

# 都市大気中における凝結核数におよぼす光化学反応 粒子の役割\*

児 島 紘\*\* 関 川 俊 男\*\*

## 要旨

都市大気中において凝結核数の日変化がある事は知られている。従来、日の出又は人間活動の開始と共に凝結核数の急激な増加がある。その説明として光化学反応により発生した粒子によるとされてきた。我々は実際に光化学反応が主原因となりうるかどうか室内実験を加えて検討を行った。その結果、光化学反応により発生した粒子による凝結核数の増加の割合は、光化学粒子の最大生成率を示す正午頃でせいぜい20%である事が推定された。

## 1. はじめに

光化学反応は都市の様に汚染された大気中ではエアロゾル粒子の一つの発生源と考えられている。それは他の粒子の発生源、例えば人間生活、自動車の排気等と異なる点がある。つまり発生源としてこの形が、光化学反応によるものは空間発生源とみなされるが他のものは点または面発生源である。この様に光化学反応により発生した粒子（光化学反応粒子）は他の粒子と異った性質を持つ事が予想され、その研究はエアロゾル粒子の性質、役割を考えるうえで重要になると思われる。また光化学反応の第1次反応とスモックと呼ばれる可視の粒子との中間の粒子として光化学反応粒子の役割も解明する必要がある。

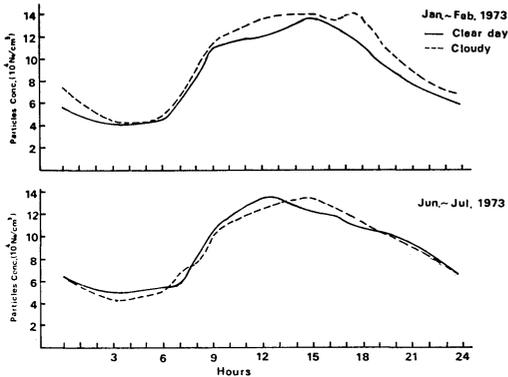
エアロゾル粒子の観点からの光化学反応に関する研究は Aitken により初期に報告された。彼は半径約 $10^{-7}$ cm以上の粒子濃度を測定できるエイトケンカウンターを開発し、それを使用し、戸過して粒子を含まない空気に太陽光を当てると粒子が発生する事を発見した。その反応に亜硫酸ガスが関係していると報告している。Verzar (1957, 1959) は山岳地帯でエイトケン粒子濃度（凝結核）を連続測定し、積雪がある晴れた日に異常な増加がある事に注目した。この現象を光化学反応により粒子が発生したのであろうと解釈し、別に室内実験で光化学粒

子の発生を確認した。その後多くの研究者（例えば Hoppe, 1961）により研究が進められ、光化学粒子の発生に関係するであろうと思われる気体として亜硫酸ガス、アンモニアガス、硫化水素等が報告されている。Bricard (1968, 1972) は昼間と夜間の空気とでは、それに紫外線を照射した場合に粒子の発生量に差がある事を報告している。また、彼は光化学反応における亜硫酸ガスの役割、光化学反応粒子の平均粒径の測定等についても詳しく報告している。

従来報告されている粒子総数（エイトケン粒子または凝結核）の各地におけるデータから、都市においては明瞭な日変化を示す事が判明している。日変化の特色の一つである日の出と共に濃度の増加は光化学反応によるものとして説明、あるいは推定されている (Nadi, 1961; Endo, 1970)。この問題に関して Hogan (1968) はさらに詳しく論じている。彼は自動化したポラックカウンターを使い、夏時間 (Daylight time) から標準時間 (Standard time) への移行の日を含んだ20日間、凝結核の連続測定を行い、その解析結果から凝結核数の朝における増加は人間活動よりむしろ日の出の時刻に依存する事がわかった。この事をもとに都市での粒子発生源は光化学反応が最も重要であろうと推論している。Husar (1972) はロサンゼルスでの粒子の粒径分布と光化学粒子の生成率を測定し、光化学反応の重要性を論じている。我々は都市における光化学反応による粒子の役割について知る目的で都市大気中の粒子総数のうち何割程度が光化学反応によりできたものか室内実験を加えて推論する。

\* The experiment on the effect of photochemical reaction on condensation nuclei in the urban atmosphere

\*\* H. Kojima, T. Sekikawa, 東京理科大学  
—1974年6月8日受理—



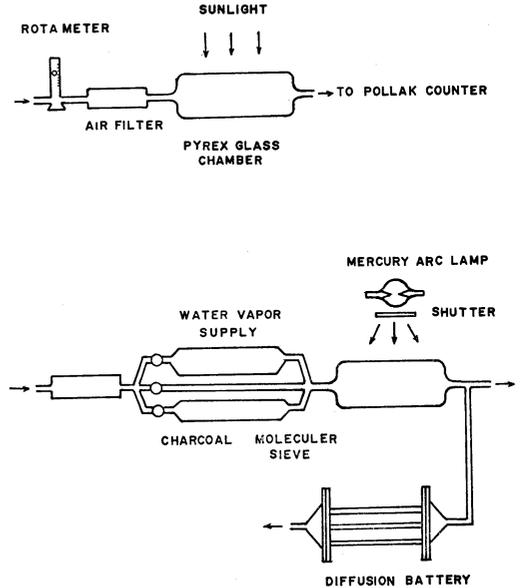
第1図 東京における粒子総数の日変化

## 2. 粒子総数の日変化

我々は1973年1～2月及び6～7月に粒子総数の連続測定を行った。測定は東京、神楽坂の大学講内の5階建ての建物の2階の窓から空気を取り入れた。取入口の高さは地上約5mで、そこは交通量の多い道路から約20m奥へ入った場所である。測定器は自動化したポラックカウンターを使い5分毎に1回の測定がなされる。第1図は1～2月と6～7月におけるデータのうち晴天日と曇天日のデータを取り出し、(その日数はおおの7～10日間)毎正時の値を平均したものである。日変化の型は多くの研究者により報告されているものと同じであり、朝6時頃より増加し始め、11時頃に最大になりその値が夕方まで続き、20時頃より徐々に減少し、3～4時頃に最小値になる。東京では光化学反応は冬にはほとんど起こらない、それ故夏と冬では粒子総数の日変化の型及び最大値に差がでてくると思われる(例えば日の出以後の数の増加の割合、増加し始める時刻、正午頃における値について)。また晴天日と曇天日では日射量に大きな差があり、前と同様な事が言えるかもしれない。我々の測定から3～4時の最小値の1.5倍になる時刻はいつでも6時半頃であり、最大値になる時刻、及び粒子総数の最大値にも差はみとめられない。しかし、光化学スモッグ警報が出されたような気象条件では昼夜共に高い濃度を示す事が多い。これらの事象のみで光化学反応により粒子総数の増加があるか否かを判断する事は困難であるので室内実験を加えて推論する。

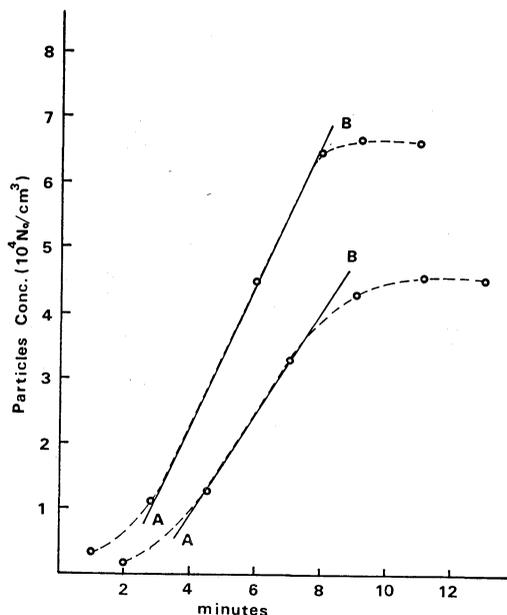
## 3. 濾過した空気中での光化学反応粒子

光化学反応粒子を発生させるために第2図のような装置を使用した。流量計を通った外気はグラスウールをつめたフィルターで既存の粒子が取りのぞかれる。このフィルターは既存の粒子の99%以上を取りのぞく事ができ

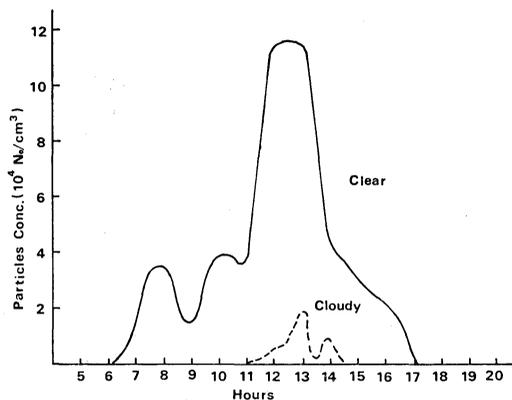


第2図 光化学粒子発生装置。上図：太陽光を照射した場合、下図：水銀アークランプを使用

る。一方それは不純ガス(Trace gas)を吸着する事は少なくこの種の実験に適していると思われる。その通過した空気を内容積30l、厚さ3mmのパイレックスガラス製の円筒型容器に導入する。パイレックスガラスは紫外線波長の領域まで吸収が少ないため光化学反応の実験にはよく使用される。この容器中でその空気は太陽光または水銀アークランプからの光で照射され、発生した粒子はポラックカウンターで測定される。容器中での照射時間は空気の流速を変えることにより変化させる。光化学反応粒子の発生量は不純ガスの量、光の波長別強さ、等により決まると思われるが、単位体積、単位時間当りの生成量( $Q_N$ )を決定できれば以後取り扱いが便利になる。これについてはHusar(1972)により試みられている。我々は照射時間対粒子濃度との関係から生成量を算出する方法を試みた。容器内で一定の割合で粒子の生成がある場合、粒子数は時間と共に増加し、おたがいの凝集による減少量とがつりあった時に最大値を示すであろう。第3図は太陽光での照射時間と粒子数との関係を測定した例である。照射時間の増加と共に粒子数は急激に増加し、最大値に達した後に徐々に減少する。この変化の型は従来の報告と同じであり、最大値に達した以後の粒子の減少は不純ガスの反応が飽和になったためであると考えられる。しかしGerhard(1955)の実験によると、この反応で重要な役割をはたすと思われる亜硫酸ガ



第3図 照射時間対光化学粒子数. A, Bは生成率を求めするために引いた近似的な直線



第4図 発生した光化学粒子数の晴天日と曇天日の例. 照射時間は6分間

示す。縦軸は6分間の照射時間で生成された粒子の濃度である。直線は晴天日、破線は曇天日における例である。観測した位置が理想的とは言えず典型的な例では無いように思われる。予想される典型的な変化として晴天日では雲が無ければ日の出と共に粒子は増加し日中は同じ値が続き、日没と共に減少し夜間には零になると想像される。曇天日は雲の厚さにより大きく変わり曲型的な型を見出す事は困難であるが一般には晴天日より生成量ははるかに少ないだろう。同じ晴天日でも気象条件により大きく異なる。特に風速に依存する場合が多く、これは大気中の不純ガスの濃度に差があるためと思われる。

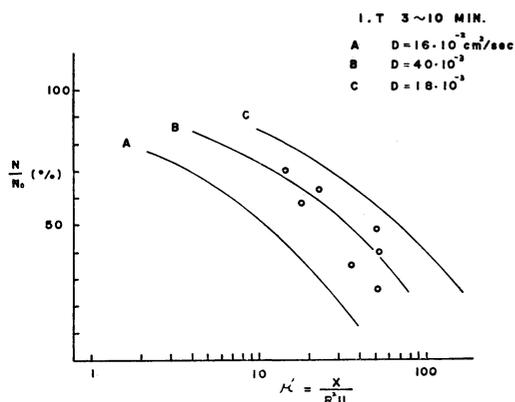
光化学反応粒子の平均粒径測定のため Bricard (1968) の用いたと同じ方法の拡散チューブとボラックカウンターを併用して拡散係数を求める方法を採用した。拡散チューブは内径6mm 長さ100cmのガラス製のパイプ10本から成る。汚過した空気に3~10分間照射して光化学粒子を発生させ、一定の流速で拡散チューブを通す。通す前の濃度( $n_0$ )と通過させた後の濃度( $n$ )を測定する。その比 $n/n_0$ から拡散係数への変換は Demarkas の式をもとに計算した (Fuchs, 1963)。

第5図は測定結果を示す。横軸は拡散チューブの寸法、及びそれを流れる流速による定数 $\mu'$ をとっている。 $X$ はチューブの長さ、 $R$ はチューブの内径 $\bar{U}$ はそれを流れる平均流速である。A, B, Cは粒子の拡散係数を図中の値のように仮定した場合の曲線である。これから光化学粒子の平均半径として近似的に $2 \times 10^{-7}$ cmが求まる。

容器内での光化学粒子の発生消滅についてもう少し詳しく考えてみる必要がある。容器内での粒子濃度の時

スの酸化の割合は1時間当たり0.1~0.2%であり、ここで取り扱う時間の範囲では反応が飽和に達すると考えられない。Walter (1973) は一定の割合で粒子の生成がある場合の粒子の凝集を考え、粒子数の時間変化を計算している。その結果は実験結果と非常に似ており、最大値に達した以後減少する事についての説明もつく。この事より第3図に示した現象を一定の割合で粒子の生成があり、凝集により粒子が減少すると考える事が妥当であると思われる。他の問題点として検出器として使用しているボラックカウンターの粒子の最少検出限界の不明瞭さである。これについて一般化された説はなく理論的に出された値として半径 $10^{-7}$ cm 付近であると言われている。一方光化学反応により最初にできた第1次粒子は半径 $5 \sim 8 \times 10^{-8}$ cm であると考えられている (Junge, 1963)。第3図において最初の2分間までの照射時間で粒子の生成を検出できない理由として、第1次粒子がボラックカウンターの検出限界粒径に達するに時間がかかる事が原因であると思われる。我々は第3図の曲線の急激な増加を示す部分を直線と仮定し、その傾き(A, B)から $Q_N$ を算出した。この方法では照射開始後2分以内について考慮していない事にあいまいさが残り、概算値の決定という程度の精度しかもたないと思われる。

光化学粒子の発生量の日変化を測定した例を第4図に



第5図 光化学粒子の平均半径. I.T. は照射時間, D. は拡散係数

間変化を考える式として大気電気分野でしばしば使われる小イオンの時間変化を表わす式を応用する。(1)式は光化学粒子 ( $n_p$ ) の時間変化を表わす式である。

$$\frac{dn_p}{dt} = Q_N - \frac{\alpha}{2} n_p^2 - \beta n_p \quad (1)$$

右辺第1項は粒子の生成率, 第2項は粒子どうしの凝集による減少を表わす項, 第3項は容器への付着による減少を表わす項である。 $\alpha$ は粒子の半径, 電荷を持つか否か, 粒径の分散の度合による係数,  $\beta$ は容器の大きさ, 型等によるが第1近似として定数であるとする。第3図のような測定を行い,  $Q_N$ をA, Bの傾きから平衡になった  $n_p$ を同図の最大値を取る事による, (1)式の係数  $\alpha, \beta$ を求める。10回の測定をもとに最小自乗法で  $\alpha/2, \beta$ を計算すると  $1.66 \times 10^{-8} \text{cm}^3/\text{sec}$  と  $7.22 \times 10^{-4}/\text{sec}$  となった。前者は前に測定で求めた光化学粒子の平均半径を  $2 \times 10^{-7} \text{cm}$  とした場合の凝集係数 (Fuchs, 1963) よりかなり大きな値である。しかし粒径が単一でなく分散している場合の凝集係数はずっと大きくなり, 光化学粒子の粒径がかなり分散していると考えれば我々の測定値はそれほど異常な値ではないと思われる。

#### 4. 既存粒子を含む場合の光化学粒子

既存の粒子を含む場合の光化学粒子の時間変化は(1)式に既存の粒子への付着の項を加えたものであると考える。

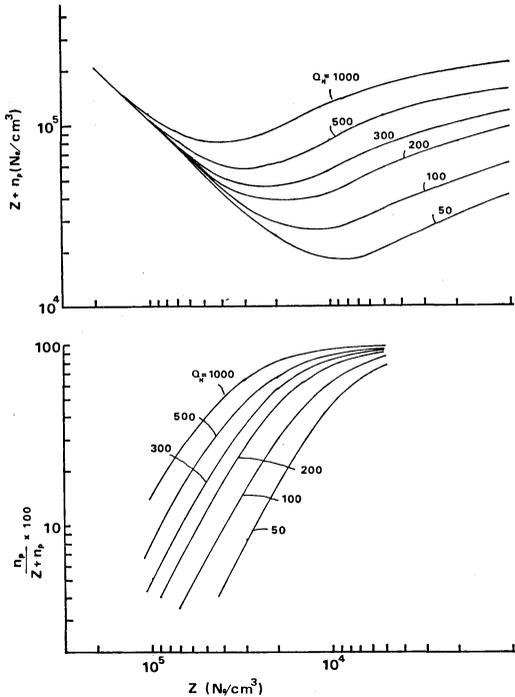
$$\frac{dn_p}{dt} = Q_N - \frac{\alpha}{2} n_p^2 - \beta n_p - \gamma n Z \quad (2)$$

$\gamma$ は付着係数,  $Z$ は既存粒子濃度である。 $\gamma$ は既存の粒子の粒径分布, 電荷を持つか否か等による係数であ

第1表 都市大気中での  $\gamma$  の測定値

$Q_N$ (No/cm <sup>3</sup> sec)	$Z$ (No/cm <sup>3</sup> )	$Z+n_p$ (No/cm <sup>3</sup> )	$\gamma$ (cm <sup>3</sup> /sec)
	$\times 10^4$	$\times 10^4$	$\times 10^{-8}$
100	0.94	2.10	8.25
100	1.02	1.96	10.00
140	0.58	3.48	6.22
140	1.72	2.88	7.15
180	1.49	4.44	3.30
260	1.60	4.90	4.15
400	0.60	8.00	5.75
400	1.40	5.06	6.88
500	0.44	11.44	4.54
500	0.94	13.80	5.96
500	0.96	6.10	8.48
500	1.02	10.60	8.03
500	1.40	8.80	3.44
500	3.00	6.48	4.47
500	4.00	5.40	8.70
600	0.81	10.00	5.50
600	1.38	8.28	5.05
600	3.48	7.74	3.74
1200	3.72	15.00	2.14
1500	0.68	23.20	3.53

る。 $\gamma$ を実験的に求める。装置は前章までに用いたものと同様であるが,  $Q_N$ の変化を容易にするためには太陽光に代って水銀アークランプを使用した。実験の手順は外気と外気を汚過した空気を適当に混合し照射用容器に入れ, 同時に粒子濃度  $Z$ を測定する。次に約10分間照射し光化学粒子を生成させた後に粒子濃度を測定する。この粒子濃度は  $Z+n_p$ に相当する。光を照射しない場合でも10分間に  $Z$ の値は減少するがまえもって減少率を測定しておきそれを用いて補正を行った。 $Q_N$ は前章で述べた方法で求める。このように  $Q_N, Z, n_p+Z$ が求められれば, (2)式を平衡であるとし  $\alpha, \beta$ は前章で求めた値を使い  $\gamma$ の値を得る事ができる。10分間の照射で平衡に達しているか否かが問題である。(2)式の近似解は  $\alpha n_p + \gamma z + \beta$ が一定であるという仮定で Israel (1970)により求められている。それを使い平衡における  $n_p$ の90%の濃度に達するのに要する時間を求め, 平衡か否かのめやすにする。我々が行った実験で平衡になりずらいと思われる条件である。 $Q_N$ が100個/cm<sup>3</sup>/sec,  $Z$ が10<sup>4</sup>個/cm<sup>3</sup>である場合のその時間は400秒であった。この事から10分間の照射時間でほぼ平衡であると考



第6図 上図各々の  $Q_N$  に対する  $Z$  対  $Z+n_p$  の関係、下図各々の  $Q_N$  に対する  $Z$  対  $n_p/(Z+n_p)$  の関係

えて良いと思う。第1表は昼間の空気での実験結果を示す。 $\gamma$ の測定値は  $3 \sim 10 \times 10^{-7} \text{cm}^3/\text{sec}$  の範囲に入り平均値としては  $5.8 \times 10^{-7} \text{cm}^3/\text{sec}$  であった。

$\gamma$ について平均値を採用すれば(2)式中の各係数が求まった事になる。但し外気中での光化学粒子の挙動を考える場合(2)式の右辺第3項は容器の壁への付着の項であるから考える必要がない。平衡と仮定して種々の  $Q_N$  に対する  $Z$  対  $Z+n_p$  を計算すると第6図のようになる。また同図に  $Z$  対  $n_p/(Z+n_p)$  を百分率で表わした曲線を同時に示す。これから既存の粒子が存在する場合、光化学反応によりどれだけ粒子総数が増加するか知る事ができる。例えば我々が測定を行った場所における6月中の  $Q_N$  は晴天日の昼間で約  $500 \text{個}/\text{cm}^3/\text{sec}$  であり、曇天日における粒子濃度(これを  $Z$  とする)は  $10^5 \text{個}/\text{cm}^3$  をとると、図から  $Z+n_p$  は約  $1.1 \times 10^5 \text{個}/\text{cm}^3$  である。光化学反応による粒子濃度の増加は10%程度である事がわかる。 $Z$  をもう少し低く  $7 \times 10^4 \text{個}/\text{cm}^3$  としてもせいぜい光化学反応による頃は20%である。

この事から光化学反応による粒子濃度の増加は東京のような場所においては少ないと推察される。第6図は場

所が異った場合粒子の粒径分布が異り  $\gamma$  を異った値をとらねばならず、このまま適用できないであろう。

## 5. 検討

従来光化学粒子の粒子総数への影響について粒子濃度の時間変化だけから論じられてきたが、この論文では室内実験を加える事によりさらに詳しく論じた。既存の粒子が存在しない場合において空気に光を当てる事により多量の粒子が発生する。しかし既存の粒子がある場合には、それら粒子への付着のために光化学反応による粒子総数の増加は少ない。我々が測定した地域では粒子総数のうち光化学反応による割合は20%以下であろう事が推論された。日変化からの解析からだけで光化学反応の効果を判断する事は、粒子総数の増加は人間活動の開始、時刻と日の出の時刻とが同時である可能性が大きい、光化学反応に寄与する不純気体と粒子の発生源が同じである可能性が大である事等の理由で問題点が多いと思われる。Walker (1972) は凝集に関する数値計算を行い粒径の差が大きい粒子どうしの凝集係数は同じ粒径の粒子どうしの値よりずっと大きいと述べているがこの事も我々の結果を説明しているかもしれない。一方、Husar (1972) はロサンゼルスにおける光化学粒子の生成量を測定しているが我々の値より2桁ほど多い。彼は粒子濃度を支配する主要因は光化学反応であると説明しているが、我々の結果からもロサンゼルスのような条件下では同じ事が推論できる。本論文では地表面付近について述べてきたが、上層のように既存の粒子濃度と不純ガスとの比率が地表面と異なる事が予想される場所では光化学反応の役割も異なるであろう。

本研究では光化学反応それ自身に関する実験は行わず従来の結果を引用する事により議論を進めたので問題点は残されたままである。例えば既存の粒子は光化学反応それ自身には何ら影響しないとしたが、その問題についてはさらに研究を行わねばならないと思う。また光化学粒子の平均粒径はBricard (1968) も我々の測定からも半径  $2 \times 10^{-7} \text{cm}$  であったが、その粒径までへの成長過程、さらにスモッグと呼ばれている半径  $10^{-4} \text{cm}$  以上の粒子への成長についてはまだ明瞭になってないと思われる。Twomey (1974) はこの種の実験はあまり意味がない、つまり光を照射した事により発生した粒子は容器の壁へ吸着した不純ガスとの反応によるかもしれないと述べている。しかし我々は大気中からモレキュラーシーブを用いて不純ガスを取りのぞいた空気に照射する実験を行ったが、粒子の生成は無く壁への吸着した影響は無い

ように思われる。しかし高濃度の不純ガスを使用した実験では注意しなければならないだろう。

### 文 献

- Bricard, J., F. Billard and G. Madelaine, 1968: Formation and Evolution of Nuclei of Condensation that Appear in Air Initially Free of Aerosols, *J.G.R.*, **73**, 4487-4496.
- , M. Cabane, G. Madelaine and D. Vigla, 1972: Formation and Properties of Neutral Ultrafine Particles and Small Ions Conditioned by Gaseous Impurities of the Air. *J. Coll. Interf. Sci.*, **39**, 42-58.
- Endow, T. and C. Magono, 1970: Distributions of Aerosols in Sapporo in the Winter Season, *J. Meteor. Soc. Japan.*, **49**, 48-55.
- Fuchs, N.A. 1964: *The Mechanics of Aerosols*, Pergamon Press. 204-212.
- Gerhardt, E.R. and Johnstone, H.F., 1955: Photochemical Oxidation of Sulfur Dioxide in Air. *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 972-976.
- Hogan, A.W., 1968: An Experiment Illustrating that Gas Conversion by Solar Radiation is a Major Influence in the Diurnal Variation of

- Aitken Nucleus Concentration., *Atmos. Environ.*, **2**, 599-601.
- Husar, R.B., K.T. Whitby, and B.Y. Liu: Physical Mechanisms Governing the Dynamics of Los Angeles Smog Aerosol. *Aerosols and Atmospheric Chemistry*, P. 271-284, Academic Press.
- Hoppe, W., 1961: Bildung von Kondensations Kernen durch UV Strahlung in Verschiedenen Gasen., *Geofis. Pura e Appl.*, **50**, 129-138.
- Israel, I.H. *Atmospheric Electricity*, **1**, 156-175 Israel Program for Scientific Translations.
- Junge, C.E., 1963: *Air Chemistry and Radioactivity*, Academic Press, 153-157.
- Nadi, A.F., and S.W. Bonoub, 1961: Condensation Nuclei and Meteorological Factors Giza, Egypt., *Geofis. Pura e Appl.*, **50**, 217-224.
- Verzar, F., 1957: Production of Atmospheric Condensation Nuclei by Solar Radiation., *Geofis. Pura e Appl.*, **38**, 215.
- , and H.D. Evans., 1959: Production of Atmospheric Condensation Nuclei by Sunrays., *Geofis. Pura e Appl.*, **43**, 259-269.
- Walter, H., 1973: Coagulation and Size Distribution of Condensation Aerosols., *J. Aerosol Science.*, **4**, 1-15.

## —会員の広場—

### 霧 と 露

瀬戸内海の霧についての観測は大阪管区気象台や、神戸海洋気象台で機会あるごとに試みられてきた。筆者も神戸海洋気象台在動中、観測船春風丸に乗船し、備讃瀬戸の霧の観測に従事したことがある。観測は瀬戸内海で霧が発生する回数の最も多い、6月ごろを選び、10日程度の日数の観測計画であったが、不幸にして、乗船中は一度も濃霧に遭遇しなかった。皮肉なことに、観測時の前後に濃霧になり、観測中は好天が持続するケースが多く、野外観測の難しさを感じた。

この観測期間中に一度、完全に霧になると予想し、特別に観測を行なったにも拘らず、露になって、霧にならなかったことがあった。露と放射霧の気象的差異は当然あると思う。残念ながら、筆者は明瞭な差があるということを知らない。簡単なハンドブック程度の解説では両者の差を区別されて説明されていないように思う。しかし、現象的には随分差がある。ここで、当時の気象状況を簡単に説明しよう。当日の夕方は極めて弱い南風であり、気温と露点差は $2^{\circ}\text{C}$ 程度であり、日没後、次第に視程は悪くなり、もやが立ち始めた。4台のアスマンを

用い、海上10m, 6m, 2m, 0.5mの各層の一せい観測を実施し、20分間隔で行なっていた。気温は予想どおり、日没後下降し、19時過ぎには夕方の露点温度に達したが、露点温度も下り、気温と露点差は何時までも $2\sim 3^{\circ}\text{C}$ 程度で一向に縮まらなかった。20時ごろになると、逆に視程もよくなり、観測を打ち切った。その時、気がついてみると、船上は一面に露に掩われていた。つまり露点の下りは地面に露という形で吸収されていたように思われた。放射冷却により、ある場合は霧になり、ある場合は露になるが、果して、その差はどこに原因があるのであろうか。当時の疑問は今日もなお分らないままである。水分が下降し、地面に吸収されないためには地面付近で風の乱れが起こり、水滴を浮遊させる何等かの要因が必要になるように思う。このために、超音波風速計を用い、微風時の鉛直成分を測定し、両者の差を観測したいものだと考えていたが、実施できないままになっている。あるいはもっと別の原因があるのかも知れない。

(大阪管区気象台 川鍋安次)