大気中における粒子状 NO_3^- と気体状 HNO_3 の挙動(II)

Particulate Nitrate and Gaseous Nitric Acid in the Atmosphere (II)

玉 置 元 則*

3. 大気中の濃度

3.1 粒子状 NO_3^- の濃度

表7にわが国の国設大気汚染測定網で測定された粒子状 NO_3^- 濃度⁵²⁾ならびに全粒子状物質中に占める割合の年平均値を測定年度ごとに示す。年平均値で見した場合、 $3 \sim 5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の粒子状 NO_3^- が大気中に存在し、それは全粒子状物質の5%近くを占めている。このデータはHi-Volによりガラス繊維ろ紙を用いて測定されたものであり、その後1979年4月より石英繊維ろ紙を用いて同様に粒子状物質が測定されている。表8に、わが国の個々のグループにより測定された粒子状 NO_3^- の濃度の一例を示す^{53~56)}。

米国においても、従来主にガラス繊維ろ紙を用いて粒子状物質は測定されており、おおむね $2 \sim 3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の NO_3^- 濃度が示されている⁶⁷⁾。世界各地で測定された粒子状 NO_3^- 濃度の一例を表9に示す。

ACHEXの1972~73年のデータでは⁶⁸⁾、 NO_3^- はTSPの15%以上を占めたり、2時間値で $149 \mu\text{g}/\text{m}^3$ という高い値を示すことがあること、Grosjean等も短時間捕集で⁵⁾、 $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上の高い値を報告しているが、このような値はかなりきびしいスモッグ時に限られるようである。

Spicerは3年間にわたる NO_x の光化学スモッグに対する役割を研究するなかで²¹⁾、粒子状 NO_3^- についてもそのデータの一部を示している。それによると分級しない全粒子中で NO_3^- は0.40~1.7 wt.%を占め

るが、 $2.0 \mu\text{m}$ 以上の粗大粒子(Large particle)では2.6~7.7 wt.%とその占める割合が大きくなることを示している(表10)。ここでは、粒子状 NO_3^- の平均濃度等を示していないが、別にまとめた結果では¹³⁶⁾、粒子状 NO_3^- 濃度はかなり低い値として示されている。

HeidornはカナダのOntarioで23の測定地点で SO_4^{2-} と NO_3^- を測定し、1971年の値と1976年の値を比較している⁶⁹⁾。1971年には平均値が $2.57 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であったが、1976年には $2.81 \mu\text{g}/\text{m}^3$ に増加している。これに対し SO_4^{2-} はこの5年間で濃度が減少している。

表7 わが国各地の粒子状 NO_3^- 濃度ならびにその全粒子状物質中に占める割合の年平均値⁵⁷⁾

(国設大気汚染測定網)

測定年度	測定局数	平均値		最高値		最低値	
		$\mu\text{g}/\text{m}^3$	%	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	%	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	%
45	11	4.7	2.4	6.8	5.7	2.9	1.1
46	14	3.1	1.7	5.3	4.2	0.8	0.7
47	15	5.0	3.1	11.8	4.0	1.8	1.1
48	15	4.4	2.8	8.2	6.0	2.2	1.4
49	16	3.5	2.8	5.6	4.2	1.5	1.3
50	18	4.4	4.2	8.6	6.4	1.6	1.5
51	21	4.1	3.6	7.2	4.9	1.5	1.6
52	23	4.0	4.6	7.3	7.4	1.4	1.8
53	23	3.2	3.4	6.2	6.2	1.2	1.1

それぞれの値は各測定局の年平均値より算出した。なお、最高値のうち、測定月数が12か月に満たない測定局の値は除いた。

* 兵庫県公害研究所、主任研究員、工博

The Environmental Science Institute of Hyogo Prefecture, Motonori Tamaki

表8 わが国の各地で測定された粒子状 NO₃⁻濃度の一例

NO ₃ ⁻ 濃度 (μg/m ³)			測定場所	測 定 期 間	時 間 (h)	ろ 紙	備 考	文 献		
平均	最 高	最 低								
0.88 0.90 0.79	<6.6> 6.8 <4.2>	<2.9> 3.0 <1.0>	京 都 横 浜 横 浜 他 佐 渡 島 福 江 島 老 岐 島	74.8~75.1 74.3~75.3 75.7~76.1 75.10 75.10 75.10	昼 ・ 夜 24 24	Whatman GF/D	}	53 54 55 56 56		
	(5.5) <7.0> 44.7	(1.0) <4.6> (2.0)	加 古 川 川 崎 京 都 兵 庫 県 兵 庫 県 兵 庫 県	75.7~8 72.~74. (75.) 6~9 75.7~76.2 夏 春, 夏, 冬	24 3(9) 1 1 12	GB100R		製鉄所周辺	57 58 59 60 61	
	(12) (20) <5.4> (8)	(0.5) (1.0) <2.8> (3)	淡 路 島 神 戸 神 戸 神 戸 所 沢 神 戸 神 戸	78.7~8 78.2 78.8 79.2~3 78.7 76.7~77.2 76.11	1 2 1 1 1 昼 ・ 夜 昼 ・ 夜	石英 (Pall flex)		セメント工場 光化学 非汚染地域	62 63 64 64 64 65 66 66	
	3.8 3.4 4.1									
	3.2 2.8	15.8 17.8	0.3 0.2							

測定はほとんど Hi-Vol による。

( ) : 図等から読みとった値, ( ) : 一定の期間の平均値の最高と最低。

表9 世界各地で測定された粒子状 NO₃⁻濃度の一例

NO ₃ ⁻ 濃度 (μg/m ³)			n	測定場所	測定期間	時間 (h)	捕集法 (ろ紙)	備考	文献
平均	最高	最低							
2.61	5.20	1.21	9	West Covina	73.7	2	ガラス繊維	MS法	74
2.15	4.6	0.98	9	(CA)	(スモッグ時)			NH ₄ NO ₃	
0.46	0.68	0.11	9					NaNO ₃	
54.3	86	18	11	Riverside	77.7~10	24	Gelman AE	HNO ₃ , NH ₃	30
				(CA)			Hi-Vol	高濃度時	
6.49	18.9	0.4	9	Pittsburg (CA)	79.2	8	テフロン		24
1.46	1.9	0.7	5		76.10~11	8	石英 (ADL)	ろ紙間比較	8
1.60	3.1	0.4	23	Upland (CA)		8	石英 (QAST)		
16.53	28.7	9.1	6			8	ガラス (Gelman AA)		
8.69	18.4	3.9	7			8	ガラス (Gelman A)		
1.61	3.94	0.28	13	Upton (NY)	78.6~7	2~18	石英		23
1.46	2.7	0.3	10	筑波山	75.10	2	テフロン (Millipore)		4
(3.3)	(10.0)	(0.9)	24	東京	76.1		FHLP)	日平均	
	<31.5>	<4.1>		South Coast	72.~73.	24	セルロース		73
				Air Basin(CA)			(Whatman 41)		
3.3	9.2	0.9	5	Gothenburg	77.10	(24)	テフロン (Millipore)	都市部	99
2.1	5.4	0.7	5	Rörvik	77.10			後背地	
				スエーデン					
2.57	4.2	0.4	}	カナダ	71.	24	(ガラス繊維)		69
2.81	7.8	1.0		Ontario	76.	24	Hi-Vol		
1.9				Arizona	73.12	24	Hi-Vol	都市部	70
0.83							ガラス (Gelman A)	後背地	
0.93			202	ドイツ (GFR)	71.11~73.12	2~25日	(ガラス繊維)	山中	97

NO₃⁻濃度のうち, ( ) : 図等から読みとった値, ( ) : 一定の期間の平均値の最高と最低。

表10 エアロゾル組成の一例 (重量%) ²¹⁾

	NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	C	H	N
St. Louis, MO						
Average total aerosol *1)	4.7	—	0.62	19.0	3.6	4.6
Large particles (>2.0 μm) *2)	0.55	0.001	2.6	14.6	1.8	1.5
West Covina, CA						
Average total aerosol	4.7	—	1.7	19.4	3.8	5.3
Large particles (>2.0 μm)	0.63	0.001	4.8	1.26	1.8	2.2
Dayton, OH						
Average total aerosol	4.6	—	0.40	12.0	2.5	4.3
Large particles (>2.0 μm)	1.2	—	7.7	9.6	1.5	2.1

*1) 分級しないで捕集した全粒子の平均 *2) 粗大粒子, ここでは2.0 μm以上とする.

Moyer 等は米国の乾燥地帯 Arizona の都市および後背地で粒子状物質を捕集し, 23の化学成分について分析し, その相互間の関係を解析している⁷⁰⁾. 都市部で1.9 μg/m³, 後背地で0.83 μg/m³の平均値を示すが, 他の物質とあまり相関関係がないとしている.

Dams 等はベルギーで粒子状物質中の全化学分析と銘うって, 50以上の成分を分析しているが, NO₃⁻はNH₄⁺の約6倍, SO₄²⁻の約1/4の値として示している⁷¹⁾. さらに彼等は高濃度エピソード時において同様の分析をし, NO₃⁻については1.3~33.0 μg/m³の値を示している⁷²⁾.

3.2 粒子状 NO₃⁻の経時変化ならびに他の汚染質との関係

前述のように, 従来得られている粒子状 NO₃⁻のデータはガラス繊維ろ紙を用いたものが多く, artifact NO₃⁻がそのなかに含まれていると考えられる. したがって, 次に示す粒子状 NO₃⁻の経時変化等について報告されたうちにも, その影響を受けているものが多いと考えられる.

Grosjean 等は Pasadena (Los Angeles) でオゾン高濃度時に得た粒子状物質中の NO₃⁻ 濃度の経時変化を示した⁵⁾. それによると NO₃⁻ はオゾンおよび PAN と同じ経時変化を示し, 昼すぎに最高濃度を示す. さらに NH₄⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻, 粒子状有機物の総和もオゾンと同じ経時変化を示した.

我々は神戸において1976~1977年に石英繊維ろ紙を用いて粒子状物質を捕集し, そのなかに含まれる NO₃⁻等を分析した⁶⁶⁾. その結果, NO₃⁻濃度の季節別変動は顕著ではないが, 昼間に比較して夜間に低い値が出現することを示した.

一方, Hidy 等は California における大規模の野外調査, ACHEX (California Aerosol Characterization Experiment) の結果⁶⁸⁾, NO₃⁻の最大値は早朝に現われることを示した. つまり, 日中の相対湿度

(RH) の減少が始まる前の時期で, 自動車の朝の走行量の増加と NO→NO₂への変化にともなう朝のNO_xピークとともに現われることを示した. ACHEX調査のうち, 特に NO₃⁻と SO₄²⁻の挙動をとり出して後に報告した結果では⁷³⁾, 0.5 μm 以下の粒子に含まれる NO₃⁻は昼ごろにピークがあるが, 分級しないトータルの粒子中では朝にピークがあることを示している. また Cronn 等は NaNO₃ の時間的変動は少ないが, NH₄NO₃ は朝にピークがあることを示している⁷⁴⁾.

しかしながら, これらの NO₃⁻ピークが現われる早朝は RHならびに NO_x 濃度等が高いため, この現象が熱化学的な NO₃⁻の生成という大気中の挙動を反映しているのか, ろ紙上でのみ起こることなのかについては今のところまだ判断できないようである. Spicer は朝にピークのあるのは主にろ紙上の反応で, 捕集時間が短かいこと, 高い RH, 高い NO_x濃度がそれをもたらしているのではないかと推測している²¹⁾.

3.3 粒子状 NO₃⁻濃度と NO_x濃度との関係

大気中に放出された NO_xのかなりの量は大気中で粒子状 NO₃⁻に変化していく. したがって, 大気中で検出される粒子状 NO₃⁻の大部分は, いかなる化学的・物理的過程を経て生成されたかは別にして, NO_xから変化して生成されたものである. しかしながら, 大気中の NO_x濃度と粒子状 NO₃⁻濃度については明確な関係が呈示されていない.

Sandberg 等は San Francisco 地域で SO₄²⁻と SO₂, および NO₃⁻と NO_xとの濃度の関係を求めたが⁶⁷⁾, NO₃⁻と NO_xの間にはほとんど相関関係が認められなかったと報告している.

Grosjean 等は NO₃⁻と NO_x濃度間の関係を示すのに $f_N = \text{NO}_3^- / (\text{NO}_x + \text{NO}_3^-)$ を用いている⁵⁾. このガス-粒子分布ファクターは同じように有機物 (f_c), SO₄²⁻ (f_s) についても用いられ, Pasadena で高い O₃濃度時期に測定した結果に適用したところ, 粒子状

の二次汚染物の濃度は有機物 $>NO_3^->SO_4^{2-}$ の順になるのに対し、分布ファクターは $f_s>f_N>f_C$ と逆の順になることを示した。また、視程障害を示す尺度である b_{scat} と NO_3^- 濃度との間には良い相関関係が成りたつと報告している。

Hidy等は、($0.5\mu m$ 以下の粒子中の NO_3^-)/ NO_2 と O_3 との間および(全粒子中の NO_3^-)/ NO_2 と O_3 との間には明りょうな関係が認められなかったと報告している⁶⁸⁾。

このように、たしかに大気中における粒子状 NO_3^- 濃度と NO_x 濃度との関係を見ていく場合、種々の化学的素反応以外に気象的・地理的因子を考慮する必要がある、現段階においては一律な評価は困難と思われる。特に $NO_x \rightarrow NO_3^-$ が一段で生成される以外に HNO_3 を経由するものが多いため、時間の因子が大きいと考えられる。しかしながら、今後データを積み重ねることにより、 NO_x 濃度がふえれば、 NO_3^- 濃度もふえるという、おおざっぱな関係は示されそうである¹⁾、⁷⁵⁾。

また、我々が神戸市で測定したデータからは、気体状 NO_x 濃度ならびにTSP濃度が増加すると、粒子状 NO_3^- 濃度が増加する傾向が認められた⁶⁶⁾。

3.4 粒径分布と化学組成

大気中に浮遊している粒子中において NO_3^- は単一組成を有していることは極めてまれである。すなわち、 NH_4NO_3 や $NaNO_3$ の結晶として存在したり、これらと H_2O のみでdropletを形成している例はほとんどない。大気中でガス状物質から極めて細かい粒子が生成され、成長するか、ある程度の既存粒子があると、それに大気中の NH_3 、 SO_x 、 NO_x 等のガス状物質が吸収されたり、粒子間の凝集によりさらに成長していく。

したがって、大気中の粒子中においては種々のイオン(塩、酸)が共存しており、それらはガス成分の平衡状態、蒸気圧、塩等の解離常数等に支配され、新たな塩あるいは酸として共存する可能性がある。そのため、粒子中の NO_3^- の性状を知るためには、それが含まれている粒子(群)の化学組成と粒径を知る必要がある、これは同時にその粒子全般あるいは NO_3^- の大気中での起源、変化過程の一端をも明らかにするものである。

1968年にLeeとPattersonはカスケード・インパクターを用いて、主に24時間粒子を分級捕集し、そのなかに含まれる NO_3^- 等の粒径分布を示した⁷⁶⁾。

Lundgrenは彼の開発したインパクターを用い、1968年にRiverside(California)で大気中の粒子状

物質を捕集し、高スモッグ時に $0.5\sim 2\mu m$ の領域に NH_4NO_3 が存在することを示した⁷⁷⁾。

Gordon等もIR等を用い、 NO_3^- と NH_4^+ のモル比からLos Angelesの大気中で NH_4NO_3 が存在することを示している⁷⁸⁾。Cunningham等はLundgrenインパクターを用いて粒子を分級捕集し、それぞれのステージで捕集した粒子を用いてKBrペレットを作成し、FT-IRで 1384 cm^{-1} の NO_3^- 特性吸収帯を用いて NO_3^- を定量し、その経時変化を示した⁷⁹⁾。また、Lee等は米国のカスケード・インパクターによる測定網での3年間の測定結果を1976年に発表した⁸⁰⁾が、ここでは化学成分との対応は示されていない⁸⁰⁾。

角脇は名古屋において、アンダーセン・カスケード・インパクターにより大気中の粒子状物質を捕集し、 NO_3^- 等の粒径分布を測定した⁸¹⁾。その結果、TSPと同じように、 NO_3^- においても図-6に示すように、約 $0.4\sim 0.6\mu m$ と約 $3\sim 5\mu m$ に最大値を持つ2つの母集団(bi-modal)を形成することを示した。また冬には細かい粒子の属する集団に NO_3^- が多く、夏には大きい粒子の属する集団に NO_3^- が多いことを示し、ペーパークロマトグラフ法により⁸²⁾、それぞれが NH_4NO_3 、 $NaNO_3$ が主成分であると推定した。

Moskowitz等はLos Angeles地域で粒子状 NO_3^- 等を測定し、都市部のPasadenaでは $0.05\sim 1\mu m$ と $2\sim 8\mu m$ に最大値を有するbi-modalを示し、農村部のChinoではbi-modalは弱く、サブミクロン領域に多いこと、さらに海岸部のHermosa Beachでは $2\sim 8\mu m$ にほとんどの NO_3^- が含まれることを報告した⁸³⁾。

Cronn等は1973年の光化学スモッグ高濃度時にCalifornia南部でガラス繊維ろ紙上に捕集した $3.5\mu m$

図-6 名古屋における粒子状 NO_3^- の粒径分布⁸¹⁾

表11 South Coast Air Basin (California)で1973年に測定された粒子状物質のm.m.d.値⁷³⁾

測定場所 測定期間	NO ₃ ⁻ (μm)	SO ₄ ²⁻ (μm)
Dominguez Hills		
Oct. 4 - 5	1.64	0.43
Oct. 10 - 11	0.72	0.42
West Covina		
July 23 - 24	1.13	0.34
July 26*	0.62	<0.22
Pomona		
Aug. 16 - 17	0.68	0.39
Rubidoux		
Sept. 5 - 6	0.33	0.33
Sept. 18 - 19	0.34	0.43

5 段の Lundgren インパクトを用いて24時間捕集した値
*) 13時間の平均値 (5時~18時)

以下の粒子状物質を高分解能の質量分析計を用いてその化学組成を分析した⁷⁴⁾。特に熱に対する安定性の差を利用して NH₄NO₃ と NaNO₃ を分別定量した。その結果、NH₄NO₃ は 0.98~4.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (平均 2.15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、NaNO₃ は 0.11~0.68 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (平均 0.46 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) という濃度を示した。しかし、湿式の化学分析の結果とは必ずしも良い一致は得られなかったようである。

また、Grosjean 等は 1R による分析より、NO₃⁻ のうち 95% は NH₄NO₃ であると報告している⁵⁾。さらに ACHEX の結果からは、SO₄²⁻ に比べて NO₃⁻ の粒径は大きく、それはほとんど NH₄NO₃ と考えられているようである。1973 年に Lundgren インパクトで測定した結果では、重量基準中央径、m.m.d. (mass median diameter) は、SO₄²⁻ について < 0.22 ~ 0.43 μm 、NO₃⁻ については 0.33 ~ 1.64 μm の値が示されている (表11)⁷³⁾。

また、Spicer は 2.0 μm 以上の粒子中で NO₃⁻ が占める割合が高いことを示している²¹⁾。一方、Walker 等は夜間のビル内で粒子状物質を分級捕集し、NO₃⁻ は主に 1.1~2.0 μm の粒径に存在することが多いと報告している⁸⁴⁾。

3.5 個々の粒子についての分析

粒子状物質の測定は、たとえある程度の粒径別に分級捕集したにしても、大気中に浮遊している個々の粒子 (individual particle) の集積物としてなされるため、その総体としての性状しか明らかにされ得ない。近年 X 線マイクロアナライザー等を用いて個々の粒子の性状を明らかにするところみがなされるようになった。

Mamane と Pueschel は純粋な NO₃⁻ 粒子ならびに

大気中のサブミクロン~ミクロンの粒径の個々の粒子に対する定量的な分析法を開発した⁸⁵⁾。この方法は NO₃⁻ の分析試薬 nitron^{86, 87)} を用いて NO₃⁻ と反応させ、電子顕微鏡で観察するもので、可溶性の NO₃⁻ の分析に適用できる。

本来、この方法は Bigg 等が開発し⁸⁸⁾、Bigg's technique と呼ばれ、後に Ayers が改良したものであり⁸⁹⁾、Mamane 等の方法はさらにそれを改良したにすぎないが、NO₃⁻ を NO₂⁻、SO₄²⁻、Cl⁻、I⁻、CO₃²⁻ と区別することができる。反応点の大きさはもとの粒子の大きさ、nitron フィルムの厚さ、反応が起こる時の RH に支配されるが、後者の 2 つのパラメーターを固定させた時、反応点と粒子の粒径は相関関係を有するため、反応点/粒径の比を算出することができ、この比を利用して試料中の NO₃⁻ 粒子の粒径を知ることができる。また、この方法では、NaNO₃ と NH₄NO₃ を区別することができ、清浄空気に対して数分、汚染大気に対しては数秒の捕集時間でことたりる。

彼等はこの方法で発電所周辺、都市地域、後背地等の大気中の粒子を測定し、NO₃⁻ は 1 μm 以上の粒径に多いことを示している。また発電所周辺では、NO₃⁻ は少なく、0.2~1.0 μm には検出されず、1~3 μm でも極めて少ないこと、後背地 (Ceder 山) では 0.2~1.0 μm に NO₃⁻ は検出されないが、1~3 μm では NO₃⁻ が 19% を占めること、石油精製所周辺では、1~3 μm で NH₄NO₃ が 8%、NaNO₃ が 30% を占めることおよび都市部 (Boulder) では、細かい領域に NO₃⁻ は検出されないが、大きい粒子中では NO₃⁻ が 40% を占めること等を報告している。

3.6 人為的な一次粒子としての NO₃⁻ 排出

人為的活動による粒子状 NO₃⁻ の大気中への直接的な排出は移動発生源においても固定発生源においても考えられる。移動発生源においては、特に触媒車による排出が懸念されていた。触媒コンバーターは排気中の CO や HC 濃度を低減させるし、NO₂ をより毒性の少ない物質に変える点で利点があるが、一方で SO₄²⁻、NO₃⁻ を生成する可能性が指摘されてきた。これに基づき、Appel 等は米国において触媒車を導入する前 (1974 年夏) に、自動車に由来する SO₄²⁻ および NO₃⁻ が存在するかどうかを調べたが⁹⁰⁾、両者ともその存在が否定された。

Dzubay 等は 1976 年 10 月、Los Angeles の高速道路で車から排出される SO₄²⁻、NO₃⁻ 等測定した⁹¹⁾。これらの燃焼生成物は主に細かい粒子中に存在すると

考えられるため、0～2.4 μmと2.4～20 μmの二段に分級して捕集したが、バックグラウンドの値より高い値は見いだされなかった。

また、我々が交通量の多い道路端で捕集した粒子状物質中のNO₃⁻濃度は5 μg/m³以下がほとんどで、他の地域よりとりわけ高い値は見いだされなかった^{66,92)}。

一方、固定発生源からも高濃度のNO₃⁻が排出されているという報告がない⁹³⁾。

Parungo等はLos Angeles南部の石油精製地帯の近くで、前述のNitron反応—電子顕微鏡を利用し、分級した粒子中のNO₃⁻を分析した結果、排出直後の煙条(Plume)中ではNO₃⁻は極めて少ないが、風下方向に行くにしたがって、そのなかに含まれるNO₃⁻の割合が多くなることより、粒子状NO₃⁻の二次的生成を推定している⁹⁴⁾。

3.7 粒子状NO₃⁻の自然的発生とバックグラウンド濃度

自然的発生による粒子状NO₃⁻は主に大気起源と土壌起源に分けられる。他に火山ガスの凝縮水等も考えられている。大気起源のNO₃⁻について、Hoeringは雨水中のその起源を熱力学的同位体効果を計算することによって探っている⁹⁵⁾。それによると¹⁴NH₃→¹⁴N O₃⁻、¹⁵NH₃→¹⁵NO₃⁻における同位体効果は、1.0043±0.0014でほぼ一定値となること、¹⁴NH₃+¹⁵NO₃⁻=¹⁵NH₃+¹⁴NO₃⁻の平衡は重い同位体の方がより酸化体になりやすいという原則に反すること、¹⁴N₂+2

¹⁵NO=¹⁵N₂+2¹⁴NOについては、大気中窒素の¹⁵N/¹⁴Nがほぼ一定であるのに対し、雨水中のNO₃⁻のそれは一定しない等の理由から、NO₃⁻はNH₃より生成されるとしている。Mooreもその後同様の研究を行っている⁹⁶⁾。

Blanco等はTexasのEl Paso周辺で六段のステージを持つアンダーセン・インパクターを用いて捕集した粒子をKBrとともに小さい錠剤状に成型し、ビームコンデンサーを用いIRでNO₃⁻を測定し、KNO₃とNaNO₃を大気中から検出している⁴³⁾。このなかには土壌からのまいあがりによるものが多く含まれているものと考えられる。

Reiter等は中央ヨーロッパ(ドイツ、GFR南部)の山間部で1971年11月～1973年12月に粒子を捕集し、202の試料の平均値として、NO₃⁻については0.924 μg/m³の値(SO₄²⁻:3.147 μg/m³, NH₄⁺:1.295 μg/m³)を示している⁹⁷⁾。

Robinson等の見つもりによると、地球全体で1年間に462×10⁶トンのNO₃⁻が生成され、そのうち降雨により366×10⁶トンが、降塵により96×10⁶トンが除去されるとしている⁹⁸⁾。

3.8 気体状HNO₃の大気中での挙動

主にくろ紙法により、世界各地で測定されたHNO₃濃度の一例を表12に示す。

Okita等は粒子状NO₃⁻とHNO₃を分別定量した結

表12 世界各地で測定された気体状HNO₃濃度の一例

NO ₃ ⁻ 濃度 (μg/㎡)			n	測 定 場 所	測定期間	時間 (h)	捕 集 法 等	備 考	文 献
平 均	最 高	最 低							
(27.2)	(55.3)	(16.6)	54	Riverside (CA)	77.7~10	5 分	FT- IR	高濃度時 日平均	30
2.3	3.9	0.7	9	Pittsburg (CA)	79.2	8	NaCl 含浸ろ紙		24
2.5	4.0	0.8	8				ナイロンろ紙		24
4.69	16.0	1.21	13	Upton (NY)	78.6~7	2~18	NaCl 含浸ろ紙		23
(8.3)	(28)			West Covina (CA)	73.8	10分	クーロメトリー		15
0.39	1.5	0.05	10	筑波山	75.10	(2)	} NaCl 含浸ろ紙		4
(7.5)	(23.0)	(0.9)	30	東京	75.7~8	7			4
(1.1)	(2.5)	(0.04)	24	東京	76.1				4
	(28)	(3)		Los Angeles	74.夏	1	} ナイロンろ紙		21
	(22)	(3)		St. Louis					21
	(8)	(0)		Dayton				21	
	(38)			英, Harwell				(99)	
	(3.2)	(0.1)		Gothenburg	77.8~11	24	NaCl 含浸ろ紙	99	
	(9.5)	(0.2)		Rörvik				99	

— 濃度のうち、( )内は図等より読みとったり、換算した値。

果⁴⁾、東京で夏期に平均値で2 ppb近い濃度で HNO_3 を検出している。また HNO_3 はオキシダントと良い相関関係にあるが、粒子状 NO_3^- はオキシダントとそのような関係がないことを示した。また粒子状 NO_3^- 濃度は季節変化が少ないのに対し、 HNO_3 は夏期のほうが冬期よりも数倍高い濃度を示すと報告している。さらに後背地（筑波山）においては夏期に HNO_3 のほうが NO_2 より高い濃度を示すことを報告している。図-7に彼等によって測定された NO_2 濃度と HNO_3 濃度との関係を示す。

一方、MillerとSpicerはクーロメトリーで HNO_3 を測定した結果、 O_3 と HNO_3 との間に良い相関関係があることを示している¹⁵⁾ (図-8)。さらにSpicerが測定したLos Angeles等での HNO_3 の経時変化を図-9に示す²¹⁾。Los Angelesでは HNO_3 は O_3 、PANと

図-8 West Covina (California) における HNO_3 濃度の経時変化^{*)}の一例¹⁵⁾ 1973年8月

*) 経時変化: 化学的には適正な表現ではないが、diurnal variationに相当する汚染物質濃度の時間変動を示す用語として本報では使用した。

×: 東京・国立公衆衛生院 (1975年7月25日～8月30日)
 •: 筑波山 (1975年6月25日～7月3日)

図-7 NO_2 濃度と気体状 NO_3^- 濃度との関係⁴⁾

1974年夏 a) 5週間の平均値, b) 4週間の平均値

図-9 都市部における HNO_3 の経時変化²¹⁾

図-10 Pittsburg (California) における NO 、 NO_2 、 HNO_3 および O_3 の経時変化²⁴⁾

表13 石英繊維ろ紙とNaCl含浸ろ紙を用いて捕集された大気中の粒子状 NO_3^- と気体状 HNO_3 濃度の比較²³⁾

NO_3^- 濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		気体状 NO_3^- 全 NO_3^-
粒子状	気体状	
1.16	1.21	0.51
0.28	1.62	0.85
0.82	1.74	0.68
2.27	3.27	0.59
0.55	5.07	0.90
2.24	5.94	0.73
3.94	1.99	0.34
0.55	4.25	0.89
0.66	7.69	0.92
1.30	5.76	0.83
0.88	3.89	0.82
2.63	2.48	0.49
3.59	16.0	0.82

Upton (New York) で1978年6月～7月に測定

図-11 Pittsburg (California) における HNO_3 , NH_3 およびエアロゾル成分の経時変化²⁴⁾

表14 気体状 HNO_3 /粒子状 NO_3^- 濃度比の一例

HNO_3 /粒子状 NO_3^-			n	測定場所	文献
平均	最高	最低			
4.34	11.65	0.51	13	Upton	23
0.84	4.00	0.19	9	Pittsburg	24
0.70>	2.52	0.20>	11	Riverside	30
0.30	1.00	0.04	10	筑波山	4
(0.42)	(0.89)	(0.01)	24	東京 (76.1)	4
(1.91)	3.50	1.00	5	Rörvik	99
(0.72)	1.75	0.32	5	Göthenburg	99

表中の記載条件は表9, 12に同じ

図-12 Rörvik (スウェーデン) における HNO_3 と他の汚染物質濃度の経時変化⁹⁹⁾
(1977年8月20日～9月10日)

同様の挙動を示し、夜～朝にかけて低く、昼間に高くなり、午後2時頃にピークを示す。その後PANは比較的ゆっくり濃度が下がるが、 HNO_3 は急激に濃度が下がる。Spicerは、それは粒子状 NO_3^- 生成に関係していると推定している。またPAN/ HNO_3 比はLos Angelesで1～3、特にスモッグの強い日の午後には1～2の値を示すとしている。

Appel等も HNO_3 を測定したが²⁴⁾、彼等はSpicerのように、 HNO_3 と O_3 間の相関関係が認められなかったとしている(図-10)。しかしながら、Appel等の測定時期は冬期で、 HNO_3 と O_3 はともに濃度が低いということに基づいているのかもしれない。彼等はさらに、 HNO_3 はエアロゾル中の H^+ とだけ良い相関関係があったと報告している(図-11)。 HNO_3 /粒子状 NO_3^- 比は0.19～4.00の範囲で変動するが、図-11から見れば、 HNO_3 と粒子状 NO_3^- はまったく相関関係がないというより、気象的因子の影響を受けるとともに、時間的ズレがあるようにも見える。

Forrest等は13の試料において HNO_3 /粒子状 NO_3^- 比は0.51～11.65の間で変動し、平均4.34と極めて高い値を報告している(表13)²³⁾。この値の時間的変化はわからないが、あまり規則性はなさそうである。

GrennfeltはスウェーデンのGothenburg周辺で HNO_3 を測定したが、都市部より後背地でのほうが高い濃度を示すと報告している⁹⁾。それに対し、粒子状 NO_3^- は都市部のほうが高い値である。また HNO_3 は粒子の個数濃度、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 H^+ と同様の挙動を示すのに対し、粒子状 NO_3^- とはあまり良い相関関係がなかった(図-12)。基本的には、海を渡ってくるイギリス等からの“もらい公害”を考えているようであるが、上記の現象を HNO_3 がlarge alkaline particlesに吸着されることで説明できると報告している。

なお、表14に測定値から算出された HNO_3 /粒子状 NO_3^- 比の一例を示す。

このように見てくると、 HNO_3 は夏期のほうが冬期より濃度が高く、それは O_3 との間で相関関係が良いこと、また HNO_3 /粒子状 NO_3^- 比は予想されるより高く、 HNO_3 と粒子状 NO_3^- との相関関係が良くないこと等が多くの研究者によって示されているようであり、 HNO_3 の生成機構と $\text{HNO}_3 \rightarrow$ 粒子状 NO_3^- の変換を考える際、極めて重要な野外調査の結果と思われる。

また、Brosset¹⁰⁰⁾や大喜多¹⁰¹⁾は雨水中の NO_3^- および雨水の酸性化に対する HNO_3 の役割の大きいこ

とを示唆しているが、我々が神戸で雨水中の NO_3^- と NO_2^- の挙動を調べた結果からも¹⁰²⁾、また後背地の雨水中の NO_3^- 濃度からも¹⁰³⁾、大気中の HNO_3 の存在が推定された。

引用文献

- 52) 昭和45年度～53年度、国設大気汚染測定網(NASN)測定結果、環境庁(1972～1980)。
- 53) 野々村豊子他、大気汚染研究 **10**, 629 (1975)。
- 54) 平野耕一郎他、同誌, **10**, 576 (1975)。
- 55) 鈴木正雄他、同誌, **11**, 329 (1976)。
- 56) 木藤嘉正他、同誌, **11**, 146 (1976)。
- 57) 小林椿樹他、同誌, **11**, 125 (1976)。
- 58) 石田哲夫他、同誌, **11**, 101 (1976)。
- 59) 野々村豊子他、同誌, **11**, 46 (1976)。
- 60) 池沢 正他、第18回大気汚染研究全国協議会大会講演要旨集, p116 (1977)。
- 61) 小山太八郎他、第19回大気汚染学会講演要旨集, p186 (1978)。
- 62) 小林椿樹他、同誌, p182 (1978)。
- 63) 池沢 正他、第20回大気汚染学会講演要旨集, p176 (1979)。
- 64) 谷本高敏他、同誌, p444 (1979)。
- 65) 村野健太郎他、同誌, p440 (1979)。
- 66) 玉置元則、平木隆年、梅田弘志、兵庫県公害研究所研究報告, **10**, 19 (1978)。
- 67) J. S. Sandberg, D. A. Levaggi, R. E. DeMandel, W. Siu, *J. Air Poll. Control Assoc.*, **26**, 559 (1976)。
- 68) G. M. Hidy et al., *ibid.*, **25**, 1106 (1975)。
- 69) K. C. Heidorn, *ibid.*, **28**, 803 (1978)。
- 70) J. L. Moyers, L. E. Ranweiler, S. B. Hopf, N. E. Korte, *Environ. Sci. Technol.*, **11**, 789 (1977)。
- 71) R. Dams, J. Billiet, C. Block, M. Demuyne, M. Janssens, *Atmos. Environ.*, **9**, 1099 (1975)。
- 72) M. Demuyne, K. A. Rahn, M. Janssens, R. Dams, *ibid.*, **10**, 21 (1976)。
- 73) B. R. Appel, E. L. Kothny, E. M. Hoffer, G. M. Hidy, J. J. Wesolowski, *Environ. Sci. Technol.*, **12**, 418 (1978)。
- 74) D. R. Cronn, R. J. Charlson, R. L. Knights, A. L. Crittender, B. R. Appel, *Atmos. Environ.*, **11**, 929 (1977)。
- 75) 寺部本次, 産業公害, **12**, 968 (1976)。
- 76) R. E. Lee, R. K. Patterson, *Atmos. Environ.*, **3**, 249 (1969)。
- 77) D. A. Lundgren, *J. Air Poll. Control Assoc.*, **20**, 603 (1970)。
- 78) R. J. Gordon, R. J. Bryan, *Environ. Sci. Technol.*, **7**, 645 (1973)。
- 79) P. T. Cunningham, *ibid.*, **8**, 131 (1974)。
- 80) R. E. Lee, Jr., S. Goranson, *ibid.*, **10**, 1022 (1976)。
- 81) S. Kadowaki, *Atmos. Environ.*, **10**, 39 (1976)。
- 82) S. Kadowaki, *ibid.*, **11**, 671 (1977)。
- 83) A. H. Moskowitz, EPA Report, 600/3-77-053, 1977。
- 84) M. V. Walker, C. J. Weschler, *Environ. Sci. Technol.*, **14**, 594 (1980)。
- 85) Y. Mamane, R. F. Pueschel, *Atmos. Environ.*, **14**, 629

- (1980).
- 86) J. Ueno, I. Sano, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 637 (1971).
- 87) A. Tateda, H. Murakami, *ibid.*, **47**, 2885 (1974).
- 88) E. K. Bigg, A. Ono, J. A. Williams, *Atmos. Environ.*, **8**, 1 (1974).
- 89) G. P. Ayers, *ibid.*, **12**, 1227 (1978).
- 90) B. R. Appel et al., *Prepr. Pap. Am. Chem. Soc. Natl. Meet. Div. Environ. Chem.*, **16**, 37 (1976).
- 91) T. G. Dzubay, R. K. Stevens, L. W. Richards, *Atmos. Environ.*, **13**, 653 (1979).
- 92) 鳥橋義和, 玉置元則, 吉岡昌徳, 辻本三郎丸, 沖 典男, 平木隆年, 高田亘啓, 兵庫県公害研究所研究報告, **8**, 1 (1976).
- 93) W. M. Henry, K. T. Knapp, *Environ. Sci. Technol.*, **14**, 450 (1980).
- 94) F. P. Parungo, R. F. Pueschel, D. L. Wellman, *Atmos. Environ.*, **14**, 509 (1980).
- 95) T. Hoering, *Geochimica et Cosmochimica Acta.*, **12**, 97 (1957).
- 96) H. Moore, *Atmos. Environ.*, **11**, 1239 (1977).
- 97) R. Reiter et al., *ibid.*, **10**, 841 (1976).
- 98) E. Robinson, R. C. Robbins, *J. Air Poll. Control Assoc.*, **20**, 303 (1970).
- 99) P. Grennfelt, *Atmos. Environ.*, **14**, 311 (1980).
- 100) C. Brosset, "Atmospheric Formation, Dispersion and Deposition of Acid Substances," Presented at the Spring Meeting of the Swedish Association for Water Hygiene, Gothenburg, 9 - 10 May, 1978.
- 101) 大喜多敏一, 公害と対策, **13**, 732 (1977).
- 102) 玉置元則, 平木隆年, 日化, **1980**, 1169.
- 103) 玉置元則, 平木隆年, 環境技術, **9**, 865 (1980)

創刊誌紹介

NEW JOURNAL

環境アセスメントレビュー (季刊)

Environmental Impact Assessment Review (Quarterly) (ISSN 0195-9255)

自然を保護しようとする運動と、開発を進めようとする動きは、常に相反する二面性をもっている。この二面性を融和させ、調和点を求めるための有力な手法が、環境影響事前評価、略して環境アセスメントである。この環境アセスメントは、その重要性がますます高まっている。

このような世界的な情勢を反映して、去る3月に、標記の専門誌「環境アセスメントレビュー (Environmental Impact Assessment Review)」が創刊された。従来は、MIT (マサチューセッツ工科大学) から、ロックフェラー財団の援助により、独自に不定期の研究報告として出され、関係者の間では、注目されていた。このたび、Plenum社から、本格的な季刊誌として公刊されることになった。編集委員長には、MIT都市計画部主任教授のL.E. Sussk 博士があたり、常任編集者を同じくMIT建築設計研究室のR.R. Packard教授

が担当している。体裁は、B5をやや小型にした大きさで、創刊号(3月号)は100ページである。内容は、コメント(Comment)、論説(Viewpoint)、解説(Feature Articles)、分野別論文(Departments)、国際展望(International Perspectives)、ネットワーク(Networks)から構成されている。巻頭の「編集方針」において、新しい分析技術、測定手法を公表するとともに、とくに理論と実際のギャップを埋めることに重点を置きたいと述べられている。当面、アセスメントの問題として、長期間にわたる影響評価、自然環境におよぼす二次影響、社会的影響評価に対する技術的ジレンマ等のさし迫った問題解決に役立つことが期待される。環境アセスメント関係の技術者にはもちろんのこと、その他、行政関係者、環境衛生、環境工学、地域開発、建設工学、自然保護など、幅広い分野の人達に役立つ専門誌といえよう。年間購読料は79ドル。