

B-8 大気酸化能と温室効果ガスの消滅過程をコントロールする反応性大気微量気体の大気質へのインパクトに関する研究

(2)NO<sub>y</sub>、オゾン、エアロゾル等の離島における地上観測研究

②高影響領域と気団交代領域における地上観測研究

独立行政法人国立環境研究所

大気圏環境研究領域 大気反応研究室

畠山史郎・酒巻史郎

大阪府立大学大学院工学研究科

機能物質科学分野 環境物質科学研究グループ

坂東 博

平成11～13年度合計予算額 22,268 千円  
(うち、平成13年度予算額 7,500 千円)

[要旨] 東アジア大陸の縁辺地域は大陸性気団と海洋性気団の影響を交互に受け、大陸からの吹き出し流による汚染が懸念される地域である。本研究では、日本海の隠岐島及び東シナ海と太平洋を分ける沖縄本島において、大気酸化能や温室効果ガスの寿命をコントロールする含窒素酸化物や炭化水素類などの大気中の反応性微量気体の連続観測を実施し、これら微量気体の動態解明を行った。

含窒素酸化物のうち、パーアセチルナイトレート(PAN)や有機硝酸エステル類は本来、汚染・発生源のない清浄地域まで窒素酸化物を輸送する担体化合物である。したがって、東アジア大陸からの窒素酸化物汚染が大陸縁辺地域及び太平洋全域に及ぼす影響を把握するための重要な指標物質であり、また地球規模での光化学オゾン生成の前駆物質として対流圏大気化学反応の中で重要な役割を果たす物質でもある。そのため、本研究ではPANの動態把握のために、その自動濃縮・分析システムを製作し、隠岐島で連続測定を試みた。また、窒素酸化物と同様に、対流圏大気化学反応を促進させる役目があり、大気の人為汚染質の指標物質でもある炭化水素類の動態把握のために、沖縄本島最北端の辺戸岬近傍で大気を自動連続採取し、炭化水素類の測定を行った。

隠岐島で測定したPANの日内変動を調べた結果では、有意な濃度変動は認められなかった。発生源近傍でおこる都市型光化学スモッグ現象においては、光化学反応が進行した午後に極大となる日内変化を示すが、隠岐島での測定では濃度変動が認められなかったことから、隠岐で測定されているPANはその場で生成したものでなく、発生源近傍で生成したPANが大陸から長距離輸送されてきた結果であると推定した。

北西風の卓越する12月から4月にかけてのPANの月平均濃度は約20～30pptで、変動幅も5から15pptと相当小さかった。このことは北～北西方面のアジア大陸北部の比較的人為汚染の少ない大気が冬場の隠岐に支配的に入ってきていることを示唆していると思われるが、突発的に100pptを超えるPANが測定されることもあり、アジア大陸中緯度の汚染大気も流入してくることが推測された。なお、この高濃度の観測時は、これまでの飛行機観測で観測された日本海上空での高濃度PANの測定時と同様な大気の動態状況であったと思われる。

沖縄本島辺戸岬における軽炭化水素類の連続測定結果から、これらは夏季に低濃度になり、冬季に高濃度となる季節変動を示すことがわかった。流入大気の後方流跡線解析から夏場には太平洋中央部からの海

洋性大気の流れが支配的であり、冬場は西北からの大陸性大気の流れが支配的であることがわかった。この季節による流入大気の違いと、大気の光化学活性の違いによる炭化水素類の大気中寿命の違いが、このような夏に低く、冬に高い季節変動の原因であると推定した。このような大きな季節変動だけでなく、同一季節においても気団の入れ替わりによる数日程度の濃度の周期的な変動も観察された。また、炭化水素類が高濃度を示す大陸性大気が入り込んだときには、同時に測定しているオゾン濃度も同期して高濃度を示していた。このことから、反応性気体濃度の高い大陸性大気は酸化能も大きく、結果としてオゾン生成能も大きくなっていることがこの観測から裏付けられた。

「キーワード」 PAN、炭化水素、オゾン、長距離輸送、大気酸化能

## 1. はじめに

東アジアは現在世界でも有数の大気汚染物質放出地域であり、ここからの大気汚染物質の流出が、東アジア・北西太平洋地域の気候環境に大きな影響を及ぼしているだけではなく、地球温暖化物質の面からも酸性雨原因物質の面からも、いまや世界の気候環境に重大なインパクトを与えている。この地域の気候の特徴は、莫大な人為起源大気汚染物質とともに自然起源汚染質（たとえば天然炭化水素等）も高い割合で含まれていること、寒帯から熱帯までの広い気候領域が含まれていること、硫酸化物系汚染質の寄与が大きいこと、窒素酸化物系汚染質の寄与が増大していること、黄砂のような不均一反応の場となるエアロゾル粒子の輸送があることなどであり、欧米とは異なるこの地域特有の化学過程が存在する。このような、地域特有の化学過程はその重要性にもかかわらず、まだほとんど研究されていない。

アジア地域においても重要な酸化性物質でありかつ温室ガスである対流圏オゾンの濃度の増加や、酸性雨地域の拡大など大気酸化能の増大は顕著であり、これと連動して反応性の気体微量成分の分布にも大きな変化があるものと予想される。前記のような窒素酸化物系汚染質の増加は特に大気化学過程に大きな影響を与えるものであり、これとオゾンの空間分布を捉えることは対流圏大気化学全般にとっても非常に重要である。

また近年、大気汚染現象は都市域等のいわゆる汚染発生地域にとどまらず、その範囲が地球規模にまで拡大・慢性化しつつあることが懸念されている。例えば、地球規模での対流圏オゾンの増加はオゾンの温室効果気体としての働きにより地球温暖化に直接的に寄与するとともに、地球大気酸化能の変化を介して種々の大気汚染物質の大気中寿命を左右し、間接的にも地球温暖化に影響を与えるとされている。この対流圏オゾンの増加は、地球規模での汚染の拡大にともない、従来はオゾンを消滅させる方向に偏っていた対流圏の清浄大気がオゾンを光化学的に生成する方向にその性質を変えていることが原因であると考えられている。このような清浄大気のオゾン消滅・生成の方向を直接的に制限している因子は窒素酸化物であり、その速度を制御するのが炭化水素類である。窒素酸化物の一つであるPAN(パーアセチルナイトレート Peroxyacetyl nitrate,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$ )は、汚染大気中でいわゆる光化学スモッグ反応により生成する二次汚染物質であり、オゾンと共に主要な光化学オキシダントの一つとしてよく知られている。一方、PANおよびその類似化合物である有機硝酸エステル類は本来汚染発生源のない清浄地域まで窒素酸化物を輸送する担体(キャリアー)化合物としても知られ、上で述べた地球規模での光化学オゾン生成の前駆物質としても大気化学的に重要な役割を果たしている。

近年の経済発展により石炭から石油へのエネルギー資源の転換が急速に進んできている中国では、これまでの

硫黄による大気汚染に代わり窒素酸化物の排出量増加をもたらす新しい大気汚染が問題となり始めている。このような状況を踏まえ、東アジアからの窒素酸化物や炭化水素類の汚染の広がりが西太平洋縁辺域および太平洋全域の大気環境に及ぼす影響を大気酸化能の観点から把握することが重要な課題であり、直接的な一次汚染の影響の少ない地点で、オゾンや、そのオゾンの生成を支配する大気中の反応性微量気体の窒素酸化物類 ( $\text{NO}_y$ ) や炭化水素類の変動を連続的に観察することが、東アジア-北西太平洋地域の大気酸化能の変動を解明するために必要とされる。

## 2. 研究目的

我々はこれまで日本周辺の海洋上の高度 3 km 付近までの大気中の反応性全窒素酸化物 ( $\text{NO}_y$ ) や PAN、軽炭化水素類を、航空機を利用した観測により測定してきた。これらの観測では、汚染状況の空間分布に関して有用な情報が得られるものの、短期間の観測であり、汚染発生源における発生量の季節変動や大気の流れ場の季節変動、光化学反応の季節変動等を考えると、東アジアからの窒素酸化物等の汚染負荷の全体像を明らかにするには継続的な観測が必要であることは明らかである。このような観点から、本研究では、隠岐及び沖縄での反応性大気微量成分の連続計測を実施することによって東アジア・北西太平洋地域に特有の大気化学過程を解明し、対流圏大気環境の現状を把握することを目的とした。また、これら微量成分の季節変動を捉えることによって、大陸性気団及び海洋性気団の特性と、東アジア-北西太平洋地域の大気酸化能の変動を明らかにすることを目的とし、特に窒素酸化物系の大気汚染物質については PAN を指標として隠岐島での通年測定を通して、東アジアから西太平洋縁辺域にやってくる窒素酸化物汚染の状況を把握することを目的とした。

## 3. 研究方法及び結果

### ①隠岐島における PAN の連続測定

#### [研究方法]

本研究課題では、隠岐にある国設酸性雨測定局を定点観測点として通年にわたり可能な限り継続的に PAN の測定を行うことを目指して研究を開始した。

PAN は大気汚染発生源から離れた遠隔地では、一般的にその濃度が 1ppb 以下である。そのような低濃度の PAN を分析するためには大気試料中からの濃縮操作が必要となる。また、PAN は常温付近の温度において容易に熱分解する性質を有する。そのため、観測現場でリアルタイムの分析を行うにしても分析装置は複雑で細心の注意を払ったものが必要となる。本研究では、ドライアイス温度で大気中の PAN を濃縮捕集したものを、捕集管ごとドライアイス温度で保存し、試料を研究室に持ち帰った後に常温脱離させ高感度分析計で分析定量する方法を用いた。このため、本研究課題では実行可能なサイクルで大気の捕集を行うとともに、捕集試料を低温保存するための PAN 自動捕集装置を製作し、月毎に一定期間の間所定の時間間隔で捕集する方法を採用した。

#### (1) PAN 自動捕集装置とその性能

製作した装置の構成と仕様は、以下のとおりである。

- ・構成： 1) 試料捕集部：試料捕集管保冷コンテナ一部 + 試料導入管部(流路切替電磁弁 + 流量制御器)
- 2) 制御部： パルス・リレー制御器 + タイマ + リレー
- ・採取試料数： 1 ~ 15 試料
- ・吸引流量： 毎分 1 ~ 100cc
- ・採取時間： 1 ~ 999 分

- ・採取時間間隔： 1～999分
- ・管材質：
  - 1) 試料採取経路：PTFE テフロン(1/8 インチ)
  - 2) 流路切替電磁弁：PTFE テフロン(接ガス部)
- ・動作温度： 5～40 ℃
- ・保冷コンテナ容量：約 30 L
- ・電源： AC100±10V, 50/60Hz、消費電力：約 100 VA
- ・外形寸法：
  - 1) 試料捕集部：580(W) x 320(D) x 500(H)
  - 2) 制御部：430(W) x 450(D) x 133(H)

## (2) 除湿システムとその採用による PAN の分解挙動

汚染大気中では ppbv レベルで存在する PAN であっても、汚染の少ない離島等の遠隔地ではその 100 分の 1 程度の濃度にまで減少する。そのような試料空気を対象に PAN を精度よく測定するためには数 100mL 以上の空気を対象に濃縮捕集を行う必要がある。PAN の濃縮に際して捕集管の温度をドライアイス温度まで冷却することから、空気中の水が捕集、凝縮され、細い捕集管内で結栓することがある。そこで、出来るだけ PAN の分解を抑制しつつ、必要最小限にまで除湿することを目的として、イオン透過膜型のチューブ（テトラフルオロエチレンービニルスルホンフッ化物共重合体イオン交換樹脂膜、外径 2mm φ、1.8m 長）を内管に、テフロン管を外管に使った除湿システムの採用を試みた。この水蒸気透過膜では、内管内試料流量 100mL/min、外管内乾燥窒素流量 100mL/min の条件で最も早く(10～15 分)、約 20%の平衡到達相対湿度（常温）に達する。この条件であれば、約 1L 程度の試料空気を吸引しても捕集管内部に水による結栓の可能性はほとんどなくなると期待される。この条件における PAN の回収率を透過膜を通さない場合に対して比較すると、PAN に対して 76±4.5%であった。この値が 100%に近い値をとらない原因は現在のところ不明である。したがって、捕集を続ける間にこの値が変化し、徐々に（認識できないままに）PAN の回収率が変化する事態を避ける方が、結栓により一部の捕集試料が分析できなくなるリスクを負うより賢明であると判断し、本研究では除湿を行わないで濃縮捕集することとした。

## (3) 観測地点

国設隠岐酸性雨測定局

## (4) 観測期間

- ・2001 年 12 月～
- ・毎月 1 回、連続する 3～4 日間を通年

## (5) 大気試料捕集方法

- ・PAN 自動捕集装置（上記の（1））：
  - 1 日に 12 試料、2 時間毎の正時より 10 分間の連続捕集
- ・捕集管および捕集温度：
  - テフロン系合成高分子 Flusin T を充填したテフロン管（30 cm × 1.58 mm i.d.）
  - ドライアイス温度
- ・大気捕集量： 500 mL（流速 50 mL/min × 10 min）
- ・捕集試料は捕集管を密栓し、ドライアイスを含めた保冷コンテナに保存し、研究室に持ち帰った後、分析（捕

集後、5日以内に分析)。

#### (6) PAN 分析法

・電子捕獲型検出器付ガスクロマトグラフ (ECD-GC) による分離定量により行う。

分析装置: HP5890 A

分析カラム:

10%PEG150/Chromosorb G AW-DMCS(60/80 mesh) 充填テフロン管(1.5 m×3mm i.d.)

カラム温度 27°C

#### 4. 結果・考察

これまでに実施した試料採取は以下のとおりである。

- 1) 2001年12月4日 12:00 ~ 7日 10:00
- 2) 2002年2月5日 16:00 ~ 8日 10:00
- 3) 2002年3月15日 16:00 ~ 18日 10:00
- 4) 2002年4月23日 12:00 ~ 26日 12:00

\* 2002年1月は国設酸性雨測定局での優先作業との時間調整がつかず、実施せず。

##### (1) 隠岐における PAN 濃度の測定結果

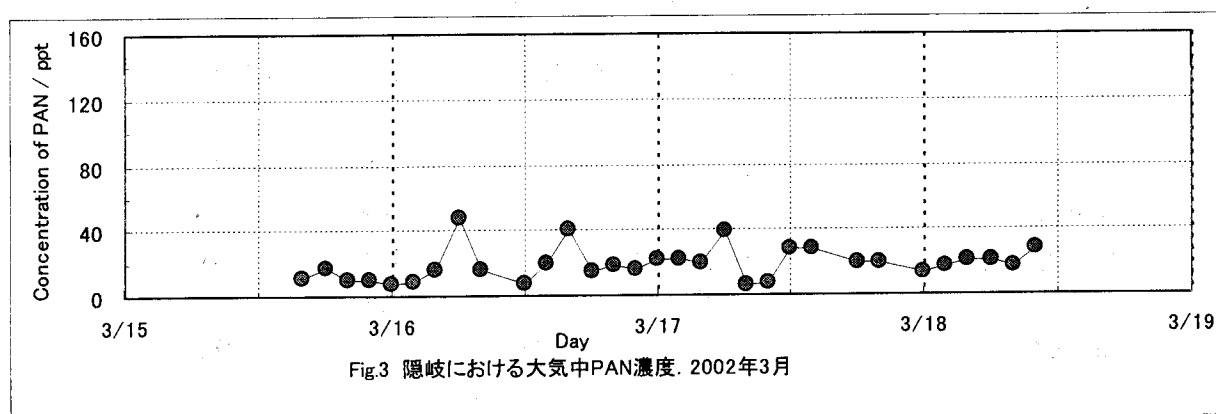
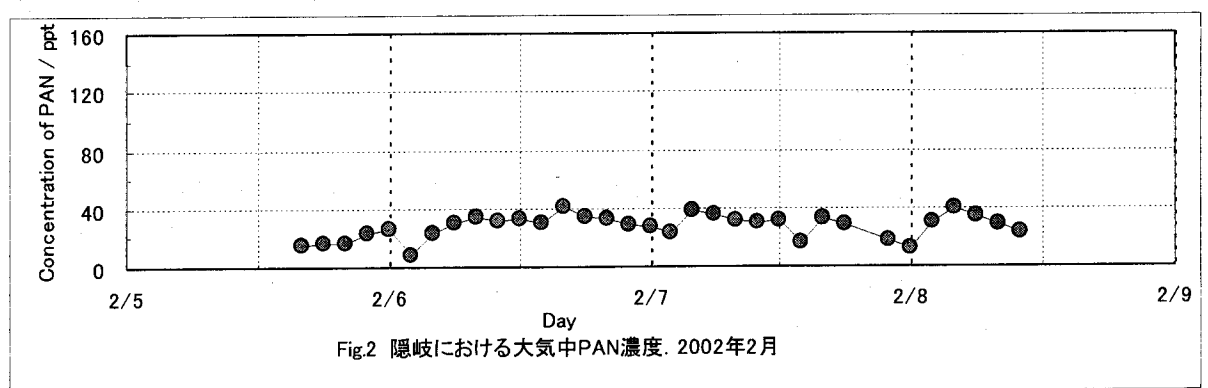
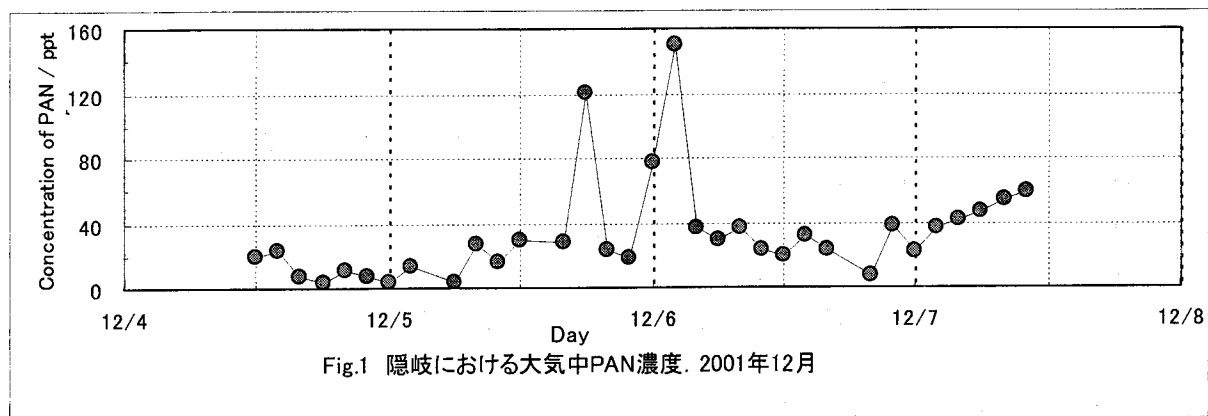
測定結果を Fig.1 ~ 4 に示す。12月6日から7日未明にかけての高濃度のデータを除いて、この測定期間中の PAN 濃度はおおよそ 40ppt 以下と極めて低い値を示した。冬期間の日本海側は北西の季節風が卓越しており、主として大陸から日本海を通過してやって来る気塊に覆われることが多い。ここに示した観測期間中も主として北西風の条件下にあったことから、これらのデータは大陸由来の気塊の性質を反映しているものと考えられる。月別の特徴をみるために、各月毎に全データの平均値、平均値に対する標準偏差、観測期間中の最小・最大値を表 1 にまとめた。なお、'01年12月のデータには、Fig.1 にみられる短時間の高濃度ピーク、5日の18時(121ppt)、6日の0時(78ppt)、2時(151ppt)、を含めていない。これらを含めた場合、平均値、標準偏差、最小・最大値はそれぞれ、33.1、31.6、3.4、および151pptであった。

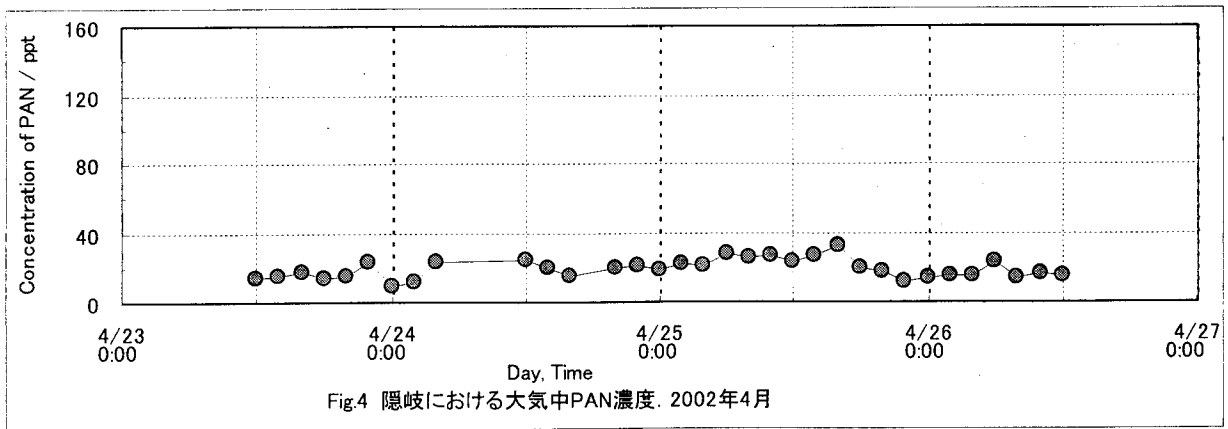
表 1. 隠岐における月別の PAN 濃度の平均値、標準偏差、最小・最大値

	'01 Dec.	'02 Feb.	'02 March	'02 April
平均値 /ppt	24.7	27.3	18.9	19.0
標準偏差 /ppt	14.7	8.1	9.9	5.4
相対標準偏差 /%	59.5	29.5	52.4	28.6
最小値 /ppt	3.4	7.8	5.8	9.7
最大値 /ppt	58.5	40.9	47.1	32.2

この期間の月平均値は約 20ppt から 30ppt、変動幅は 5 から 15ppt と相当小さい。隠岐における PAN 測定の例としては、渡辺らにより 1992年11月および1994年3月に1週間から9日間程の間3時間ごとの大気連続採取

を行い PAN 濃度が測定されたことがある。その結果によると、隠岐における PAN 濃度は  $220 \pm 90$  (92 年 11 月)、 $340 \pm 170$  (94 年 3 月) ppt といずれも高い値を示している。特に、'94 年の測定では数時間にわたって 1ppb 近い濃度が記録されており、都市域に匹敵するような汚染大気 came のものと考えられた。また、1 日の中での濃度変動幅についても 94 年 3 月の測定ではほぼ毎日 200ppt 程度の変化を示しており、今回の結果はこれらの結果と際立った違いを見せている。なお、渡辺らは同じ論文の中で 1991 年から 95 年にかけて行った日本周辺の離島での測定結果 (いずれも秋から春先にかけての四季の測定) についても報告しているが、隠岐の結果と同程度の値が報告されている。この違いについては、本研究で観測された 12 月の高濃度ピーク出現時の大気の輸送経路の解析も含めて、今後の検討課題である。

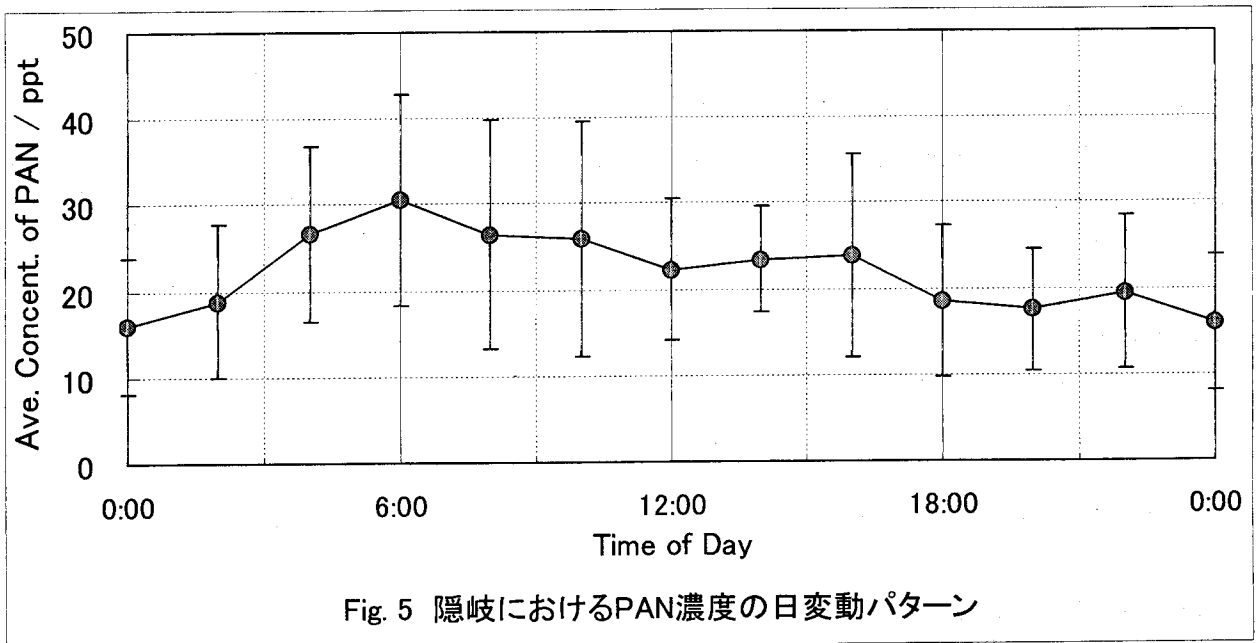




(2) 隠岐における PAN 濃度の日内変動

前節で記述したように、ここまでの観測で得られた結果は、冬から春先にかけての隠岐における PAN 濃度は低い値ではほぼ安定していることを示している。

汚染発生源近くでは PAN は二次汚染物質に特有の時間変動パターンを示すことが知られている。即ち、光化学反応の進行とともに PAN は生成・蓄積するために、一般的には正午を過ぎてから濃度のピークを迎える。これに対して、汚染発生源から離れた地域では、大気中に観測される PAN は大気の長距離輸送の間に生成・消滅を繰り返しながらその空気塊の中ではほぼ定常濃度に落ちついていると考えてよい。そのために気塊の入れ替えが起きない限り大きな日内変動パターンを示さないことが期待される。寧ろ、PAN の化学的な熱不安定性を考えると日中の温度上昇で熱分解反応速度が促進されることにより定常濃度が低下する方に系が動き、汚染発源地域とは反対の挙動が見られることが期待される。そのような観点から、今回測定した全データを時間帯別に平均し、この期間における隠岐での PAN 濃度の日内変動のパターンを調べてみた結果が Fig.5 である。この平均化においても、'01 年 12 月のデータ中の高濃度データ 3 点は省いてある。



図中に示されたエラーバーは平均値に対する標準偏差の大きさを表している。この偏差の大きさから判断して、有意の日内変動は認められないと考えるのが妥当であろう。敢えていうならば、日内最低気温が観測される明け

方にかけての時間帯に濃度の最大を迎え、その後は温度上昇にともない時間とともに濃度の低下が起きているとみることが出来るような挙動である。このことは、隠岐では PAN は大陸からの長距離輸送により供給されていることを示唆しているものと考えられる。

今後は、風向、気温、他の窒素酸化物、とりわけ反応性全窒素酸化物、NO<sub>y</sub>、の測定とも合わせ、NO<sub>y</sub>に占める PAN の割合、等を継続的に調べることにより、大陸からの窒素酸化物汚染の状況を、より定量的に把握することが出来るようになることが期待される。

## ②沖縄本島辺戸岬における軽炭化水素類の連続測定

### [研究方法]

本研究課題では、沖縄本島最北部の辺戸岬近傍にある国設酸性雨測定局地点を定点観測点として軽炭化水素類の通年観測を行うことを目指し、一定間隔の大気自動捕集システムを現地に構築して測定を実施した。

#### (1) 大気自動捕集システム

- ・大気採取位置： 地上 4 m
- ・大気吸引流量： 毎分 4 0 m l
- ・採取時間： 1 0 分（採取大気量約 4 0 0 m l）
- ・採取時間間隔： 2 ～ 4 時間
- ・濃縮剤： 活性炭 +t enax
- ・濃縮温度： 0 度 C
- ・脱着温度： 2 2 0 度 C
- ・校正： 1ppm 混合炭化水素試料を 1 / 1 0 0 に希釈した擬似大気を分析・比較することにより校正を実施した。

#### (2) 観測地点

国設沖縄辺戸岬酸性雨測定局の隣地（北緯 26.9 度、東経 128.3 度）

（観測地点の周辺状況）観測地点の西から北側は東シナ海であり、東から南は低高度の亜熱帯性のヤンバル山地である。また、観測地点の周囲はサトウキビ畑や雑草等の植物で覆われている。人為的な汚染源としては数百メートル離れた東側に通行量の比較的小さい国道 5 8 号がある。

#### (3) 観測期間

2000 年 3 月 ～ 2002 年 3 月

#### (4) 炭化水素分析分析法

アルミナプロットキャピラリーカラムを装備した F I D - ガスクロマトグラフで定量

#### (5) 大気の後方流跡線解析

現地への流入大気の流れを調査するための後方流跡線解析は、国立環境研究所地球環境センターの対流圏モニタリングデータ評価のための支援システム（CGER-GMET）を使用して行った。



(6) 結果と考察

ここでは沖縄辺戸岬での軽炭化水素類の観測結果について報告する。平成12年3月に炭化水素類の連続測定のために開発した自動大気採取装置を辺戸岬の観測地点に持ち込み、炭化水素類の連続測定を開始したが、平成13年3月まで得られた測定結果の例を図6（エタン）に示した。

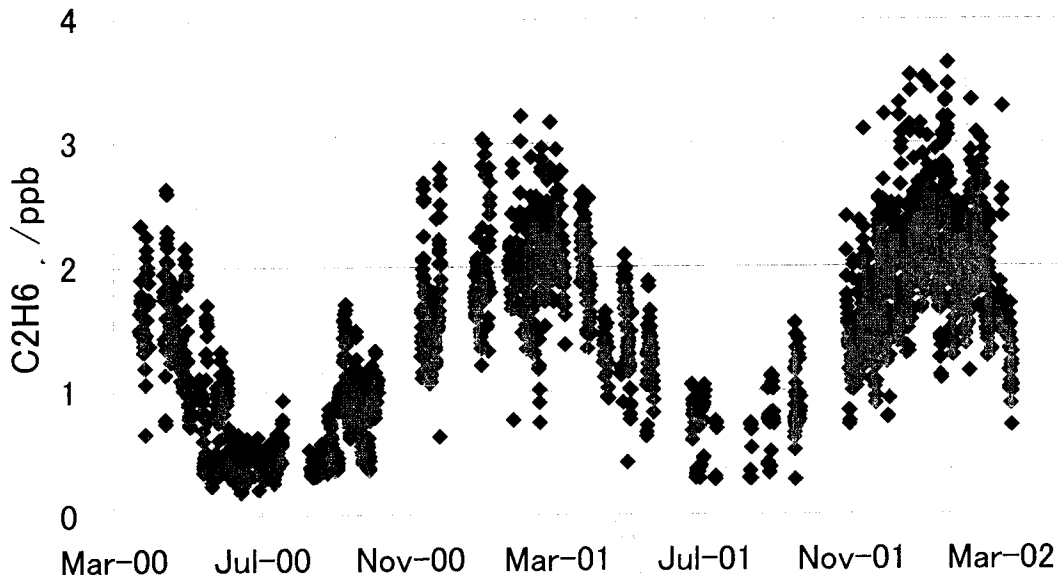


Fig. 6 沖縄辺戸岬におけるエタン (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) の連続測定結果  
(2000年3月～2000年3月)

この図より、冬季の1～2月に濃度が極大を示し、夏季の6～8月に極小を示す大きな季節変動の傾向を認めることが出来る。

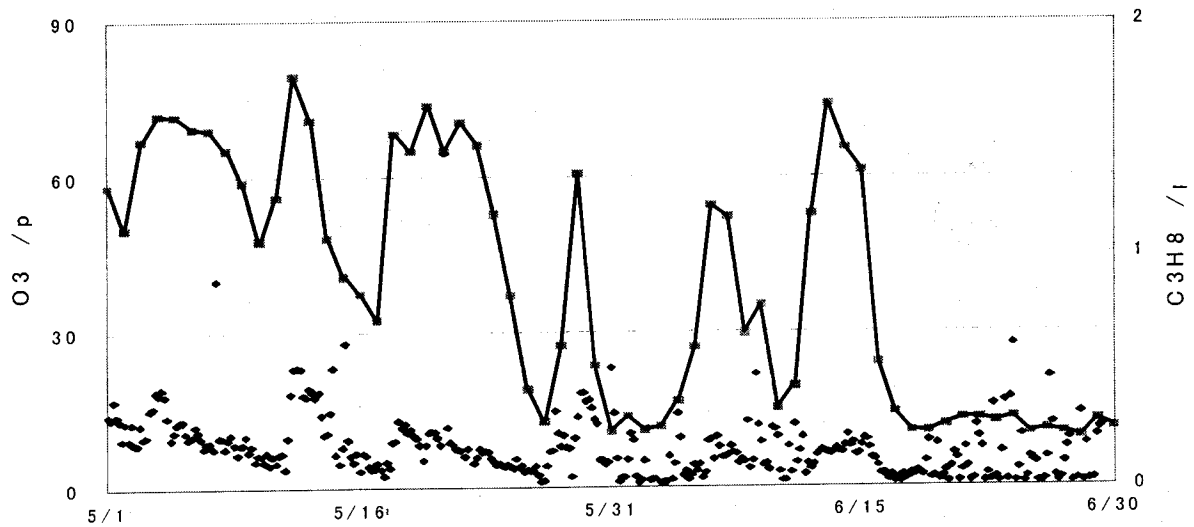


Fig. 7 2000年5月～6月における沖縄辺戸岬でのプロパン (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/ppb。図中の各点) とオゾン (O<sub>3</sub>/ppm。図中の実線) の測定結果

この季節変動は季節による大気的光化学活性の違いと支配大気の清浄度の違いを反映した結果である。また測定結果を細かく見ると、同じ季節でも濃度に幅があり、濃度の高低が周期的に現れていることが認められる。より詳しく見るために図3に平成12年5～6月のプロパンの測定結果を同時に測定しているオゾンと共に示したが、オゾンもプロパンもほぼ周期的に濃度の高低が繰り返されていることがわかる。これは汚染度の異なる大気が交互に入り込んできている結果を反映しているものである。また、濃度の高低を繰り返しながらも、5月から6月と季節が夏に近づくと共にオゾンもプロパンも濃度が全体的に低下していく傾向が読みとれる。

どの地域からの大気が辺戸岬に流入してくるか調査するために、平成12年4月から平成13年3月の1年間に渡って、毎日9時及び21時の大気の後方流跡線解析を行った。なお、計算は出発高度800mとし、等温位面でECMWFの気象データを使用して行った。その計算から求めた流入大気の3日前の位置を辺戸岬からの16方位別に区別した時の結果を図8に示した。

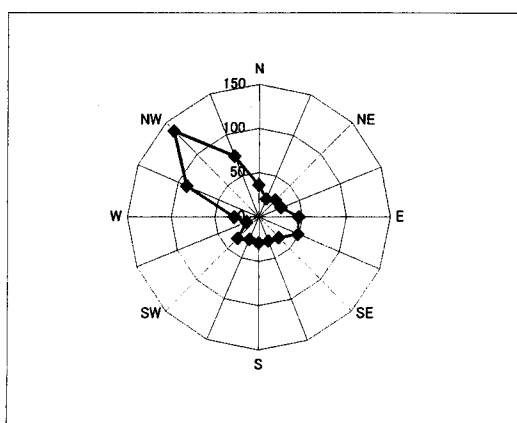


Fig. 8 流入大気の方立別頻度数

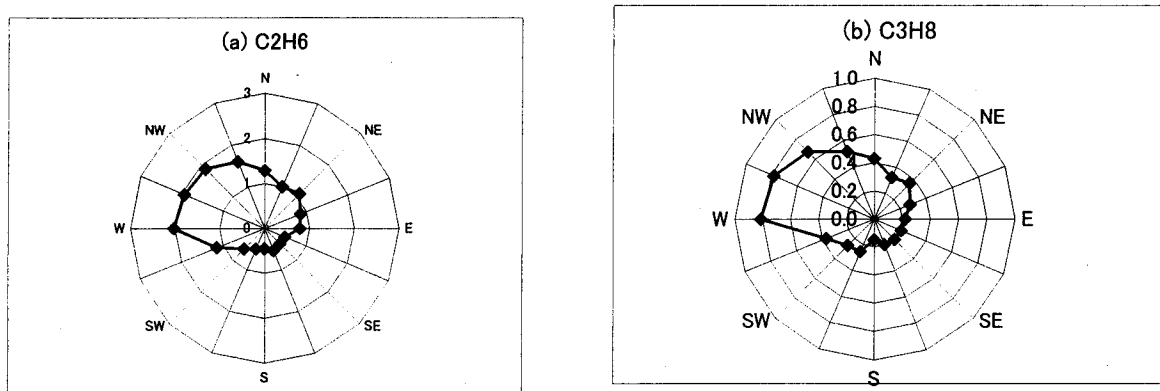


Fig. 9 方位別流入大気中のエタン(a)およびプロパン(b)の平均濃度 (単位: ppb)

この図8に示されているように辺戸岬では北から西の大陸上を出発点とする気流が全体の約40%と卓越しており、次に多いのは東から南の太平洋上を出発点とした気流(約30%)であった。図9は流入大気中のエタンとプロパンの平均濃度を図示化したものだが、この図より、北から西の大陸上を起源とする大陸性空気が流入したときに高濃度となり、東から南の太平洋上を起源とする海洋性空気が流入したときには低濃度となっていることがはっきりとわかった。

## 5. 本研究により得られた成果

隠岐島におけるPANの測定と沖縄本島辺戸岬における炭化水素類の連続観測結果からこれらは大陸から長距離輸送されて運ばれてきていることがわかった。また、辺戸岬において炭化水素類は夏季に低濃度となり、冬季に高濃度となる季節変動の傾向をはっきりと捉えることができ、このような季節変動は隠岐のPANの測定結果において見られることが期待された。また、辺戸岬では、移流大気の流れ線解析から大陸性大気が流入してきたときに炭化水素類やオゾンが高濃度を示し、大気の酸化能が大きくなっていることがわかった。

### [国際共同研究等の状況]

なし

### [研究成果の発表状況]

#### (1) 誌上発表

なし

#### (2) 口頭発表

- ① 酒巻史郎、畠山史郎、村野健太郎、金城義勝：第41回大気環境学会年回（2000）  
「沖縄・辺戸岬における軽炭化水素の連続測定」
- ② 酒巻史郎、畠山史郎、村野健太郎、金城義勝：第42回大気環境学会年回（2001）  
「沖縄・辺戸岬における軽炭化水素の連続測定(2)」
- ③ 酒巻史郎、畠山史郎、村野健太郎、金城義勝：日本化学会第81春季年会（2002）  
「沖縄・辺戸岬における軽炭化水素の連続測定(3)」

#### (3) 出願特許

なし

#### (4) 受賞等

なし

#### (5) 一般への公表・報道等

なし