

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 13 日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25400525

研究課題名(和文) 粒径10 μ mを超える大きなエアロゾルによる大気からの硝酸の除去効果研究課題名(英文) Removal of atmospheric HNO₃ by the aerosols with diameters larger than 10 micrometer

研究代表者

松本 潔 (MATSUMOTO, Kiyoshi)

山梨大学・総合研究部・准教授

研究者番号：60373049

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：大気中の硝酸の除去経路としての粒径10 μ m以上のエアロゾルの重要性を検証するため、粒径10 μ m以上のエアロゾルを10～14 μ m、14～25 μ m、25～40 μ m、40 μ m以上の4段階に分級して採取するエアロゾルサンプラーを開発した。このサンプラーを用いて、実大気において0.43-40 μ mの粒径範囲のエアロゾルについて粒径別に化学成分濃度を求めた。粒径別のエアロゾルの乾性沈着速度を抵抗モデルから算出し、これを濃度に乗じて各成分の乾性沈着量を推定した。その結果、大気中硝酸のおよそ10%は、粒径10 μ m以上のエアロゾルに取り込まれ沈着することにより除去されていることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：In order to verify the importance of the aerosols with diameters larger than 10 μ m (PM>10) for the removal of atmospheric HNO₃, an aerosol sampler that can segregate the PM>10 into 4 bins (10-14 μ m, 14-25 μ m, 25-40 μ m, and > 40 μ m) was developed. Using this sampler, the size distribution of the chemical compounds in the aerosols with diameters from 0.43 to 40 μ m was measured. Dry deposition velocities of the aerosols were calculated according to their sizes by the resistance model, and the dry deposition amounts of chemical compounds in the aerosols were estimated by multiplying the concentrations of the compounds by the velocities. In the results, about 10% of atmospheric HNO₃ is estimated to be removed by the PM>10.

研究分野：大気化学

キーワード：エアロゾル 粗大粒子 硝酸態窒素 窒素沈着 乾性沈着

1. 研究開始当初の背景

化石燃料の燃焼などにより発生する窒素酸化物(NO_x)の排出量は、東アジア地域を中心に全球的に増加傾向にある。 NO_x は光化学スモッグの生成に寄与し、酸化されると硝酸(HNO_3)ガスになり降水の酸性化を引き起こすなど、大気環境に大きな影響を及ぼす。その一方で、 HNO_3 はガスのまま、或いはエアロゾル中の硝酸塩(NO_3^-)となった後、地表に沈着する(乾性沈着)。また、これらのガスやエアロゾルが降水に取り込まれることによっても地表に沈着する(湿性沈着)。これらの沈着を通して、生態系へ窒素を供給する。しかしその過剰な沈着は、水域の富栄養化や土壌の酸性化、窒素飽和など土地生産性の劣悪化を引き起こし、生態系における物質循環のバランスを崩す。

大気からの HNO_3 及び NO_3^- の沈着がもたらす環境影響を理解するには、これらの沈着量の精確な評価が必要だが、乾性沈着量の評価は非常に難しい。乾性沈着量の評価手法の一つに、対象成分の大気中濃度と沈着速度の積から沈着量を求める方法があり、広く用いられている。この方法では、ガスやエアロゾルとしての沈着速度の推定が重要となる。これまでも多くの先行研究において、 HNO_3 ガスとエアロゾル中 NO_3^- の沈着速度の推定が行われてきた。しかし多くの研究においては、粒径 $10\mu\text{m}$ 以上のエアロゾル(以下、 $\text{PM}>10$ と表記する)の沈着への影響を精確に評価していない。これはエアロゾル研究の目的として、伝統的に健康や気候への影響に関心がもたれてきたため、呼吸器への沈着や太陽光の散乱吸収能などの点から、粒径 $10\mu\text{m}$ 以下のエアロゾルに研究が集中してきたためであろう。しかし地表面への沈着を通じた物質循環への影響を議論する上では問題である。なぜなら、 $\text{PM}>10$ は沈着速度が非常に大きく、乾性沈着経路として極めて重要と予想されるからである。 NO_3^- の粒径分布は、発生源から輸送される NO_3^- の沈着エリアも左右する。沈着速度の小さい微小なエアロゾル中の NO_3^- は発生源から遠方まで輸送され易いが、沈着速度の大きい $\text{PM}>10$ に含まれた場合は、発生源近傍に沈着し易い。 $\text{PM}>10$ も含めた NO_3^- の粒径分布の解明は、その沈着量だけでなく、沈着エリアを議論する上でも重要といえる。

HNO_3 及び NO_3^- の沈着量、沈着エリアを推定しその環境への影響を評価する上で、 $\text{PM}>10$ に含まれる NO_3^- の濃度と沈着速度の評価は重要である。しかしこれまで、 $\text{PM}>10$ に注目したエアロゾル研究の報告例はほとんどなく、その化学組成に関する知見も乏しい。沈着量の高精度での見積もりには、 $\text{PM}>10$ の領域における NO_3^- の粒径分布を知り、粒径に大きく依存する沈着速度を知る必要があるが、

その報告例はほとんどない。

2. 研究の目的

本研究では、 $\text{PM}>10$ を多段に粒径分級可能なエアロゾルサンプラーを開発する。

続いて、これを用いたエアロゾル採取を行ない、 NO_3^- を含む主要成分について化学分析を行なう。その結果を基に、以下の2点の解明を目指す。

- ・ $\text{PM}>10$ に含まれる NO_3^- の粒径分布を解明し、その沈着速度を推定する。
- ・ $\text{PM}>10$ に含まれる NO_3^- が NO_3^- の沈着量に与える影響を評価する。

3. 研究の方法

(1) 最初に、エアロゾルサンプラーの製作を行なった。

$\text{PM}>10$ を粒径別に採取するサンプラーは市販されていない。そこで $\text{PM}>10$ を4段階の粒径区分に分級可能なエアロゾルサンプラーを製作した。粒径 $10\mu\text{m}$ 以下のエアロゾルを8段階の粒径区分に分級可能な市販のアンダーセン型エアサンプラー(AN-200, 東京ダイレック)の最上段に直列に接続できるインパクターステージを3段、アルミニウム材を加工することにより自作した。各インパクターステージの50%分級径は、粒径の小さい側から $20\mu\text{m}$ 、 $30\mu\text{m}$ 、 $50\mu\text{m}$ となるよう、空気力学的分粒理論とインパクターの性能試験のデータを基に設計した。

(2) 続いて、作製したエアロゾルサンプラーの分級性能試験を行なった。

自作したインパクターステージが理論通りのエアロゾル分級能を持つかを検証するため、フライアッシュ(JIS試験用粉体1の5種, 日本粉体工業技術協会)を用いた分級性能試験を行なった。フライアッシュの入ったポリ容器を上下に激しく振とうした後、容器内に飛散・浮遊したフライアッシュを吸引し自作したインパクターステージに導入した。ステージの直下には再飛散防止用グリセリンを塗布したプレートをし、この上にフライアッシュを含む吸引空気を衝突させた。ある大きさより大きい粒径の粒子はこのプレート上に捕集され、小さい粒子を含む吸引空気は後段に配したヌクレポアフィルターに通過させ、残りの粒子すべてを捕集した。なおこの実験は、インパクターステージ3段を直列に接続せず、それぞれ別々に行なった。

プレートやヌクレポアフィルター上に捕集されたフライアッシュ粒子は、すべてIsoton II 希釈溶液(ベックマンコールター)で回収後、フライアッシュの粒径別個数をコールターカウンター(Multisizer 3, ベックマンコールター)で計測した。

(3) エアサンプラーを用いて、実大気における大気試料の採取を行ない、得られた試料

の化学分析を行なった。

実大気における PM₁₀ を含む粒径別エアロゾル試料の採取を、甲府市の山梨大学屋上で行なった。同時に、薬液含浸フィルターによる HNO₃ ガス、HNO₂ ガス、NH₃ ガス、バルク採取法による降水試料の採取も行なった。

得られたフィルター試料は超純水で抽出後、PTFE フィルターで濾過し、降水試料も同様に濾過後、主要イオン成分をイオンクロマトグラフ(DX-120, ダイオネクス、及び ICS-1100, サーモフィッシャーサイエンティフィック)で定量した。

(4) 最後に、インフェレンシャル法による NO₃⁻ の乾性沈着量の推定を行なった。

サンプリングにより得られた実大気中のエアロゾル中 NO₃⁻ 濃度、及びガス態 HNO₃ 濃度から、インフェレンシャル法により乾性沈着量を算出した。インフェレンシャル法は、次式で示すように、大気中の成分濃度とその地表面への乾性沈着速度の積から乾性沈着量を推定する方法である。

$$F = C \times V$$

ここで F は大気成分の乾性沈着量(g/m²/day)、C は大気中の成分濃度(g/m³)、V は大気成分の乾性沈着速度(m/day)である。乾性沈着速度は、抵抗モデルから求めた。抵抗モデルの詳細は Seinfeld and Pandis (1998)などに記されているのでここでは割愛するが、風速、日射量、雲量などの気象因子の他、地表面粗度、エアロゾルの場合は粒径、ガス成分の場合はヘンリー定数などの物性値が必要である。気象データは、実大気試料の採取を行なった山梨大学に近い甲府地方気象台の当該期間の値を参照した。地表面粗度は、山梨大学周辺が住宅地であることを考慮して 2m に設定した。

4. 研究成果

(1) 分級性能試験の結果から、自作されたエアロゾルサンプラーについて以下のことが明らかになった。

プレートに捕集されたフライアッシュの個数を P、後段に配したヌクレポフィルター上に捕集された個数を N とすると、インパクターステージによる粒子の捕集効率(CE)は次式で求められる。

$$CE = P/(P+N)$$

この CE と粒径の関係から、インパクターステージの 50%分級径を求めることができる。一例として、空気力学的理論から 50%分級径が 30μm になるよう自作したインパクターステージの結果を図 1 に示す。この図からは、このインパクターステージの 50%分級径が実際はおよそ 25μm であったことがわかる。

このような試験を各インパクターステージについて 3 回行なった。その結果、20μm、30μm、50μm を 50%効率で分級するよう空気力学的理論から設計・自作した各インパク

ターステージの実際の 50%分級径は、それぞれ 14μm、25μm、40μm であり、理論値に比して実際の分級径が小さい側にずれていた。これより、自作したサンプラーと市販のアンダーセン型エアサンプラーを組み合わせることにより、粒径 10μm 以上のエアロゾルを 10~14μm、14~25μm、25~40μm、40μm 以上の 4 段階に分級し、かつ粒径 10μm 以下のエアロゾルを 8 段階に分級可能なエアロゾルサンプラーが製作された。

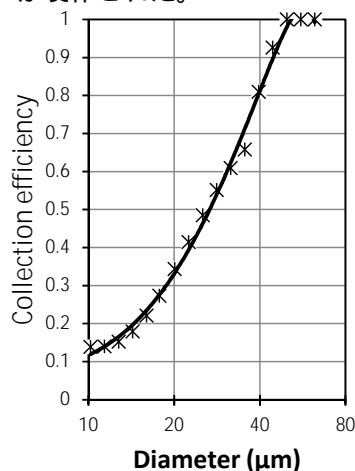


図 1. フライアッシュ粒子の捕集効率

(2) 実大気の観測結果とインフェレンシャル法による乾性沈着量の推定結果より、NO₃⁻ 沈着量への PM₁₀ の寄与に関して以下のことが明らかになった。

実大気のサンプリングより得られたエアロゾル中 NO₃⁻ の粒径別の大気中濃度と、抵抗モデルにより各粒径ごとに求めた乾性沈着速度から、インフェレンシャル法により推定されたエアロゾル中 NO₃⁻ の乾性沈着量の粒径別割合を図 2 に示す。なおこの図では簡潔のため、エアロゾルを粒径 2μm 以下(PM₂)、2-10μm(PM₁₀₋₂)、10μm 以上(PM₁₀>10)の 3 つの粒径区分にして示した。

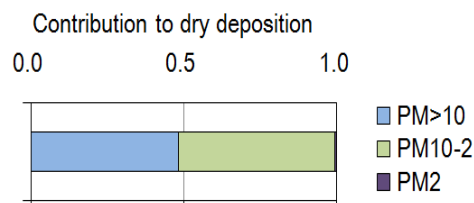


図 2. エアロゾル中 NO₃⁻ の乾性沈着量への粒径別寄与

エアロゾルによる NO₃⁻ の乾性沈着量のおよそ半分を PM₁₀>10 に含まれる NO₃⁻ が占めていることがわかる。これは即ち、PM₁₀>10 が NO₃⁻ の沈着に大きな影響を与えていることを示している。これまでの研究ではこの大きさのエアロゾルに含まれる NO₃⁻ を精度よく測定していないことがほとんどで、その乾性沈着速度も評価されていなかった。PM₁₀>10 に含まれる化学成分を、その粒径と合わせて精

度良く測定することの重要性が、本研究より示された。

NO₃の沈着には、エアロゾルによる乾性沈着の他、HNO₃ ガスの乾性沈着、降水による湿性沈着がある。これらすべての経路によるNO₃の沈着量を求めた結果、湿性沈着、エアロゾルによる乾性沈着、HNO₃ ガスの乾性沈着の割合は、38:23:39であった。エアロゾルによる乾性沈着のおよそ半分がPM>10によることから、NO₃の沈着量のおよそ10%はPM>10によると見積もられる。PM>10がNO₃の沈着に大きな役割を果たしていることが明らかとなった。

<参考文献>

Seinfeld, J., Pandis, S. (1998) Atmospheric Chemistry and Physics, Wiley, New York, pp.958-996.

5. 主な発表論文等

[学会発表](計2件)

Kiyoshi Matsumoto (2016)
Contribution of the coarse-mode nitrate to nitrogen deposition, Abstract on the 26th Goldschmidt Conference (2016/6/29, Pacifico Yokohama, Yokohama, Kanagawa, Japan)

松本 潔, 田草川文, 齋藤陽己 (2015) 山梨県地域における窒素沈着に関する研究, 大気環境学会第56回年会 (2015/9/15, 早稲田大学, 東京都新宿区)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松本 潔 (MATSUMOTO, Kiyoshi)
山梨大学・総合研究部・准教授
研究者番号: 60373049