

C-1(2)③ 東アジアにおける大気動態解明のための航空機等を用いた観測に関する研究
[大気中の微量パーオキシアシルナイトレート類およびその関連化合物の
可搬型及び航空機搭載型の自動採取・計測システムの開発に関する研究]

研究代表者 国立公衆衛生院 渡辺征夫

厚生省 国立公衆衛生院

地域環境衛生学部 環境評価室 渡辺征夫
部長 溝口次夫

平成2～4年度予算額 16,430千円

[要旨]

反応性の窒素化合物の重要なリザーバーとして、注目されているパーオキシアシルナイトレート類[PANs, ここでは; $\text{P}^\circ\text{-O}^\circ\text{C}^\circ\text{H}_2\text{C}^\circ\text{F}_2\text{NO}_2$ (PAN)および $\text{P}^\circ\text{-O}^\circ\text{C}^\circ\text{H}_2\text{C}^\circ\text{F}_2\text{NO}_2$ (PPN)]のための航空機調査、遠隔地調査に適した軽量で可搬型の試料採取装置や高感度計測法を開発し、広域の汚染実態の解明を目的に研究を行い、以下の成果を得た。

①冷媒として、ドライアイス/エタノールや粉末状ドライアイスを用いてPANsを捕集したトラップを保存することにより、1週間での分解は15%以内に抑えられるので、航空機や離島での調査に利用できることが分かった。②注射筒を利用した簡易型試料採取法と信頼性の高い航空機搭載型の採取装置を開発した。③非放射線型ECDにより、感度は悪いがPANsの分析が可能であることが分かった。④対馬での4日間の調査から、PAN、PPNの濃度は0.02-0.8ppb, 0.002-0.056ppbと約40倍の変動を示し、PPN/PANの比率は約9%で、たいへん高い相関を示した。PANsはガス状硝酸・亜硝酸と強い相関があり、それらの数倍の高濃度であった。隠岐での6日間の調査では、PANで0.10~0.35ppb, PPNが0.005~0.035ppbと、都市に比較すると1桁低い濃度を観測した。4回の航空機による調査では、PANとPPN, PANsとNOxの間に良好な相関が認められ、2000m以上の層と1300m以下の層で両者の比率が顕著に異り、NOxの濃度が低い時にPANsの比率が高くなる傾向を有していた。

[キーワード] 東アジア 窒素循環 有機窒素化合物 PAN PPN

1. 序

本研究で主な対象とするパーオキシアシルナイトレート類(PANs)は、従来、都市域の光化学スモッグとの関連で問題にされてきた物質である。しかし、それらの汚染が広域にわたっていることが、いくつかの研究¹⁾²⁾で明らかにされてきて、地球環境への影響が懸念されている。特に、PANsは都市域以外では全窒素酸化物の数十%を占めている可能性があり、反応性の窒素化合物の重要なリザーバーとして、酸性雨の発現に関与している可能性が高く、また同時に対流圏内での反応を通して、酸性雨や地球温暖化に関連する様々な化合物の滞留時間の消長に影響している可能性も高い。しかし、PANsなどのこれら化合物の濃度は都市域以外ではほとんどppb以下であり、測定にいくつかの困難があり観測データは欧米でも少なく、東アジア地域で

は皆無で広域汚染の実態はほとんど不明であった。

そこで、本研究は、PANsの東アジア地域の分布実態を解明するために、航空機調査あるいは遠隔地調査に適した軽量で可搬型の試料採取装置や高感度の計測法の開発、さらに、それらの方法を用いて実際にPANsの汚染実態の解明を行った。なお、最近、PANsのグループの p- オキシニトロベンゼン³⁾や p- オキシメタクリロニトリート⁴⁾の環境濃度が報告されているが、本研究で対象としたPANsは、 p- オキシベンザイトレート(PAN)および p- オキシプロピルニトリート(PPN)の2種である。

2. PANs試料の保存方法

2. 1 はじめに

PANsのもっとも一般的な測定法は、GC/ECD法である。特に、バックランド地域の低濃度試料を対象とするときには、現時点では、この方法以外に無いと言える。しかし、ECDは放射線源を有するためのその利用が限定されていて、移動したり、無人の測定局に設置したりする事が困難で、航空機で利用することは不可能である。

そこで、本研究では、調査現地では試料採取だけを行い、成分分析は研究室に持ち帰って行う方式を取ることにした。従来から、試料採取を別にした方式は、我々^{7) 8)}を始め、幾つかの外国の研究グループ^{1) 11)}が利用してきたが、PANsが不安定なため、補助的な方法として利用されてきたにすぎず、試料採取から分析までに数日を要するように事例に利用されて報告は見あたらない。そこで、今回、不安定なPANsの試料を冷却したままで実験室まで持ち帰り分析するための、保存・輸送方法などについて検討した。これまでの検討で、2日間の保存は可能であることを確認しているので、今回は、1週間を目途に保存試験をした。

2. 2 実験

(1) PANsの合成および分析

PANsの合成は従来の方法^{5) 8)}に従い、亜硝酸エステル⁵⁾の光酸化法によった。すなわち、PANの場合は、亜硝酸エチル溶液(8-15%のエタノール含有; Mallinckrodt社製)の蒸気約5mLをガスタイトシリンジにとり、酸素を封入した10Lのテトラバッグに15分毎に注入しながら、20Wフラクイト8本で紫外線を30~45分間照射してPANを合成した。生成したPANの量は、赤外スペクトルの波長 $8.6\mu\text{m}$ における吸光度から、分子吸光係数($13.9 \times 10^{-4} \text{ppm}^{-1} \text{m}^{-1}$)⁹⁾を用いて求めた。この一定量をテトラバッグ中で合成空気で希釈し、目的に応じて数~200ppb程度の濃度にして、実験に供した。

PPNの合成も、PANと同様に行ったが、亜硝酸プロピルは市販されていないので、 p- ロピルアルコールと亜硝酸ナトリウムの混合水溶液に塩酸を滴下させて合成した。その10~15mLを同様にシリンジ取って光酸化法でPPNを合成した。生成したPPNの量は、赤外スペクトルの波長 $9.28\mu\text{m}$ における吸光度から、分子吸光係数($5.3 \times 10^{-4} \text{ppm}^{-1} \text{m}^{-1}$)⁹⁾を用いて求めた。

試料ガス中のPANは、GC-ECD法で分析した。分離カラムには、5% PEG400 on Chromosorb W, AW-DMCS, 60/80 meshをガラス管(100cm $\times$ 2mm I.D.)に充填したものを用いた。カラム温度は室温(20-25℃)、キャリアガスは窒素ガス(40ml/min)とした。濃縮試料のように無視し得ない水分が含まれるときは、 p- レクタラム(長さ30cmである以外は分離カラムに同じ)で水分を分別してから試料を分離カラムに導入した。また、PANsの検出は、先に開発した{ECD-PANs吸収管(10%KOH on Flusint T)-ECD}方式⁸⁾に従い、2台のECD(63Ni, 10mCi, 50℃)を用い、PANsのピークに他の成分が重なったときの補正が可能にようにした。今回の調査で得られてクロマトグラムの1例を図1に示す。

(2) 濃縮試料の保存試験

トラップとしてはテフロン管(3mm O.D., 1.5mm I.D., 30cm)に0.2-0.3gのテフロンビーズ(Flusin T, 30/60メッシュ)を充填したものが、PANの保存性や捕集効率、トラップの作成などの点で、空の管、テフロン丸、ガラスビーズなどを充填した管などと比較し、最も適したトラップであることが分かったので、これを①「テフロン製の4方コックに取り付け」、また②「この充填管の部分だけ」取り外して、保存試験に用いた。保存のための冷媒としては、ドライアイス/エタノールと粉末状ドライイースの2種類について検討した。

<ドライアイス/エタノール法>

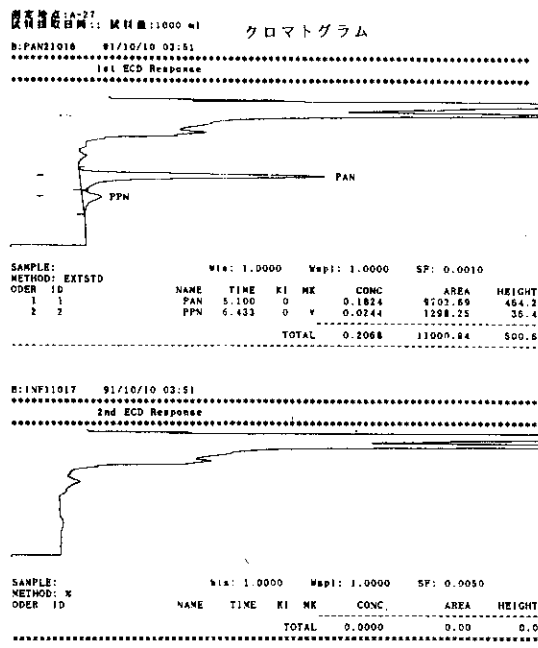
ドライアイス/エタノールでの試験では、上記の①の4方コックに取り付けたトラップを12個用意して、それに同一量のPANを導入して置いて、1週間の間、1個または2個を毎日分析する方法を取った。すなわち、約140ppbの試料ガス2mLを冷却したトラップの入口に入れ、約100mLの窒素ガスでトラップ内に送り込んでから、バルブを閉じて静置しておいた。保存時の安定性は回収率から判断したが、ECDの感度が日によって幾分変化するので、100-200ppbのPANの2mLを直接流路に注入し分析した結果で、測定値を補正した。

<粉末ドライアイス法>

また、粉末状ドライアイスでの試験では、上記の②の充填管の部分をも9個用意して、それに同一量のPANを導入して図2のように粉末状ドライアイス槽の中に3層に埋め込み、毎日1層(3個)ずつ取り出して分析する方法で試験した。すなわち、約100ppbの試料ガス2mLを冷却したトラップの入口に入れ、約100mLの窒素ガスでトラップ内に送り込んでから、バルブを閉じて静置しておいた。以後の処理は上記のドライアイス/エタノールの場合と同じである。

2. 3 結果と考察

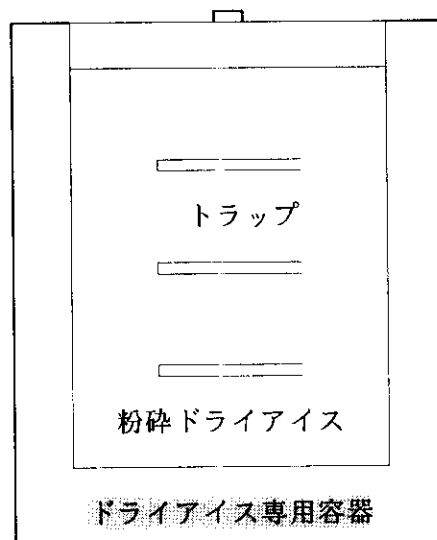
トラップに濃縮採取する方法を開発した当初は、液体酸素を用いていた⁷⁾が、頻繁に冷媒を補給する必要があるし、また、離島などでは入手が困難で保管も厄介であった。そこで、ドライ



試料(1g): 長崎県対馬, 1991年 10月8日 8:20-8:55

分離カラム: ガラス管(100cm*2mm I.D.)
5% PEG400/Chromosorb W, AW-DNCS (60/80)
キャリアーガス: 窒素ガス(40 ml/min)
カラム温度: 室温(20-25℃)
ECD検出器温度: 50℃

図1 GC/[ECD-PANs吸収管-ECD]方式によるPANsの検出



PANs用 濃縮・保存トラップ管
U字状テフロン管(30cm*1.5mm I.D.)
約0.2g Flusin T(30/60)

図2 捕集トラップの粉末ドライアイス中の保存

アイス/エタノールを試験したところ、上記のトラップで数Lの空気中のPANsを濃縮するには十分な冷却効率があり、また、分析にエタノールなどが妨害して感度や精度が低下することも通常ないこと⁸⁾から、これを冷媒として用いてきた。上記の条件で、PANを保存したときの経過時間とPANの回収率との関係を図3に示す。冷却した状態であるならば、7日間のPANの分解は、15%以内であり、分解速度は、1.5%/day以下と見積られた。

ドライアイス/エタノールは、トラップを冷却して置くには便利で、日に1,2回のドライアイスの補給で温度を維持でき、大変に利用し易い。しかし、輸送するとなると液体であり、気化した二酸化炭素が常時放出されているので完全に密封することができず輸送には注意が必要である。特に、航空機への持ち込みは許されておらず、航空機調査には利用できない。そこで、冷媒として粉末ドライアイスを利用してみた。

その結果を表1に示すが、3日間試験期間を通じて回収率は93%とほとんど変化していない。先のドライアイス/エタノールを冷媒としたときの結果と比較し、この方式の方がトラップ全体が冷媒層内に閉じこめられた状態になるので、保存条件は良いと推定でき、7日間以上の保存に十分耐えると判断される。7日間の猶予が有れば、遠隔地や航空機、あるいは外国で採取した試料を測定室まで持ち帰って分析することは充分可能である。

この方法では、冷媒の準備や試料トラップの詰め替えに手間がかかるが、採取したトラップの運搬に定期航空路や宅配便が利用できるのも、離島などの遠隔地からの試料の送付や持ち帰りに便利であるし、外国で採取した試料の送付も可能であり、大陸規模の広域調査にも利用できる。また、一般の国内宅配便や外国からの航空貨物便を利用することもでき、省力を計ることもできるなど、この手法は多くの利点を有していて、これまで空白であった地域のPANsのデータが得られると期待された。

3. 試料採取法の開発

3.1 はじめに

本研究の主な対象は、航空機調査であるが、地上調査と連動することによりより詳細な解析が可能となるので、それへの利用も考えてPANsのための試料採取法を考えた。

PANsのようなガス状化合物の試料採取法として、試料空気をバッグや採気びんに取って持ち帰る手法もあるが、PANsは分解しやすくこの方法に適さないのも、トラップを用いた冷却濃縮捕集法を採用した。この方法ならば低濃度の試料に対して濃縮することで感度を補うことができ、検出限界を大幅に下げることができる。また、この方法は、計量管法のように瞬間の試料でなく、一定期間の大気を平均的に採取できるので、正確な汚染状態を把握するにも適しており、試料採取後、そのまま冷媒槽に保てば、PANsの長期保存も実現できると期待された。

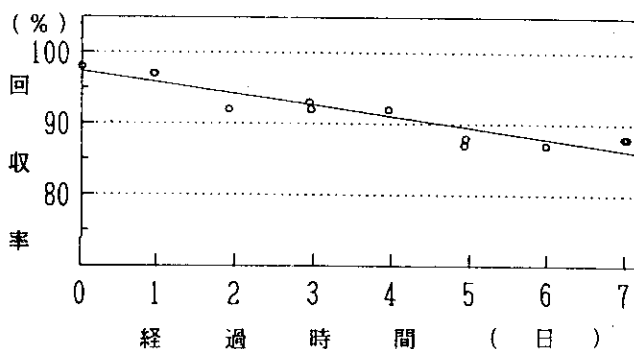


図3 ドライアイス/エタノール冷却下でのPANの減衰

表1 粉末ドライアイス中に保管した捕集トラップ内でのPANの安定性

経過日数	PANの回収率, %
1	平均; 93 (94, 93, 93)
2	93 (93, 94, 91)
3	93 (92, 96, 90)

(PAN量; 2ml*100ppb, n=各3)

3. 2 実験方法

実験には上記の2. 2の節で述べたトラップや分析方法を用いた。

3. 3 簡易型試料採取法

先に、著者らはガラス製の注射筒が一定期間の試料ガスを平均化して採取するのに極めて有効であることを示した¹⁰⁾。すなわち、内筒が下方になるように注射筒を垂直に取り付け、内筒を自由落下させると、内筒の重量と断面積、それに試料の吸入口から注射筒までの流路の抵抗、に依存して平均的に注射筒の中に試料ガスを採取できることを示した。

今回、この方法を応用し、図4に示すような、まったく電源を必要としない簡易な試料採取法を開発した。ここでは、充填物の入ったトラップを通して試料を吸引しなければいけないので、内筒の下部に重りを付けて、吸引流量を調整した。入手しやすい注射筒の容量は、200ml以下であるので、それ以上の容量の試料を採取する場合は、採取操作を幾度か繰り返した。なお、本方法で利用できる注射筒は、予め動きがスムーズで且つ内筒と外筒の間隙が大き過ぎないものでなければいけないし（時々不適なものがある）、また、注射筒を留めるためにクランプで強く絞めすぎたり、内筒が汚れたりすると、動きが悪くなるので、注意が必要である。

3. 4 航空機搭載用の試料採取装置

上空の気圧の低い所でも正確な試料採取量の見積りができて、操作性や堅牢性にも優れた採取装置を試作した。本装置のフローダイグラムを図5に示すが、2系列の捕集トラップ、サーマルマスフローコントロール、2段のガス吸引用のタンク（内容量；1L）タンク内を陰圧にする小型真空ポンプ、採取流路への計用ポンプ、流路切り替え用の電磁弁、タンク内の温度および圧力センサー、それにそれらのコントロールするタイマーユニット、また、タンク内の圧・温度、トラップ温度、冷媒槽温度、吸引流量などを記録する小型の6打点の記録計などから成る。

大気中成分の分析において、試料採取量の見積もり誤差は、最終の測定値にもっとも大きく影響する因子の1つである。そこで、本装置では、それを最小限にするために、試料採取の前後のガス吸引タンクの圧力変動とガス吸引流量の2つの異なる方法で、試料採取量の見積もりをするようにした。また、それらの値を連続モニターするようにして、調査後に試料採取時の様々な変動を解析できるようにした。また、航空機調査に適するように、装置の大きさや重量を最小限に

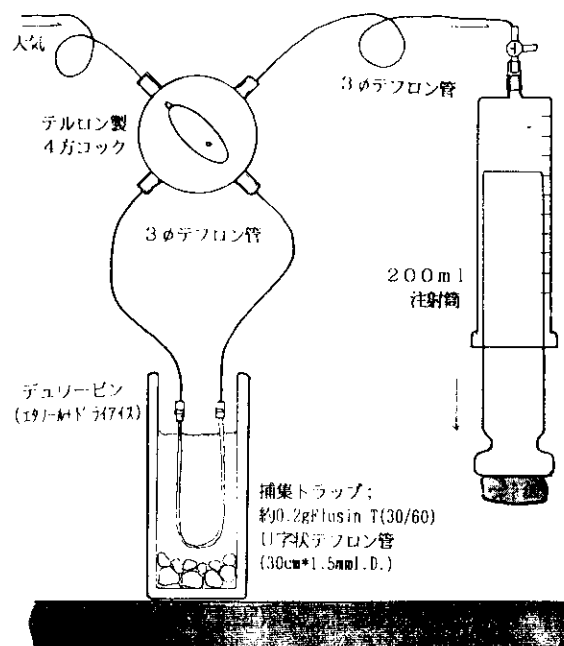


図4 注射筒を利用した試料採取法

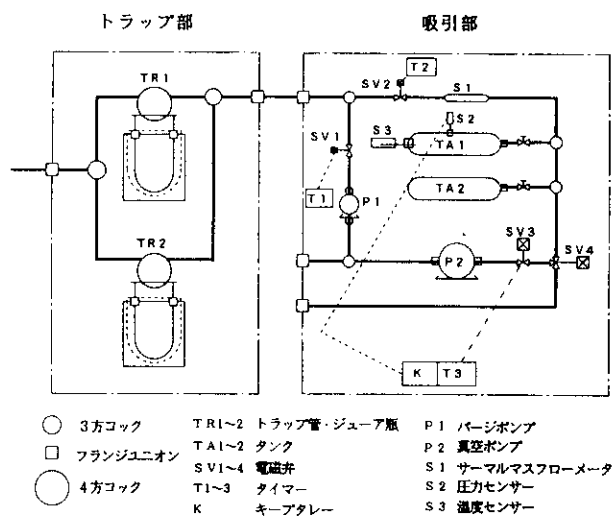


図5 航空機搭載型の試料採取装置のフローダイグラム

して、また、トラップの交換と開始スイッチだけの操作で、流路のパージや所定時間の試料採取が行えるようにして、操作する人の負担の軽減を計った。

4. 非放射線型ECDによるPANsの分析

4. 1 はじめに

既述したように、PANsのもっとも一般的な測定法はGC/ECD法である。しかし、ECDは放射線源を有するための、装置の設置や取り扱いには厳しい規制があり、無人の測定室あるいは自動車や航空機での利用は極めて困難で、広い地域の汚染状態を把握する際に支障となっていた。そこで、ここでは、検出機構が似ていて、設置や移動に制約の少ない非放射線型ECD(NR-ECD)による大気中のPANs分析の可能性を探った。検討はPANのみで行った。

4. 2 実験

実験用のPANの合成や分析条件は、NR-ECDとして柳本GC2800を用いた以外、ほぼ同じであるが、分離カラムは、5% PEG400/Chromosorb・HMDS・W・AW(80/100)をテフロン管(1mL, 3mmO.D., 1.6mmI.D.)に充填したものを使用した。キャリアガスとしては、NR-ECDではHe(5lml/min)を用い、その他にNR-ECDではディスタージガス(He, 90ml/min)、ドーピングガス(CO₂, 数ml/min)を、直接検出器に流した。

4. 3 結果と考察

これまでCO₂のイオン化を安定に保つために、NR-ECDの温度を250℃以上にする必要があると言われて、熱学的に不安定なPANのモニタリングに利用された例は見られない。実際、通常の条件下(検出器温度:250℃)では、NR-ECDでPANsを検出することができなかった。

そこで、接続部の内側をテフロン管で覆い不活性化すると共に、NR-ECDの温度を下げ、PANが分解しない測定限界温度域を探った。その結果の1例(PAN; 約100ppb)を図6に示すが、検出器の温度が低下するに伴いPANsのピークの増大し、100℃以下ならば、通常のECDの数分の1の感度であるがPANsを計測できることが分かった。しかし、低濃度になるほど分解する率が多く、現時点では、すぐにバックグランド汚染の調査に利用するのは困難と判断された。

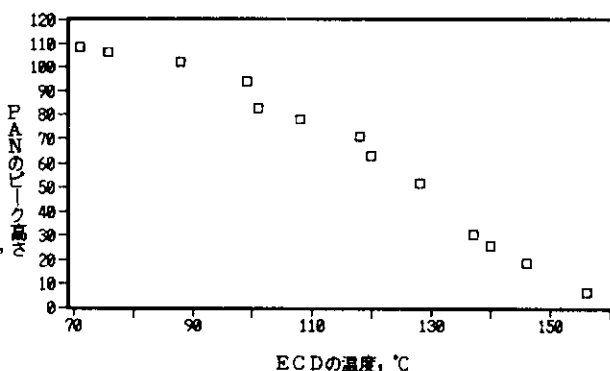


図6 非放射線型ECDにおける検出器温度とPAN検出ピークとの関係(PAN; 約100ppb)

5. PANsの環境調査

I G A Cプロジェクトの観測の一環として、この3年間に以下の3回調査を行い、PANsについてのデータと知見の集積を行った。

5. 1 対馬における調査

長崎県対馬において1991年10月4日～8日の4日間、PANsの測定を行った。PANsの濃縮トラップ管としては、約0.2gのFlusin T(30/60)を充填したU字状のテフロン管(30cmL, 1.5mmI.D.)をテロン製4方コックに取り付けたもの

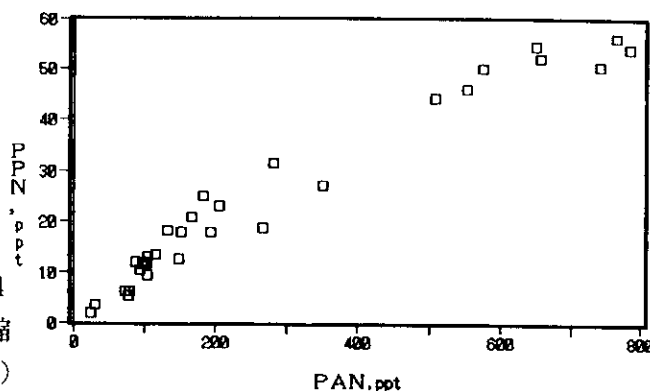


図7 PANとPPNとの関係対馬(1991年10月5日～8日)

を用い、図4の示した注射筒を用いた簡易型試料採取法等で約1L深冷却濃縮し、トラップを密栓後、ドライアイス/エタノールで冷却したまま実験室まで持ち帰り、既述したGC-ECD法で試料ガス中のPANsを分析した。

測定結果を図8に示すが、PANsの代表的な化合物であるPANの濃度は0.02-0.8ppbと約40倍の変動を示した。また、もう1種観測されたPANs類のPPNはPANの1/10程度の濃度であった。この2種のPANsの関係は図7に示すようにたいへん高い相関を示している。PANが400ppt以下では、

$$[PPN]=0.086 \cdot [PAN]+2.4$$

$$[\text{相関係数}:0.898, \text{試料数}:24]$$

となった。これまでに、2種のPANsの関係が求められている研究は少ない。中西等が千葉縣市原市で得た例⁸⁾では、

$$[PPN]=0.11 \cdot [PAN]+0.0002$$

$$[\text{相関係数}:0.958, \text{試料数}:65]$$

という関係が観測されている。また、米国のいくつかの地域における観測¹¹⁾では、 $[PPN]/[PAN]$ の比率として、0.03-0.14が得られていて、遠隔地になるほど比率が低下する現象が認められている。米国でのデータと比較すると、今

回の対馬のデータは、一般的な田園地帯の比率であった。このことは、対馬の120km圏に、朝鮮半島のプサンや九州の福岡などの発生源となる大都市が位置していることによると推定される。

また、他のグループにより、同一地域で、大気中の2酸化硫黄、脂肪酸、塩化水素、オゾン、硝酸、亜硝酸、粉塵、粉塵中のイオンなどが計測されていた。それらの内で、ガス状硝酸・亜硝酸との強い相関、それにオゾンとの弱い相関が認められている。それぞれが、試験的な測定で正確な比較は困難であるが、PANsがガス状硝酸・亜硝酸の数倍の高濃度が観測され、大気中の窒素循環の中で、PANsが重要な役割を担っていることを示唆していた。

5. 2 隠岐における調査

島根県隠岐で92年11月7日～12日の6日間、PANsの測定をした。試料採取には、3.2で述べた装置を用い、採取した試料は粉末ドライアイスで冷却し、持参、あるいはクール宅急便などで研究室に持ち帰り、2.2で述べて方法で分析した。

試料採取には既述の図5に示した装置を用い、一時間ごとに55分間大気を吸引し、その時の一時間値とした。観測の結果を時刻変動として図9に示すが、調査した6日間のうちの3日、午後になるとPANsの濃度が顕著に増加し、この地域で、この時期でも地上付近でPANsの生成があることが推定された。これらの濃度はPANで0.10～0.35ppb、PPNで0.005～0.035ppbと、都市に比較すると1桁低かった。また、PANとPPNとの関係は図10に示すように、両者の関係は対馬(図8)よりも乱れていて、この地域での複雑な生成・分解過程の関与が示唆された。

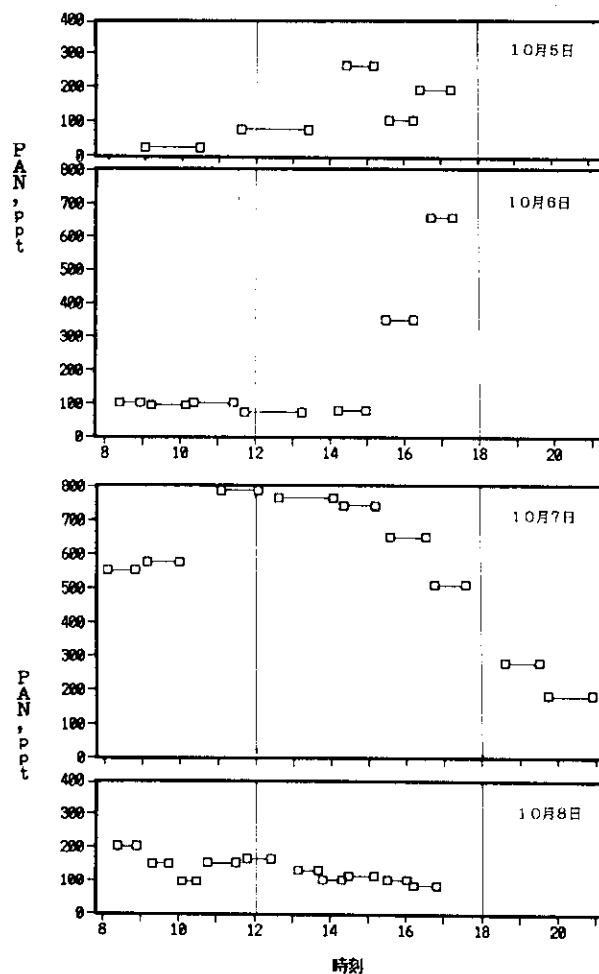


図8 対馬におけるPAN濃度の日変動(1991年10月5日～8日)

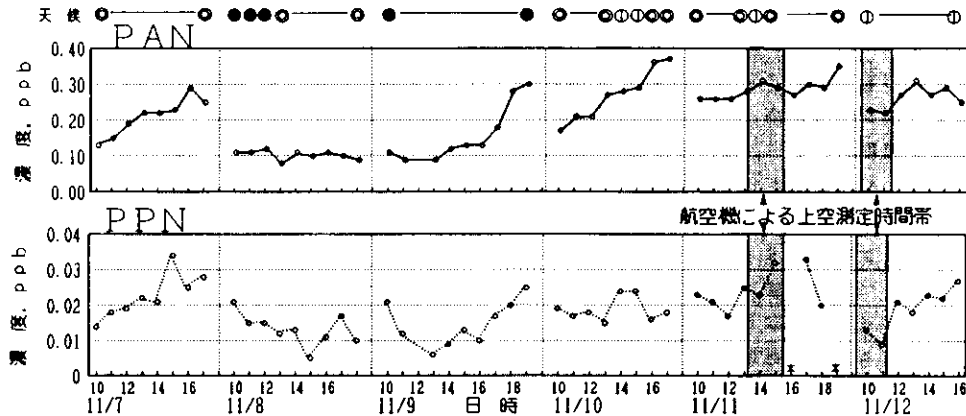


図9 隠岐におけるPAN濃度の日変動(1992年11月7日~12日)

5.3 航空機による調査

航空機による調査は、1992年11月8~12日に長崎市の西方約200kmの東シナ海で2回、出雲市の北方50km沖(隠岐の島の西方50km)の日本海で2回の計4回行った。PANs分析用の試料は、トラブルの無い限り、同一の高度帯での30分間の滞空時間(距離では約100kmに相当)の前半と後半のそれぞれ13分間ずつ3.2で述べた航空機搭載用の試料採取装置を用いて採取した。採取した試料は粉末ドライアイスで冷却し、持参あるいはクール宅急便などで研究室に持ち帰り、2.2節で述べた方法で分析した。

PANとPPNとの間に良好な相関が認められた(図11)が、その比率は従来の都市の場合⁸⁾よりもPPNが相対的に低く、反応が進行した大気であることを示唆していた。

PANsの高度分布(図12)を見ると、長崎沖での2回の結果では高度が上がるにつれて徐々に濃度が上昇する場合(11/8)と、全般に高濃度で変動が大きい場合(11/10)とがあったが、出雲沖では2回の結果とも、高度1100mから下層の大気境界層でPANsの濃度が急激に増加し地上で低下してする傾向が見られるなど、地域や調査地域や大気の状態による違いが見られた。また、これらの値と同時刻での隠岐の地上濃度(図10参照)とを比較すると、むしろ上空の値の方が高いことが注目された。

また、図12には同時に国立環境研究所のグループが測定したNOxやオゾンの値も併記しているが、同一の高度内での2個ずつの濃度を比較すると、ほとんどの場合にNOxの傾向と一致したが、濃度の比率で見ると、大きな差が見られることがあり、時には同一高度域でも不均一に分布している場合があることが分かった。

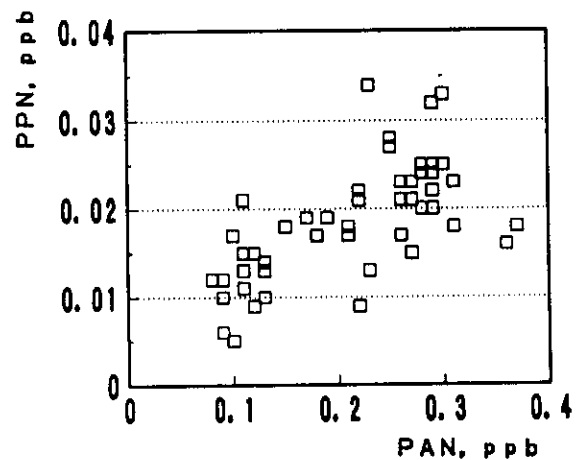


図10 PANとPPNとの関係
隠岐(1992年11月7日~12日)

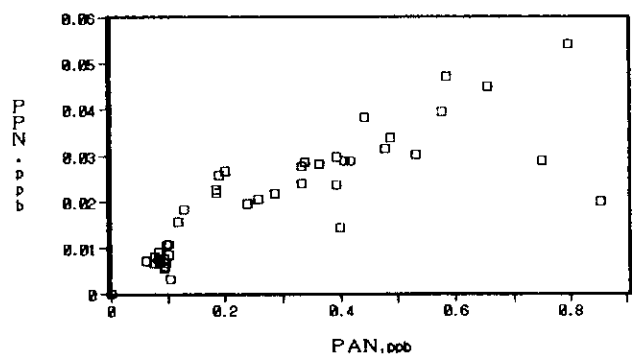


図11 上空大気中でのPANとPPNとの関係
東シナ海および日本海(1992年11月7日~12日)

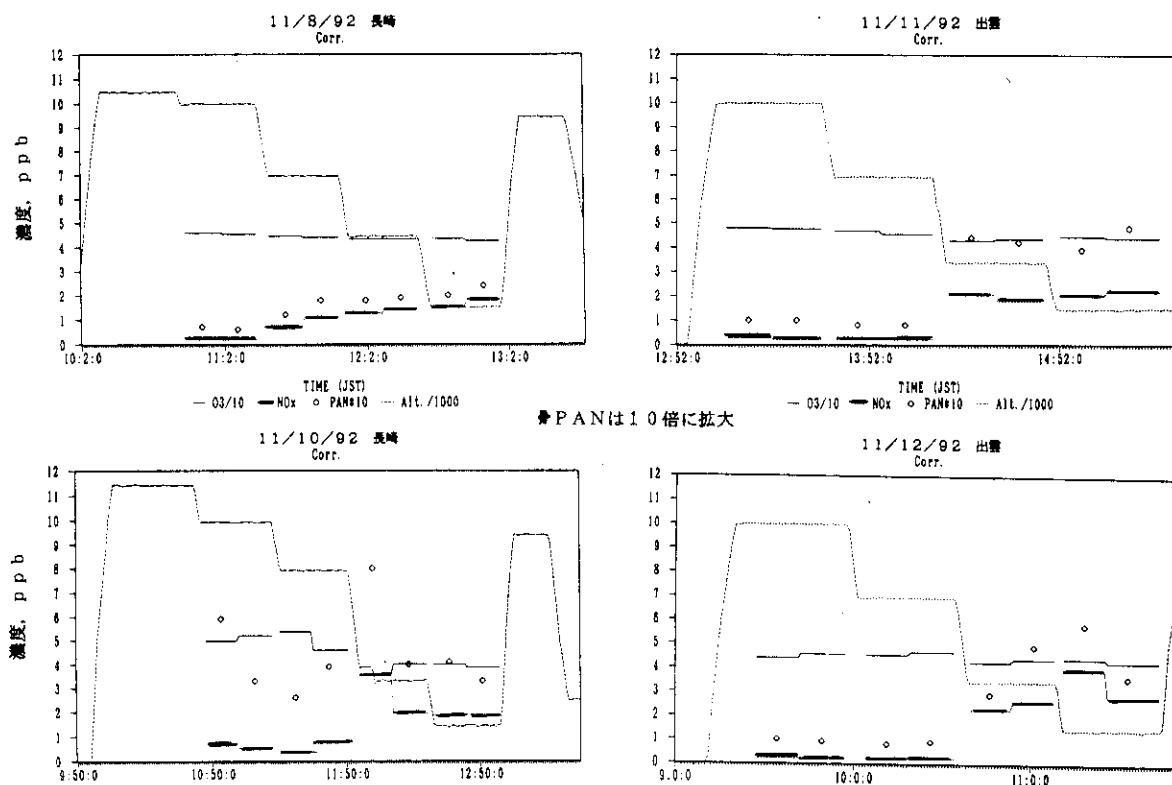


図12 PANおよび関連化合物の高度変化（原図；国立環境研究所グループ作成）

また、PANsとNO_xとの間に見られる関係を図13に示すが、2000m以上の層と1300m以下の層でその比率が顕著に異なるのが認められた。すなわち、上空ではPAN、PPN共にNO_xに対する比率が高くなり、NO_xの主成分を構成するようになることが分かる。今回、用いたNO_x計のPANsに対する感度を求めているが、等価であると見なすと、NO_xのうちで上空では約80%、下層では約20%がPANsにより占められていることになる。このようにNO_xの濃度が低い時に、PANs/NO_xの比率が高くなる現象は従来の欧米の研究^{1) 2)}でも指摘されていたことであるが、東アジア地域でも同様な傾向があり、上層と下層で明確な差が確認された意義は高いと考えられる。

6. おわりに

本研究を通じて、我々は航空機観測や離島での調査に利用できるPANsの測定システムを開発した。本システムには、操作性や無

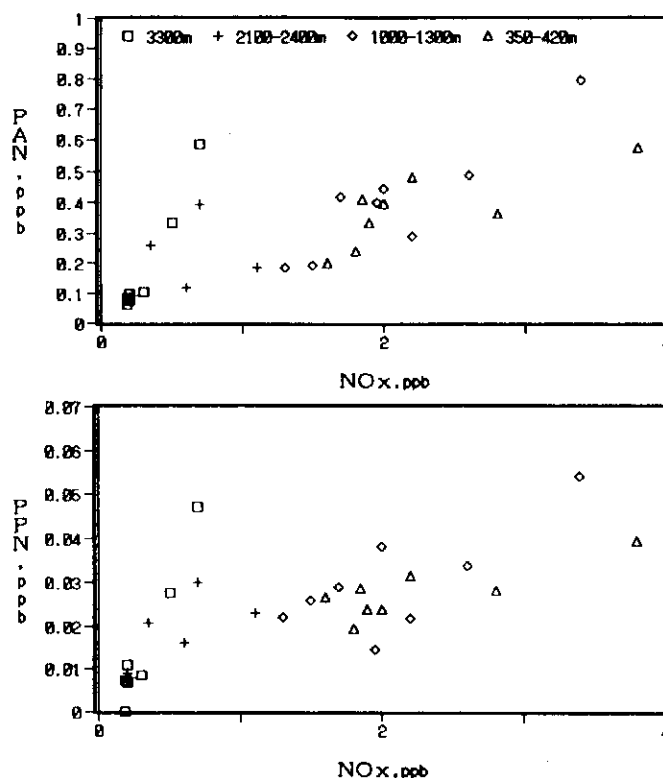


図13 上空大気中でのPANsとNO_xとの関係（NO_x；国立環境研究所グループ測定）

人運転などの点で幾つかの改善すべき部分はあるが、一応当初の目的は達したと言える。

このシステムを用いて、世界的にも測定例が少ない航空機による上空のPANs や離島でのPANsの環境分布のデータを得た。そして、NOxの濃度が低い時には、一次推定であるがNOxの約80%PANsにより占められる現象を観測した。このことは、大気中の反応性の窒素化合物の動態を考える上で、PANsのモニタリングは不可欠であることを示すものである。今後、本研究に継続して、より簡便で高精度のPANsの測定システムの開発、それに地上、上空でのPANsの測定データの蓄積に努めたいと考えている。

7. 謝辞

本研究を行うに当たり、多くの方々の助言、助力を賜った。特に、千葉県環境研究所の中西基晴氏と松浦章良氏には、試料の採取から分析まで本研究の全般にわたり協力を頂いた。また、対馬での調査では慶応大学工学部の田中茂氏とその研究グループ、隠岐では国立環境研究所の向井人史氏、航空機調査では国立環境研究所の畠山史郎氏、村野健太郎氏、坂東博氏（現在、大阪府立大学工学部）に助力頂いた。また、秋元肇氏（東京大学先端科学技術研究センター）からは様々な助言を頂いた。皆様に深く感謝いたします。

8. 引用文献

- 1) Singh H.B. and Salas L.J.(1983) Peroxyacetyl nitrate in the free troposphere, *Nature*, 302, 326-328.
- 2) Ridley B.A.(1991) Recent measurements of oxidized nitrogen compounds in the troposphere, *Atmos. Environ.*, 25A, 1905-1926.
- 3) Williams II E.L., Grosjean E. and Grosjean D. (1993) Ambient level of the peroxyacetyl nitrates PAN, PPN and MPAN in Atlanta, Georgia. *Air & Waste*, 43, 873-879.
- 4) Grosjean D., Williams II E.L. and Grosjean E. (1993) Ambient level of peroxy-n-butyl nitrates at a Southern California Mountain Forest smog receptor location, *Envir. Sci. Technol.* 27, 326-331.
- 5) Stephens E.R. and Price M.A.(1973) Analysis of an important air pollutant; Peroxyacetyl nitrate. *J. Chem. Educ.* 50, 351-354.
- 6) 渡辺征夫, Edgar R. Stephens(1979), パーオキシアセチルナイトレートの低濃度標準ガス調製における水分の影響, 公衆衛生院研究報告, 28, 131-135.
- 7) 中西基晴, 松浦章良, 渡辺征夫(1986) 大気中のPeroxyacetyl Nitrateの深冷却濃縮捕集法によるガスクロマトグラフ分析; 大気汚染学会誌, 21, 29-37.
- 8) 中西基晴, 松浦章良, 渡辺征夫(1989) 深冷却捕集法を用いた大気中の Peroxy-propionyl nitrate (PPN) の分析; 大気汚染学会誌, 24, 152-159.
- 9) Stephens E.R. (1964): Absorptivities for infrared determination of peroxyacetyl nitrates. *Anal. Chem.*, 36, 928-929.
- 10) Watanabe I. (1986) Integrated air sampling technique using a glass syringe. *Environ. Tech. Letters*, 7, 115-118.
- 11) Singh H.B. and Salas L.J. (1989) Measurements of peroxyacetyl Nitrate (PAN) and peroxypropionyl nitrate (PPN) at selected urban, rural and remote sites. *Atmos. Environ.*, 23, 231-238.

本研究により得られた成果

1. 遠隔地のPANsの試料採取と持ち帰り分析法の検討. 渡辺征夫, 中西基晴, 松浦章良, 上原伸二: 日本化学会第63春季年会予稿集, 第1巻, 786, 1992.
2. 遠隔地でのPANs (パーオキシアシルナイトレート類) の測定と対馬の特徴. 渡辺征夫, 中西基晴, 松浦章良, 溝口次夫: 第33回大気汚染学会講演要旨集, 287, 1992.
3. 千葉県における大気中PANs (PAN, PPN) の濃度分布 (第2報), 中西基晴, 竹内和俊, 松浦章良, 渡辺征夫: 第33回大気汚染学会講演要旨集, 257, 1992.
4. '92 IGAC調査(1), '92年度調査の概要. 畠山史郎他: 第34回大気汚染学会講演要旨集, 361, 1993.
5. '92 IGAC調査(2), 'SO₂, NO_x, O₃の観測. 畠山史郎他: 第34回大気汚染学会講演要旨集, 362, 1993.
6. '92 IGAC調査(3), 五島列島沖東シナ海および出雲沖日本海の上空におけるPANsの観測, 渡辺征夫, 中西基晴, 松浦章良, 溝口次夫: 第34回大気汚染学会講演要旨集, 363, 1993.
7. '92 IGAC調査(9), 隠岐における大気中のPANsの観測. 中西基晴, 松浦章良, 渡辺征夫, 溝口次夫: 第34回大気汚染学会講演要旨集, 369, 1993.
8. '91 IGAC/APARE/PEACAMPOT による対馬におけるパーオキシアシルナイトレート類 (PANs) の観測. 渡辺征夫, 溝口次夫, 中西基晴, 松浦章良: In, '91 IGAC/APARE/PEACAMPOT 航空機・地上観測データ集 (畠山史郎編), 国立環境研究所発行 (F-54-'93/NIEA), p.176-181, 1993.