

# 霧水の粒径別化学組成とその生成に関する研究

(研究課題番号 03804024)

平成4年度科学研究費補助金(一般研究C)  
研究成果報告書

平成5年3月

研究代表者 石坂 隆  
(名古屋大学水圏科学研究所)

I. はしがき

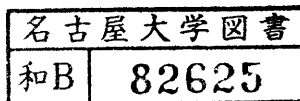
研究代表者 石坂 隆

近年、酸性霧が我国でも都市近辺だけでなく、山岳域でも出現しつつあり、酸性霧による被害が危惧される状況にある。このような当面する酸性霧の発生原因についてはこれまで多くの調査・研究が行われ、我々の知見は増えつつある。しかし、酸性霧の形成過程については霧水の採集がこれまでパルク的に行なわれてきたことなどのために、霧粒の酸性化における大気中の微粒子の取り込みや霧粒の成長における霧粒内の硫酸イオンや硝酸イオンの生成量については詳しく調べられていない。

本研究は、霧水の酸性化に関与する大気中の粒子状物質と気体状物質の分析と同時に霧水の粒径別化学組成の観測を実施し、酸性物質の生成に関する解析を行うことによって霧水の酸性化過程を究明する目的で、企画した。

平成3年度と平成4年度の2年間、文部省科学研究費補助金一般研究(C)を受け、標題の研究を遂行できたことは大変有用であった。なお、本研究の遂行に当たっては、本大学理学研究科大学院生皆巳幸也君、ピトヨ S. サルヲノ君、ベルナディア T. イラワティさん、横浜市環境科学研究所太田正雄さんらに大変お世話になりました。本報告書はこの研究に関連して得られた結果をまとめたものである。

今後も、本研究を基に更に観測と解析を重ね、酸性霧・雨の形成原因の究明を通し、地球環境変動の実態とその対策に寄与したいと考えている。



課題番号	03804024
研究課題	霧水の粒径別化学組成とその生成に関する研究
研究代表者	石坂 隆 (名古屋大学水圏科学研究所・助教授)
研究分担者	鶴田治雄 (農業環境技術研究所・環境管理部・室長)
研究経費	平成3年度 1,000千円
	平成4年度 500千円
	計 1,500千円

## 研究発表

1. 銭公望、石坂隆、鶴田治雄, 1991: 酸性霧発生前後における個々のエアロゾル粒子と霧粒の成分の変化に関する観測. 日本化学会誌(化学と工業化学), (5), 690-697.
2. Qian, G. W., Y. Ishizaka, Y. Minami, Y. Kurahashi, I. T. Bernadia, 1992 : Transformation of individual aerosol particles in acidic fog evolution. Journ. Meteor. Soc. Japan, 70, 711-722.
3. Ishizaka, Y., and G. W. Qian, 1992: Internally mixed particles of sulfate and nitrate in acidic fogs. Nucleation and Atmospheric Aerosols (edited by Fukuta, N. and P. E. Wagner), A. Deepak Publishing. 403-406.

## (口頭発表)

1. 鶴田治雄、太田 正雄, 1991: 乗鞍岳におけるガス・霧水・雨水中の化学成分の測定 —アルデヒド類、オゾン、過酸化水素の挙動— . 日本気象学会春季大会講演予稿集、p. 167.
2. 石坂隆、銭公望、皆己幸也、倉橋佳伸、大和政彦、鶴田治雄, 1991: 硝酸アンモニウム粒子による酸性霧粒の形成の可能性について. 日本気象学会春季大会講演予稿集、p. 224.
3. 皆己幸也、竹中千里、Bernadia I. Irawati、石坂隆, 1991: 乗鞍岳における霧水の粒径別化学組成に関する観測 —霧水の酸性化過程に着目して— . 日本気象学会秋季大会講演予稿集、p. 167.
4. 鶴田治雄、太田正雄、石坂隆, 1991: 乗鞍岳における夏期の霧水、雲水と雨水中の水溶性成分とガス( $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_3$ )の測定(第3報). 日本気象学会秋季大会講演予稿集、p. 168.
5. 鶴田治雄、太田正雄、渡辺善徳、矢本てるみ、石坂隆、皆己幸也, 1991: 乗鞍岳における夏期の霧水、雲水と雨水中のイオンと過酸化水素の測定(第2報). 大気汚染学会講演予稿集(第32回)、p. 382.
6. 石坂隆、銭公望, 1992: 霧の発生に伴う霧粒・エアロゾル粒子の組成の変化. 日本気象学会春季大会講演予稿集、p. 164.
7. 皆己幸也、石坂隆, 1992: 乗鞍岳における霧水の粒径別化学組成に関する観測 (2)—エアロゾルと霧粒の組成の比較— . 日本気象学会秋季大会講演予稿集、p. 92.

## Ⅱ. 研究成果

- |  |  |     |
|--|--|-----|
| 1. 乗鞍岳における霧水の粒径別化学組成に関する観測   | 皆己幸也、石坂 隆                                  | 4頁. |
| 2. 乗鞍岳におけるガス・霧水・雨水中の化学成分の測定<br>ーアルデヒド類、オゾン、過酸化水素の挙動ー                           | 鶴田治雄、太田正雄                                  | 30  |
| 3. 硝酸アンモニウム粒子による酸性霧粒の形成の可能性について  | 石坂 隆、錢 公望、<br>皆己幸也、倉橋佳伸、<br>大和政彦、鶴田治雄      | 31  |
| 4. 乗鞍岳における霧水の粒径別化学組成に関する観測<br>ー霧水の酸性化過程に着目してー                                  | 皆己幸也、竹中千里、<br>Bernadia I. Irawati、<br>石坂 隆 | 32  |
| 5. 乗鞍岳における夏期の霧水、雲水と雨水中の水溶性<br>成分とガス(SO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> )の測定(第3報) | 鶴田治雄、太田正雄、<br>石坂 隆                         | 33  |
| 6. 乗鞍岳における夏期の霧水、雲水と雨水中のイオン<br>と過酸化水素の測定(第2報)                                   | 鶴田治雄、太田正雄、<br>渡辺善徳、矢本てるみ、<br>石坂 隆、皆己幸也     | 34  |
| 7. 霧の発生に伴う霧粒・エアロゾル粒子の組成の変化   | 石坂 隆、錢 公望                                  | 35  |
| 8. 乗鞍岳における霧水の粒径別化学組成に関する観測<br>(2)ーエアロゾルと霧粒の組成の比較ー                              | 皆己幸也、石坂 隆                                  | 36  |

はじめに

雲粒（霧粒）の化学組成は、酸性霧による樹木の衰退など環境科学の立場から、また、大気中微量成分の輸送・変質・除去など大気化学の立場から、それぞれ興味深い研究対象として注目されている。

図1で模式的に示したように、雲粒の組成を決める大きな要因には、凝結核となるエアロゾルの組成、雲粒への水溶性気体の取り込み、雲粒の中での液相反応が挙げられる(Ruprecht and Sigg; 1990)。Daum(1988)は、航空機での観測結果から、雲核形成過程において、エアロゾル全量および粒子状 $\text{SO}_4^{2-}$ の90%以上が雲粒に取り込まれること、雲内では $\text{HNO}_3$ ガスのほぼ全量が雲粒に取り込まれること、 $\text{H}_2\text{O}_2$ による $\text{SO}_4^{2-}$ への酸化反応を伴う、 $\text{SO}_2$ ガスの雲粒への取り込みが効率的に起こっていることを推定した。しかし、これらの研究において、雲粒はいずれもバルク試料として扱われ、その粒径をも考慮に入れた観測例は少ない。

雲粒は、その粒径によって組成、もしくは濃度が異なることが指摘されている。Noone et al.(1988)は、雲粒の濃度ないし組成が異なれば、水溶性気体の取り込み速度や液相反応速度が異なることを指摘した。また、粒径の異なる雲粒では、表面積と体積の比が異なるために雲粒表面での気体や粒子の取り込みによる雲粒の組成の変化の程度が異なること、また、水滴となつてからの経過時間が異なるために、雲粒への取り込み量や液相反応生成物の量が異なることが考えられる。即ち、雲粒（霧粒）を、粒径に拘らず1つのバルク試料として混合採取することは、例えば沈着による植生への影響を評価する場合には重要であるが、雲粒の生成・成長過程において、その組成を決める要因を考察するには、できるだけ粒径別に採取することが必要である。

雲粒を粒径別に採取した観測例には、凝結核の組成の違いに着目したものが多い。Noone et al.(1988)は、半径 $9\ \mu\text{m}$ 以上の雲粒では、粒径が大きいものほど溶質濃度が高いことを示した。また、Munger et al.(1989)は、2つに分級して捕集した雲粒の分析結果から、海塩粒子および土壌粒子から生成した雲粒は大粒径側、二次粒子から生成した雲粒は小粒径側に多いと推定した。これらの研究では、生成直後であると思われる雲底部の雲粒を扱っており、凝結核の組成が雲粒の組成にそのまま反映されるとして、気体の取り込みや液相反応については殆んど考慮していない。

筆者らは、凝結核となるエアロゾルの組成だけでなく、気体成分の取り込みや液相反応も含めて、これら要因が霧水の酸性化にそれぞれどれだけの寄与をしているかを定量的に調べるために、1989年から毎年、梅雨期と盛夏期に、乗鞍岳山頂付近の東京大学宇宙線研究所附属乗鞍観測所（標高2770m）で、霧粒、雨水、ガス、エアロゾル等の観測を行っている。霧粒の採集では、従来の細線式霧水採集器によるバルク採取のほか、上記の目的に関連して、これらを粒径別に捕捉するための装置を製作し、観測を行った。

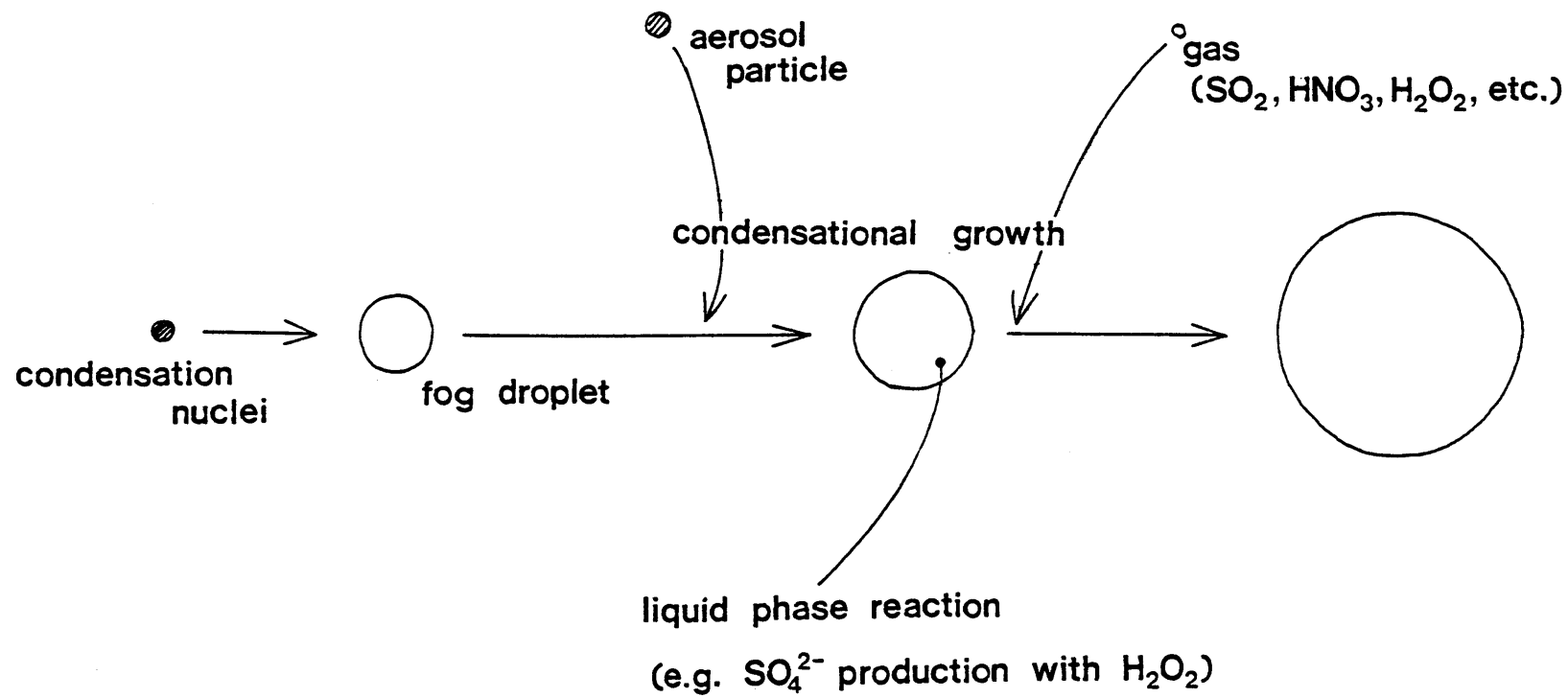


図 1 雲粒の組成に影響する要因

## 2. 試料採取法

### 2-1. 霧水

バルクの霧水の採取には、スクリーン式採集器（臼井工業研究所）を用いた。スクリーンは、ビニール被覆したスチール製の枠に、ナイロン製の細線を張ったもの（写真1）である。このスクリーンの後方からファンで空気を吸引して霧粒を細線に衝突させ、水滴となって細線上を落下するものをポリプロピレン製の容器に集めて試料とした。Langmuir and Blodgett(1961)に従って計算した、この採集器による粒径別の捕集効率は図2の通りである。

粒径別の霧水採取は、新たに設計・製作した採集器を用いて行った。この採集器は、写真2に示すように、テフロン製の枠にナイロン製の細線を張ったスクリーンをアクリル板製の箱に納めたものである。試料の採取法は、前述のバルク採集器と同様、後方から排風機で吸引し、細線を伝って落下する水滴を容器に集める方式である。スクリーンに張る細線の直径は、試料大気が通過する順に45mm, 1.0mm, 0.2mm, 0.1mmで、1段目のスクリーンは半径20 $\mu$ mより大きい雨滴や雲粒を除去するためのものである。Langmuir and Blodgett(1961)に従って求めた、粒径によるスクリーンごとの捕集効率は図3の通りで、順に半径10 $\mu$ m, 2.6 $\mu$ m, 1.8 $\mu$ m前後の霧粒が効率的に捕集される。

上記の両採集器とも、霧が出ている間は常時運転し、適当な時間間隔で容器を交換して試料を分割採取した。

### 2-2. 酸性気体

塩化水素(HCl)、二酸化硫黄(SO<sub>2</sub>)は、アルカリ含浸濾紙で採取した。含浸濾紙は、セルロース製の定量濾紙に炭酸ナトリウム(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)及びグリセリンを含浸させたものである（詳しい方法は付録を参照）。なお、試料採取の際は、粒子除去用の濾紙の後に、含浸濾紙を捕集効率の検討のため直列に2段、計3枚を別々のホルダーに装着した（図4）。

硝酸(HNO<sub>3</sub>)は、ナイロン濾紙（ザルトリウス社）を用いて採取した。試料採取には、含浸濾紙法と同様に、粒子除去用の濾紙、気体試料採取用の濾紙（無処理）を装着した3個のホルダーを、この順に直列に接続して通気した。

上の両法とも、粒子除去用の濾紙には、孔径0.45 $\mu$ mのポリカーボネート濾紙(Nucleporeメンブレン)を用いた。また濾紙は、はじめSWINNEXホルダー（Millipore社、濾紙の直径は47mm）に装着したが、径の大きい濾紙を用いて、短時間の内に多量の試料を捕集する必要から、順次、新たに製作したジュラコン製の大型ホルダー（濾紙の直径は140mm）に装着する方式に変更した。

### 2-3. エアロゾル（浮遊微粒子）

エアロゾルは、アンダーセンハイボリウムサンプラーModel 3361を用いて、吸引流量566L/分で5段に分級捕集した。各段における捕集効率50%の粒子径は、順に7.0, 3.3, 2.0, 1.1 $\mu$ mで、試料は石英繊維製の専用の濾紙（日本カノマックス社）上に採取した。また、バックアップフィルターには、PF040テフロン濾紙（アドバンテック東洋、径0.3 $\mu$ mの粒子の捕集効率95.0%）を用いた。

このほか、2-2. の粒子除去用の濾紙で捕集したエアロゾルも、エアロゾルの

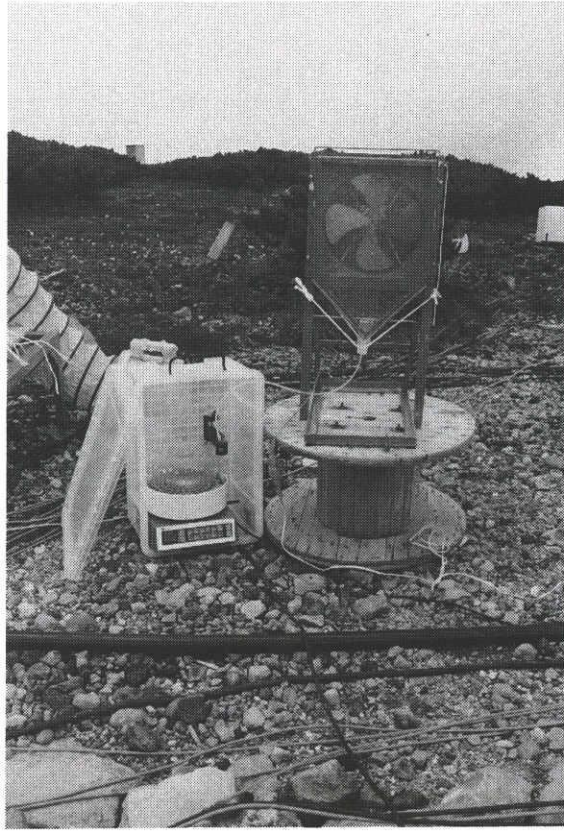


写真 1 スクリーン式霧水採集器（臼井工業研究所）

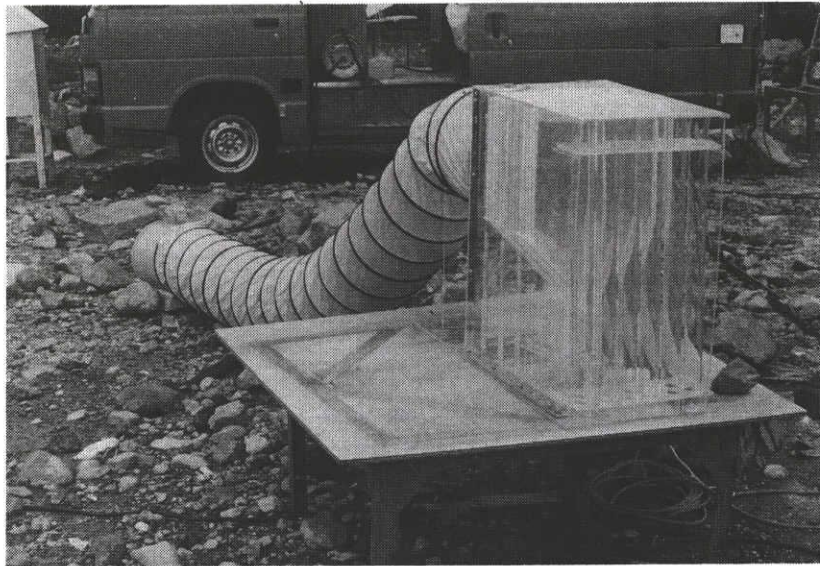


写真 2 粒径別の霧水採集器



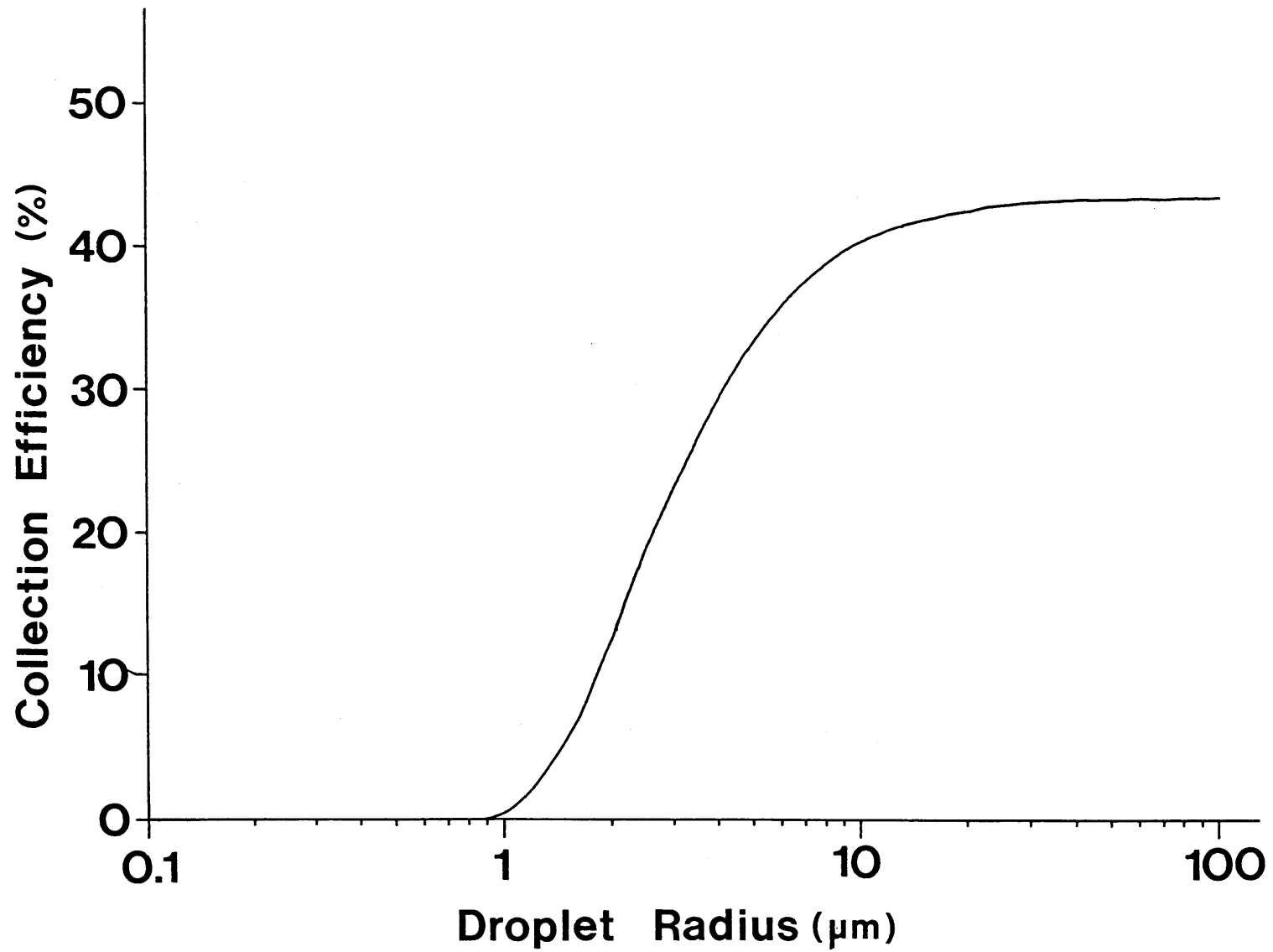


図 2 従来の霧水採集器での霧粒の捕集効率

気温10°C、気圧740mb（観測点での標準的な値）、風速3.5m/secで計算した。

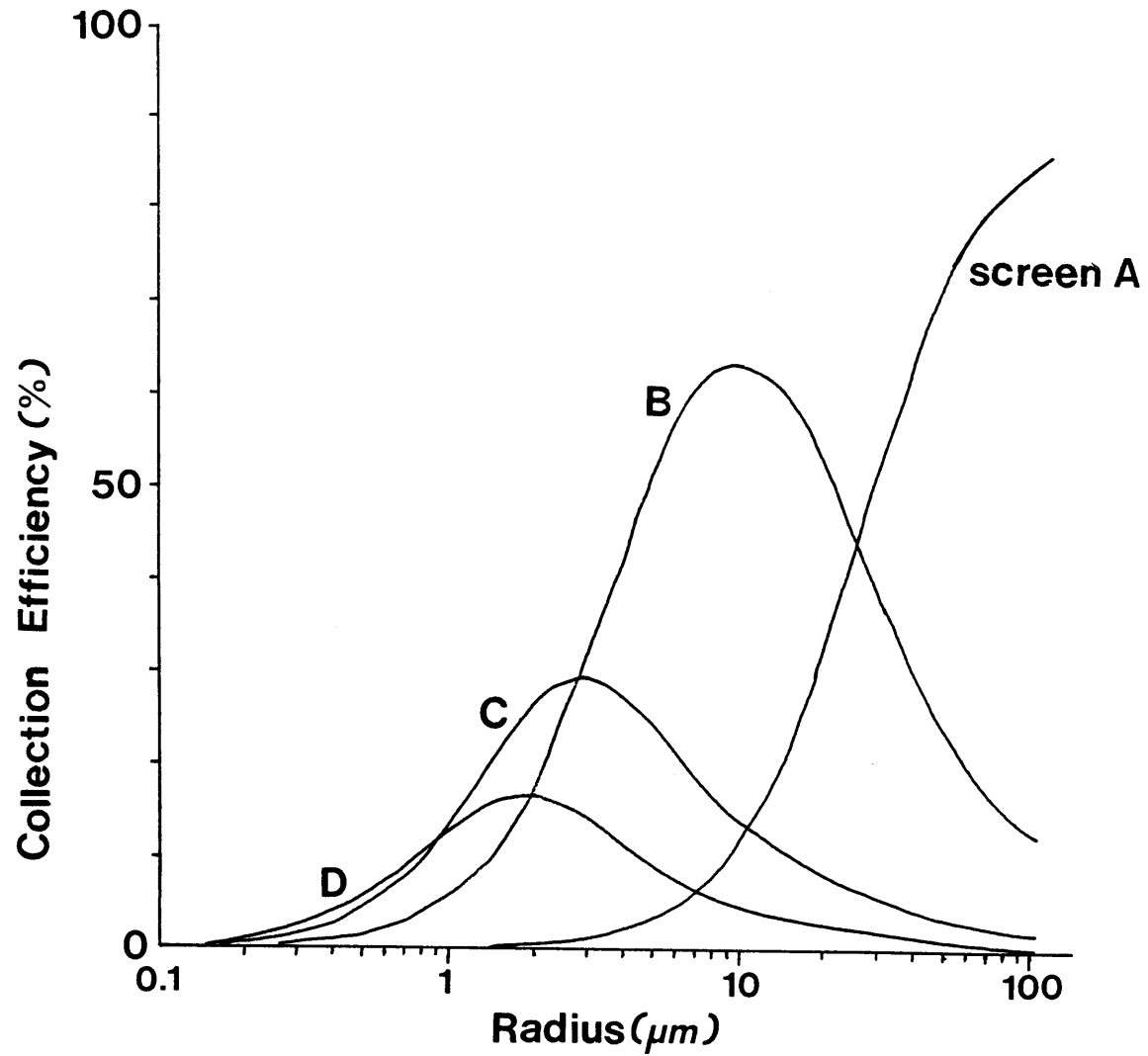


図 3 粒径別霧水採集器での霧粒の捕集効率

気温10°C、気圧740mb（観測点での標準的な値）、風速3.5m/secで計算した。  
スクリーンは、A、B、C、Dの順に設置し、B～Dによる試料を分析した。

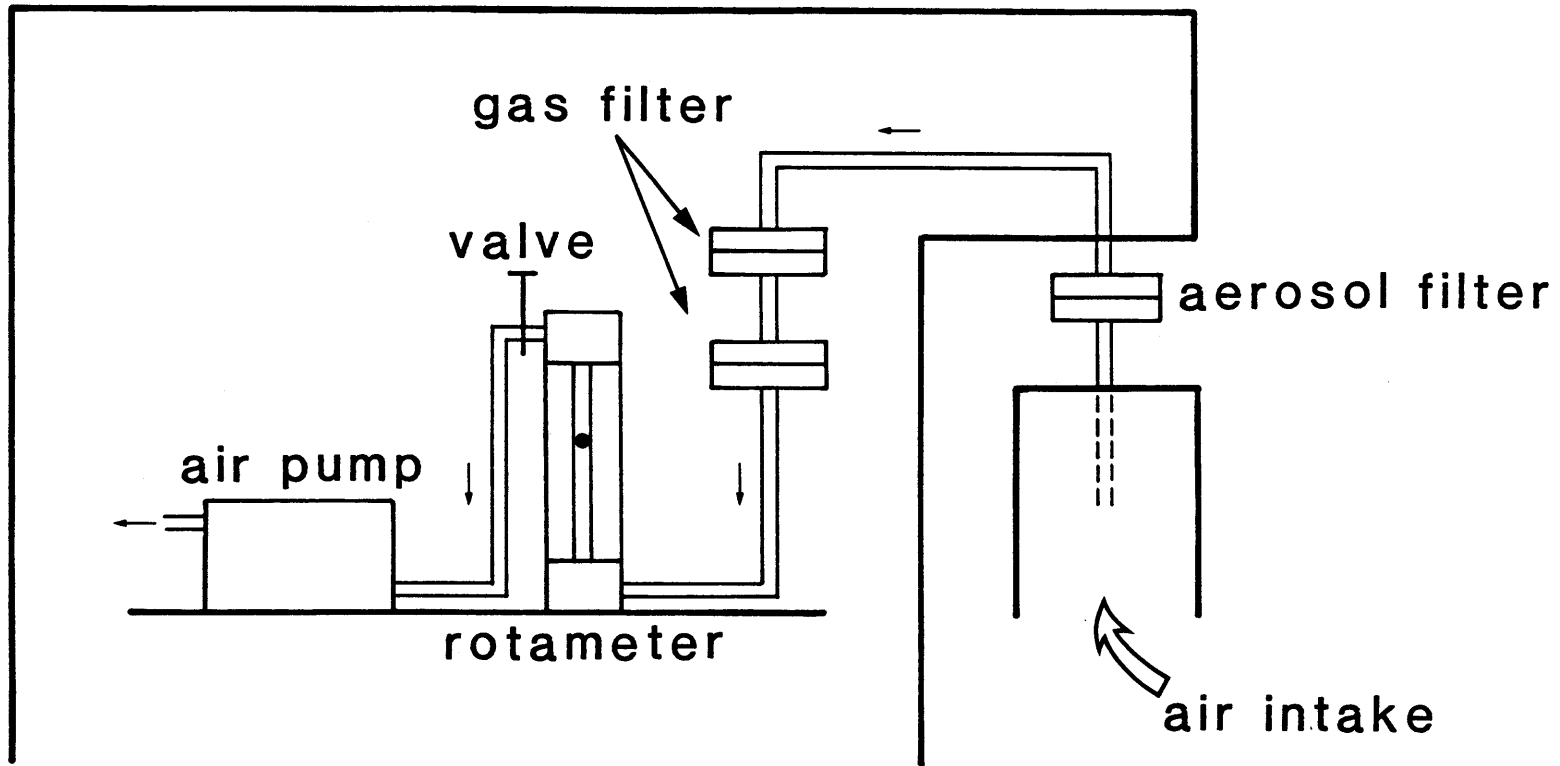


図 4 気体成分の捕集方法

バルク試料として分析した。

## 2 - 4. 霧の濃度

上記の方法による試料採取のほか、TZE-4型霧濃度計（明星電気）を用いて、霧の濃度を連続的に自動観測した。この装置は、一定光度のビーム光を投光器から発し、霧粒による後方散乱で戻ってくる反射光量を受光器で測定するもので、霧の濃度と後方散乱光量に相関があることを利用して霧の濃度を求める。測定した反射光量は電流に変換して出力される。今回の観測では、この出力端子と記録計の回路に定抵抗を入れ、電流を電圧に変換した後、記録紙上に連続的に記録した。

現地での観測風景を、写真3, 4に示す。

## 3. 分析法

### 3 - 1. 前処理

濾紙に捕集した気体およびエアロゾル試料は、そのまま水圏科学研究所に持ち帰った後、以下の前処理を分析の直前に行った。また、霧水はそのまま分析した。

含浸濾紙は、抽出に適した大きさに切ったものを、19mlのMilli-Q水と1mlのH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>水（片山化学工業、試薬一級）の混合液中に少なくともひと晩は浸し、目的成分が濾紙上で変換したNaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を抽出した。なお、抽出された成分のうち、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>は、溶液中のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>によって直ちに全部がSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>に酸化される。

HNO<sub>3</sub>分析用の濾紙も、上記と同様の抽出を行った。但し、抽出液は20mlのMilli-Q水である。

エアロゾル分析用の濾紙は、適当な大きさに切ったものを、テフロン濾紙は18mlのMilli-Q水と2mlのエタノール（片山化学工業、試薬特級）の混合液、その他の濾紙は20mlのMilli-Q水に浸し、20分間の超音波抽出を行った。

### 3 - 2. 化学分析

霧水のpHは、採取後直ちに、pH計（東亜電波工業社HM11P型）を用いて電極法で測定した。

その他の成分は、水圏科学研究所に持ち帰った後、それぞれ以下の方法で分析した。

Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>: 原子吸光分光光度分析法（Jarrell-Ash社AA-8200G型）

Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>: イオンクロマトグラフ法

（東ソー社およびDIONEX社System10型）

なお、気体成分は、濾紙から抽出した溶液中のCl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>を定量し、それぞれの濃度から大気中でのHCl, SO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>濃度を求める方法をとった。



写真 3 観測風景（試料の採取）

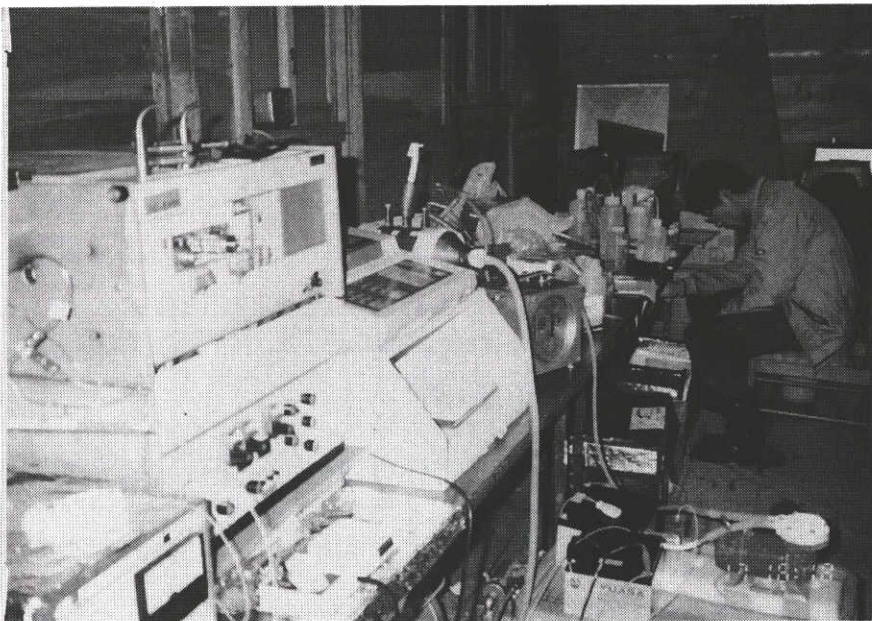


写真 4 観測風景（現地での分析）

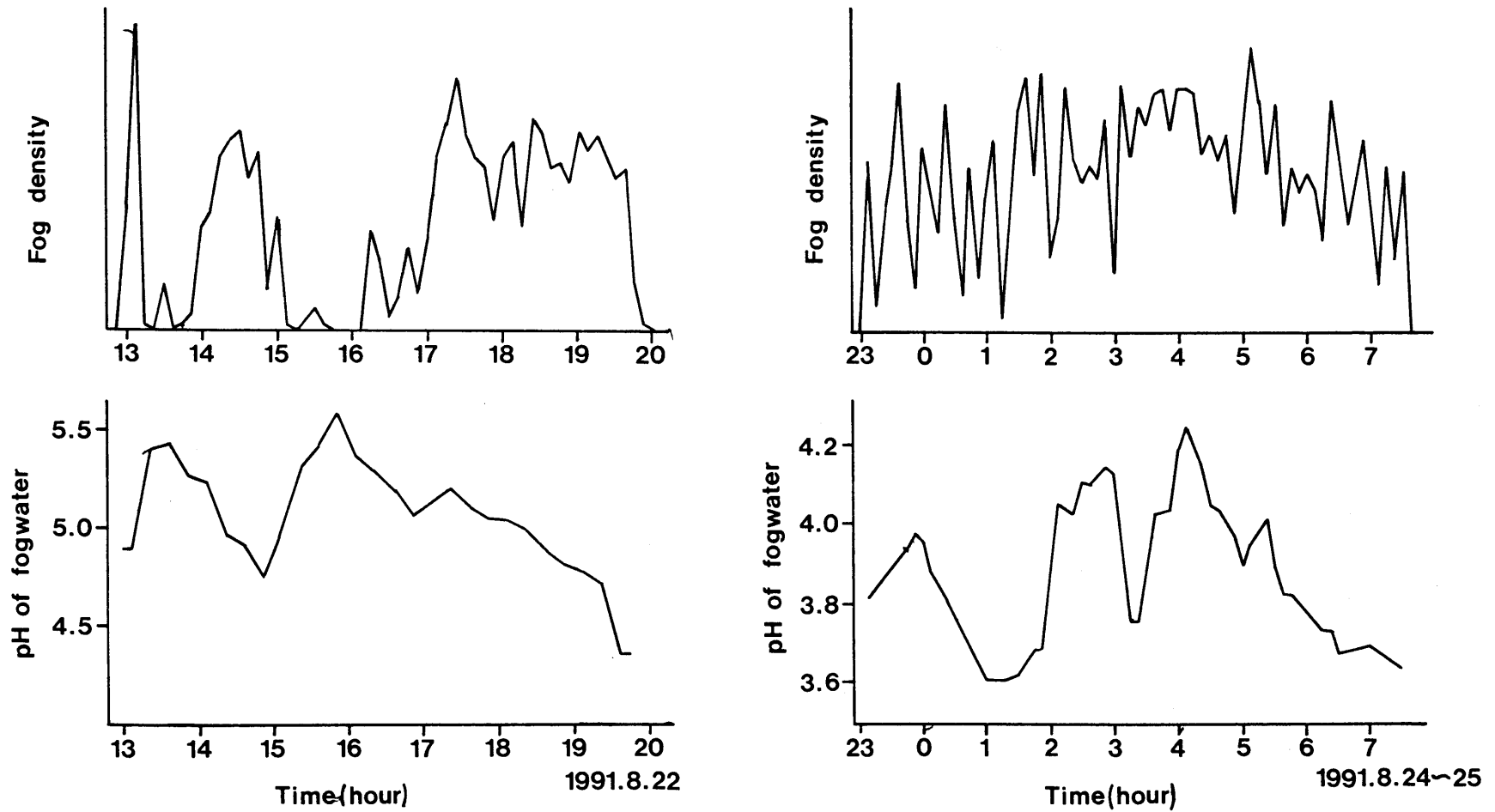


図 5 霧の濃度と霧水（バルク）のpHの時間変動

霧の濃度は自動測定機による7.5分ごとの値、  
pHは15分（左側）および10分（右側）に採取した試料ごとの値である。

## 4. 結 果

### 4 - 1. 霧 水

#### 4 - 1 - 1. 霧水の pH

バルク採取した霧水の pH と、霧濃度計で自動測定した霧の濃度の経時変動の例を図 5 に示す。霧の濃度は、連続的に観測した記録紙上で 7.5 分ごとに 1 回（毎時 8 回）、濃度計からの出力電圧を読んだもので、相対値として表した。また pH は、図の左の事例では 15 分、右の事例では 10 分ごとに採取した各試料の測定値である。霧の存在した期間を発生期、盛期、消滅期の 3 段階に分けると、霧水の pH は、図の例のように、発生期と消滅期には盛期に比べて低くなる傾向が見られた。また霧の濃度は激しく変動し、pH の変動との間には、明瞭な関係は見られなかった。

次に、霧水の pH が変動した範囲を、図 6 に示す。これは、一度発生した霧が消滅するまで、それぞれの霧についてバルク試料の pH が変動した範囲を横棒で表したものである。図 5 の例のように、1 回の霧の期間内で霧水の pH は比較的大きく変動するが、その範囲は 3.6~4.3 前後である場合と、4.3~5.0 である場合に大別できた。

次に、粒径によって 3 つに分取（それぞれ直径 3.6, 5.2, 20  $\mu$ m 前後の霧粒を効率的に捕集したもの）した霧水の pH を図 7 に示す。ここでは、分級した 3 試料とも pH を測定できた試料についてのみ示した。粒径が小さいものほど pH が低い傾向が見られたが、最も径の小さい霧粒で pH が高くなることもあった。なお、最も径の小さい霧粒での最低 pH は 3.03 で、バルク試料の最低値より低かった。また、図には、各試料と同じ時間帯にバルクで採取した霧水の pH の平均値も示した。バルク試料の pH は、分級試料のどの pH よりも高い事が多かった。

#### 4 - 1 - 2. 霧水の化学成分

バルク採取した霧水の成分分析の結果と、霧の濃さの時変動を図 8 に示す。図の試料を採取した時は、霧濃度計による自動観測を行わなかったもので、霧の濃度にほぼ比例する、試料採取量を採取時間で割った値を「霧の濃さ」として表した。各成分の濃度は、発生期と消滅期に高く、盛期に低い凹形の変動を示し、「霧の濃さ」の凸形の変動とは逆の傾向であった。

粒径別に採取した霧水の結果の例を図 9 に示す。これは、各成分の当量濃度を陽イオン、陰イオンに分けて表したものである。全般的な傾向として、図の例のように、粒径が小さいものほど、どの成分濃度も高かった。しかし、一部の試料では、最も径の小さい霧粒試料での濃度が他より低く、pH が高かった（ $H^+$  の濃度が低かった）。また、成分別では、霧粒の大きさに拘らず、陽イオンは  $H^+$ ,  $NH_4^+$ 、陰イオンは  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$  が多かった。

### 4 - 2. エアロゾル

バルクで採取したエアロゾル試料に含まれる主な成分の量を、大気中での重量濃度で表した結果を表 1 に示す。エアロゾルでも  $NH_4^+$ ,  $SO_4^{2-}$  がそれぞれ陽イオン、陰イオンの中で最も多かったが、霧水とは異なり、これら 2 成分の比率が非常に高く、他の成分は少なかった。

pH of fogwater

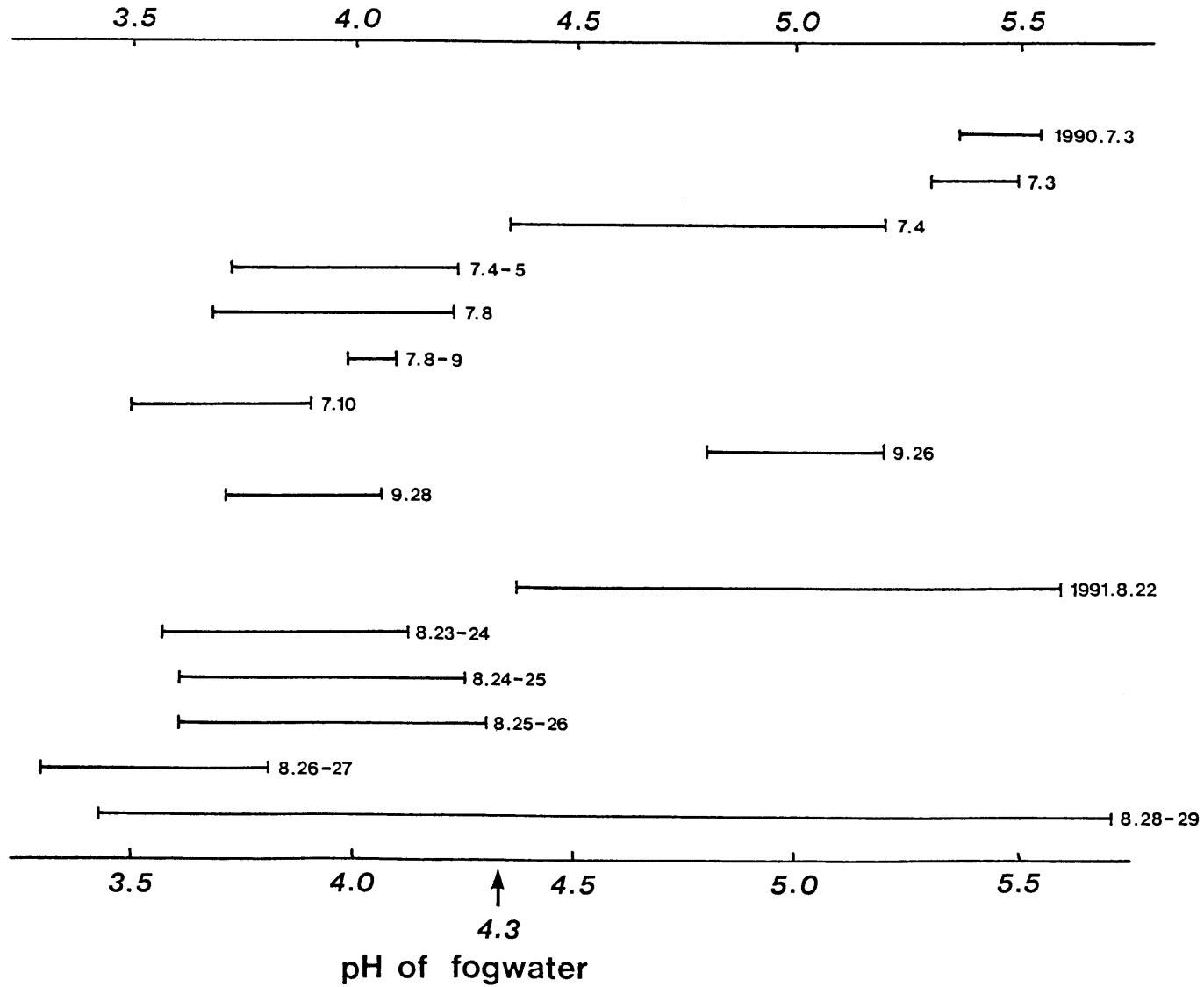


図 6 霧水（バルク）のpHが変動した範囲

霧の発生から消滅までにpHが変化した範囲を、分取した試料の値で表した。  
各事例での推移を表す線の右側に、採取した日付を示した。



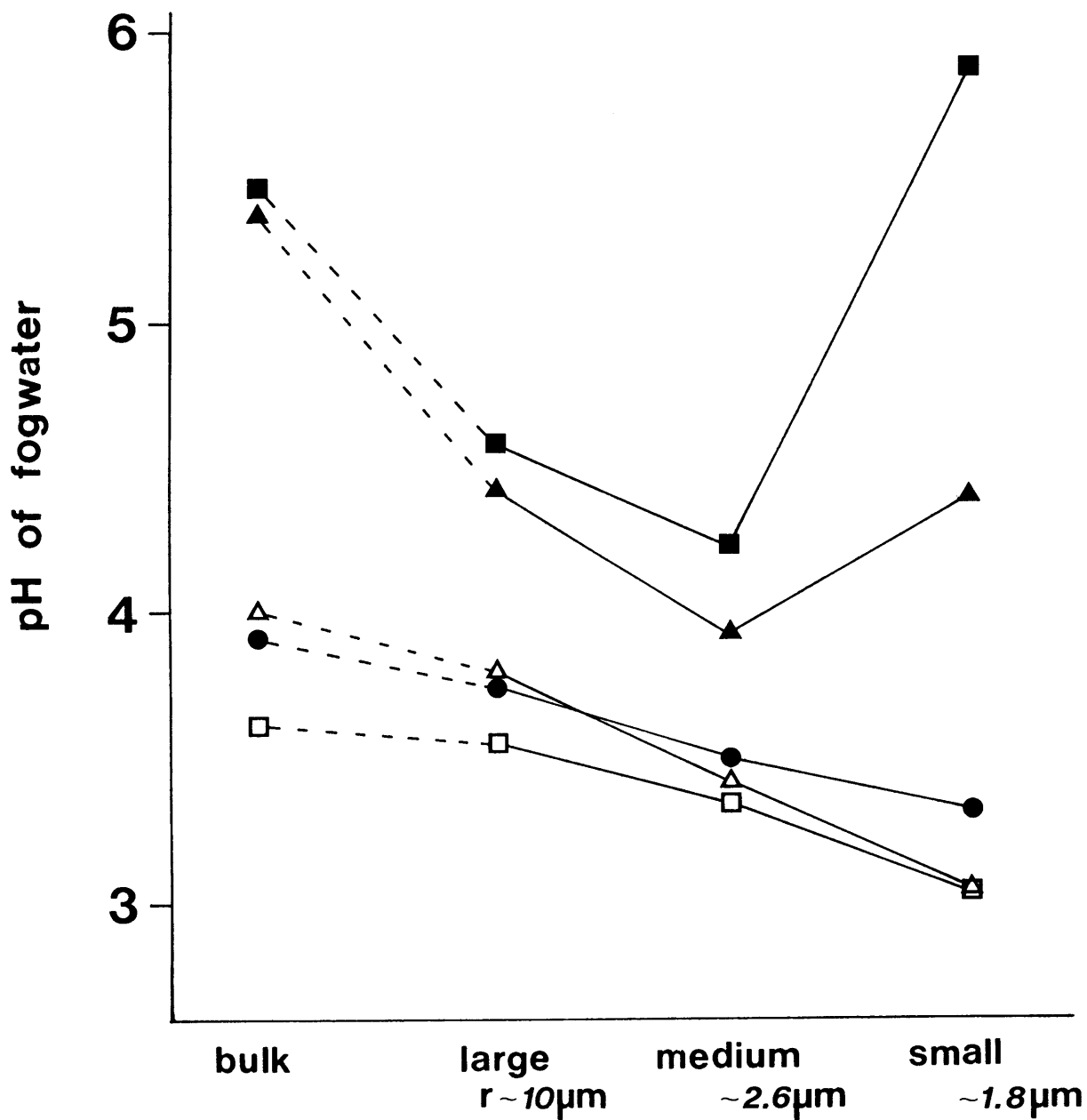


図 7 粒径別の霧水のpH

対応する時間帯に採取したバルク試料のpHの平均値も示した。  
試料の採取時刻は次の通りである。

- : 1991. 8. 25. 0:00 ~ 7:00
- △: 8. 25. 19:30 ~ 8. 26. 2:20
- : 8. 26. 17:20 ~ 8. 27. 1:50
- ▲: 8. 29. 1:00 ~ 7:50
- : 8. 29. 7:50 ~ 14:40

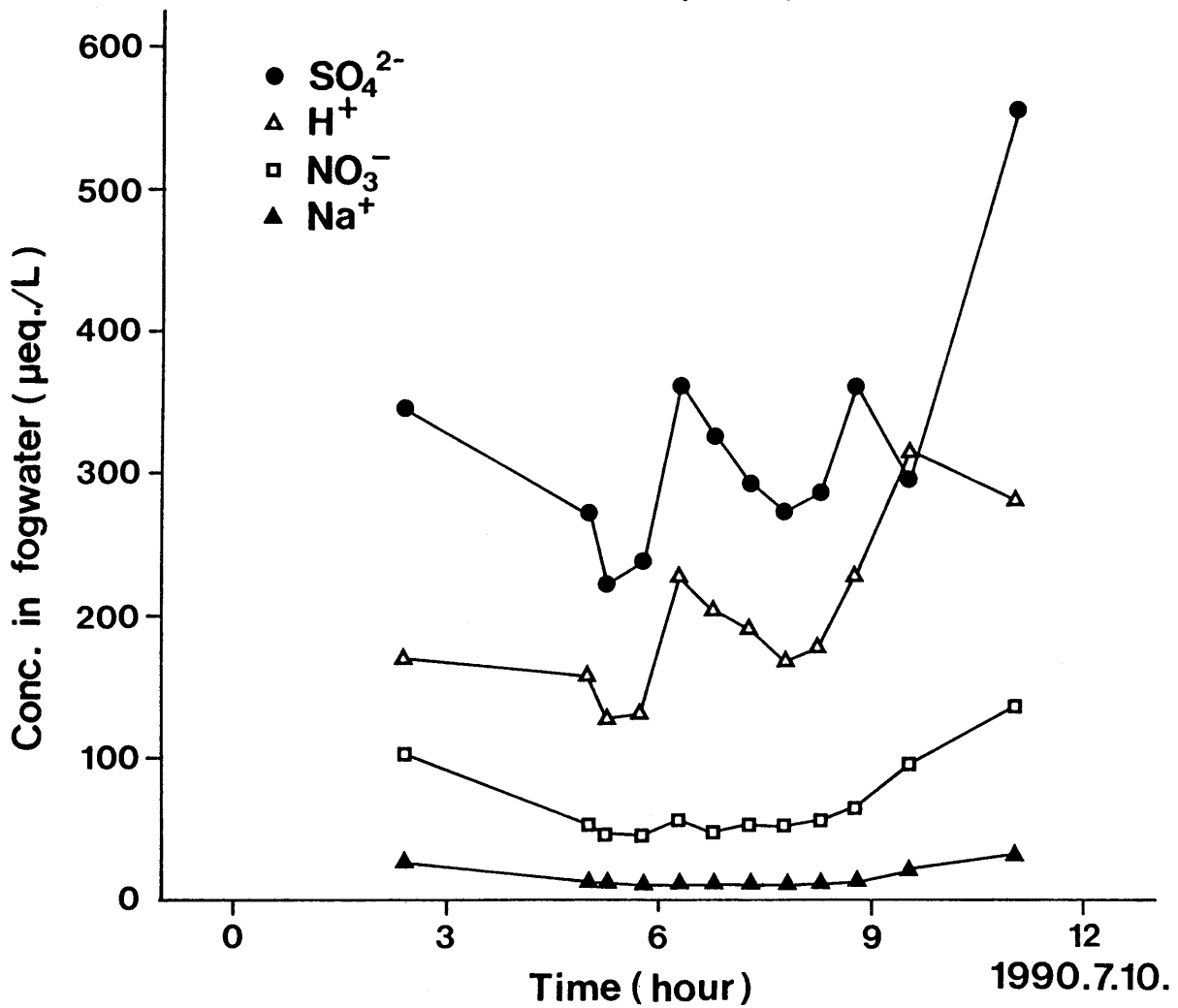
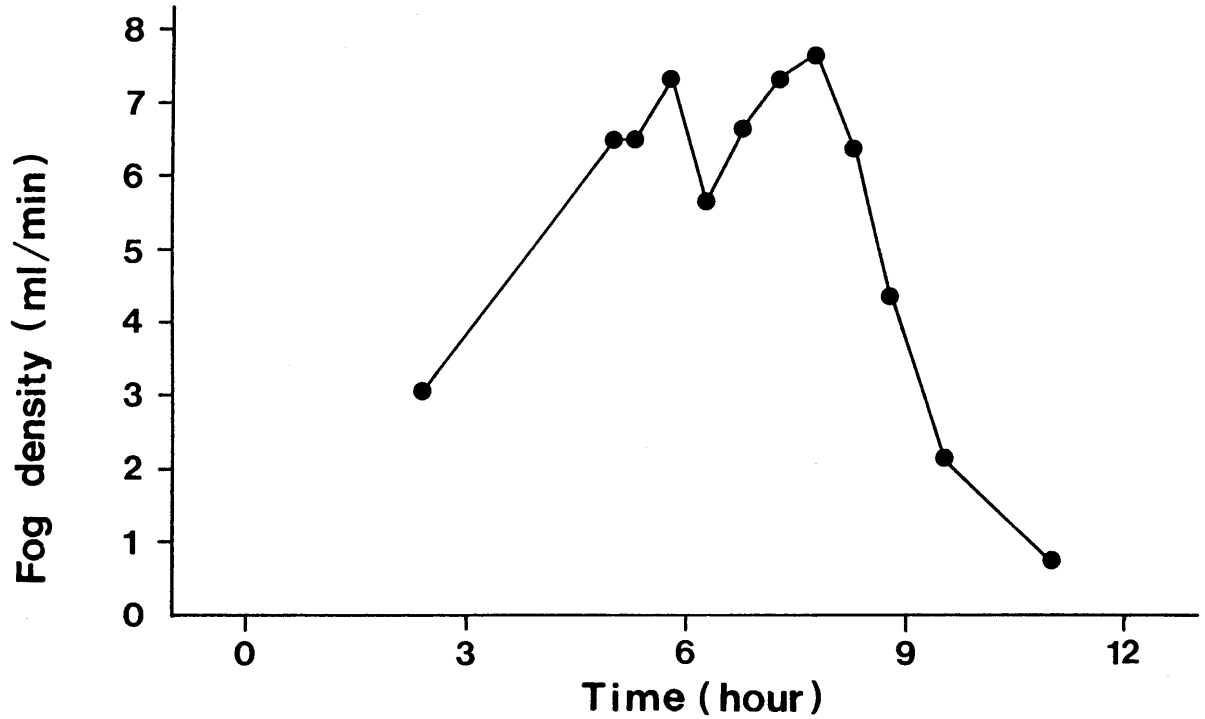
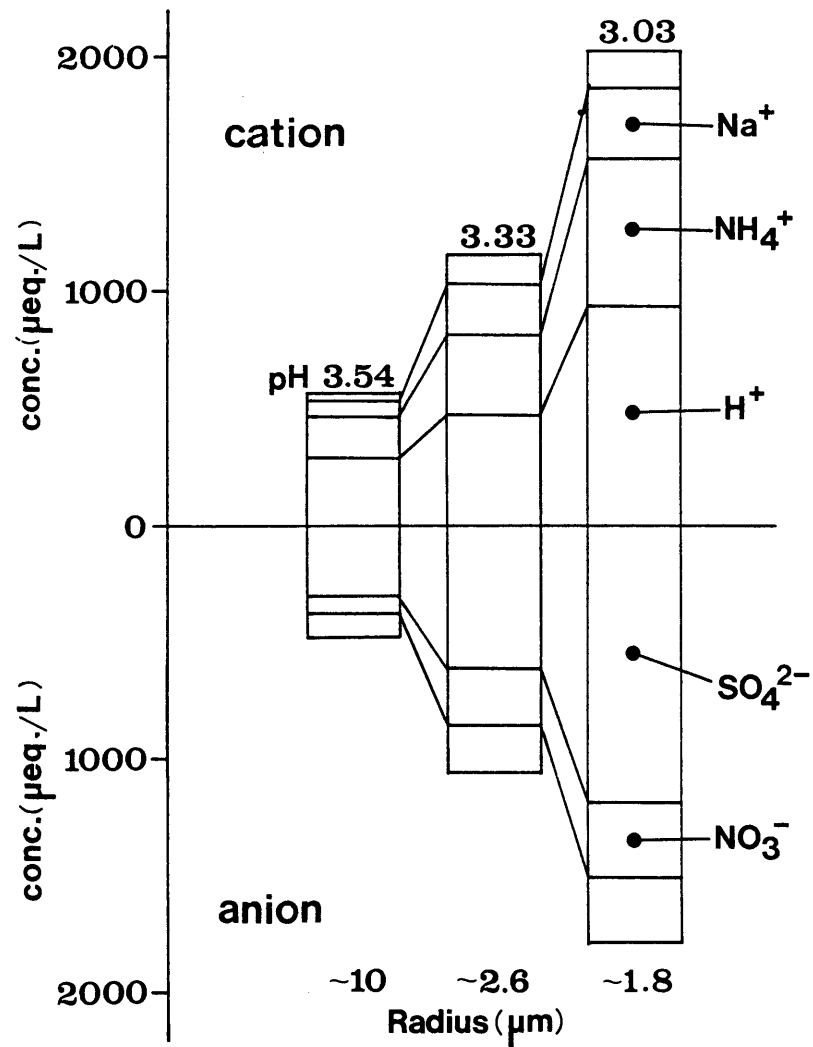
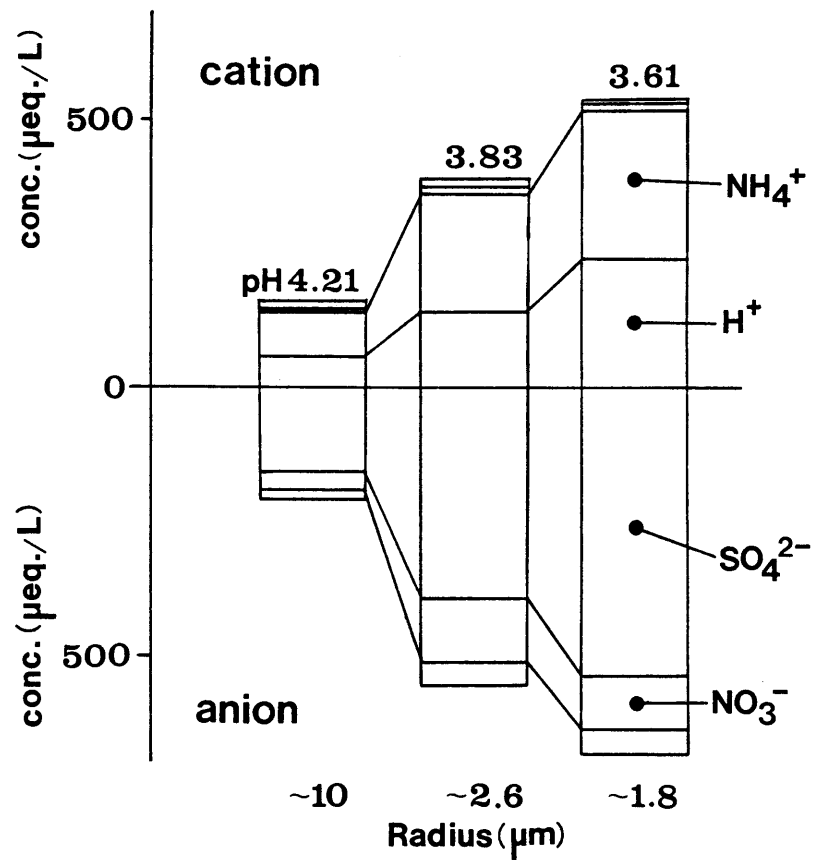


図 8 霧の濃度と霧水（バルク）中の化学成分の時間変動  
霧の濃度は、試料採取量を採取時間で割った値で表した。



(A) 1991.8.26.22:20~  
8.27.1:50



(B) 1992.7.16.23:30~  
7.17.2:00

図 9 粒径別の霧水中の化学成分濃度

表 1 乗鞍岳で採取したエアロゾル（バルク）の組成

		Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
		(μg/m <sup>3</sup> )								
1991.										
8/25	10:10~16:15	0.073	0.057	0.010	0.004	0.524	0.024	0.097	0.057	1.543
8/26	0:05~7:35	0.065	0.052	ND*	ND	0.291	0.010	0.049	0.020	0.921
	10:20~16:30	0.048	0.026	0.010	0.006	0.632	0.011	0.097	0.060	1.668
	17:00~23:00	0.058	0.037	0.015	0.008	0.518	0.021	0.095	0.062	1.816
8/27	10:20~16:30	0.058	ND	0.010	0.006	0.404	0.021	0.099	0.087	1.184
	16:50~22:00	0.165	0.039	0.014	0.007	0.502	0.018	0.112	0.077	1.474
8/28	0:00~7:30	0.028	0.018	0.012	ND	0.159	0.014	0.033	0.018	0.201
	10:15~16:10	0.192	0.052	0.029	0.023	1.335	0.037	0.088	0.067	4.621

\* ND: Not Detected.

表 2 乗鞍岳で採取したエアロゾル（バルク）の組成

		Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Anion	Cation
		(neq./m <sup>3</sup> )										
1991.												
8/25	10:10~16:15	3.2	1.5	0.5	0.3	29.1	0.7	2.1	0.9	32.1	34.6	35.8
8/26	0:05~7:35	2.8	1.3	--	--	16.1	0.3	2.1	0.3	19.2	20.3	20.8
	10:20~16:30	2.1	0.7	0.5	0.5	35.1	0.3	1.1	1.0	34.7	38.8	38.1
	17:00~23:00	2.5	1.0	0.7	0.7	28.8	0.6	2.1	1.0	37.8	33.7	41.4
8/27	10:20~16:30	2.5	--	0.5	0.5	22.5	0.6	2.2	1.4	24.6	26.0	28.8
	16:50~22:00	7.2	1.0	0.7	0.6	27.9	0.5	2.4	1.2	30.7	37.3	34.8
8/28	0:00~7:30	1.2	0.5	0.6	--	8.8	0.4	0.7	0.3	4.2	11.1	5.6
	10:15~16:10	8.3	1.3	1.4	1.9	74.2	1.0	1.9	1.1	96.2	87.2	100.2

## 5. 考 察

### 5 - 1. バルクで採取したエアロゾルの分析結果について

表1に示した、バルクのエアロゾル中の成分濃度を当量に換算すると、表2、3および図10のようになる。 $\text{NH}_4^+$ と $\text{SO}_4^{2-}$ の当量比は、1例を除いて0.76~1.01の範囲にあった。また、両成分がそれぞれ陽イオン、陰イオン全体の75%以上を占めており、その比率が90%以上となる事例が多かったことから、乗鞍岳では一般に、エアロゾルの大部分は $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ であると言える。従って、エアロゾルに含まれる $\text{SO}_4^{2-}$ のうち殆んど量は $\text{NH}_4^+$ によって中和されていると推測される。更に、測定した陽イオンの当量の和と陰イオンのそれとはバランスしており、エアロゾルは全体としてもほぼ中和されていると思われる。

### 5 - 2. 霧水のpH及び化学成分の濃度について

#### 5 - 2 - 1. 霧水のpH

バルク採取した霧水のpHの変動に見られた傾向は、霧の発生期と消滅期には盛期に比べて低い、というものであった。これは、発生期には霧水量が少なく、その後凝結成長によって霧水量が増加するため希釈によりpHが高くなり、消滅期には逆に霧水量の減少による濃縮が起こるためであると考えられる。しかし、霧の盛期におけるpHの変動は、必ずしも霧水量（霧の濃度）とは連動しなかった。また、エアロゾル（バルク）は大部分が $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ であると考えられるのに対して、霧水では $\text{H}^+$ 、 $\text{NO}_3^-$ などの成分も多く含まれていたことから、pHおよび他の成分濃度の変動要因として霧水量およびエアロゾルの組成以外の要因、即ち、ガスの取り込みや液相反応の寄与も大きいことが推測される。

次に、図6に示したように、一度発生した霧が消滅するまでに変動したpHの範囲は、大まかには、pH4.3前後を境に、それより高いpHで推移する場合と、それより低いpHで推移する場合とに分けられた。このことから、観測点における気象条件や、そこに到達する気塊の汚染度など、霧が発生する時の大気条件が2つに大別され、それが霧水のpHに反映されていることが推定される。今後、このことについてはガス・エアロゾルの濃度などの観測結果と併せて、詳しく検討したい。

粒径別に採取した霧粒に見られた傾向は、図7の例で径の小さい順に3.03, 3.33, 3.54というように、径の小さい霧粒ほどpHが低いという事であった。この事は、図5で示した霧の発生期、消滅期におけるpHの変動と同じく、霧水量が、その中の化学成分の濃度、従って、pHを決定する一因である事を示すものである。即ち、霧粒が成長するにつれて霧水量が増加し、溶液が希釈されるためpHは高くなっていく、という事が考えられる。

#### 5 - 2 - 2. 霧水中の化学成分

図11は、図9で示した霧水試料のうち、最も径の小さい領域の試料（他の領域の試料に比べて、霧粒になってからの時間が短いと思われる）に含まれる成分濃度である。図より、試料（A）では、 $\text{H}^+$ と $\text{NH}_4^+$ の濃度の和が $\text{SO}_4^{2-}$ と $\text{NO}_3^-$ の濃度の和とほぼバランスしているのに対し、試料（B）では $\text{H}^+$ と $\text{NH}_4^+$ の和が $\text{SO}_4^{2-}$ とバランスしている。また、これら成分の濃度は、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ などを含めた全成分濃度に対して、

表 3 乗鞍岳で採取したエアロゾル（バルク）中の $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$

		$\text{NH}_4^+$ (neq./m <sup>3</sup> )	$\text{SO}_4^{2-}$ (neq./m <sup>3</sup> )	$\text{NH}_4^+/\text{Cation}^*$ —————	$\text{SO}_4^{2-}/\text{Anion}^*$ (eq./eq.)	$\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$ —————
1991.						
8/25	10:10~16:15	29.1	32.1	0.84	0.90	0.91
8/26	0:05~7:35	16.1	19.2	0.79	0.92	0.84
	10:20~16:30	35.1	34.7	0.90	0.91	1.01
	17:00~23:00	28.8	37.8	0.85	0.91	0.76
8/27	10:20~16:30	22.5	24.6	0.86	0.86	0.91
	16:50~22:00	27.9	30.7	0.75	0.88	0.91
8/28	0:00~7:30	8.8	4.2	0.79	0.75	2.11
	10:15~16:10	74.2	96.2	0.85	0.96	0.77

\* Cation: Total Cation; Anion: Total Anion.

表 4 霧水中の $\text{SO}_4^{2-}$ の起源の見積り

粒径*	$\text{NH}_4^+$	$\text{SO}_4^{2-}$			a/t**
		total ( $\mu$ eq./L)	aerosol	other	
1991. 8. 26. 22:20~ 8. 27. 1:50					
大	175.6	307.0	175.6	131.4	0.57
中	343.3	620.2	343.3	276.9	0.55
小	625.6	1190.4	625.6	564.8	0.53
1992. 7. 16. 23:30~ 7. 17. 2:00					
大	82.7	151.7	82.7	69.0	0.55
中	217.8	386.5	217.8	168.7	0.56
小	275.0	532.8	275.0	257.8	0.52

\* 大: R~10 $\mu$ m, 中: R~2.6 $\mu$ m, 小: R~1.8 $\mu$ m.

\*\* a/t: aerosol- $\text{SO}_4^{2-}$ /total- $\text{SO}_4^{2-}$  (eq./eq.).

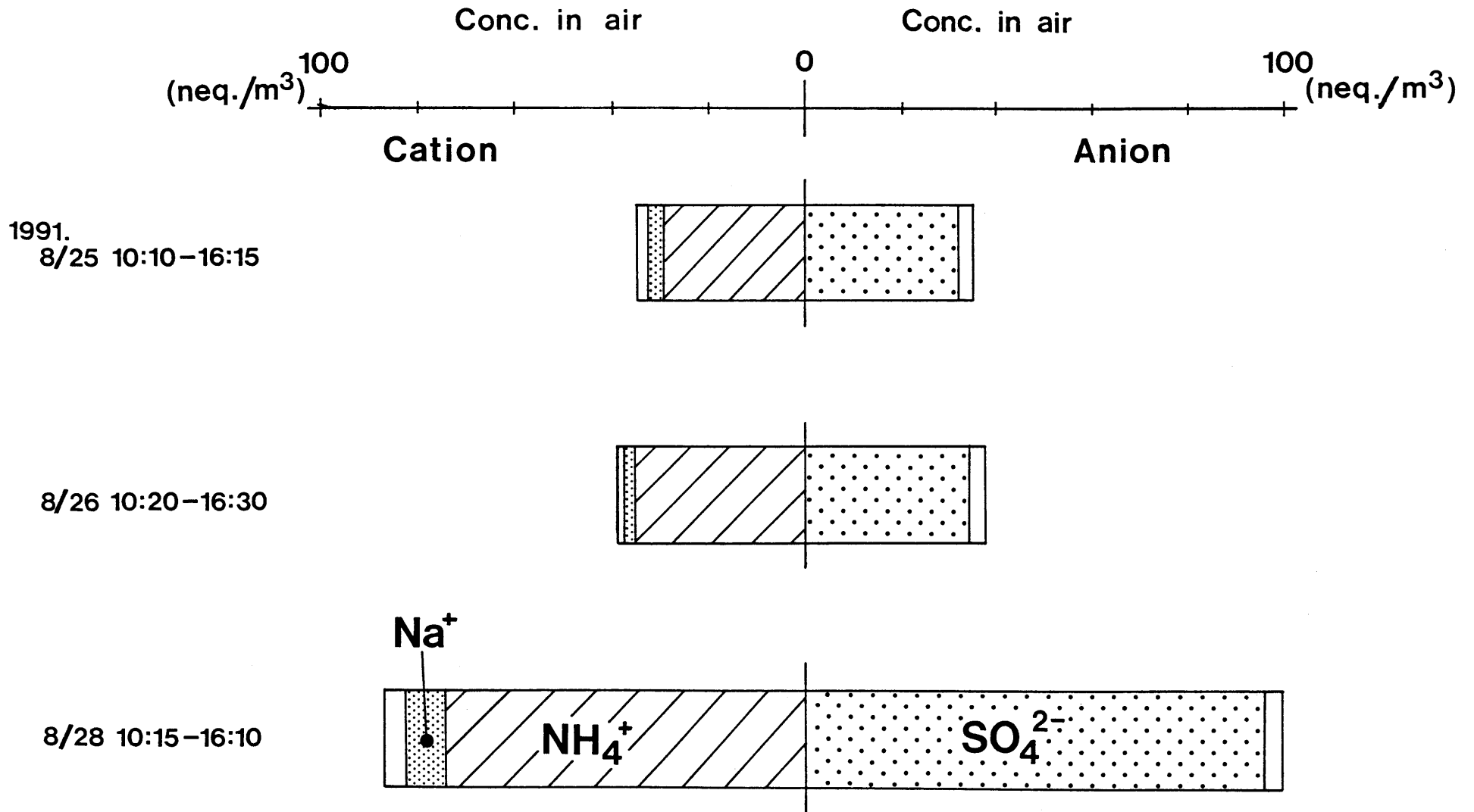
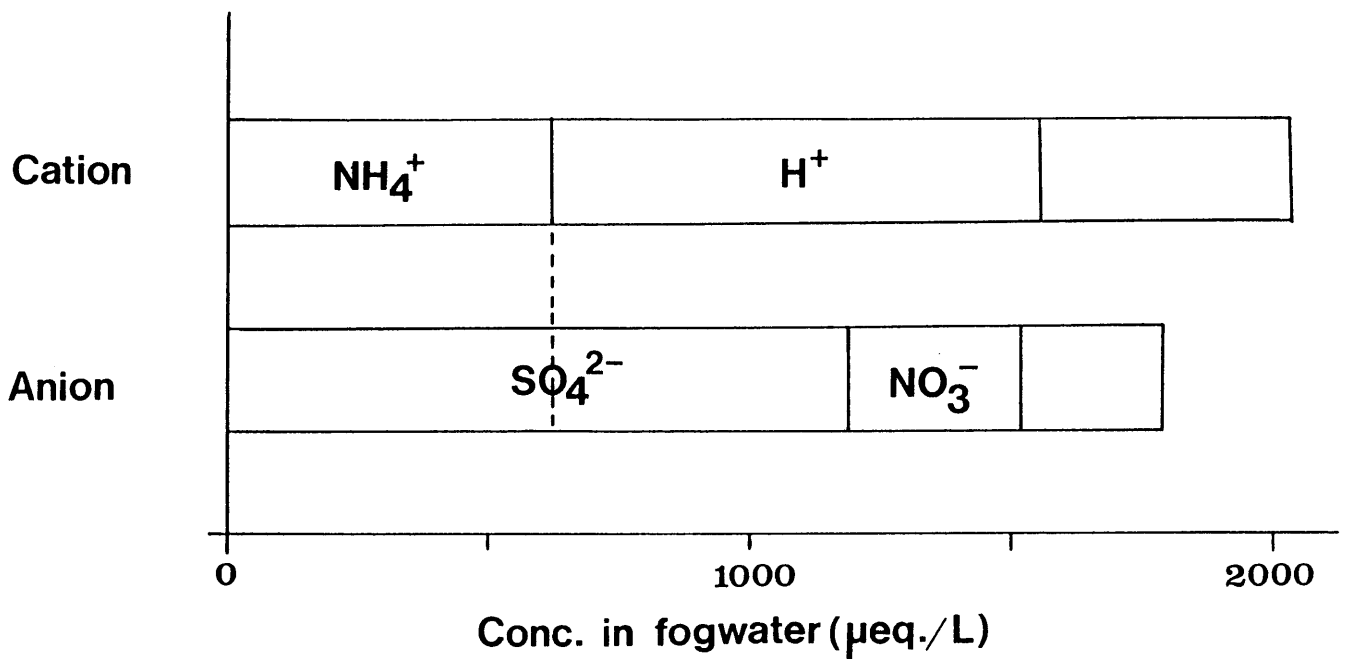
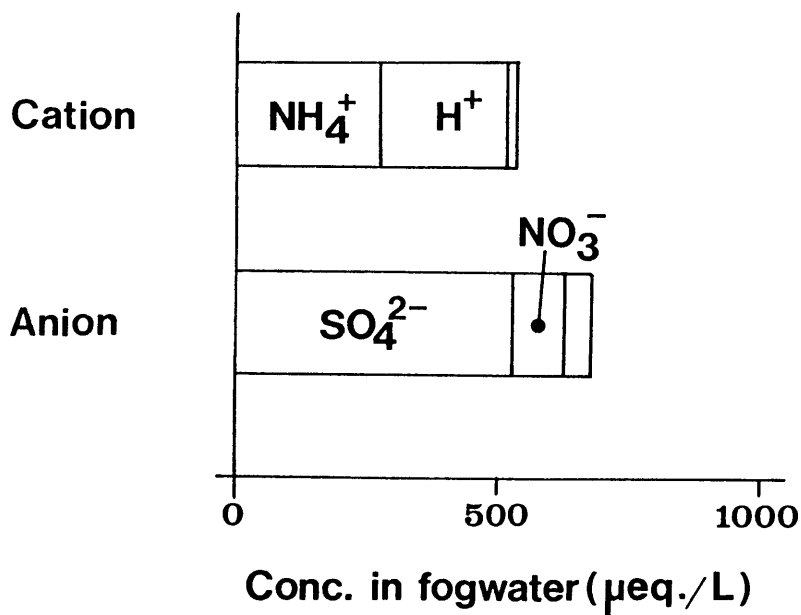


図 10 エアロゾル (バルク) 中の化学成分濃度  
表 2 に示した結果のうちの 3 例である。



(A) 1991.8.26. 22:20 ~ 8.27. 1:50



(B) 1992.7.16. 23:30 ~ 7.17. 2:00

図 11 最小径領域 ( $R \sim 1.8 \mu\text{m}$ ) の霧水中の陽イオンと陰イオンの比較



陽イオン・陰イオンともその大部分を占めている。即ち、乗鞍岳における生成直後の霧粒の組成は、 $H^+$ 、 $NH_4^+$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$ の4成分ではば説明がつくと考えられる。従って、ここでは、霧粒に含まれる成分として、陽イオンでは $H^+$ と $NH_4^+$ 、陰イオンでは $SO_4^{2-}$ と $NO_3^-$ のみについて考えることにする。

粒径別に採取した霧水の $H^+$ 、 $NH_4^+$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$ の当量濃度を、それぞれ全陽イオン及び全陰イオンに占める比率で表すと、図12のようになった。図で、上段の3例は、各成分の比率があまり変わっていない。従って、霧粒が最小径領域の大きさに成長するまでに各成分は既に取り込まれており、その後は凝結による成長での希釈が強く影響していたことが推定される。これに対し、下段の2例では、最も大きい径の霧粒の $H^+$ 、 $NO_3^-$ の比率が他より高く、 $SO_4^{2-}$ の比率が低くなっている。従って、この段階で $HNO_3$ が、霧粒に多量に取り込まれた可能性がある。しかし、ここで示したのは、各成分が全成分量に占める比率という相対的なものであるもので、今後、ガス状の $HNO_3$ の結果などを用いた、より直接的な方法で $HNO_3$ の取り込みについて調べたい。

次に、 $SO_4^{2-}$ に関する考察を行う。5-1. で、乗鞍岳におけるエアロゾルは、 $(NH_4)_2SO_4$ が大部分を占めている事が推測された。そこで、 $NH_4^+$ の濃度を基準に、それと同量の $SO_4^{2-}$ がエアロゾルからの寄与であるとし、残りの $SO_4^{2-}$ をエアロゾル以外の寄与であるとした計算結果が表4である。この計算によれば、小粒径の霧粒に含まれる $SO_4^{2-}$ のうち、半分はエアロゾルからのものであり、同じく半分がエアロゾル以外の起源のものであることになる。エアロゾル起源の $SO_4^{2-}$ は、同時に存在する $NH_4^+$ によって既に中和されているから、エアロゾル以外を起源とする $SO_4^{2-}$ が、霧粒の酸性化に寄与した $SO_4^{2-}$ であると言える。この酸性化に寄与した $SO_4^{2-}$ が、 $NO_3^-$ に比べて多い（試料(A)で約1.7倍、試料(B)で約2.6倍）ことから、乗鞍岳における霧粒の酸性化には、 $SO_4^{2-}$ が最も大きく寄与していると考えられる。なお、エアロゾル以外を起源とする $SO_4^{2-}$ は、 $SO_2$ ガスの取り込みおよび霧粒内での液相酸化によって生成(Jacob and Hoffmann, 1983)したものである。

図13は、粒径別霧水採集器による58試料（径の大きい領域の試料も含む）について、pHと、 $NH_4^+$ と $SO_4^{2-}$ との当量濃度比との関係を表したものである。両者の相関は弱いですが、pHが低い例は、 $NH_4^+/SO_4^{2-}$ 比が低い場合に多く見られ、 $NH_4^+$ によって既に中和されている $SO_4^{2-}$ に比べて、液相酸化で生成したと推定される $SO_4^{2-}$ の割合が多いほどpHが低くなることを示している。この図で興味深いのは、pHが4以下の試料では、その多くが、 $NH_4^+/SO_4^{2-}$ 比が0.5~0.6付近に集中している事で、特に粒径の小さい領域の試料でこの傾向が顕著である。この結果は、 $NH_4^+$ を基準として $SO_4^{2-}$ をエアロゾル起源とそれ以外とに分けた上記の推論に則れば、乗鞍岳における霧粒でpHが低いものは、エアロゾル起源の $SO_4^{2-}$ が全体の50~60%あり、それ以外（液相酸化と思われる）を起源とする $SO_4^{2-}$ が40~50%となることが多い、という事を示している。

次に、 $NO_3^-$ に関する考察を行う。 $NO_3^-$ はエアロゾルには殆んど含まれていなかったことから、その起源としては $HNO_3$ ガスの取り込み(Jacob and Hoffmann, 1983)が主なものであると思われる、 $NO_3^-$ は取り込まれた全量が、霧水の酸性化に直接寄与すると考えられる。図11に示したように、pHの低い霧水では $NO_3^-$ も多く含まれていることから、 $SO_4^{2-}$ よりは少ないものの、特にpHが低い場合、ある程度の寄与をしているものと考えられる。

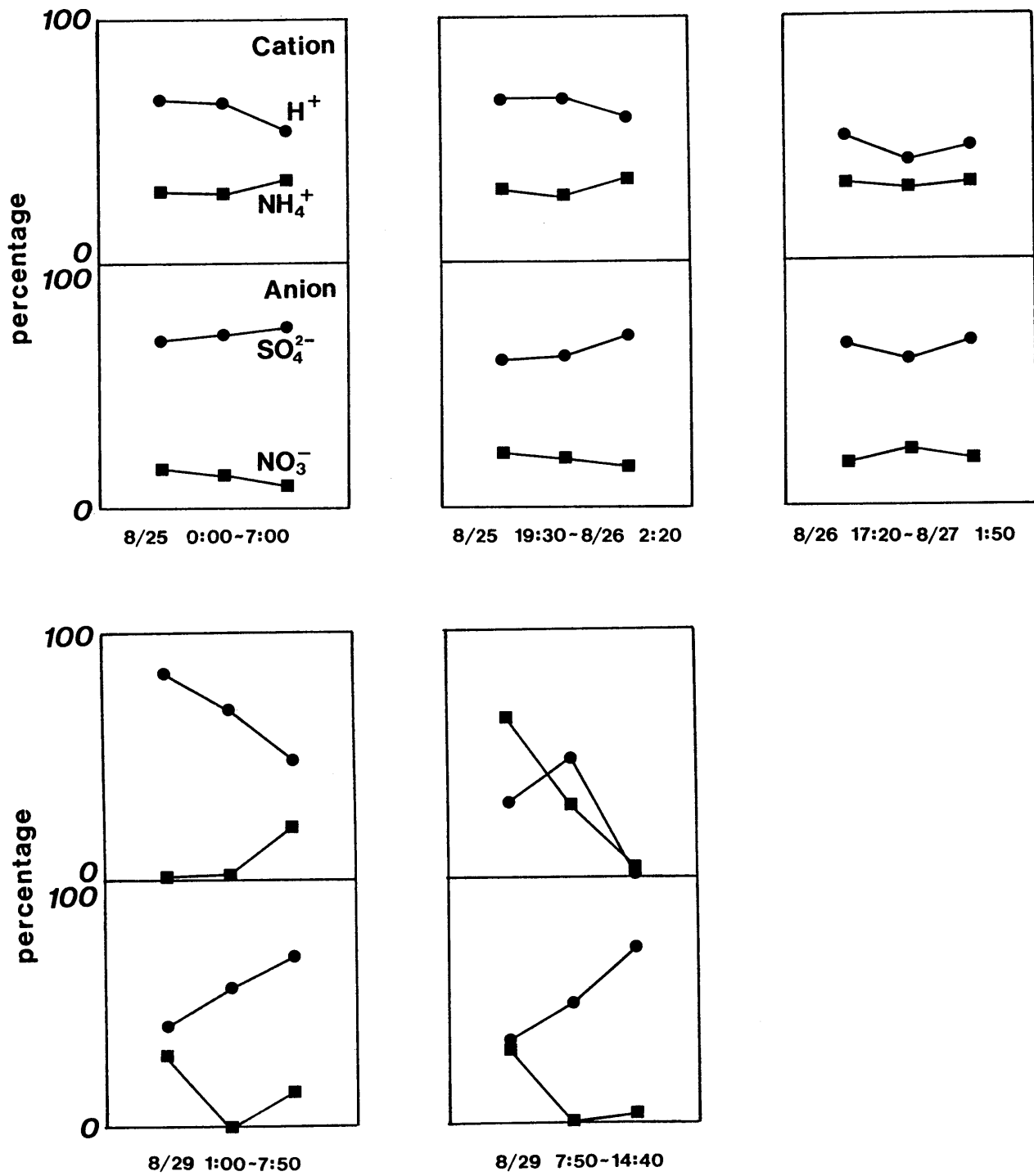


図 12 粒径別の霧水中の各成分の比率

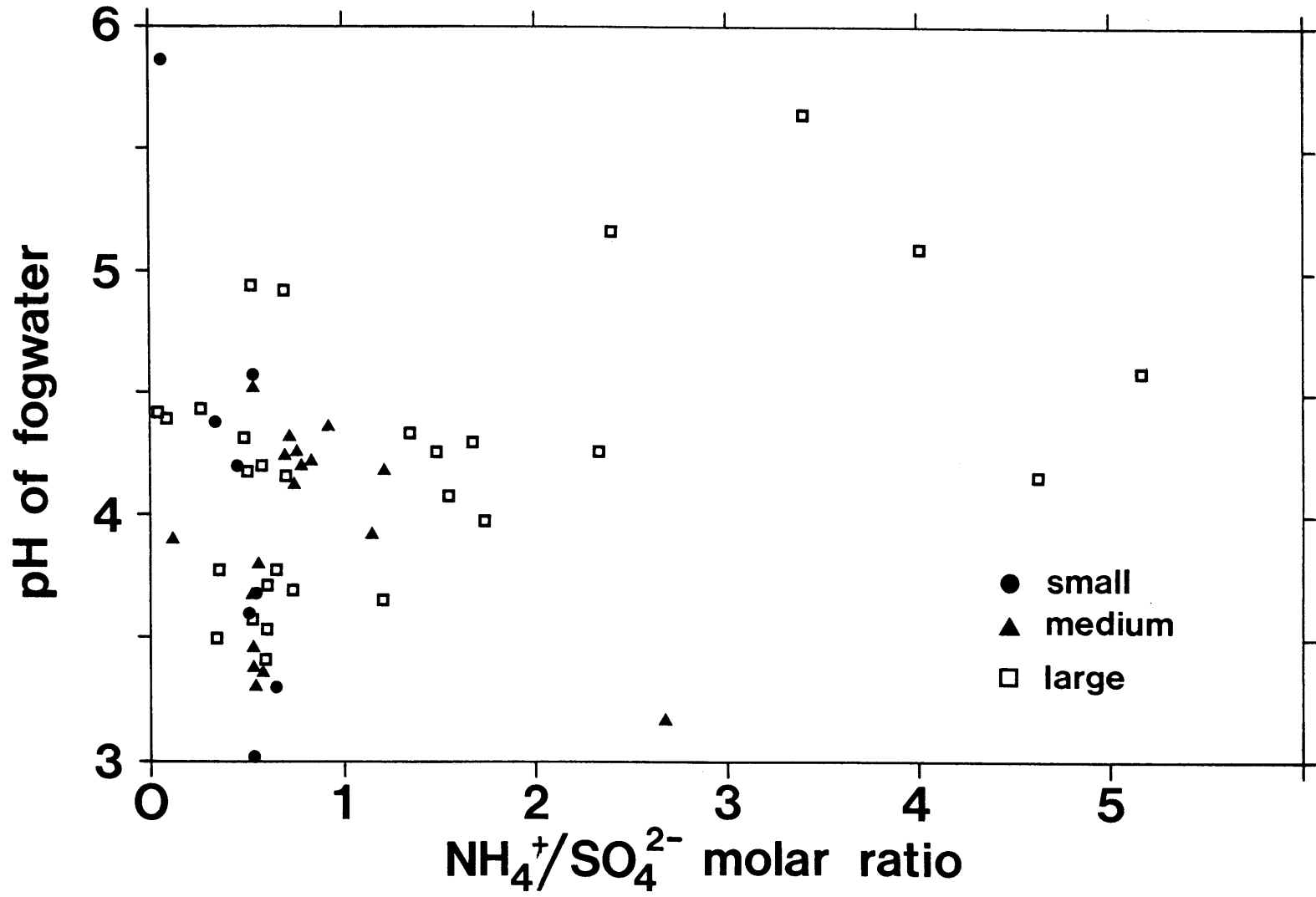


図 13 粒径別の霧水のpHと $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$ モル比の関係

## 6. まとめ

前章までの結果をまとめると、次の通りである。

- ① 乗鞍岳では、エアロゾルの大部分は $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ であり、ほぼ中和されていた
- ② バルクで採取した霧水のpH及び各成分の濃度は、霧の発生期や消滅期には霧水量に依存するが、その他の段階では、ガスやエアロゾルの取り込み、液相反応の寄与も大きいことが推測された。
- ③ 粒径別に採取した霧水中の各成分の濃度は、径が小さいものほど高かった。また、霧粒の成長段階で、 $\text{HNO}_3$ ガスの取り込みを示唆する例が見られた
- ④ pHの低い霧水試料の組成は、 $\text{H}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ の4成分が大部分を占めていた
- ⑤ 小さい粒径の霧粒に含まれる $\text{SO}_4^{2-}$ のうち、50～60%がエアロゾルを起源とするもので、残りがエアロゾル以外を起源とするものであることが推定された
- ⑥ 乗鞍岳における霧粒の酸性化には、 $\text{SO}_4^{2-}$ が最も大きく寄与しており、次いで $\text{NO}_3^-$ が、特にpHが低い場合にある程度の寄与をしていることが考えられる

以上が、観測の結果から、現在までに判ったことであるが、今後、次に挙げるような問題点や課題について検討したい。

1つは、試料採取に要する時間が長かったことである。観測点に到達する気塊の性質の変化や、霧粒内での液相反応の速さを考えれば、試料はできるだけ短時間、理想的には数分以内で採取する必要がある。そのために、今後、通気速度を速くすること、霧粒採集器のスクリーンの細線の張り方を変えることなどの改善を行いたい。

次に、エアロゾルの測定値として、霧発生直前のバルク試料の分析値だけを用いていることがある。これについては、粒径別に採取したエアロゾルの分析結果を用いて、改めて考察する。

また、ガスと液相反応の寄与を分けるため、同時に捕集した $\text{SO}_2$ 、 $\text{HNO}_3$ ガスの測定結果を用いて考察する予定である。更に、バルク採取した霧水のpHの変動の範囲が2つに大別できる原因について、霧の濃度、気温など、気象条件と関連づけて検討したい。

## 7. 謝辞

今回の観測を行うにあたり、様々な便宜を図っていただいた、東京大学宇宙線研究所附属乗鞍観測所の職員の皆様に深く感謝します。

また、粒径別の霧水採集器と、濾紙装着用の大型ホルダーの製作には、名古屋大学理学部装置開発室の皆様から有益な助言と多大な協力をいただいたので、ここに記して厚くお礼申し上げます。

## 付録 アルカリ含浸濾紙による塩化水素(HCl)、二酸化硫黄(SO<sub>2</sub>)の捕集定量

### 1. アルカリ含浸濾紙の調製

- ① No. 5A定量濾紙(Advantec-Toyo社)をMilli-Q水中に20～30分間浸す  
(3回繰り返す)
- ② 洗浄した濾紙を、1%炭酸ナトリウム(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) + 1%グリセリンの水溶液に20～30分間浸す
- ③ アルカリ溶液を含ませた濾紙をデシケータ内に入れ、減圧して乾燥させる

### 2. 現場での試料捕集

- ① 3個のホルダーに粒子除去用の濾紙、含浸濾紙、含浸濾紙を別々に装着してこの順に接続する
- ② 上記の順序で試料大気が濾紙を通過する向きに、適当な時間エアープンプで吸引する

### 3. 化学分析

- ① 試料を捕集した濾紙を、19ml Milli-Q水 + 1ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>水の混合液中に、少なくともひと晩は浸す
- ② 抽出液に含まれるCl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度をイオンクロマトグラフ法で定量する
- ③ 抽出液中のCl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度と液量から、濾紙に捕集したCl<sup>-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の全量を求め、通気量で除してそれぞれ大気中でのHCl, SO<sub>2</sub>濃度とする

## 参考文献

- Daum, P.H. (1988): Processes determining cloudwater composition: Inferences from field measurements. in Acid Deposition at High Elevation Sites, eds. M.H. Unsworth and D. Fowler, Kluwer Academic, pp 139-153.
- 石坂 隆、皆巳 幸也、大和 政彦、銭 公望、倉橋 佳伸、鶴田 治雄(1990): 乗鞍岳における雲水の化学組成に関する観測. 日本気象学会秋季大会講演予稿集、p130.
- Jacob, D.J. and Hoffmann, M.R. (1983): A dynamic model for the production of  $H^+$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  in urban fog., J. Geophys. Res., 88, 6611-6621.
- Jacob, D.J., Waldman, J.M., Haghi, M., Hoffmann, M.R., and Flagan, R.C. (1985): Instrument to collect fogwater for chemical analysis., Rev. Sci. Instrum., 56, 1291-1293.
- Langmuir, I. and Blodgett, K. (1961): Mathematical investigation of water droplet trajectories. in The Collected Works of Irving Langmuir Vol. 10, atmospheric phenomena (C.G. Suits and H.E. Way ed.) 335-347. (originally published in 1945)
- 皆巳 幸也、竹中 千里、B.I.T. Hidajat、石坂 隆(1991): 乗鞍岳における霧水の粒径別化学組成に関する観測. 日本気象学会秋季大会講演予稿集、p167.
- 皆巳 幸也、石坂 隆(1992): 乗鞍岳における霧水の粒径別化学組成に関する観測 (2). 日本気象学会秋季大会講演予稿集、p92.
- Mohnen, V.A. and Kadlecck, J.A. (1989) Cloud Chemistry Research at White-face Mountain., Tellus, 41B, 79-91.
- Munger, J.W., Collett, J.Jr., Daube, B.Jr., and Hoffmann, M.R. (1989): Chemical composition of coastal stratus clouds: Dependence on droplet size and distance from the coast., Atmos. Environ., 23, 2305-2320.
- Noone, K.J., Charlson, R.J., Covert, D.S., Ogren, J.A., and Heinzenberg, J. (1988): Cloud droplets: Solute concentration is size dependent., J. Geophys. Res., 93, 9477-9482.
- Ohta, S., Okita, T. and Kato, C. (1981): A numerical model of acidification of cloud water., J. Meteor. Soc. Japan., 59, 892-901.
- Ruprecht, H. and Sigg, R. (1990): Interactions of aerosols (ammonium sulfate, ammonium nitrate and ammonium chloride) and of gases ( $HCl$ ,  $HNO_3$ ) with fogwater., Atmos. Environ., 24A, 573-584.

# 乗鞍岳におけるガス・霧水・雲水・雨水中の化学成分の測定

## —— アルデヒド類、オゾン、過酸化水素の挙動 ——

鶴田治雄（農業環境技術研究所）

太田正雄（横浜市公害研究所）

### 1. はじめに

中部山岳地帯の乗鞍岳（高度2,770m）で、1989年と1990年の夏期に、大気化学に関する総合観測を行った。この調査の目的は、大気中のガス・エアロゾルおよび霧水・雲水・雨水中の化学成分を測定し、大気中の微量成分の動態、液滴中に物質がどのように取り込まれるのか、さらには、酸化過程の機構等を明らかにすることである。ここでは、アルデヒドおよび過酸化水素の挙動について報告する。

### 2. 採取・分析方法

ガス状のアルデヒドは、2,4-ジニトロフェニルヒドラジンをセップバックC18に含浸させたカートリッジを用いて、約1ml/minで3時間大気を吸引した。霧水・雲水はスクリーン型捕集器で30～60分毎に採取した。アルデヒドの分析はHPLCにより行い、過酸化水素は酵素法により分析した。霧水や雲水中のイオンの分析も行った。また、大気中のオゾンは紫外線吸光法により連続測定し、太陽紫外線も測定した。

### 3. 結果と考察

ガス状のアルデヒド類は、12時前後に最高

となり夜中に最低となる規則的な日変化を示した（図1）。また、アセトアルデヒドのほうがホルムアルデヒドより常に濃度は高く、日変化も明確であった。これは、アルデヒドが光化学反応で生成し消滅していることを示しており、その先駆物質としては、植物から発生する炭化水素系の物質が考えられる。これらの濃度は横浜の都市大気よりもはるかに低く、対流圏下層のバックグラウンド濃度にはほぼ等しい。一方、霧水・雲水中では

ホルムアルデヒドのほうがアセトアルデヒドより濃度が高くなった。これは水に対する溶解度が異なるためである。

オゾンは、20～40 ppbで日変化ははっきりせず、光化学反応による生成はなかったと推測される。これはNO<sub>x</sub>がほとんどないためである。

霧水・雲水中の過酸化水素は、1～3 ug/mlであり、これは大気中のガスの濃度にするると1～3ppbvに対応し、大気中のバックグラウンド濃度に匹敵するので、水滴中でSO<sub>2</sub>を酸化させる能力が非常に大きいことを示している。

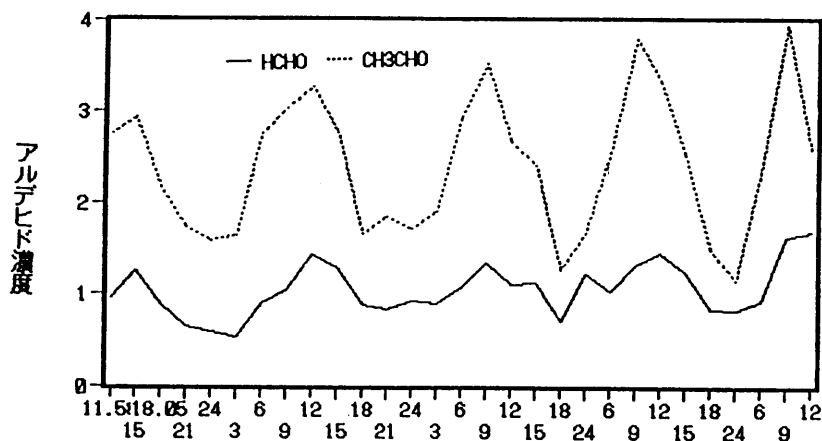


図1. 乗鞍岳のアルデヒドの経時変化

# 硝酸アンモニウム粒子による 酸性霧粒の形成の可能性について

石坂隆 銭公望\* 幸也 倉橋佳伸 (名大 木園研)  
大和政彦 (群馬大) 踏田治雄 (農環所)

## 1. はじめに

霧の発生段階で、大きな吸湿性エアロゾル粒子は霧粒を形成し、成長する。この時、エアロゾル粒子の化学組成はどのように変化するかを究明するため、我々は霧発生前後におけるエアロゾル粒子と霧粒残渣10:10の化学組成を元素薄膜法を用いて調べた。そして、これまで  $(NH_4)_2SO_4$  粒子が霧粒を形成する段階で  $NO_3^-$  を含むようになる場合、さらに土壌粒子が霧粒を形成する段階で  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$  を含むようになる場合などの可能性を見出した(1990年春学大会B103, 秋学大会B207)。今回は分析例数を増やし、さらに詳細に解析したので、その結果を報告する。

## 2. 観測法

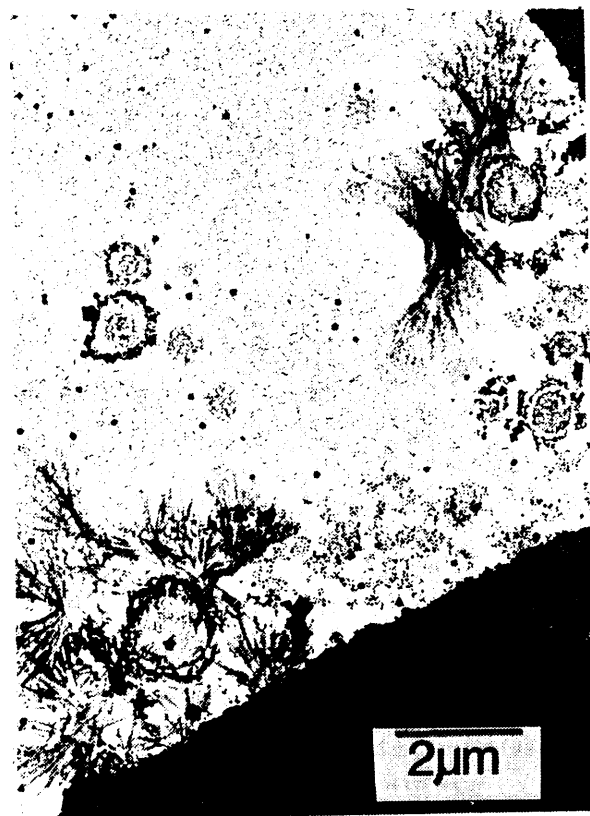
1989年8月2~7日と1990年7月2~10日の期間、北アルプスの乗鞍岳山頂付近で、霧発生前後におけるエアロゾル粒子と霧粒残渣(シリカゲルの入ったドライヤーを通過させたもの)の試料を多段階インパクターを用いて採取した。試料の分析は粒子の形態観察、さらに、元素薄膜法(Ca, Nitron, BaCl<sub>2</sub>, テトラソールほう酸ナトリウム; NaB(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>の単層膜及び複合薄膜使用)で、粒子10:10の化学組成を調べた。分析した粒子の粒径は主に0.1~1μmである。

## 3. 結果

観測期間中に、十数回の霧を観測されたが、その中で降水活動につながる場合を除いて、霧水のpHはほとんど4以下で、強く酸性化されていた。このような霧の発生段階で、エアロゾル粒子と霧粒残渣10:10について、 $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$  成分がどのように変化するかをBaCl<sub>2</sub> とNitronの二重薄膜( $SO_4^{2-}$ と $NO_3^-$ の検出とNaB(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>薄膜( $NH_4^+$ 検出)を用いて調べた。写真は霧粒残渣をBaCl<sub>2</sub>とNitronの二重薄膜で調べた電子顕微鏡写真の例である。硫酸イオンの存在は硫酸バリウムのリージングによって、また硝酸イオンの存在はニトロニウム錯体の針状結晶によって検出する。この写真から分かるように、霧粒残渣は $SO_4^{2-}$ だけを含むもの、 $SO_4^{2-}$ と $NO_3^-$ を同時に含む粒子はほとんど、 $NO_3^-$ だけを含む粒子は見出されない。これらの霧粒残渣の化学組成をエアロゾル粒子の組成と

対比させて調べた結果、これまで報告した事例が多かったが、天候が比較的良く、登山客が多い(自給率利用多い)日などに、次のような事例が見出された。即ち、エアロゾル粒子が、 $(NH_4)_2SO_4$ と推定されたものに加えて、 $NO_3^-$ のみを含む粒子( $SO_4^{2-}$ 検出されない粒子)も見出された場合で、写真に示したように $NO_3^-$ だけの霧粒残渣は見出されなかった。この結果をアンモニウムイオンの分析結果と合せて考えると、 $NH_4NO_3$ と推定される粒子が霧粒を形成後、化学組成をそのまま保つてではなく、吸収された $SO_2$ を酸化させ、 $SO_4^{2-}$ を含む霧粒に変化する可能性が考えられる。

写 真





# 乗鞍岳における霧水の粒径別化学組成に関する観測

## — 霧水の酸性化過程に着目して —

\* 皆已 幸也、竹中 千里、B. I. T. Hidayat、石坂 隆(名大水圏研)

### 1. はじめに

演者らは、霧水が酸性化する過程での、エアロゾル、酸性ガス(SO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>など)及び液相反応量の寄与の割合を調べるため、乗鞍岳山頂付近の東京大学宇宙線観測所(標高2770m)において、霧水、雨水、気体状・粒子状物質などの観測を一昨年から行っている。本年は、既に梅雨期(7月10~16日)に第1回の観測を実施した(8月に第2回の観測を行う予定)。昨年の秋季大会では、改造型インパクターを用いて採取した霧粒のpH値が、粒径が小さいもので低くなっていることなどを報告した(予稿集B306)。今年の観測では、従来の細線式霧水採集器によるバルク採取のほか、新たに設計・製作した多段型細線式採集器で、糸の径や間隔の異なるスクリーンを用いて霧粒を粒径別に捕集し、それぞれに含まれる化学成分を分析して、霧粒の成長過程における各成分の変化を把握する事を試みた。また同時に、ガス・エアロゾルについても調べた。

### 2. 観測項目・分析法

#### ① 霧水・降水

pH(電極法)

Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>(原子吸光分析法)

Cl<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

(イオンクロマトグラフ法)

#### ② ガス

SO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>(濾紙捕集、抽出後、

イオンクロマトグラフ法)

#### ③ エアロゾル

ハイボリュームアンダーセンサンプラーで

分級捕集、純水で抽出後、各成分を①に準じて

分析

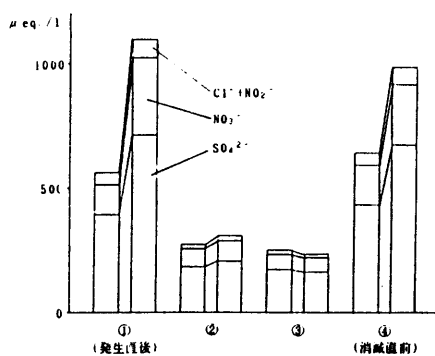


図 粒径別に採取した霧水中の陰イオン成分濃度

正: 大粒径(半径4~5 μm以上)  
 反: 小粒径(2~3 μm)

### 3. 結果・考察

ここでは、多段型細線式採集器を用いて粒径別に採取した霧粒中の主成分の分析の結果の一部について述べる。

スクリーンは、糸の半径・間隔が0.5mm, 0.8mmのもの、同じく0.2mm, 0.1mmのものを用いた。実測によれば、今回の装置にスクリーンを設置したときに得られる風速は毎秒3.5mであった。この値をもとに、これらのスクリーンを単独で用いたとき、50%の効率で捕集される霧粒の半径を計算すると、それぞれ4.6, 2.3 μmとなる。実際の観測では、これらを2段に重ねて霧粒を採取するので、後段では主に半径2~3 μmの霧粒が捕集される。また、従来の採集器に比べて糸の径を細くし、間隔も狭めたので、捕集効率は全体として向上しており、霧の発生直後や消滅直前のように霧の濃度が低いときでも、10~15分という短時間で必要量が採取できる。

分析結果の例を図に示す。これは7月15日未明から早朝にかけて発生した霧を時間別に採取したもので、試料①: 発生直後、④: 消滅直前、②, ③: その間の試料中にそれぞれ含まれる陰イオン成分の濃度である。図より、①, ④では②, ③よりも各成分の濃度が高いだけでなく、粒径の大きい方(図の左側、半径4~5 μm以上)と小さい方(同右側、2~3 μm)での濃度差も大きかった。径の小さい霧粒は、大きいものに比べて霧粒生成後の経過時間が短いことから、凝結核としてのエアロゾルの組成をより強く反映しているものと思われる。従って、粒径による成分濃度の差を手がかりにして霧水中の各成分量へのエアロゾル、ガス、液相反応量の寄与の割合を見積ることが可能であり、現在、同時に測定した霧水量や粒径分布なども含めた解析を進めている。

第2回観測では、径による霧粒の分離がより明確になるように、またより短時間で採集できるように装置を改良して観測を行う。これらの観測結果から、例えばNa<sup>+</sup>やCa<sup>2+</sup>を指標として、霧水の成分量にエアロゾルがどの程度の寄与をするか、またガスの取り込みや液相反応の寄与はどうか、などを把握することを試みる。

### 4. 謝辞

観測を行うにあたって様々な便宜を図っていただいた、東京大学宇宙線研究所附属乗鞍観測所の皆様に厚く御礼申し上げます。

# 乗鞍岳における夏期の霧水、雲水と雨水中の水溶性成分とガス(SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>)の測定(第3報)

○鶴田治雄(農業環境技術研究所)  
 太田正雄(横浜市環境科学研究所)  
 石坂 隆(名大水圏科学研究所)

## 1. はじめに

1989~90年の夏期に乗鞍岳で霧水や雲水を採取・分析し、東風でも西寄りの風でも霧水のpHは4以下と低く、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度は1~3 ug/mlと高い濃度であったことを報告した(鶴田ら:1990, 1991)。そこで、さらに雲粒中での酸化過程を研究するために、第3回目の調査を1991年の夏期に行ったので、その概要を中間報告する。

## 2. 調査方法

- (1) 期間----1991年7月11日~7月16日
- (2) 場所----乗鞍岳(東大宇宙線研究所乗鞍岳観測所、高度2,770m)
- (3) 採取方法と装置
  - 霧水・雲水----スクリーン形捕集器
  - 雨水----ポリエチレン容器
  - ガス----SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>(2段フィルター法), NO<sub>2</sub>(分子拡散法), RCHO(カートリッジ法), O<sub>3</sub>(紫外吸光法), SO<sub>2</sub>(パルス蛍光法), CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>
- (4) 霧水などの分析項目
  - pH, EC, 主要イオン, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, RCHO, 不溶性粒子

## 3. 結果と考察

11日から13日午前中にかけて、梅雨前線の南側で西風が強く厚い雲におおわれて、しばしば強い雨が降った。13日の日中は霧となり夜中に滑昇霧が発生した。14日は15~20時にわか雨が降った。その後15日1時まで霧が続き、2~7時にも霧が発生した。

- (1) 調査期間中、風は西寄りの風が吹き続け、O<sub>3</sub>は30~50ppbで大きな変化はなかった。SO<sub>2</sub>濃度は0.1~0.4 ppbの範囲で変化し、日中高く夜間に低くなった。
- (2) 雲水および霧水中的のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度は、2~4 ug/mlと非常に高かった。昨年夏期の測定でも、西風の時の雲水中の濃度が高かったため、この現象はこの時期の乗鞍岳では一般的であるといえる。大気中のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>がすべて雲水中にとけこんだとすると、大気中のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度は最高3ppb存在することになる。大気中のSO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>濃度から判断すると、雲粒中でSO<sub>2</sub>を酸化させる物質はH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>であり、その酸化能力が現在でも非常に大きいことを示している。
- (3) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度は、夜間の滑昇霧や昼間でも日射があると高くなるので、風上側の汚染大気中や日中の液滴中でも生成されていると考えられる。

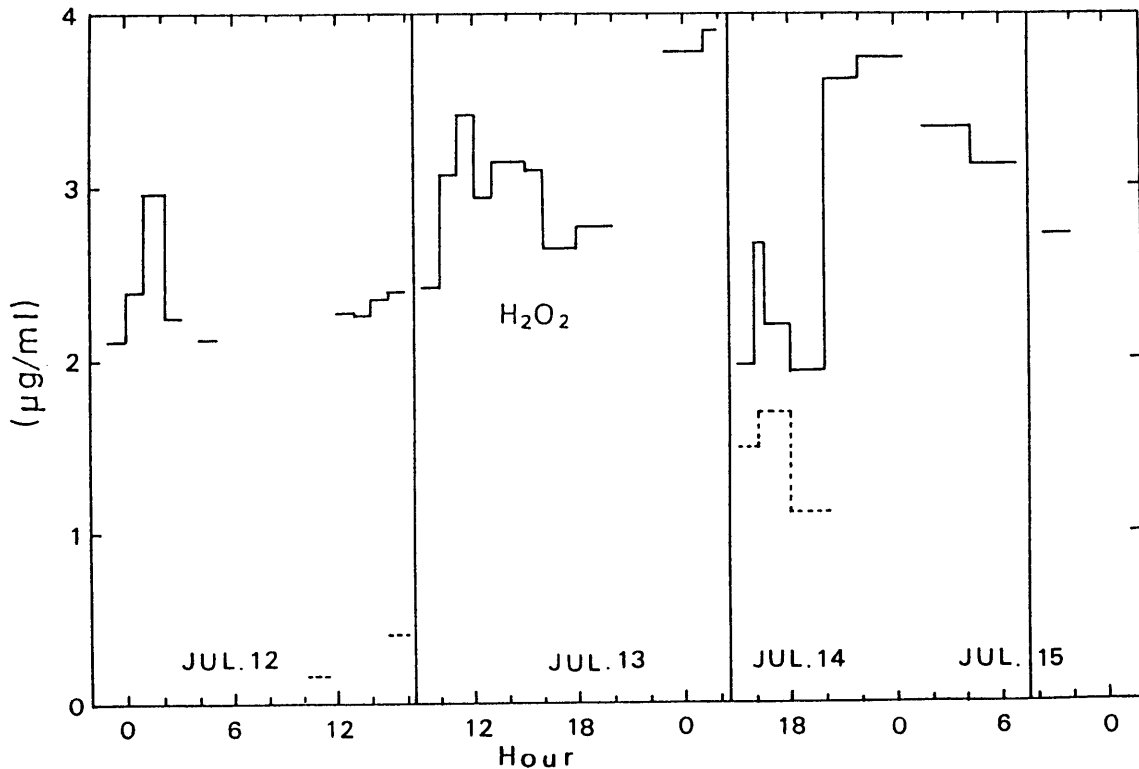


図 乗鞍岳における過酸化水素濃度(実線は雲水、点線は雨水)の経時変化

# 乗鞍岳における夏期の霧水、雲水および 雨水中のイオンと過酸化水素の測定 (第2報)

○鶴田治雄 (農業環境技術研究所)

太田正雄、渡辺善徳、矢本てるみ (横浜市環境科学研究所)

石坂 隆、皆巳幸也 (名大水圏科学研究所)

## 1. はじめに

1989年の夏期に乗鞍岳で雲水や霧水を採取・分析し、夜間の滑昇霧のpHは3.6~3.9と低く、 $H_2O_2$ は1.0 $\mu$ g/mlと高い濃度であったことを報告した(鶴田ら、1990)。そこで、さらにこれらの結果を詳細に検討するために、第2回目の調査を1990年の夏期に行ったので、その概要を中間報告する。

## 2. 調査方法

- (1) 期間----1990年7月3日~7月10日
- (2) 場所----乗鞍岳 (東大宇宙線研究所乗鞍岳観測所、高度2,770m)
- (3) 採取方法と装置  
霧水・雲水----スクリーン形捕集器  
雨水----ポリエチレン容器  
ガス---- $SO_2$ ,  $H_2O_2$ ,  $NH_3$  (2段フィルター法)  
 $NO_2$  (分子拡散法)、RCHO (カートリッジ法)、 $O_3$  (紫外吸光法)
- (4) 霧水などの分析項目  
pH, EC, 主要イオン、 $H_2O_2$ , RCHO

## 3. 結果と考察

3日から4日にかけて、低気圧のために雨が降り、厚い雲におおわれたが、4日夜から天気は快復し、雨は止み、濃い雲(霧)が5日早朝まで発生した。その後、8日と9日の夜間から朝にかけて霧が発生した。

- (1) 調査期間中、 $O_3$ は20-40ppbで大きな変化はなかった。また、風は北西~西風で、東よりの風は吹かなかった。
- (2) 4日夜に低気圧の通過後、雲水の化学成分の濃度が急激に高くなり、大きく変化した。すなわち、pHが4以下と低くなり、 $H_2O_2$ が1~3  $\mu$ g/mlと非常に高くなった。
- (3) 8~10日の霧水のpHや $H_2O_2$ も、4日夜とほぼ同程度の濃度であった。しかし、 $SO_4^{2-}$ 濃度は $NO_3^-$ 濃度より高く、4日夜の霧水( $NO_3^-$ 濃度のほうが高かった)と異なっていた。
- (4)  $H_2O_2$ がこのような高濃度であることは、第1回目の測定でも得られており、この現象は夏期のこの地域(あるいはこの高度)では一般的であると考えられる。これは大気中の $H_2O_2$ 濃度が高いこと、また $SO_2$ を酸化させる能力が大きいことを示しており、もし $SO_2$ がさらに大気中に放出されれば、雲水のpHもさらに低くなるであろう。

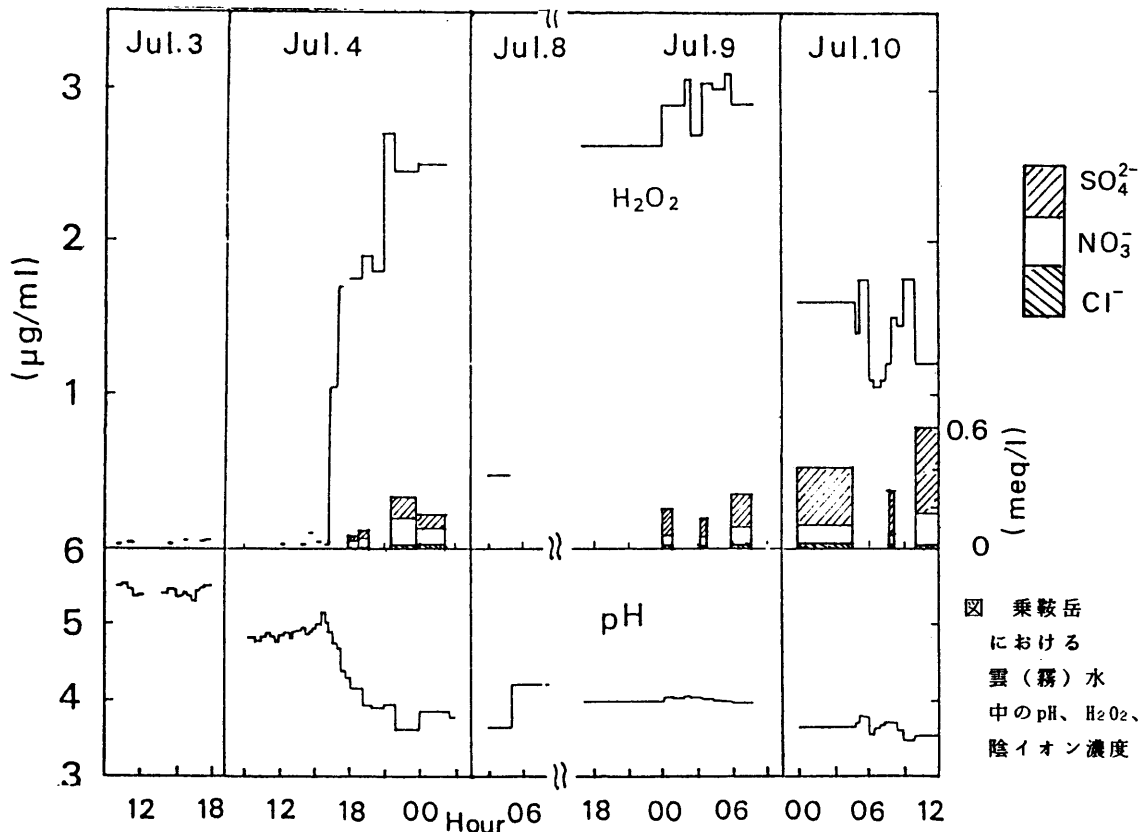


図 乗鞍岳  
における  
雲(霧)水  
中のpH、 $H_2O_2$ 、  
陰イオン濃度

# 霧の発生に伴う霧粒・エアロゾル粒子の組成の変化

石坂 隆・ 錢 公望 (名古屋大学水圏科学研究所)

## 1. はじめに

酸性霧の発生機構を解明するため、1989年、1990年、1991年の夏、乗鞍岳山頂付近の東京大学宇宙観測所を基地として、三回調査が実施された。霧水のバルク分析とともに、主に個々の粒子のレベルでエアロゾル粒子と霧粒の1個1個の性状の時間変化を観測した。霧の発生前、霧の発生中、霧の消えた直後のエアロゾル粒子と霧粒は2段式インパクターを用いて電子顕微鏡メッシュ上に採集し、その形態を調べるとともに、試薬薄膜法を用いてその成分( $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ )も調べた。

## 2. 採集と分析

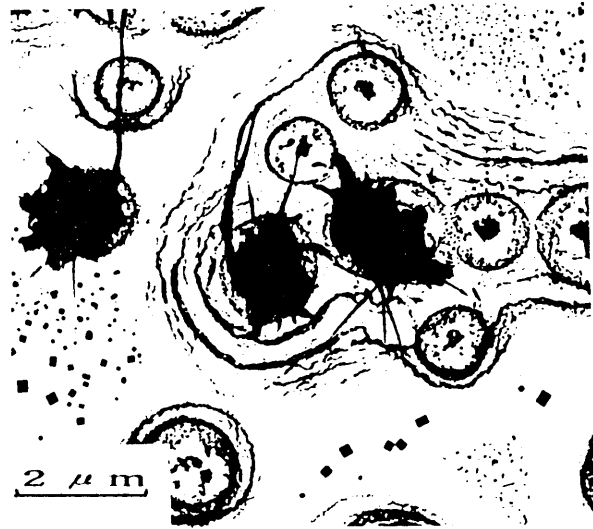
個々の粒子の採集法は、2段式インパクターにより、半径 $1\mu\text{m}$ 以上の粗大粒子(coarse particle)と半径 $1\mu\text{m}$ 以下の微小粒子(fine particle)とを電子顕微鏡用メッシュの上にそれぞれ採集した。個々のエアロゾル粒子と霧粒の形態を調べるためにコロジオン支持膜に炭素膜を蒸着した電子顕微鏡用メッシュ上にエアロゾル粒子あるいは霧粒を採集し、金/パラジウムでシャドウイングを施したのち、電子顕微鏡でエアロゾル粒子の形状、粒径、個数濃度を観測した。この方法では硫酸粒子はサテライト構造の出現によって同定できる。

個々のエアロゾル粒子と霧粒中に含まれている物質の同定のためには、炭素膜を張った電子顕微鏡用メッシュ上に検出しようとする物質に応じた試薬薄膜を真空蒸着によってつくる。

- (1) 相状態を調べるために、試薬としてカルシウムが用いられる。
- (2)  $\text{SO}_4^{2-}$ と $\text{NO}_3^-$ を検出するため、試薬として塩化バリウムとニトロンが用いられる。
- (3)  $\text{NH}_4^+$ を検出するため、試薬として、テトラフェニルほう素酸ナトリウム( $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ )が用いられる。

## 3. 観測結果

- (1) 霧発生前のエアロゾル粒子は、主にアンモニウムイオンと硫酸イオンを含む粒子である。そのほとんどが粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の微小粒子領域に属し、形態分析ではサテライト構造をもたないので、硫酸ではないことが推定できる。その他に、硝酸イオンを含む微小粒子と粗大粒子が観測された。粗大粒子の数は微小粒子に比べるとはるかに少ない。いずれにしても、霧発生前、これらの粒子は主に固体として存在している。



- (2) 霧発生直前になると、粗大粒子の相状態とその化学組成には大きな変化はなかったが、微小粒子の方は変化し始めた。湿度上昇による液滴の生成とともに硫酸イオンと硝酸イオンを含む内部混合粒子の形成が始まった。
- (3) 霧の発生中では微小粒子はほとんど液滴の状態である。一部の粗大粒子にも水が付いていた。硫酸イオンと硝酸イオンを含む内部混合粒子が、粗大粒子と微小粒子の両方に形成された。その数は、複合薄膜法の検出限界のためもあって、硫酸イオンを含む粒子にくらべると少ないけれども、バルク分析から見れば、かなりの量が形成されたと推定される。それらの内部混合粒子は、霧粒として存在しているものもあるし、interstitial particleとして存在しているものもある(図)。
- (4) 霧の消滅段階では、粗大粒子はほとんど検出されなかった。微小粒子の方は、霧の消えた直後には、硫酸イオンと硝酸イオンを含む内部混合粒子は依然として存在していたが、その数はかなり減少していた。中には、硫酸を含む粒子も見いだされた。霧が消えてしばらく後、主な粒子は硫酸イオンを含む粒子であり、硝酸イオンを含む粒子は観測されなかった。

粒子と霧粒の組成と形態の変化を手がかりとして、酸性霧粒の成因を考察した結果について述べる。

# 乗鞍岳における霧水の粒径別化学組成に関する観測(2) — エアロゾルと霧粒の組成の比較 —

\* 皆巳幸也、石坂 隆 (名大水圏研)

## 1. はじめに

霧粒(雲粒)の中に含まれる化学成分の濃度に寄与する要因としては凝結および蒸発による濃縮・希釈のほか、

- ①凝結核の組成
- ②霧粒の成長過程で取り込まれるエアロゾルや気体の組成
- ③霧粒の中での液相反応

が重要であると考えられている。演者らは、上記の要因が霧粒中の成分量にそれぞれどの程度の寄与をしているかを調べるため、1989年より乗鞍岳山頂付近の東京大学宇宙線観測所において、霧をはじめガス・エアロゾルの観測と採取を行っている。昨年からは、霧粒を粒径別に採取し、それぞれの組成とその粒径による違いに着目した検討を行っている。今回は、これに加えて、霧の発生直前に採取したエアロゾルと、発生直後の霧粒とに含まれる成分濃度を比較することにより、霧粒の成分濃度への、凝結核としてのエアロゾルの寄与を定量的に見積もることに重点を置いて考察する。その際、霧粒の採取時間をできるだけ短くして、霧粒へのエアロゾル・ガスの取り込みや液相反応の影響がより小さい試料が採取できるように注意した。なお、霧が発生する前にはSO<sub>2</sub>をはじめとする酸性ガスも同時に採取している。

## 2. 方法

### ①霧粒の採取

自作の多段型細線式採集装置で粒径別の試料を採取し、電極法でpH、イオンクロマトグラフ法でNa<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>を測定した。

### ②エアロゾルの採取

ハイボリュームアンダーセンサンプラーを用いて粒径別に採取し、純水で抽出後、①と同様に測定した。

### ③ガスの採取

アルカリ含浸濾紙およびナイロン濾紙を用いて、それぞれHCl、SO<sub>2</sub>、HNO<sub>3</sub>を採取し、純水で抽出して目的成分を測定した。また、ガス捕集用濾紙の前に置いた粒子除去用の濾紙を、バルクのエアロゾルの分析に用いた。

## 3. エアロゾルおよび霧粒採取装置の分級特性

エアロゾルサンプラー：

- ①>7.0 μm
- ②3.3~7.0 μm
- ③2.0~3.3 μm
- ④1.1~2.0 μm

霧粒採取装置：

- ①>10 μm
- ②2.5~10 μm
- ③<2.5 μm

表 乗鞍岳で採取したエアロゾル(バルク)の組成

単位は neq./m<sup>3</sup> である。

Sample	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
N-10	3.2	1.5	29.1	0.7	2.1	0.9	32.1	0.91
N-11	2.8	1.3	16.1	0.3	1.1	0.3	19.2	0.84
S-16	2.1	0.7	35.1	0.3	2.1	1.0	34.7	1.01
N-12	2.5	1.0	28.8	0.6	2.1	1.0	37.8	0.76
N-13	2.5	trace	22.5	0.6	2.2	1.4	24.6	0.91
S-17	7.2	1.0	27.9	0.5	2.4	1.2	30.7	0.91
N-14	1.2	0.5	8.8	0.4	0.7	0.3	4.2	2.11
S-18	8.3	1.3	74.2	1.0	1.9	1.1	96.2	0.77

## 4. 結果と考察

まず、霧の発生直前に採取した、バルクのエアロゾルの分析結果を表に示す。表より、エアロゾルは陽イオンではNH<sub>4</sub><sup>+</sup>、陰イオンではSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が卓越することが多く、また両者の当量比がほぼ1であることから、エアロゾルは(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>が主成分であつてほぼ中和されていると推定される。一方、霧粒の組成は、図の例のように、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>比が1に近くなることはむしろ少なく、いずれか一方が過剰に存在し、pHは3~5の間にあることが多かった。また、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>など他の成分では、エアロゾル中に比べて存在比(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>との比)がやや高くなっている。この結果からは、霧粒の組成への、凝結核の組成の影響は比較的小さく、霧粒の成長段階で取り込まれるガスやエアロゾル、或いは液相反応がより強く影響していることが示唆される。

粒径別に採取したエアロゾルでは、どの分画でもSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が最も多かったが、それとは別にCl、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>は大粒径、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は小粒径で高濃度となる傾向が見られる。従つて、Cl、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>が全陰イオンに占める比率(当量換算)は径の大きい方で高く、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>では逆に小粒径で高い。一方、霧粒では、粒径による比率の差はエアロゾルに比べてかなり小さかった。この原因については現在検討中であるが、粒径によって選択的にエアロゾルが活性化している可能性も考えられる。

現時点では事例が少なく、考察はまだ不十分であるが、8月に予定している第2次観測を含め、より多くの事例について、特に粒径別に採取したエアロゾルの分析結果を用いて検討したい。また、エアロゾルと霧粒との粒径の対応についても、現在、検討を進めているところである。

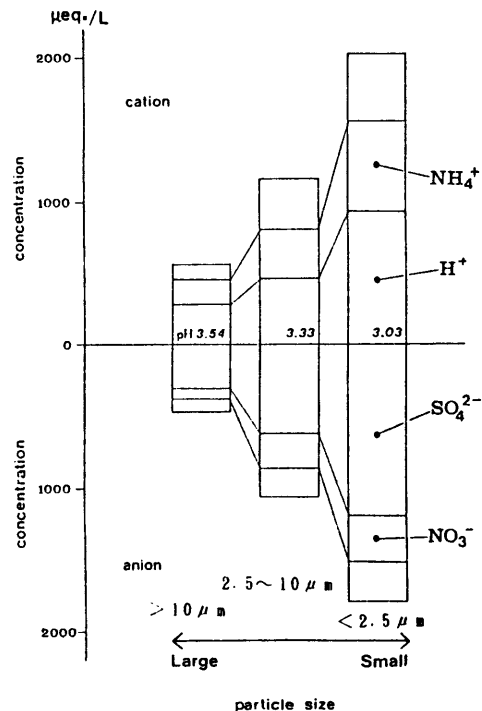


図 粒径別の霧粒の組成