

エアロゾル重量測定値における残存含水量

梶野瑞王・植田洋匡・Wilfried Winiwarter*・Markus Amann*

* International Institute for Applied Systems Analysis

要旨

ヨーロッパにおけるエアロゾル重量測定値に含まれる水分量を数値モデルにより計算した。エアロゾル重量は通常定められた標準の低湿度環境下で一定時間保存された後に測定される。その結果、エアロゾル内の水分はほぼ蒸発すると考えられている。しかし本研究では、保存後も無視できない量で水分が残存する事を確認し、さらなる保存時間の必要性を示した。

キーワード: 対流圏エアロゾル, 水分取り込み, 数値計算, 測定手法

1. はじめに

大気中のエアロゾル（浮遊粒子状物質）は、人体に有害な物質として免疫学的に研究が行われてきた (Pope et al., 1995; Dockery et al., 1993)。以来、科学的及び環境学的側面から、特に $10\mu\text{m}$ 以下あるいは $2.5\mu\text{m}$ 以下の微小粒子（それぞれ、PM10, PM2.5 と呼ばれる）が注目され、ヨーロッパにおける EMEP (the European Monitoring and Evaluation Programme) や、東アジアにおける EANET (Acid Deposition Monitoring Network in East Asia) などのモニタリングネットワークが確立され、同時に数値モデルによる検証や研究が為されてきた。

しかし、エアロゾル重量測定値の数値モデルによる再現性はよくない。その原因の一つとして、重量測定値に残存するエアロゾル含水量が考えられる。大気中の相対湿度が高ければ、吸湿性成分が大気中より水分を取り込み、エアロゾルは乾燥時に比べて数倍から数十倍大きくなる。エアロゾル重量は採取されてから、サンプルの安定と水分の蒸発を目的として、低湿度環境下で一定時間保存された後計量される。しかし、乾燥作業後も一定量の水分がエアロゾル内に残存している可能性が示唆されている。

もし、その残存含水量が無視できない量であるとするれば、数値モデル結果の出力としての乾燥重量との比較は全く意味を成さないものになる。本研究の目的は、実際の重量測定値に残存する水分量を見積ることである。

実大気中におけるエアロゾル含水量については多くの研究例がある (Winkler, 1973; Meng et al., 1995; Ueda et al., 2000 など) 一方で、乾燥作業後の残存含水量の測定例は少ない (Ohta et al., 1998; Puxbaum et al., 2000)。少ない測定結果では、一般的な適用性に欠ける。なぜなら、エアロゾル含水量を決定する化学組成、気温、相対湿度などは地域や季節によって非常に大きく変化し、また採取方法や乾燥作業の条件も測定例によってまちまちであるからである。そこで、本研究では、実際の残存含水量の測定研究例から、エアロゾルの水分蒸発速度を数値モデルにより見積もり、一般的に適用できる手法を確立することを目的とする。

2. 観測データと研究手法

2.1 節と 2.2 節では、本研究で対象としたヨーロッパの大気質モニタリングネットワーク及びエアロゾ

ル観測プロジェクトに関して簡単に紹介する。また 2.3 節では、本研究で用いた数値計算方法を説明する。

2.1 The European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP)

EMEP はヨーロッパ全域に渡り、200 以上の大気質測定局を設置している。そのうちエアロゾルの重量や化学組成を測定しているサイトはおよそ 50 ある。1977 年から現在に至るまで、大気汚染物質の測定結果や EMEP モデル（領域エアロゾル輸送モデル）結果の日間値、月間値および年間値が、インターネット上で公開されている (www.emep.int/index_pillutants.html)。観測手法は全ての測定局で統一されている。エアロゾル重量と化学組成は EN 12341 (CEN, 1998) に準拠して、気温 20°C、相対湿度 50% の標準状態で 48 時間保存された後に計測される。

測定されていないエアロゾル含水量を見積る際、気温と相対湿度のインプットが必要である。これらの気象データは EMEP では提供されておらず、それぞれの国の別々の組織で所持されている。さらに、これらの気象データは必ずしも EMEP の大気質測定局と同じ場所で測定されているとは限らない。本研究は時間の制約もあり、コンタクトに対する責任者の応答も十分ではなく、全ての国の気象データを集める事ができなかった。そこで NCEP (National Center for Environmental Prediction) の全球客観解析データ (www.arl.noaa.gov/ss/transport/archives.html) を、エアロゾル採取時の気象データとして代用した。

2.2 AUPHEP

AUPHEP (the Austrian Project on Health Effects of Particles) は、オーストリアのエアロゾルに関する集中観測プロジェクトであり、1999 年 6 月～2000 年 5 月の 1 年間に渡ってガス及びエアロゾルパラメータの連続測定（1 時間毎）と、1 日毎のエアロゾルの採取と成分分析を実施している。エアロゾルサンプルは、20°C 及び 50% で 24 時間保存された後に重量と化学組成を測定される (Hauck et al., 2003a; 2003b)。

2.3 熱力学平衡モデルと物質移動アプローチ

定常状態におけるエアロゾル含水量を計算するにあたり、熱力学平衡モデルである SCAPE module (Simulating Compositions of Atmospheric Par-

ticles at Equilibrium) (Kim et al., 1993a,b; Kim and Seinfeld, 1995; Meng et al., 1995a) を使用した。SCAPE モデルは、多成分系ガス-エアロゾル熱力学平衡モデルであり、一定温度、湿度における無機水溶性イオンと水の熱力学平衡を計算する。つまり、計算されるエアロゾル含水量は、温度、湿度及び無機吸湿性イオン濃度により決定される。SCAPE モデルはエアロゾルの理想的な内部混合状態を仮定しているが、これまでに実大気中のエアロゾルへの適用可能性は十分実証されてきた (Meng et al., 1995b; Meng et al., 1998; Ueda et al., 2000, Kajino et al., 2004)。

SCAPE モデルの入力は、 Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , NH_4^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- の 9 種の無機水溶性イオン物質濃度と、気温及び相対湿度である。出力は、熱力学平衡状態におけるエアロゾルに取り込まれた H_2O 濃度の他に、無機揮発性物質のガス-エアロゾル分配 ($\text{HNO}_3\text{-NO}_3^-$, $\text{NH}_3\text{-NH}_4^+$) 及び化合物濃度である。

SCAPE モデルでは、熱力学平衡に至るまでの時間が考慮されていないため、乾燥状態で保存されている期間における物質移動を考慮する必要がある。本研究では、Song and Carmichael (2001) の粒子をバルク的に扱う熱力学強制場における物質移動アプローチを用いた。物質移動係数はフィルター上のそれぞれのサンプルで一定とし、水分の蒸発は以下のように逆指数関数的に進行すると仮定する。

$$\frac{dQ_w}{dt} = k_w(Q_w^{\text{eq}} - Q_w). \quad (1)$$

ここで Q_w はエアロゾルの含水量、 k_w はフィルター上での水の物質移動係数、 Q_w^{eq} は標準状態で平衡に至ったときの水分量である。

k_w を計算する為に、一定時間保存した後の水分量を用いると、(1) 式は、

$$k_w = \frac{1}{t_c} \log \left(\frac{Q_{\text{real}} - Q_{\text{sta}}}{Q_{\text{rem}} - Q_{\text{sta}}} \right), \quad (2)$$

となる。ここで、 t_c は保存時間、 Q_{real} はエアロゾル採取時の実大気中（気温 T_{real} 、相対湿度 RH_{real} ）での含水量（SCAPE による計算値）、 Q_{sta} は標準状態（気温 T_{sta} 、相対湿度 RH_{real} ）における水分量（SCAPE による計算値）、 Q_{rem} は一定時間保存した後のサンプルの水分量（残存含水量）である。

一方、 k_w が分かっている場合、エアロゾルの残存含水量 Q_{rem} は以下のように計算される。

$$Q_{\text{rem}} = (Q_{\text{real}} - Q_{\text{sta}}) \exp(-k_w t_c) + Q_{\text{sta}}. \quad (3)$$

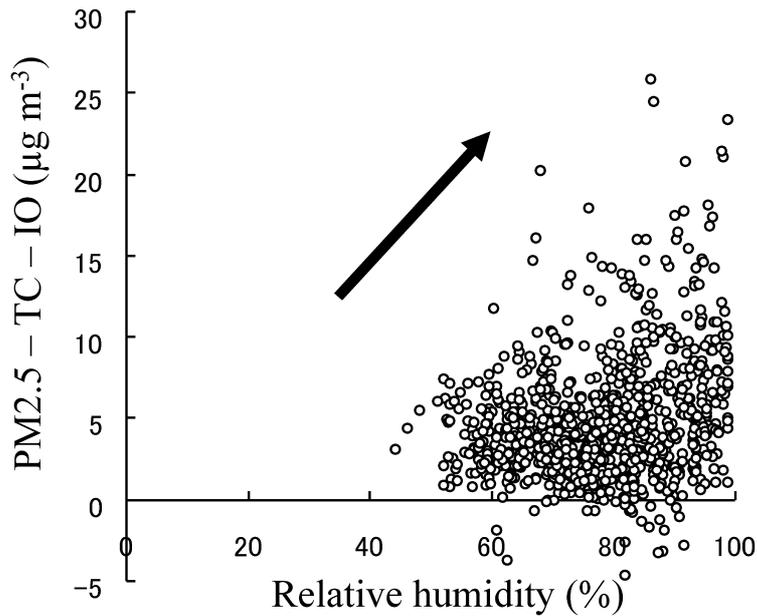


Fig.1 : Scatter diagram between relative humidity and PM2.5 - TC - IO at AU1, AU2 and AU3.

3. 結果

3.1節では、乾燥作業後もフィルター上でエアロゾルの熱力学的平衡が確立されていない可能性を示す。3.2節では、実際の観測例に基づいて得られたフィルター上のエアロゾルに含まれる水の物質移動係数の導出、3.3節では3.2節で導出した移動係数をAUPHEPやEMEPの観測例に当てはめて、ヨーロッパにおけるエアロゾル重量測定値に含まれる残存水分量を計算し、議論する。

3.1 フィルター上の熱力学平衡

EMEPやAUPHEPなどの測定手法では、エアロゾルサンプルは20°C、50%の標準状態で24~48時間保存されて、フィルター上のエアロゾルの平衡は完全に確立されていると考えられている。つまり、保存後に残存する水分量はほぼゼロという事である。そこで、エアロゾルの重量は採取時の気象条件とは全く相関が無いという事になる。ただしエアロゾルの水溶性および吸湿性成分は例外であり、これらの濃度はエアロゾルの採取時の含水量に依存すると考えられる。特に、 SO_4^{2-} や NH_4^+ などの濃度は相対湿度と $R=0.50$ 程度の相関を示した。これら水溶性成分は実際に測定されているので、エアロゾル総重量から全ての成分重量を差し引いた、いわゆる不明成分 (unidentified component) は採取時の相対湿度とは全く相関がないと考えられる。しかし以下に、エアロゾルの水分は完全には蒸発しておら

ず、熱力学平衡は確立されていない事を示す結果を述べる。

図1はAUPHEPのサイトであるAU1, AU2, AU3で測定されたエアロゾルの不明成分と相対湿度の散布図である。不明成分はPM2.5から無機水溶性成分 (IO; inorganic soluble components) と有機成分 (TC; total organic components) を差し引いたもので定義され、つまり無機有機全ての吸湿性成分は取り除かれている。しかし図1によると、相対湿度が高くなるにつれ、水を含むかもしれない不明成分は、値および振れ幅が大きくなっている。つまり、高湿度環境下で採取されたサンプルは乾燥後も水が含まれていた可能性を示唆している。

SCAPEモデルで計算されたAU1 (ウィーン、都市域) における採取時の年平均水分取り込み量は $14.0\mu\text{g m}^{-3}$ であり、エアロゾル総重量は $36.6\mu\text{g m}^{-3}$ であった。一方、標準状態で平衡に至った時のエアロゾル含水量は $0.34\mu\text{g m}^{-3}$ であった。つまり、実際の残存含水量はこれら二つの極値、採取時の割合 (38.3%) と標準状態で平衡になった時の割合 (0.9%) の間にあると考えられる。

EMEPにおける水分量を計算するために、2.1節のとおりNCEP客観解析のアーカイブデータを使用した。このデータは1日4回6時間毎にあり、北半球ポーラーステレオ座標 (リファレンス格子間隔は60°N, 80°Wで190.5km) である。SCAPEモデルのインプットとして、 $1/R^2$ で水平補間して日平均した2m高度の気温および相対湿度を使用し

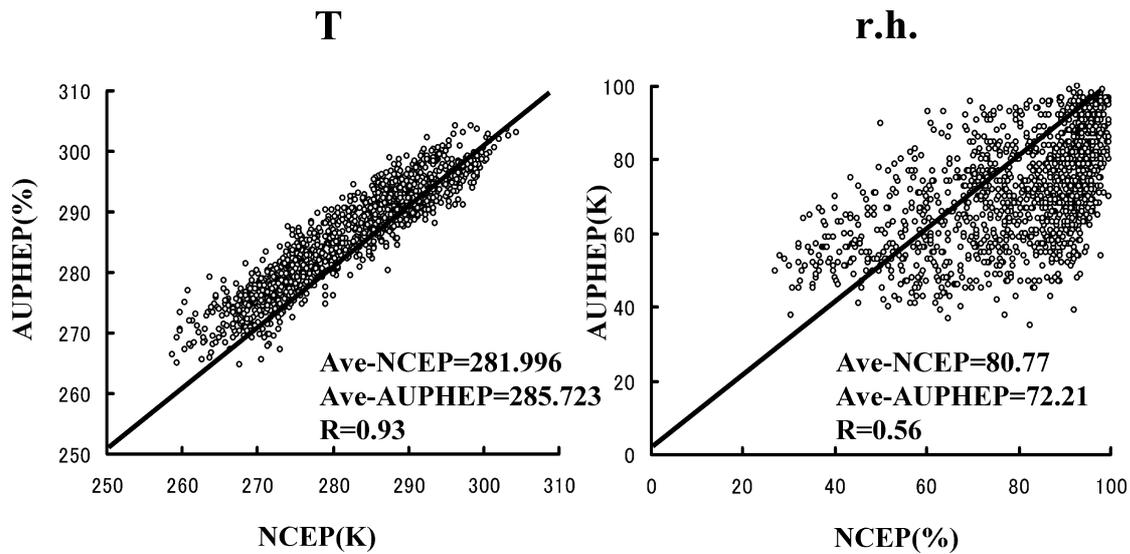


Fig.2 : Scatter diagrams between measured and NCEP temperature and relative humidity at AU1, AU2 and AU3.

た。図2はAUPHEPの観測点における実測定値とNCEP解析データ値の比較散布図である。NCEP解析データは気温については測定値と比較的良好一致を見せているが、相対湿度に対しては一致していない。エアロゾル含水量は相対湿度に大きく依存するので、NCEP解析データの本研究への適用は慎重に行われる必要がある。

相対湿度の不一致にも関わらず、1999年におけるチェコ共和国のEMEPサイトCZ01, CZ03での無機揮発性物質のガス-エアロゾル平衡はSCAPEモデルにより比較的良く再現された。これら測定局では揮発性物質であるアンモニア及び硝酸に関して、気体状および粒子状の濃度が6日置きにそれぞれ測定されている。測定された気相及びエアロゾル相濃度を足してSCAPEモデルに入力して、NCEPの気象データを用いて再び気相、エアロゾル相に再分配した計算結果と、元の観測結果の間の相関は、気相の NH_3 , HNO_3 及びエアロゾル相の NH_4^+ , NO_3^- の濃度についてそれぞれ0.79, 0.63, 0.75, 0.72であった。この結果はSCAPEモデルによる本計算への適用可能性を示すものである。

1999年におけるEMEPの49サイト、全11677サンプルの年平均SPM (total suspended particulate matters) 濃度は $20.9\mu\text{g m}^{-3}$ であり、NCEP解析データを用いた水分吸収量(採取時とみなす)は $18.7\mu\text{g m}^{-3}$ であった。一方、標準状態で平衡が確立された時の水分量は $0.54\mu\text{g m}^{-3}$ であった。つまり、SPMに含まれる残存水分量の割合は2.6%から89.5%の範囲に存在する。

3.2 実際に測定された残存含水量から求めた物質移動係数

Ohta et al. (1998) 及び Puxbaum et al. (2000) はそれぞれの標準状態で一定時間保存した後の残存含水量を実際測定している。これらの研究では、室内を 100°C まで上昇させ、その間の損失重量を水としている。この温度範囲では、有機物質の蒸発は認められない為、全ての失われた重量は水であるとみなすことができる。

Ohta et al. (1998) は、1991年11月から1992年10月の1年間、札幌においてエアロゾルの半月サンプリングを実施した。 $2\mu\text{m}$ の50%cut-off半径で 20 l min^{-1} で吸引し、 $11\text{mm}\phi$ のテフロンフィルターにエアロゾルを採取した。サンプルは14日間連続して吸引された後、30%の相対湿度環境下で1日以上保存された。(2)式に従ってフィルター上の水の物質移動係数 k_w を計算する際、 T_{real} 及び RH_{real} には札幌市の月平均値、 T_{sta} 及び RH_{sta} にはそれぞれ 20°C , 30%を与え、保存時間 t_c は24時間とした。計算された物質移動係数は図3の通りである。水平軸にはサンプリング期間を、左軸は物質移動係数 k_w (対数表示)、右軸はエアロゾルの総重量(mg)を示す。移動係数とエアロゾル重量には負の相関が見られる。つまり、エアロゾル重量が大きければ、水分の蒸発速度も遅いという事である。この結果は、フィルター上でのエアロゾルの凝集を示唆している。なぜなら、このバルク移動係数はエアロゾルの粒径に依存するからである。 k_w の平均値

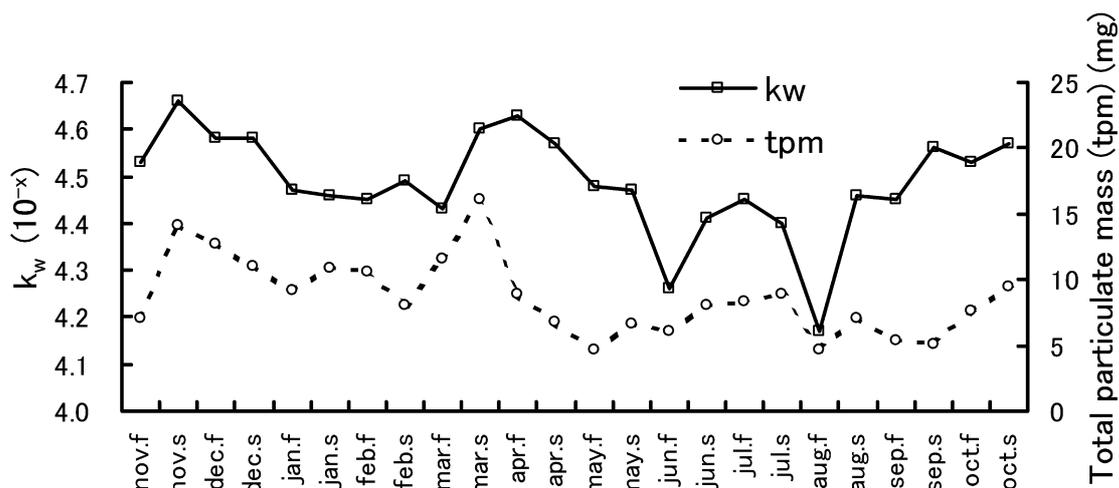


Fig.3 : Mass transfer coefficient of water on the filters calculated from the measurement of Ohta et al. (1998).

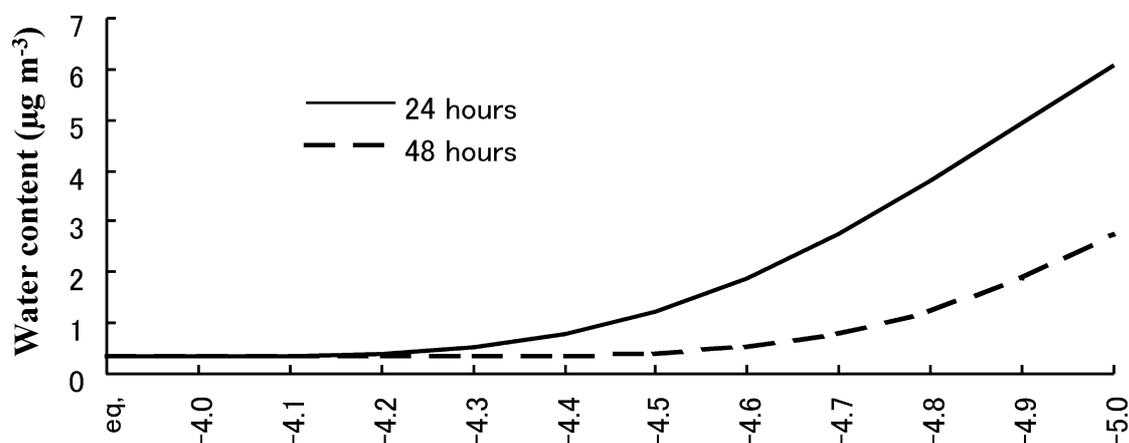


Fig.4 : The water content in the measured aerosol mass at AU1 while k_w is variable between 10^{-5} and 10^{-4} .

は $10^{-0.449}$ であり、 $10^{-4.66}$ から $10^{-4.17}$ の範囲を持つ。 k_w は保存時間 t_c に依存するので、たとえば t_c を 48 時間とした場合の k_w の平均値は $10^{-4.8}$ となる。しかし、どのサンプルも保存時間は 48 時間を超える事は無かったという事である (Sachio Ohta, personal communication)。SCAPE モデルで計算された採取時に取り込まれた水分量 Q_{real} は年平均で $6.2\mu\text{g m}^{-3}$ であり、標準状態で平衡に至ったときの水分量 Q_{sta} は $0.00\mu\text{g m}^{-3}$ であった。実際に測定された保存後の残存含水量 Q_{rem} は $0.42\mu\text{g m}^{-3}$ であった。

Puxbaum et al. (2000) は、1997 年 5 月 4 日から 10 日までの一週間、南アフリカ共和国においてエアロゾルの半日サンプリングを実施した。 $30\mu\text{m}$ の上部 cut-off 半径で $2.6\text{m}^3 \text{h}^{-1}$ で吸引し、 $47\text{mm}\phi$ のクォーツファイバーフィルターにエアロゾルを採取

した。サンプルは採取された後、飛行機でウィーンに運ばれてから、 22°C 、 50% で 24 時間保存された。飛行機による輸送時の環境条件が全く不明であるため、 T_{real} は 22°C 、 RH_{real} はそれぞれ 60% 、 70% と仮定して計算した。SCAPE モデルで計算された採取時のエアロゾル含水量 Q_{real} は 60% 、 70% でそれぞれ $15.7\mu\text{g m}^{-3}$ 、 $8.7\mu\text{g m}^{-3}$ であり、標準状態で平衡になった時の含水量 Q_{sta} は $0.68\mu\text{g m}^{-3}$ であった。一方実際測定された残存含水量 Q_{rem} は $2.85\mu\text{g m}^{-3}$ であった。 RH_{real} に 70% を用いた時の移動係数 k_w は平均で $10^{-4.65}$ 、範囲は $10^{-4.98}$ から $10^{-4.45}$ であった。一方、 $RH_{real}=60\%$ では、平均で $10^{-4.82}$ 、範囲は $10^{-5.25}$ から $10^{-4.53}$ であった。この観測例ではエアロゾル重量と移動係数の間には相関は無かった。

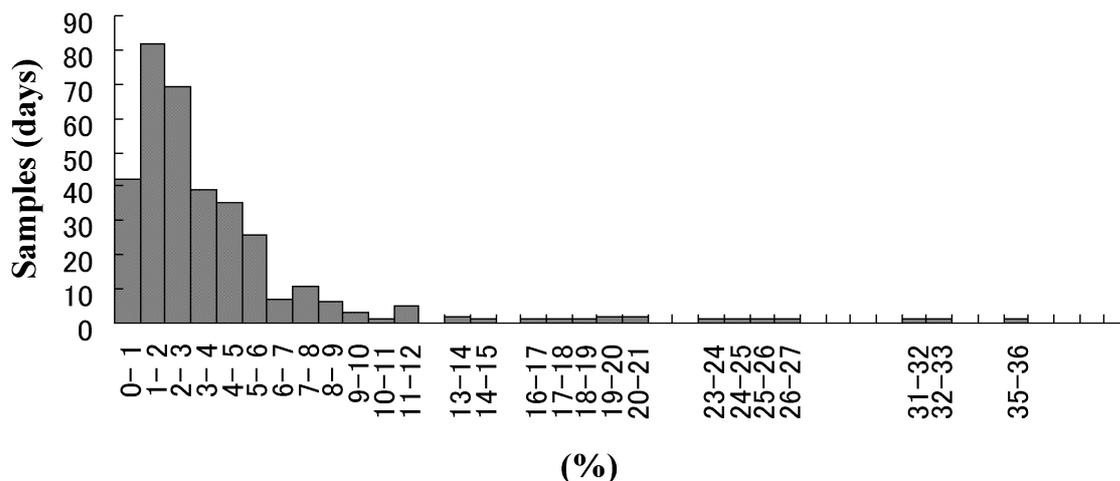


Fig.5 : The ratio of water content to measured PM2.5 mass at AU1 when k_w is $10^{-4.5}$.

Table 1 : The seasonal difference of the water content at AU1.

	R.H.	PM2.5 ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Unidentified ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Water ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Ratio of Water to PM2.5	Ratio of Water to Unidentified.
Winter	80.2%	31.2	5.58	3.00	9.43%	54.7%
Summer	68.0%	14.7	3.95	0.35	2.39%	8.80%

Winter = Nov. Dec. and Jan.
Summer = May. Jun. And Jul.

3.3 ヨーロッパにおけるエアロゾル残存含水量

AUPHEPにおける残存含水量を3.2節で議論した物質移動係数を用いて見積った。移動係数は様々な要素に依存すると考えられる。例えば、フィルター上のエアロゾル重量、サンプラーのcut-off半径、フィルターの直径などである。AUPHEPに用いられたサンプラーのcut-off半径は $2.5\mu\text{m}$ であるので、移動係数はOhta et al.(1998)の方に近いと考えられる。しかし、AUPHEPではOhta et al.(1998)のローボリュウム (20l min^{-1}) に対して、ハイボリュウムサンプラーを使用しており (500l min^{-1})、1日という短時間サンプリングにも関わらずサンプルの平均重量は $15.3\text{mg sample}^{-1}$ であった (Ohta et al.(1998)では14日かけて平均 7.9mg sample^{-1})。さらに、AUPHEPでは $150\text{mm}\phi$ のクォーツファイバーフィルターを使用しているのに対して、Ohta et al.(1998)では $11\text{mm}\phi$ のテフロンフィルターを使用している事にも注意が必要である。そこで今後の議論では、物質移動係数 k_w にある程度の幅をもたせて計算を行った。しかし、 k_w は全てのサンプルで一定とし、エアロゾルの重量には依存しないと

した。なぜなら、重量と移動係数の関係は明確ではないからである。

図4は、AU1において、 k_w が 10^{-5} から 10^{-4} まで変化したときの年平均の残存含水量である。縦軸は含水量 ($\mu\text{g m}^{-3}$)、横軸は物質移動係数である。実線は t_c を24時間とした時、破線は t_c を48時間とした時の値である。一番左の値は、標準状態で平衡が確立している場合の含水量を示す。採取時の含水量は平均で $14.0\mu\text{g m}^{-3}$ であり、 20°C 、50%の標準状態での平衡含水量は $0.34\mu\text{g m}^{-3}$ である。移動係数が 10^{-5} であれば、初期の水分の半分程度は24時間後にフィルター上に残存する。 $10^{-4.2}$ 以上では、24時間後にほぼ平衡が確立される。 $10^{-4.6}$ では48時間後には水分はほとんど蒸発するが、24時間では3分の1程度の水分が残っている。移動係数が $10^{-4.8}$ 以下であれば、48時間以上の保存時間が必要となる。

図5は、Ohta et al.(1998)の平均値 $10^{-4.5}$ を用いた時の、AU1における残存含水量のPM2.5に対する割合を示している。横軸は割合の範囲を表し、縦軸は1年間全343サンプルのうち該当範囲をカ

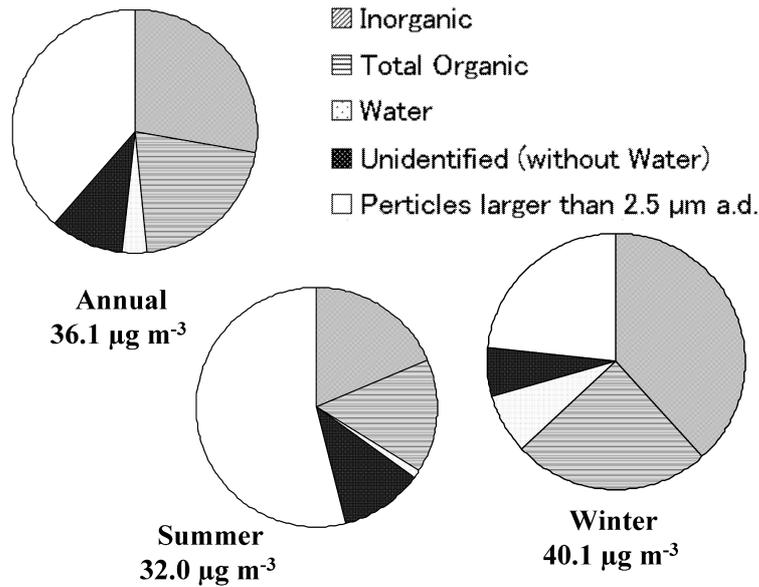


Fig.6 : The pie charts of the components in total suspended particles (TSP) at AU1. The left is annual average, the center is average in summer and the right is in winter.

ウントした日数である。最も頻度が高い範囲は1~2%でありカウント日数は82日で全体の23.9%を占める。平均値は4.1%, 最大値は35.9%であり, 標準偏差は20.0であった。ヨーロッパは冬季に湿度が高くなり, エアロゾル濃度も高くなる為, 季節変化を詳細に議論する必要がある。

表1に, AU1における残存含水量に関する夏平均と冬平均の比較を示す。AU1において最も月平均湿度が高かった11月, 12月, 1月の3ヶ月を冬季とし, その半年逆の5月, 6月, 7月を夏季とした。冬平均の相対湿度は80.2%, 夏平均は68.0%であった。測定されたエアロゾル重量は冬は夏の2倍以上であった。不明成分, つまりPM2.5からIOとTCを引いた値は, 冬は夏より50%高かった。残存含水量 ($k_w=10^{-4.5}$, $t_c=24$ hrs.) は冬平均で $3.0 \mu\text{g m}^{-3}$ に対して, 夏平均では $0.35 \mu\text{g m}^{-3}$ であった。冬季は観測されたPM2.5濃度のうち10%, 不明成分の半分以上が水分であった。

図6は, AU1におけるTSP(total suspended particulate matters)の各成分要素を示す円グラフである。左から年平均, 夏平均(表1と同じ), 冬平均である。それぞれのグラフの下に示す数字はTSP濃度である。不明成分は計算された残存含水量を除いている。冬季では夏季に比べて微小粒子(PM2.5)が多く, 粗大粒子が少なかった。湿度が高く, 吸湿性エアロゾル濃度(微小粒子に多く含まれる)が大きかったため大気中から水分を多量に取り込み, その結果として残存含水量は冬季で非常に大きくなっ

ていた。また, 全体のエアロゾル濃度が高かった為に凝集が生じて蒸発速度が遅くなっていたと考えられるが, この計算では物質移動係数を一定としているため, 蒸発速度の遅延は考慮していない。従って, 実際の差はこの結果よりもさらに大きいものであったと考えられる。

図7は, AU1において異なる物質移動係数を与えた時の, 標準状態で保存中のエアロゾルサンプル含水量の時間変化を示す。縦軸は年平均の含水量, 横軸は採取後からの経過時間である。採取直後の水分量は $14.0 \mu\text{g m}^{-3}$ であり, 標準状態で平衡が確立された時の水分量は $0.34 \mu\text{g m}^{-3}$ である。4本の線は, 初期の水分の95%が蒸発した(i.e., 水分量が $1.02 \mu\text{g m}^{-3}$ になった)時間まで描いている。 $k_w=10^{-4.5}$ では, 30時間後にはフィルター上でエアロゾルはほぼ平衡に達するが, $10^{-4.8}$ では2日以上, $10^{-5.0}$ では3日以上保存時間が必要である事が分かった。さらに, これらの値は全て年平均であるので, 冬季はさらなる保存時間が必要である。

EMEPの49サイトにおける1999年の年平均残存含水量(20°C, 50%, 48hrs.)は, k_w が $10^{-4.0}$, $10^{-4.5}$, $10^{-4.8}$, $10^{-5.0}$ のとき, それぞれ $0.54 \mu\text{g m}^{-3}$, $0.61 \mu\text{g m}^{-3}$, $1.7 \mu\text{g m}^{-3}$, $3.8 \mu\text{g m}^{-3}$ であった。これは年平均SPM濃度($20.9 \mu\text{g m}^{-3}$)の, それぞれ2.6%, 2.9%, 8.1%, 18.2%に相当する。

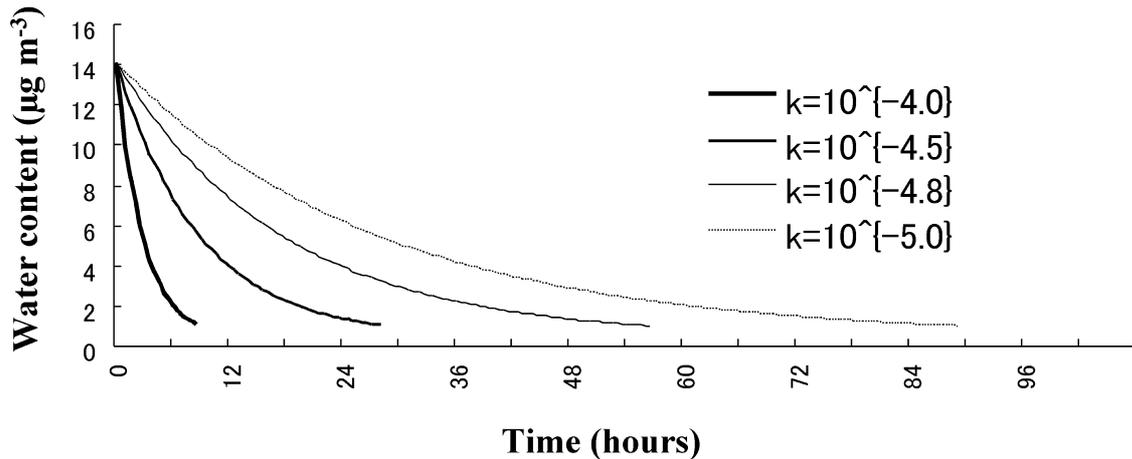


Fig.7 : Annual means of time variations of water evaporation to achieve equilibrium state using different mass transfer coefficients at AU1. The lines are plotted until 95% of the initial amount of water is evaporated.

4. 結論

フィルターサンプリングされたエアロゾルは低湿度環境下で一定時間保存されたにもかかわらず、熱力学的平衡状態に達しておらず、エアロゾル重量測定値にはある程度の残存水分量が含まれていた。

実際の残存含水量測定例から見積った、フィルター上のエアロゾルに含まれる水の物質移動係数は、 10^{-5} から 10^{-4} の範囲であり、平均で $10^{-4.49}$ であった。移動係数とエアロゾル重量の間には負の相関があった。エアロゾルの重量が大きければ、フィルター上の水の蒸発速度は遅い。つまり、エアロゾルがフィルター上で凝集している可能性が示唆された。

実際の残存含水量測定例から見積った様々な物質移動係数 k_w を用いて、AUPHEP (the Austrian project on health effects of particles) のサイト AU1 (ウィーン, 都市域) のデータにおける残存含水量を計算した。 k_w が $10^{-4.5}$ のとき、エアロゾル濃度に対する残存含水量の割合は、0.0%から 35.9%の範囲であり、平均は 4.1%、最頻範囲は 1~2% (23.9%のデータが該当) であった。冬季は湿度が高く (相対湿度は平均で 80.2%)、無機親水性エアロゾル濃度も高く (全重量の 3 分の 1)、エアロゾルは大気中から水分を多く取り込んだ結果、不明成分のおよそ 54.7%は水であった可能性が示唆された。一方夏季では平均相対湿度は 68.0%であり、不明成分のうち 8.8%が水であった。年平均で、初期含水量 (採取直後のエアロゾル含水量) の 95%が蒸発するまでに、およそ 30 時間必要であることがわかった。冬季は夏季に比べてさらに長い保存時間が必要であることがわかった。

EMEP の 49 サイトにおいては 1999 年の年平均で、移動係数が 10^{-4} から 10^{-5} まで変化したとき、48 時間の保存時間後に残存する含水量は $0.54 \mu\text{g m}^{-3}$ から $3.8 \mu\text{g m}^{-3}$ の範囲にあり、これは総エアロゾル濃度の 2.6%から 18.2%に匹敵した。

エアロゾル重量観測値における残存含水量は無視できないが (特に冬季に重要)、モデル結果と測定結果の不一致を説明することは出来ない。また、本研究手法には多くの不確定要素が存在する。 k_w は測定結果によって大きく変化し、さらに残存含水量もまた k_w によって大きく変化する。より正確な残存含水量の見積もりには、さらなる実験による k_w の高確化が不可欠である。

エアロゾル輸送モデルとエアロゾル重量測定法について、本研究結果は双方の改善可能性を示唆するものである。保存時間をさらに長くすることによって、エアロゾル重量濃度は減少して乾燥重量に近づくことができる。それでもまだ、モデルと観測が一致することは無いであろう。また、エアロゾル濃度は観測値に比べて明らかに大きいことは明白であるが、このエアロゾル含水量が人体にどのような影響を及ぼすのかは現段階では不明である。

謝 辞

本研究は、国際応用システム解析研究所 (IIASA; International Institute for Applied Systems Analysis) の実施する Young Scientist Summer Program (YSSP) in 2003 の期間中に主に為された。留学に

あたっては、京都大学教育研究振興財団の「留学派遣」奨励金を頂きました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- CEN (1998): Air quality - determination of the PM10 fraction of suspended particulate matter - reference method and field test procedure to demonstrate reference equivalence of measurement methods. Brussels, European Committee for Standardization (European Standard EN 12341).
- Dockery, D.W., Pope, C.A. and Xu, X. (1993): An association between air pollution and mortality in six US cities. *New England Journal for Medicine* 329: pp. 1753-1759.
- Hauck, H., Gomiscek, B., Stopper, S., Puxbaum, H., Kundi, M. and Preining, O. (2003a): Equivalence of Measuring Methods for PM. *Environmental Science and Technology* (submitted).
- Hauck, H., Berner, A., Frischer, ., Gomiscek, B., Kundi, M., Neuberger, M., Puxbaum, H., Preining O. and AUPHEP-Team (2003b): AUPHEP - Austrian project on health effects of particles - general overview. *Atmospheric Environment* (submitted).
- Kajino, M., Ueda, H., Satsumabayashi, H. and An, J. (2004): Impacts of the Eruption of Miyakejima Volcano on Air Quality over Far East Asia. (submitted).
- Kim, Y.P., Seinfeld, J.H. and Saxena, P. (1993a): Atmospheric gas-aerosol equilibrium: I. Thermodynamic model. *Aerosol Science Technology*, Vol. 19, pp. 157-181.
- Kim, Y.P., Seinfeld, J.H. and Saxena, P. (1993b): Atmospheric gas-aerosol equilibrium: II. Analysis of common approximations and activity coefficient calculation methods. *Aerosol Science Technology*, Vol. 19, pp. 182-198.
- Kim, Y.P. and Seinfeld, J.H. (1995): Atmospheric gas-aerosol equilibrium: III. Thermodynamics of crustal elements Ca^{2+} , K^+ and Mg^{2+} . *Aerosol Science Technology*, Vol. 22, pp. 93-110.
- Meng, Z., Seinfeld, J.H., Saxena, P. and Kim, Y.P. (1995a): Atmospheric Gas-Aerosol Equilibrium: IV. Thermodynamics of Carbonates. *Aerosol Science Technology*, Vol. 22, pp. 131-154.
- Meng, Z., Seinfeld, J.H., Saxena, P. and Kim, Y.P. (1995b): Contribution of water to particulate mass in the south coast air basin. *Aerosol Science Technology*, Vol. 22, pp. 111-123.
- Meng, Z., Dabdub, D. and Seinfeld, J.H. (1998): Size-resolved and chemically resolved model of atmospheric aerosol dynamics. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 103, pp. 3419-3435.
- Ohta, S., Hori, M., Yamagata, S. and Muraio, N. (1998): Chemical characterization of atmospheric fine particles in Sapporo with determination of water content. *Atmospheric Environment*, Vol. 32, No. 6, pp. 1021-1025.
- Pope, C.A., Thun, M.U. and Nambodim, M.M. (1995): Particulate air pollution as a predictor of mortality in a prospective study of US adults. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, Vol. 151, pp. 669-674.
- Puxbaum, H., Rehd, J., Allabashi, R., Otter, L. and Scholes, M.C. (2000): Mass balance of the atmospheric aerosol in a South African subtropical savanna (Nyilsvely, May 1997). *Journal of Geophysical Research*, Vol. 105, No. D16, pp. 20,697-20,706.
- Song, C.H. and Carmichael, G.R. (2001): A three-dimensional modeling investigation of the evolution processes of dust and sea-salt particles in east Asia. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 106, No. D16, pp. 18,131-18,154.
- Ueda H., Takemoto, T, Kim, Y.P. and Sha, W. (2000): Behaviors of volatile inorganic components in urban aerosols. *Atmospheric Environment*, Vol. 34, pp. 353-361.
- Winkler, P. (1973): The growth of atmospheric aerosol particles as a function of the relative humidity. II. An improved concept of mixed nuclei. *Aerosol Science*, Vol. 13, pp. 373-387.

Modeling Liquid Water Content in Measured Aerosol Mass

Mizuo KAJINO, Hiromasa UEDA, Wilfried WINIWARTER, Markus AMANN

Synopsis

The contribution of liquid water to measured aerosol mass was assessed using a numerical approach for European measurement data. Aerosol mass is usually determined after conditioning of the filter under dry condition for a predefined period according to a standard procedure. Consequently, water in aerosols is assumed to be at very low concentrations. However, we find indications that the equilibrium of aerosol is not fully established and water is not completely evaporated after the conditioning.

Keywords : Tropospheric aerosols; water uptake; numerical simulation; conditioning procedure