との化合物として存在していたことが推測された。

## 要 約

筆者らは大気中粒子の酸性度を測定するため、ハニカム型デニューダを用いて、川崎(神奈川県)と高崎(群馬県)にて1年間、大気粒子を採取し、その酸性成分を分析した。

その結果、二酸化硫黄( $\text{SO}_2$ )濃度は川崎(年平均値7.5ppb)が高崎(年平均値1.6ppb)と比較して高かった。

ガス状硝酸( $\text{HNO}_3$ )濃度は両地点とも寒期に低く、暖期に高い傾向がみられた。そして、暖期の高崎における濃度が川崎と比較して高かった。

アンモニア( $\text{NH}_3$ )濃度は暖期に川崎が高崎と比較して高かったが、寒期には高崎における濃度が高くなかった。

粒子状成分では、川崎における水素イオン( $\text{H}^+$ )濃度の年平均値は $2.0\text{nmol}/\text{m}^3$ (範囲8.5~ $0.0\text{nmol}/\text{m}^3$ )、高崎における年平均値は $4.3\text{nmol}/\text{m}^3$ (範囲11.1~ $0.0\text{nmol}/\text{m}^3$ )で、暖期には高崎における濃度が川崎と比較して高かったが、硫酸イオン( $\text{SO}_4^{2-}$ )、硝酸イオン( $\text{NO}_3^-$ )濃度には採取地点による濃度差はほとんど見られなかった。

$\text{HNO}_3$ 濃度は寒期と比較して暖期に高く、都市部で排出された窒素酸化物が南系の風によって関東平野北部の高崎へと移流する過程で $\text{HNO}_3$ に酸化されたものと推測された。

粒子状成分では、粒子の酸性度は比較的低いレベルにあった。また、発生源が採取地点の周辺に多く存在する川崎の $\text{H}^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 濃度と発生源が周辺には存在しない高崎におけるそれらの濃度は同程度であった。

また、川崎採取地点の $\text{NH}_4^+$ はその大部分が $\text{SO}_4^{2-}$ と $\text{NO}_3^-$ の化合物として存在することが明らかとなった。

## 謝 辞

本研究にはハーバード大学柳沢幸雄准教授、P.クートラキス教授、J.M.ウォルソン助教授、C.シオータス、J.D.スパングラー教授からご教示をいただき心から感謝いたします。

また、試料採取にあたってご協力いただいた小田切氏に感謝いたします。

## Abstract

Atmospheric acidity data were gathered during a year-long field studies in Kawasaki and Takasaki using honeycomb denuder filter-pack systems.

These sites were chosen because Kawasaki (Kanagawa Pref.) is an area of breaking out pollutants and Taksaski (Gunma Pref.) is a transported root of pollutants.

Honeycomb denuder filter-pack systems were utilized to obtain daily measurements of gaseous  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  and fine particle  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{H}^+$ .

The observed concentrations of the gaseous species, mean  $\text{SO}_2$  were 7.5 ppb in Kawasaki

and 1.6 ppb in Takasaki.

In those site the gaseous HNO<sub>3</sub> concentrations on the cold term were lower than those on hot term. And in the hot term those gaseous HNO<sub>3</sub> in Takasaki were higher than in Kawasaki.

Gaseous NH<sub>3</sub> concentration in Kawasaki in the hot term were higher than in Takasaki, but in the cold term those concentrations in Takasaki were higher than in Kawasaki.

The mean aerosol H<sup>+</sup> (app) concentration observed in Kawasaki was 2.0 nmol/m<sup>3</sup> and 4.3 nmol/m<sup>3</sup> in Takasaki. Aerosol acidity (H<sup>+</sup>) concentration reached 11.1 nmol/m<sup>3</sup> in Takasaki in the hot term.

On the average SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> concentration were almost same levels in these sites.

These results suggested that for the summer period NO<sub>x</sub> exhausted at city area was oxidised to HNO<sub>3</sub> during moving from the southside in Kanto plains to the northside (Takasaki). Most SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> were also neutralized reacting to NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

### 引用文献

- 1) R.L.Tanner (Brookhaven National Laboratory), R.Kumar, S.Johnson (Argonne National Laboratory): Vertical Distribution of Aerosol Strong Acid and Sulfate in the Atmosphere, Journal of Geophysical Research, Vol.89, No.D 5,7149-7158, (1984).
- 2) R.K.Stevens (U.S Environmental Protection Agency): Review of Methods to Measure Chemical Species that Contribute to Acid Dry Deposition, Workshop on Methods for Acidic Deposition Measurements, (1985).
- 3) C.W.Spicer (Batello, Columbus Laboratories): Patterns of Atmospheric Nitrates, Sulfate, and Hydrogen Chloride in the Central Ohio River Valley over a One-year Period, Environment International, Vol.12,513-518,(1986).
- 4) 太田幸男(北海道大学) 大喜多敏一(国立公衆衛生院) : Measurement of Atmospheric Sulfuric Acid Particles Using Diazometane Methylation, (1985)
- 5) P.Koutrakis, J.M.Wolfson, J.L.Slater, M.Brauer, J.D.Spengler, R.K.Stevens, C.L.Stone (Harvard University, U.S Environmental Protection Agency, University Research Glassware): Evaluation of an Annular Denuder/Filter Pack System To Collect Acidic Aerosols and Gases, Environ. Sci. Technol. Vol.22,1463-1468,(1988).
- 6) P.Koutrakis, J.M.Wolfson and J.D.Spengler (Harvard University): An Improved Method for Measuring Aerosol Strong Acidity:Results from a Nine month Study in St.Louis, Missouri and Kingston, Tennessee, Atmospheric Environment Vol.22, No.1, 157-162,(1988).
- 7) P.Koutrakis, J.M.Wolfson, J.L.Slater, M.Brauer, J.D.Spengler, R.K.Stevens, C.L.Stone (Harvard University, U.S. Environmental Protection Agency, University Research Glassware Carrboro): Evaluation of an Annular Denuder/Filter Pack System To Collect Acidic Aerosols and Gases, Environ. Sci. Technol. Vol.22, 1463-1468,(1988).
- 8) P.Koutrakis, P.K.Mueller (Harvard University, Electric Power Research Institute Palo Alto): Atmospheric Acidity:Chemical and Physical Factors, For Presentation at the 82nd Annual Meeting Exhibition Anaheim, California,(1989).
- 9) M.Brauer, P.Koutrakis, J.L.Slater, J.M.Wolfson, J.D.Spengler (Harvard University):Evaluation of the Harvard/EPA Annular Denuder System, For Presentation at the 81st Annual Meeting of APCA, June 19-24,(1988)
- 10) P.Koutrakis, J.M.Wolfson, J.D.Spengler, B.Stern,C.A.Franklin(Harvard University, Health and Welfare Canada):Equilibrium Size of Atmospheric Aerosol Sulfates as a Function of the Relative Humidity, Journal of Geophysical Research, Vol.94, No.D5, 6442-6448,(1989).
- 11) G.J.Keeler, J.D.Spengler, P.Koutrakis,

- G.A.Allen, M.Raizenne, B.Stern(Harvard School of Public Health, Health and Welfare Canada, Tunney's PastureCanada): Transported Acid Aerosols Measured in Southern Ontario, Atmospheric Environment Vol.24A, No.12, 2935-2950,(1990).
- 12) M.Brauer, P.Koutrakis, J.M.Walson, J.D.Spengler (Harverd University): Evaluation of the Gas Collection of an Annular Denuder System under Simulated Atmospheric Conditions, Atmospheric Environment, Vol.23, No.9, 1981-1986,(1989)
- 13) 塚本圭祐、田中茂、橋本芳一（慶應大学工学部）：ナイロンチューブ拡散デニューダを用いた大気中の硝酸ガスの測定、大気汚染研究講演要旨集、456,(1989)
- 14) 村野健太郎、ソニア サラザール、泉克幸、福山力（国立公害研究所、メキシコ国立大学）：二重管型拡散デニューダによる大気中のアンモニア、アンモニウム塩の分別定量 [9203]、大気汚染研究講演要旨集, 457,(1989)
- 15) P.Koutrakis, J.M.Wolfson, M.Brauer, J.D.Spengler (Harvard School of Public Health):Design of a Glass Impactor for an Annular Denuder/Filter Pack System, Aerosol Science and Technology Vol.12, No.3,607-612,(1990)
- 16) G.J.Keeler, J.D.Spengler (Harverd University):Acid Aerosol Measurements at a Suburban Connecticut Site, Atmospheric Environment Vol.25A,N.3/4,681-690,(1991)
- 17) P.Koutrakis, K.M.Thompson, J.M.Wolfs on, J.D.Spengler (Harverd University): Determination of Aerosol Strong Acidity Lossrs due to Interactionsof Collected Particles, Atmospheric Environment Vol. 26A, No.6,987-995(1992)
- 18) B.R.Appel, S.M.Wall, M.Haik, E.L.Kothny, Y.Tokiwa (California Department of Health Services), Atmospheric Environment, Vol.14,559-563,(1980)
- 19) 坂本和彦、森元聰、大塚莊一、岩本一星（埼玉大学）：多孔質ポリテトラフルオロエチレン管を利用したデニューダによる亜硝酸の測定, [8106], 大気汚染研究講演要旨集,503, (1987)
- 20) 日本環境衛生センター：平成4年度環境庁委託業務結果報告書「大気質精密モニタリング調査」(実測調査), 平成5年3月(1993)
- 21) M.Possanzini, A.Febo, A.Kiberti (Istituto Inquinamento Atmosferico C.N.R.):New Design of a High-performance Denuder for the Sampling of Atmospheric Pollutants, 2605-2610
- 22) P.Koutrakis, C.Siotas, S.Farguson, J.M. Wolfson (Harverd University):Development and Evaluation of Glass Honeycomb Denuder/Filter Pack System to Collect Atmospheric Gasses and Particles,(1992)