

C-1 東アジアにおける酸性・酸化性物質の動態解明に関する研究

(1) 地上観測による酸性・酸化性物質の動態解明に関する研究

② 大気中微量PANsの自動計測システム開発及び広域分布解明に関する研究

研究代表者 国立公衆衛生院 地域環境衛生学部 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5～7年度合計予算額 19,699千円
(平成7年度予算額 6,540千円)

〔要旨〕

反応性の窒素化合物のリザーバーとして注目されている Peroxyacyl nitrates類(PANs)を対象として、遠隔地の地上調査あるいは対流圏内の航空機調査のための自動化した試料採取装置や手法を開発し、これまでに対馬、隠岐、屋久島、佐渡などの離島(試料数=330)、あるいは東シナ海、黄海から男鹿半島に至る日本海までの上空(試料数=200)において観測調査を行った。各観測の平均値の幅は、Peroxyacetyl nitrate;100-400ppt (V/V), Peroxypropionyl nitrate;10-25pptと、従来の欧米の遠隔地域と比較して幾分高いことを認めた。

〔キーワード; 広域汚染 東アジア 窒素循環 有機窒素化合物 PAN PPN〕

1. はじめに

本研究で主な対象とするPeroxyacyl nitrates 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、80年代初期の研究^{1) - 3)} から明らかにされ、地球環境への影響が懸念されるようになった。すなわち、PANsは都市域以外では全ガス状窒素酸化物の数十%を占める状態がしばしば観測され、それ自身の影響と共に、反応性の窒素化合物の重要なリザーバーとして、種々の対流圏内での反応を通して、酸性雨や地球温暖化などの様々な現象と関連していると考えられるようになった。しかし、PANsの濃度は都市域以外ではほとんどppb以下と低濃度で測定技術に熟練を要する上に、国内では測定機の設置に法律的な規制もあり、欧米では観測データは徐々に蓄積されつつあったものの、本課題が始まった1990年当初では、日本を含む東アジア地域では都市部以外のPANsのデータは皆無に近く、広域汚染の実態はほとんど不明であった。

そこで、本研究では、1990年度からの第1次プロジェクトに引き続き、国内の規制下で PANsの低濃度地域での分布実態の解明を早急に進める必要のあることから、遠隔地調査あるいは航空機調査で採取した試料を分析室まで持ち帰ることを基本に分析手法を考え、それに必要な手法や装置を開発、考案してきた。また、それらの方法を用いて実際にPANsの環境濃度を分析し、いくつかの特徴的な現象も見いだしている。なお、最近、PANsのグループに属するPeroxy-n-butryl nitrate⁴⁾やPeroxy-methacryloyl nitrate⁵⁾の測定事例が報告されているが、本研究で対象とし

たPANs類は, Peroxyacetyl nitrate(PAN)と Peroxypropionyl nitrate(PPN) の2種である。

2 実験

2. 1 PANsの合成および分析

PANsの合成および分析のための方法は従来法^{6) - 9)}通りであるので, 詳細は省略する。

合成は亜硝酸エステルの光酸化法により, 赤外スペクトルの吸光度で定量した。

試料ガス中のPANは, ガスクロマトグラフ (GC, 島津製GC4CM) / 電子捕獲型検出器 (ECD) 法で分析した。分離カラムには, 5% PEG400/Chromosorb W(AW-DMCS, 60/80 mesh)をガラス管 (100cm×2mm I.D.) に充填し, カラム温度は室温 (20-25℃), 検出器温度は50℃, キャリヤーガスは窒素ガス (40mL/min) とした。この際, プレカットカラム (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, PANsの検出は先に開発した {ECD-PANs吸収管(10%KOH on Flusin T)-ECD} 方式⁹⁾に従い, 2台のECD (⁶³Ni, 370MBq, 50℃) を用い, PANsのピークに他の成分が重なったときには補正した。

2. 2 濃縮用トラップ

これまでの検討結果⁸⁾から, 濃縮トラップとしてはテフロン管(3mm O.D., 1.5mm I.D., 30cmL)に0.2-0.3gのテフロンビーズ(Flisin T, 30/60メッシュ, ジーエルサイエンス製)を充填したものが, PANの保存性や捕集効率, トラップの作製などの点で, 空の管, テフロンウール, 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ていた。それを, 1992年度までのプロジェクトで改良を加えて図1のようなU字状の捕集トラップを作製して観測に用いてきたが, 本プロジェクトでもそれを利用した。

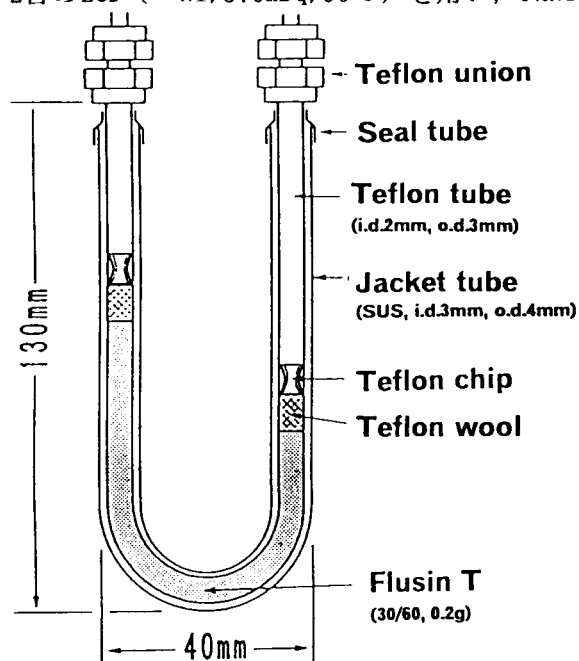


図1 濃縮トラップ

2. 3 ドライアイスの消耗速度

本研究では, 濃縮トラップによる捕集, 試料の保存・運搬時の冷媒としては, ドライアイス/エタノール (以後, DI/EtOH と略す) と粒状ドライアイスを用いている。試料採取, 特に輸送時には, 長期間補充が困難な状況となるので, ドライアイスの冷却維持時間を知る必要がある。そのために, 各種条件下でのドライアイスの消耗速度を試験した。

試験した容器は, 試料保存・運搬用の発泡スチロールをFRPなどの硬質樹脂で保護したドライアイス専用容器 [スルーンインターナショナル製, テスコン10型, 内法; 28cm×15×30(h), 平均壁厚; 4cm], 発泡スチロールをFRPなどの硬質樹脂で保護した航空機観測用のトラップ冷却槽容器 [DAIWA製, PROVISOR SUPER SHINKU SSX-70 型, 内法; 26cm×11×26(h), 平均壁厚; 3cm], 冷凍食品用などの各種発泡スチロール容器, デュワービン (ガラス, ステンレス鋼製) などである。

試験方法は, 一定の大きさに切った柱状または粒状ドライアイスを, 所定の容器に入れて, そのまま, あるいは断熱材や段ボール箱で梱包した状態で室温(24~29℃)や, 低温室(3~8℃)に置

いた時のドライアイスの消失を特定の時間経過した時の重量変化から推定した。各種容器内でのドライアイスの重量を精密台秤（Mettler製 ID2 Multi Range型 FS:100kg, MW:1g およびSartorius U3600 Universal, FS=4kg, MW=0.1g）2台でモニターし、消耗速度を推定した。

2. 4 非放射線型ECDによるPANsの定量

既述のように、通常の放射線型ECD（RD-ECD）は設置・利用に様々な制約があるので、トラップによる試料捕集法を採用したが、離島や航空機で利用が可能な分析方法があれば、観測調査をたいへん進め易くなる。そこで、非放射線型ECD（NR-ECD）によるPANs分析の可能性を試験した。

GCには、RD-ECD用に島津GC9Aを、NR-ECD用に柳本GC2800を用いた。分離カラムは、5%PEG400/Chromosorb・HMDS・W・AW(80/100mesh)をテフロン管(長さ1m・外径3mm・内径1.6mm)に充填したものを使用した。キャリアーガスとしては、RD-ECDではN₂(51ml/min)を、NR-ECDではHe(51ml/min)を用い、その他にNR-ECDではディスチャージガス(He, 90ml/min)、ドーピングガス(CO₂, 数ml/min)を、直接検出器に流した。

3. 結果と考察

PANsのもっとも一般的な測定法は、GC/ECD法である。特に、バックグ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、日本ではその利用が法律で厳しく制限されていて、無人の測定局に設置したり、航空機に搭載する事は実質的に不可能である。そのため、離島や上空での測定値はなく、分布解明や反応モデル解析の重大な支障となっていた。

そこで、本研究では、先のプロジェクトで開発した方法を踏襲して、調査現地でトラップを用いて冷却濃縮捕集法による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。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られる利点もある。また、この方法は、計量管法のように瞬間の試料でなく、一定時間の大気を平均的に採取できるので、切れ間の無い正確な汚染状態を把握するにも適している。また、現地ですぐに分析する場合に比較し、GCの使用状態を良好に保ち、定量の安定性が保証され、高い分析精度を維持し易い利点もある。また、試料採取後、そのまま冷媒槽に保てば、試料の長期保存も実現でき、複数の研究室での分析値比較も可能となる。

1990年度に本課題を開始した当時は、トラップに試料濃縮をする方法は、我々^{8) 9)}を始め、幾つかの外国の研究グループ^{2) 15)}が分析室から少し離れた地点での測定や感度を補う目的で利用していた程度で、試料採取から分析までに数日を要するような適用例は見あたらなかった。そこで、先のプロジェクトで、ドライアイス温度下で試料の保存試験をした結果、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、PANs試料の保存が可能ながことが分かった¹²⁾。

3. 1 ドライアイスの冷媒としての有用性とその消耗速度

実際に、冷却下の試料の運搬を一般の宅配サービスで行うことを考えると、輸送中に冷媒の補充は困難であり、ドライアイスが保持されるかどうか問題となる。そこで、従来から広く用いられている幾つかの冷媒と比較しながら、その消耗速度について検討をした。

大気汚染物測定によく用いられる冷却剤の特性を表1に整理した。この中でドライアイスは相

変化に伴い吸収する熱量が他の冷却剤の2～3倍あり、周辺の温度を25℃と想定して定圧モル熱容量を入れると154cal/gの熱吸収容量を有していて、効率の良い冷却剤であることが分かる。これ以外に、ドライアイスは、①固体であるので運搬や保管が容易であり航空機上でも利用できる、②相変化した後に気体となって系外に出るので後処理の必要がない、③発生するCO₂が不活性で無害である、④離島でも入手が可能である、⑤安価である；などの利点を有していた。

容器内のドライアイスの消失は、ほとんど外部からの熱の貫流によると考えられるが、熱伝導や熱伝達の式から、容器材料・構造の熱伝導（伝達）係数、容器壁の厚さ、容器の内面積、内外の温度差が係わってくることが分かる。また、発生した低温気体の熱容量を活用することで約15%の効果が期待できる。

実験の主要な結果を表2に要約したが、①室温下で柱状ドライアイスの消失量は、50-80g/時である、②低温室であると60-70%に低減化できる、③容器の回りを断熱材で被い段ボール箱に梱包することで20%程度少なくすることができる、④粒状ドライアイスは柱状に較べ20%程度速く消失する；などのことが分かった。また、①容器の壁が厚く、内面積が少ないほど消失量は少なくなる、②内部に金属製の試料濃縮トラップを入れた場合は粒状ドライアイスの消失率は増大する；などの傾向が見られた。試験した

実用容器の中で最も消失率が少なかったのは表2には示していないが、ガラス製のデュワービン(5L)で、室温条件で約20g/時であったが、運搬に適さないことから精密な実験は行っていない。

遠隔地で採取した試料を長時間冷却して持ち帰る場合では、表2の30T型に粒状ドライアイス25kg程度を入れてクール宅配便(3℃)用いることで2週間以上の期間にわたり検体を冷却保存できることが分かり、海外での調査にも利用できる目処が立った。

PANsの調査では、ドライアイス専用容器(テスコン10型)を用いて輸送を行ってきたが、ドライアイスの消耗速度は室温下(24-29℃)：約70g/時(通常梱包)、60g/時(3重梱包)、クール宅急便想定(3-8℃)：40g/時(通常梱包)であった。また、トラップ冷却槽用の容器(梱包無し)では室温下で46g/時であった。

これらの結果から、1週間以上冷却能力を維持するには、最初に12kg以上のドライアイスを詰

表1 一般的な冷却剤の特性(化学便覧の値から算出)

冷却剤	実現できる 温度(℃)	相変化に伴う 熱量(cal/g)	吸収熱総量 ～25℃(cal/g)
ドライアイス	-79	134	154
氷	0	79.7	105
液体酸素	-183	50.9	96.6
液体窒素	-196	47.6	103

表2 各種容器のドライアイスの保存性能試験

容器 (数)	容器の寸法, cm			壁面積 cm ²	壁厚 cm	消失率, g/時		比 %
	横幅	奥行	深さ			24-29℃	3-8℃	
B-1	19.8	9.2	11.4	1025	1.6	54.8	41.9	76.5
B-2(2)	20.8	12.4	13.8	1432	1.8	62	*	*
B-3	23.7	16	16	2028	2	68.3	49	71.7
B-4	29.5	20.8	16.8	2917	2.2	80.6	54.6	67.7
F-1(2)	20.3	14	12.6	1454	2.2	53.9	36	66.7
F-2(3)	20.3	18.5	12.6	1728	2.2	63.8	43.1	67.5
F-3(2)	27	21	12.6	2343	2.3	69.5	46.7	67.1
E-1	27.7	14.8	18.2	2366	1.9	81	58.6	72.3
E-2	28.5	22	10	2264	5.2	54.4	41.8	76.8
E-3	42	29.5	31.8	7025	3.1	102	88.3	86.5
C-1(2)	26	11.2	26	2516	3	45.8	26	56.7
C-3	32	16.5	21	3093	3.4	66.1	*	*
10T型	27.5	15	30	3375	4	62	*	*
10T-1(粒状ドライアイス, トラップ入り通常梱包)						74	43	58
10T-2(粒状ドライアイス, 通常梱包)						68	43	64
10T-3(粒状ドライアイス, 3重梱包)						58	39	66
10T-4(柱状ドライアイス, 通常梱包)						56	33	59
30T型	26.5	26.5	45	6174	6.5	88	62	71

め込む必要があり、現在輸送に用いているテスコン10型（10kgのドライアイスが限度）では容量不足で、より大きな容器が必要なことが分かった。しかし、これまでの国内の調査では、発送した試料は分析室に3日以内に届いているので、現在のままで良いことも分かった。また、これらの消耗速度のデータは、業者ルートでのドライアイスの入手が困難な離島でドライアイスの補給計画をたてる際にも有効であった。

粒状ドライアイスを利用する方法は、冷媒の粉碎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ため、離島などの遠隔地からの試料の持ち帰りや送付がたいへん容易となった。また、外国の分析センターとの分析精度比較の可能性も開け、多数の機関が参加する大陸規模のPANs広域調査への道が開かれたと考えている。

3. 2 非放射線型ECDによるPANsの定量

従来、ドーピング用のCO₂のイオン化を安定に保つために、非放射線型ECD（NR-ECD）の温度を250℃以上にする必要があるといわれてきたため、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かったが、先のプロジェクトで、検出器温度を70℃まで下げてPANsを分析できる可能性を示した^{1,2)}。今回、再度 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例を図2に示す。検出感度が安定する領域は、数百ppbでは100℃以下であったが、数十ppbでは領域が確定できず、試料濃度により異なり、低濃度ほど分解を受けやすいことが分かった。

しかし、NR-ECDの温度を一定に保持することにより、図3のように濃度とピーク面積の間には直線関係が認められ定量が可能ながことが分かった。しかし、検出器の温度が高いほど直線が原点でなくX軸で正の切片を有し、40℃まで下げても一定量のPANsが分解していると推定された。また、NR-ECDでは空気中の酸素のピークがRD-ECDよりも大きくでるため、同一の条件であるとPANsの定量が不安定になることも分かった。

NR-ECDによるPANsの検出限界はS/N比を5として、20ppb程度の濃度から外挿すると、0.8ppbとなる。並行して試験したRD-ECDの検出限界は0.2ppbであったので、NR-ECDの感度は従来の約1/4ということになるが、分解による精度低下を考えると5ppbが限度で、RD-ECDの1/20以下になる。

このようなことから、NR-ECDでPANsを分析することは可能であるが、分解が無視できる程度の量〔5ppb以上、直接導入〕に限定される。実際に、大気試料を2種のECDで測定しても、10ppb以上の高濃度では、ほぼ同様な結果が得られ大気中のPANsの測定に利用できることが分かったが、本研究のように微量の対象を高精度で分析する必要がある場合には、使用は困難と考えられた。

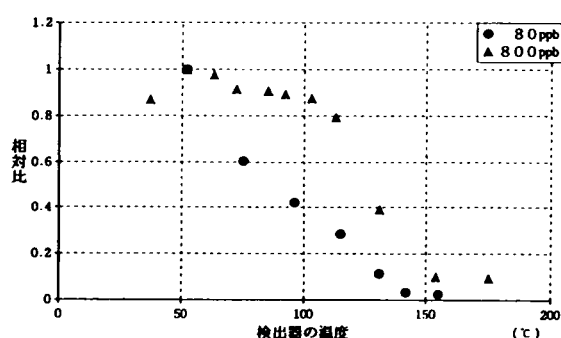


図2 検出器温度とPANの応答。

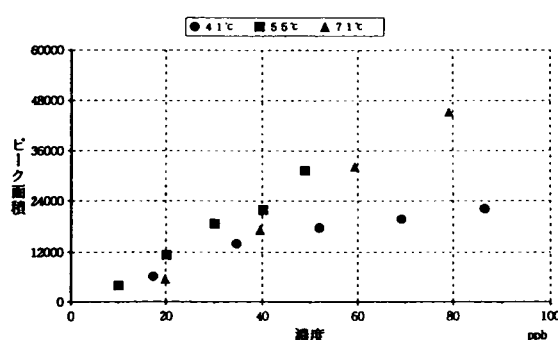


図3 検出器温度とPAN検量線。

3. 3 試料の採取・分析の自動化

先のプロジェクトから、濃縮トラップによる試料採取法として、目的に応じた3種の方法を考え、そのうちの簡易型試料採取手法と航空機搭載用の試料採取装置は開発を終了していた^{1,2)}ので、本研究では、自動試料採取装置と全自動PANs分析装置の試作を行い、利用法を検討した。

3. 3. 1 自動試料採取装置

大気のモニタリングにおいて夜間も含めて連続的に試料を取ることは、濃度の時刻変動を知る際には不可欠である。そこで、無人で夜間でも試料採取が可能な自動連続採取装置を開発した。そのフローダイヤグラムを図4に示すが、流路やバルブはすべてテフロンで作製し、設定時間ごとにトラップ流路を切り替えながら連続的に10個の試料採取が可能なようにしてある。

主な構成は、トラップの流路を切り換える20個の電磁弁（ADVANCE ELECTRIC CO. 製 SOLENOID VALVE AV-2305-11P型）とそれに接続している10個のトラップ、それに冷却槽〔内法：32(W)*20(D)*28(H)cm, 壁厚：4.5cm〕から構成される試料捕集部、それぞれの電磁弁を制御する部分（キーエンス社製 KZシリーズ）、それにガスを所定の流量で吸引する吸引部（DKK製 GAS-1P型）などである。

また、屋外の試料採取口から装置まで通常数mの配管が必要で、そこでの滞留を防ぐため、補助ポンプでガスを約1L/分で吸引し、その一部を装置に導くようにした。流路に粉塵が入るのを防ぐためのフィルター（住友電気工業製 EP-100, 1.0 μ m）を装置の上流側に付けた。また、トラップが水分で封鎖されるのを防ぐための氷冷したトラップも取り付けしたが、トラップ槽の温度と大きな差があり導管部に水分凝縮が見られる時があった。そのままだと流路の閉鎖が起こるので、トラップ交換時に携帯用ポンプ（柴田科学製、MP-05CF型）で導管部の水分を吸入して除いた。

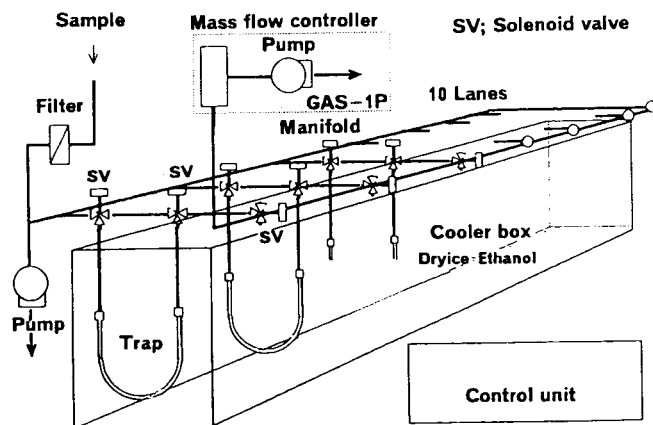


図4 自動試料採取装置のフローダイヤグラム

3. 3. 2 全自動PANs自動分析計

本装置は、試料採取と分析とを併せた統合型のPAN全自動分析計であり、その構成を図5に示すが、以下の手順で試料採取と分析が行われる。すなわち；①所定の時刻になると試料大気（0.3～1L）は液化炭酸冷却のトラップに一定量濃縮捕集される。②トラップ内の試料をトラップの温度を0～20℃にして、同時に

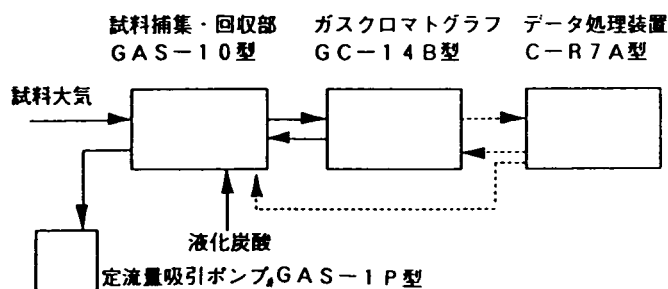


図5 全自動PANs分析計の構成

バルブを60度回転させてカラム1およびカラム2に導く。

③PANsがカラム1を通過しカラム2に入ったならば、バルブを回転して、カラム1に残留している水分などの成分を逆流して除く。④PANs成分を分離し、検出器で定量する。

このような操作を30分～1時間に1度の頻度で連続的に繰り返しPANsを連続的にモニターする。なお、検出器としては、都市部での研究室などでは、従来型の放射線ECDを、それが利用できない遠隔地などでは、本研究で検討した非放射線型のECDを用いている。現在、最近開発されたVALCO社製の非放射線ECDによる試験を実施している。

3. 4 観測調査の概要

1991年以降、IGAC(International Global Atmospheric Chemistry)プロジェクトの一環として、4ヶ所の地上観測と、4回の航空機による観測(20フライト)に参加し、上述の開発した手法や装置を利用してPANsの測定を行ってきた。その際に行った操作手法を以下に示す。ここで述べる一部は、すでに前のプロジェクトの報告書^{1,2)}に記載されているが、全体を理解してもらうために、それらを含めている。

3. 4. 1 離島での観測

これまでに対馬、隠岐、屋久島、佐渡などの離島で観測を行って来た。対馬(1991)では、簡易型の採取法、隠岐の1年目(1992)は航空機搭載用の試料採取装置、隠岐の2年目(1993)以降は自動試料採取装置を利用してきた。

簡易型の採取法では、トラップの充填物や水分の凝縮の状態などにより試料ガス1Lの採取時間は、40-120分と大きく変動したり、また、航空機搭載用の試料採取装置では、夜間の測定値が得られないなどの欠点があったが、自動試料採取装置の完成以降は、全体の日変動を把握できるデータが得られるようになった。

自動試料採取装置の採取ガス量やその採取時間・間隔は、流量制御ダイヤルやタイマーの設定で変更は自由であるが、これまでは、流量を5mL/分とし、採取時間を120分、間隔を2時間とした。それ故、トラップ当たりの試料採取量は0.6Lで、1日に12本の試料が得られることになる。試料採取を終えたトラップは、朝と晩の2回交換し、採取済みのものは密栓して冷媒中に保管し、2～3日分をまとめて運搬用容器内の粒状ドライアイスの中に埋め込み、二、三重に梱包して分析室宛に発送あるいは持参した。

3. 4. 2 航空機による観測

航空機観測は、基本的には、500-3000mの間の4つの高度を約100km水平に飛行して、平面的かつ立体的な濃度の分布を取るようにした。試料採取には既述の航空機搭載用の装置を用い、試料の採取頻度は、特別の目的が無く、トラブルの無い限り、同一の高度帯での30-45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13-15分間とした。それ故、1回のフライトで得られる試料は最低8本、観測地域に達するまでの所で試料を得た場合や同一高度で3本以上取った場合には、その分を加えた数となる。

航空機観測でのおおよその手順は、以下ようになる。まず、トラップ冷却槽内の粒状ドライアイスの中に1フライトに必要な数のトラップを埋め込むが、それぞれには密栓した2本の導管を取り付け、その端の20-30cmをドライアイスの上に出しておく。離陸前に、トラップ冷却槽を採取装置の前面に固定する。採取地点に到着する前に、導管の入口と出口を四方バルブ(短絡流路側)のそれぞれの端子口に接続しておく。また装置の「STARTスイッチ」を押して真空ポンプ

を約1分間作動させ、装置内のタンクを0.1気圧以下にしておく。

採取地点直前に、「PURGEスイッチ」を押して10秒間外気を流路に流して置換して、四方バルブを「トラップ」側に回してから、採取地点で「SAMPLEスイッチ」を押して、外気をトラップに流してPANsを濃縮捕集する。所定の時間後（通常、13-15分）に図.6のSV2が自動的に閉じて採取操作は停止する。真空ポンプの作動時間、流路のパーズ時間、試料の採取時間は、いずれもダイヤルで自由に設定できる。なお、ガスの吸引速度やタンク内圧力・温度、などはマスフロー計やレコーダの表示板で見ることができ、採取作業の推移を確認できる。

試料採取操作の終了後、四方バルブを「短絡」側に戻して、2本の導管を四方バルブの端子口から外して管を密封する。それに、採取済みのマークを入れて、別な未使用のトラップの導管と四方バルブ端子口とを接続し、次の採取操作に備えておく。

フライトが終了後に冷却槽を装置から外して、ドライアイス中のトラップの導管をそれぞれ密栓に換えて冷却保存する。以後の操作は、地上観測の場合と同じである。

3. 5 観測調査の結果

上述の開発した手法や装置を利用して、1991年以降、IGACプロジェクトの一環として、4ヶ所の5回の地上観測と、4回の航空機による観測（20フライト）に参加し、離島で約330、航空機により約200、合計約530の試料を得た。これらの分析の断片的な解析結果は、前のプロジェクトの報告書にも記載してきた^{1,2)}が、PANs以外の成分を含めた総合的な解析は完了していない。ここでは、PANsについての観測結果をNO_xの値と対比しながら、それらの概要を示す。

3. 5. 1 離島での観測結果の概要

これまでの離島における観測結果は表3のように要約できる。各観測のPANとPPNの平均値は、それぞれ130-330ppt、13-23pptと2倍以上の変動を示した。もっとも低い濃度域にあったのは、1995年冬の佐渡で、高いのは91年秋の対馬であった。冬の佐渡はシベリア大陸からの安定した北西風を受けるのに対して、対馬は九州と朝鮮半島の都市部の汚染を受け易いことが、反映したものと推定される。PANの濃度変動は、対馬を除くと相対標準偏差に換算して50%以下で比較的安定した濃度であったが、時たま汚染気団の流入によると思われる500pptを越える高濃度が出現した。

欧米における遠隔地のデータで、離島や海上で観測されたものは、Singh等の太平洋上のデータ^{1,3)}とRidley等のハワイでのデータ^{1,4)}程度である。都市から離れた田園地帯や山岳地帯の観測値^{1,5)-2,1)}と併せて、我々の観測値と比較すると、大都市の汚染の影響を受ける度合いが多くなるフランスの森林地帯での春から夏の値はほぼ2倍と高くなったが、他の観測結果は同程度か低く、特にハワイでの値は1/2と低かった。都市におけるPANsの濃度は大きく変動するので、一概には比較できないが、国内の長期観測の月平均値は0.2-2ppb^{2,2)-2,3)}であるので、離島でもその1/5程度が存在していることになる。

PANsの時刻変動の結果を図8(A)-(B)に示すが、離島ではPANsの濃度は標準偏差からも推定されるように比較的安定していることが分かる。しかし、94年の3月の隠岐では、10日間で1度、94年12月の屋久島や95年11-12月の佐渡ではほぼ3日周期で、濃度がそれまでの数倍に上昇し、汚染気団の流入が想定された。

PANとPPNとは表4や図6の例のように相関係数で0.7以上の高い相関を示し、PPNはPANの6-9%を占めることが分かった。この比率は、これまでの値と比較すると、都市部やその影響の強い地域のそれら^{9)-1,5)}より低く、遠隔地でのSingh等^{1,5)}のそれと同程度であった。

地上でのPANs/NO_xの比率の変動を、94年12月の屋久島について求めた（図7）が、見かけでは同じように見えても、12-13日のピークは、他の10-11日や15日のそれらと異なり、比率の変動はわずかで、他の場合と反応履歴が異なることを示していた。

表 3. 離島におけるPANおよびPPNの濃度

調査地	調査期間	PAN (ppt)				PPN (ppt)				調査時間
		n*	AV±SD	Max	Min	n	AV±SD	Max	Min	
対馬	91, 10/4-8	32	266±239	785	24	32	23±17	56	2	9 am-5 pm
隠岐	92, 11/6-12	52	217±89	371	89	50	19±8	34	5	9 am-5 pm
隠岐	93, 3/5-14	80	322±126	736	66	70	22±8	49	4	Whole day
屋久島	94, 12/10-16	64	245±111	513	46	64	20±10	70	3	Whole day
佐渡	95, 11/24-12/4	104	131±69	368	21	100	13±6	29	2	Whole day

注, n*: 試料数

表 4 地上観測で見られたPANとPPNとの関係

観測地	観測期間	相関係数	回帰係数	試料数	備考
対馬	91, 10/4-8	0.90	0.09	24	昼間のみ<400ppt
		0.96	0.07	32	全域
隠岐	92, 11/6-12,	0.68	0.06	53	昼間のみ
隠岐	94, 3/5-15,	0.89	0.06	83	終日連続
屋久島	94, 12/10-16,	0.71	0.07	64	終日連続
佐渡	95, 11/24-12/4	0.80	0.07	99	終日連続

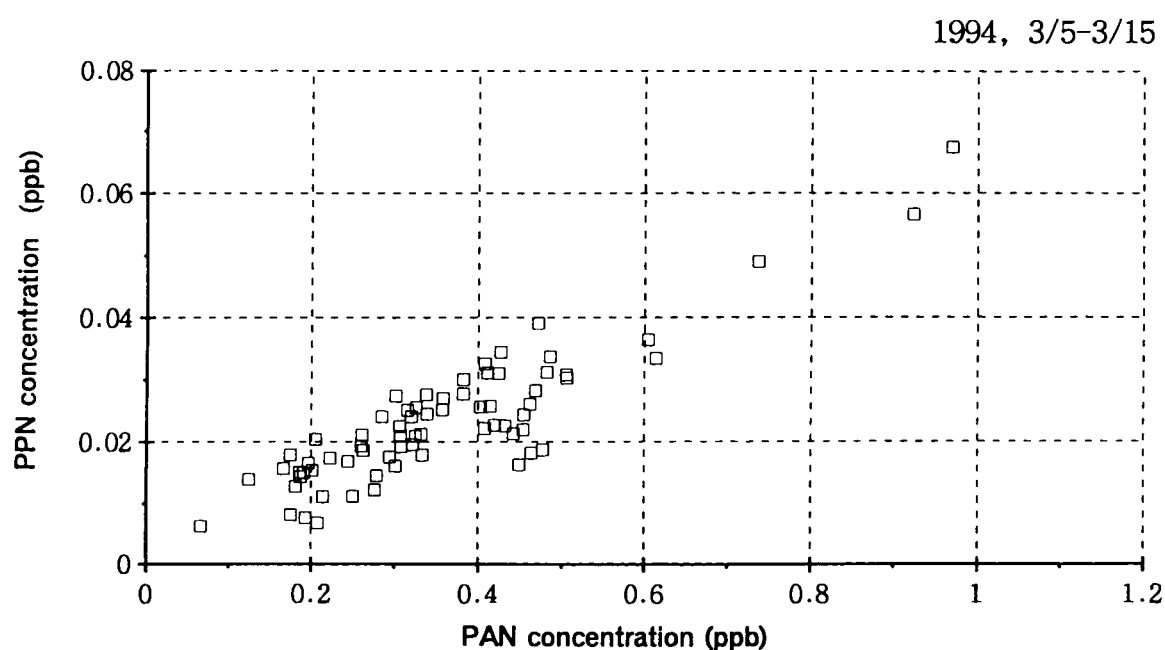


図6 PANとPPNとの関係（隠岐での事例）

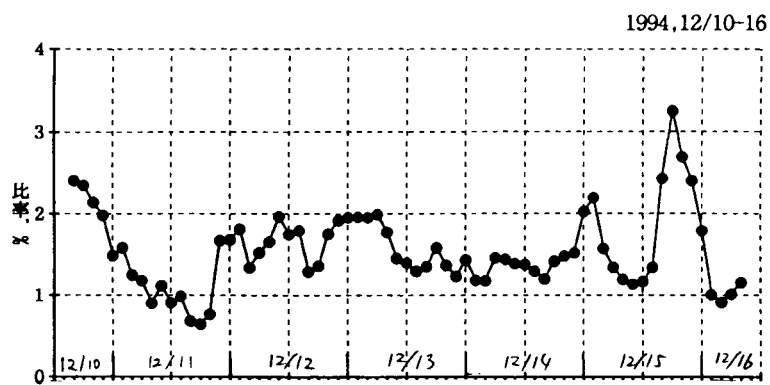


図7 PAN/NO_xの日変動(屋久島, 94, 12/10-16)

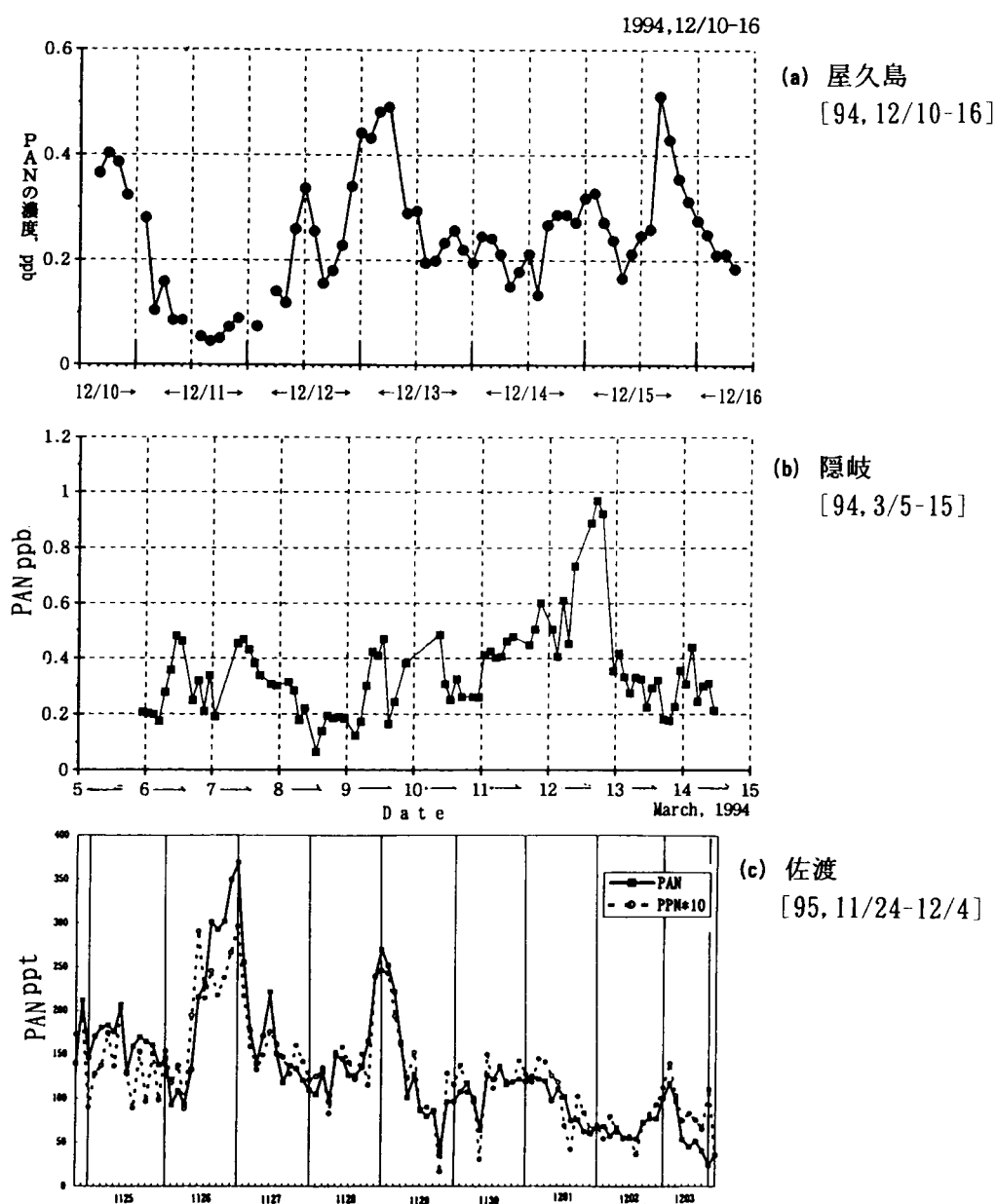


図8 PANsの日変動

3. 5. 2 航空機による観測結果

東シナ海, 黄海, 対馬沖から男鹿半島に至る日本海上空にわたる観測結果を表5に示す。ここには, ホーム基地である大阪八尾空港と各観測基地までの移動の際に採取した試料も, 大阪市上空を除きすべてを含んでいる。平均濃度を見ると, 離島のそれとほぼ同程度であったが, 相対標準偏差は概して離島よりも大きく, 多様な観測地域を反映していた。

PANsが観測された航空機調査の従来の対象地域は, 北米に限られる^{3), 14), 24) - 26)}が, 我々の結果はそれらより全般に2-3倍程高かった。この差は, 調査空域が大陸や半島の汚染源から数百kmと比較的近く, 高度もほとんど3000m以下で, 従来の地域や空域(1000-8000m)と異なったためと思われる。4年間の観測結果を高度別に整理した[図9(a)]が, 高度が上がると全体に濃度が低下していた。高度を7区分し, 各域の平均値と標準偏差を図9(b)に示す。400-1000mと2500-3000mで, PANsの濃度は比較的大きく低下し, 1000-2500mでは変動は少なく, この辺りの高度が境を形成することが多いように見受けられた。なお, 図9(a)で, 1100-2400mの高度での観測データが少ないのは, この辺りに雲が形成されて飛行が困難な事が多かったためである。

また, PANとPPNとは, 表6のように離島データ群よりも高い相関を示し, PPN/PANは5-9%と離島よりの幾分広い分布を示した。図10にPANとPPNとの関係を高度で4区分して示したが, 顕著な差はなくほぼ1群を形成していた。航空機でPPNまで計測した事例はほとんどないが, 男鹿-能登沖以外は, ほぼSingh等の7%未満という記述³⁾と一致していた。

表5 上空におけるPANおよびPPNの濃度(高度, 400-4000m)

観測地域	観測期間	PAN (ppt)				PPN (ppt)			
		n*	AV±SD	Max	Min	n	AV±SD	Max	Min
Os-Ns, Cc/S, Ok/W, Ok/N, Ok-Os	92, 11/7-12	42	281±202	798	62	41	21±13	54	3
Os-Iz, Ok/W, Ok/N, Iz-Ns, Ns=Cc, Cc/W, Ns-Os	94, 3/7-16	73	396±195	886	113	70	25±10	49	8
Os=Kg, Yk/W, Yk/S	94, 12/10-15	37	169±80	387	54	37	15±7	33	3
Os=Ng, Sd=Nt, Sd=Og	95, 11/24-11/29	45	154±53	262	48	43	14±5	22	2

注, n*: 試料数, L1-L2; 地点L1から地点L2, L1=L2; 地点L1と地点L2を往復,
L1/W; 地点L1の西方地域, L1/S; 地点L1の南方地域, L1/N; 地点L1の北方地域,
Cc; 済州島, Iz; 出雲, Kg; 鹿兒島, Ng; 新潟, Ns; 長崎, Nt; 能登半島, Ok; 隠岐,
Og; 男鹿半島, Os; 大阪, Sd; 佐渡, Yk; 屋久島。

表6 航空機観測で見られたPANとPPNとの関係

観測地	観測期間	相関係数	回帰係数	試料数	備考
出雲沖, 東シ海	92, 11/7-12	0.92	0.06	44	
出雲沖, 東シ海	93, 3/5-14	0.95	0.05	75	至, 黄海
屋久島沖	94, 12/12-14	0.94	0.07	38	狭い海域
男鹿-能登沖*	95, 11/26-28	0.87	0.09	38	海岸線沿

注; *大きく外れた5点のプロットを除いた結果

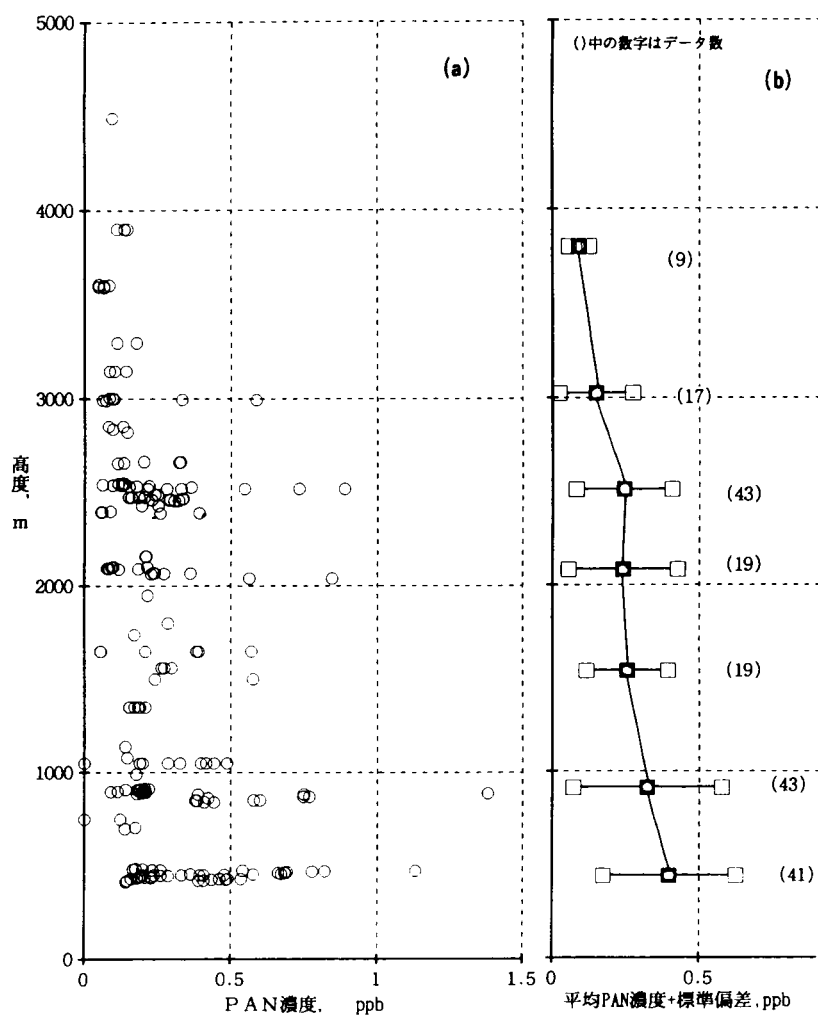


図9 航空機調査での高度とPAN濃度との関係(92-95)

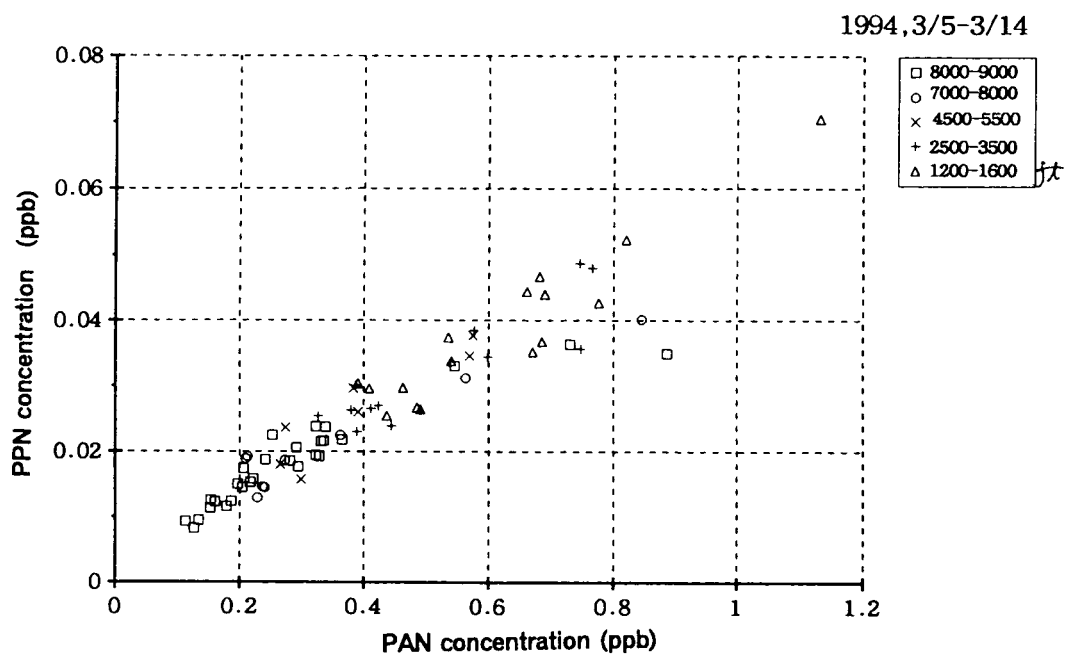


図10 対流圏内でのPANとPPNとの関係(94.3の事例)

3. 5. 3 航空機調査で見られたPANsとNOxとの関係

黄海から隠岐沖の日本海上空での1992年11月の観測で、PANsとNOxとを比較した関係では、2000m以上の高度と1300m以下の層でその比率が顕著に異なるのが認められ、上空ではPAN、PPN共にNOxに対する比率が高くなり、NOxの主成分を構成するようになることが分かった¹²⁾。ここで用いたNOx計のPANsに対する感度を等価であると見なすと、ガス状NOx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たことになる。

93年以降の本プロジェクトで得られた観測データから求めたPANsとNOxとの関係を、図12(a)(b)(c)に示す。観測時期、地域、高度により、PANs/NOxは大きく変動しているのが分かる。全体の傾向として、高度が上がるにつれ、プロットはPANs軸よりになり、比率が増し、2500m以上であるとしばしばPANsが50%を越えるのが分かる。

これらの比率の変動に何が影響しているか、今後より詳細に解析をする予定であるが、その糸口となる幾つかの現象が観測されている。その1つが、図12(b)の屋久島付近での12月12日と14日の結果であり；12日ではPANs/NOx比率がほとんど変動せずほぼ原点を通る直線上に有るのに対し、14日では、その比率は10-60%と大きな変動を示している。また、図12(c)の95年の男鹿-能登沖での結果も比率が高度により大きく変動していた。しかし、1994年3月の結果では、高度による違いは少なかった(図02(b))。

このようにNOxの濃度が低い時に、PANs/NOxの比率が高くなる現象は従来の欧米の研究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時には観測され、下層から上層に上がるにつれて比率が大きく変動する場合があるのは興味深い。

1994年12月の屋久島周辺での調査でのPAN/NOxとNO/NOxとの関係を図11に示す。図より、NOの比率が低いとPANの比率が高くなる傾向が明確に認められ、低空から高空に移行したり、汚染気団の反応が進んだりするのに伴い、全体としてNOからPANsへ変わったと推定される。

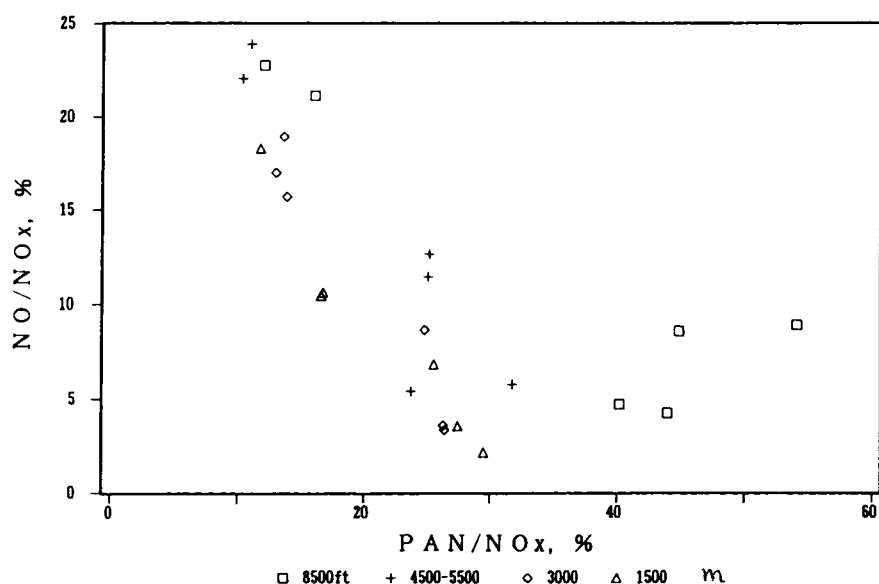


図11 屋久島周辺上空におけるPAN/NOxとNO/NOxとの関係
(NOx値；国立環境研究所グループ観測)

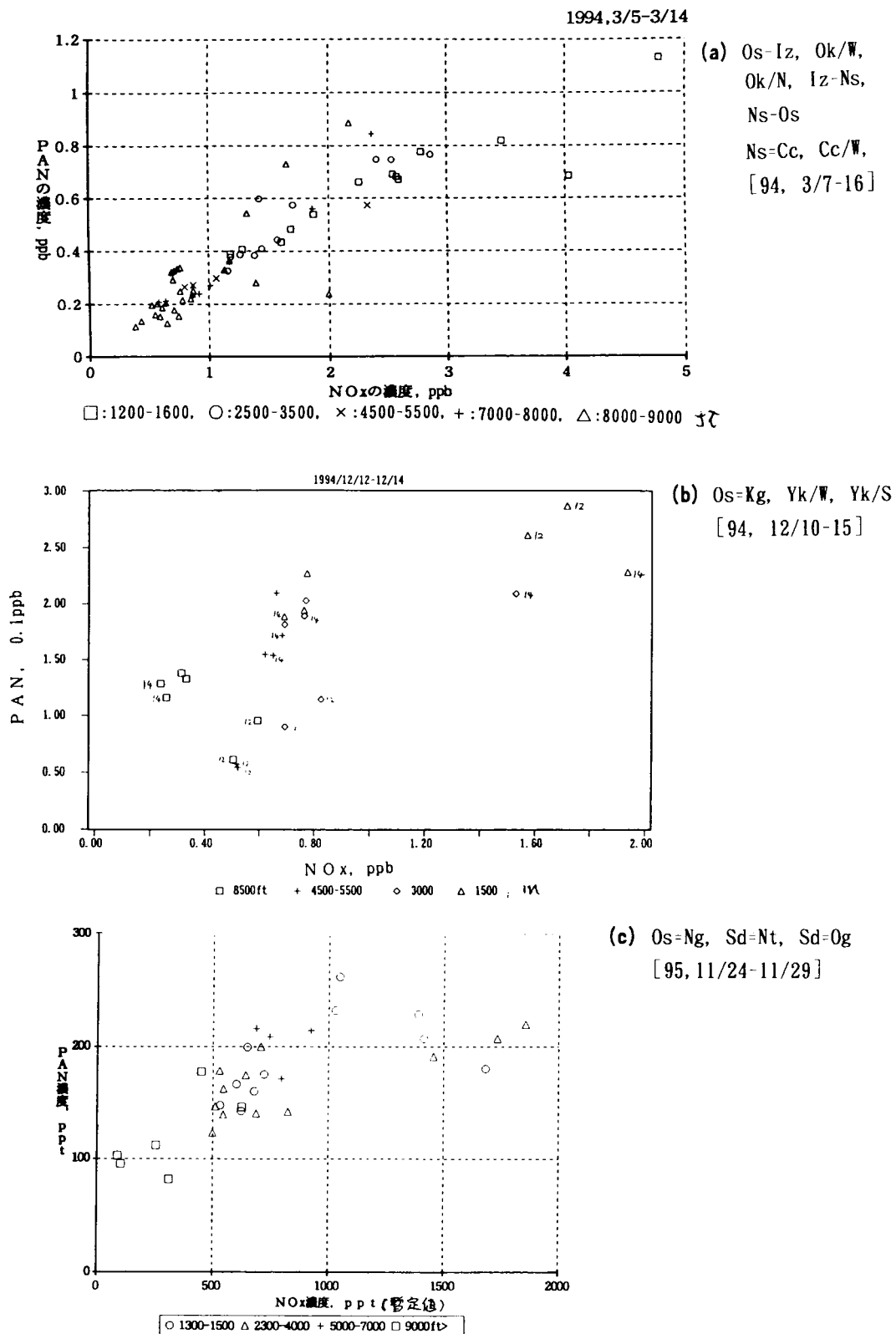


図 1 2 航空機調査でのPANとNO₂との関係

L1-L2; 地点 L1 から地点 L2, L1=L2; 地点 L1 と地点 L2 を往復,
L1/W; 地点 L1 の西方地域, L1/S; 地点 L1 の南方地域, L1/N; 地点 L1 の北方地域.
Cc; 済州島, Iz; 出雲, Kg; 鹿児島, Ng; 新潟, Ns; 長崎, Nt; 能登半島, Ok; 隠岐,
Og; 男鹿半島, Os; 大阪, Sd; 佐渡, Yk; 屋久島.

4. まとめ

本課題では、反応性の窒素化合物のリザーバーとして全球的な環境分布の解明が課題となっているPeroxyacyl nitrates類(PANs)について、その主要な構成成分である Peroxyacetyl nitrate(PAN)と Peroxypropionyl nitrate(PPN)を対象として、離島など遠隔地の地上調査あるいは対流圏内の航空機調査に適した低濃度試料用の濃縮採取・分析法の開発、およびそれらの方法による地上(離島)と対流圏下部での観測調査を行った。

1990年度より開始した前のプロジェクトでは、まず、熱的に不安定なPANsの冷却した捕集トラップ内での安定性を試験して、ドライアイス温度下で最大1週間はほぼ保存できることを確認した。また、電源の必要ない簡易な試料採取法、航空機用の軽量で高精度の試料採取装置などを開発した。

1993年度より開始した本プロジェクトでは、まず、24時間連続的に試料採取するための装置の開発、特定の測定局に設置して連続的に無人で連続測定可能な装置の基礎検討を行った。また、冷媒として粒状ドライアイスを使用することにより、1週間程度の期間、冷媒の補給無しで試料を輸送する手法を開発した。また、設置や移動の制約が少ない非放射線型ECD(NR-ECD)を用いたPANsの分析法を検討し、NR-ECDは利用可能なものの感度や精度の面で低濃度試料の分析にすぐに用いるのは困難と判断した。

これらの手法や装置の検討と共に、1992年度以降、対馬、隠岐、屋久島、佐渡などの離島、あるいは東シナ海、黄海、対馬沖から男鹿半島に至る日本海などの上空においてPANsの地上あるいは航空機観測を行い、離島で約330、航空機により約200の試料を採取して分析した。その結果、観測ごとの平均値の幅は、PAN;100-400ppt(V/V)、PPN;10-25pptと、欧米の遠隔地域での地上や上空での値と比較して幾分高いことを認めた。

離島での観測では、1994年12月の屋久島、95年の佐渡で3日間程度の周期の高濃度出現を見たが、隠岐では10日間で1回の出現と、地理的、気象的な影響が考えられた。また、航空機観測では、高度が上昇するに伴い、全体とするとPANsの濃度は単調に減少する傾向を有するが、高度1000-2500mでは比較的濃度が安定していることを認めた。

また、PANとPPNとの関係では、全体に極めた高い相関を有し、それらの成分の発生・生成機構、消滅・沈着機構の類似性を示唆していた。しかし、その比率(PPN/PAN:0.05-0.09)は観測地や観測時期などにより幾分異なっていた。また、PANsとNO_x計の観測値との比較では、2500m以上の上空の大気ではしばしばガス状のNO_xの50%以上をPANsが占める可能性のあることが分かった。また、PANsとNO、NO₂などとの対比が、PANとPPNの比率と合わせ大気の反応履歴の解析や汚染源の発生地域の特定に有効であると推定された。

5. おわりに

今後、これまでに得たデータを基にして、他の汚染成分や流跡線、雲や気温との関係などを求めて詳細な解析を進める予定としている。特にNO_xとの関係では上空の濃度が低い時にはガス状NO_xの50%以上をPANsが占めることが時々出現している可能性が高く、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と考えられた。今後、より簡便で高精度のPANsの測定手法の開発、PANやPPN以外のPANs同族体の分析手法の開発などを進めると共に、様々な地域や空域でのPANsの測定データの蓄積に努め、東アジア全域での窒素の循環や大気反応へのPANsの関与を解明していきたいと考えている。

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。中西基晴氏（千葉県環境研究所）、畠山史郎氏および村野健太郎氏（国立環境研究所）、坂東博氏（大阪府立大学）、鳥羽晃氏および川辺和也氏（東京理科大学理学部）、富田潤一氏（東洋大学工学部）には、実際の試料採取や分析で協力いただいた。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、指導を頂いた。他にも多くの方々の協力を賜った。関係した皆様に深く感謝します。

文 献

- 1) H.B. Singh and P.L. Hanst; Peroxyacetyl nitrate (PAN) in the unpolluted atmosphere: An important reservoir for nitrogen oxides, *Geophys. Res. Lett.*, **8**, 941-944 (1981).
- 2) T. Nielsen, U. Samuelsson, P. Grennfelt and E.L. Thomsen; Peroxyacetyl nitrate in long-range transported polluted air, *Nature*, **293**, 553-555 (1981).
- 3) H.B. Singh and L.J. Salas; Peroxyacetyl nitrate in the free troposphere, *Nature*, **302**, 326-328 (1983).
- 4) E.L. Williams II, E. Grosjean and D. Grosjean; Ambient level of the peroxyacetyl nitrates PAN, PPN and MPAN in Atlanta, Georgia, *Air & Waste*, **43**, 873-879 (1993).
- 5) D. Grosjean, E.L. Williams II and E. Grosjean; Ambient level of peroxy-n-butyl nitrates at a Southern California Mountain Forest smog receptor location, *Envir. Sci. Technol.*, **27**, 326-331 (1993).
- 6) E.R. Stephens and M.A. Price; Analysis of an important air pollutant: Peroxyacetyl nitrate. *J. Chem. Educ.*, **50**, 351-354 (1973).
- 7) 渡辺征夫, E. R. Stephens; 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 (1979).
- 8) 中西基晴, 松浦章良, 渡辺征夫; 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 (1986).
- 9) 中西基晴, 松浦章良, 渡辺征夫; 深冷却捕集法を用いた大気中の Peroxypropionyl nitrate (PPN) の分析, 大気汚染学会誌, **24**, 152-159 (1989).
- 10) E.R. Stephens; Absorptivities for infrared determination of peroxyacetyl nitrates. *Anal. Chem.*, **36**, 928-929 (1964).
- 11) D.R. Lide(ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (71st ed.), CRC Press p.16-28, (1990).
- 12) 渡辺征夫, 溝口次夫, 大気中の微量パーオキシアセチルナイトレート類およびそれらの関連化合物の可搬型およ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, 環境庁地球環境研究総合推進費 平成4年度終了課題成果報告書, p.42-54, (1994).
- 13) H.B. Singh and W. Viezee; Enhancement of PAN abundance in the Pacific marine air upon contact with selected surfaces, *Atmos. Environ.*, **22**, 419-422 (1988).
- 14) P. Pascal, N. Tsalkani and G. Toupance; PAN measurements in a forested area (Donon, France), *Environ. Tech. Lett.*, **9**, 351-358 (1988).
- 15) H.B. Singh and L.J. Salas; Measurements of peroxyacetyl Nitrate (PAN) and peroxypropionyl nitrate (PPN) at selected urban, rural and remote sites. *Atmos. Environ.*, **23**, 231-238 (1989).
- 16) S. Wunderli and R. Gehrig; Influence of temperature on formation and stability of surface PAN and ozone, Two year field study in Switzerland, *ibid*, **25A**, 1599-1608 (1991).

- 17) G. J. Dollard, B. M. R. Jones and T. J. Davies; Measurements of gaseous hydrogen peroxide and PAN in rural southern England, *ibid.* **25A**, 2039-2053 (1991).
- 18) B. A. Ridley; Recent measurements of oxidized nitrogen compounds in the troposphere, *ibid.* **25A**, 1905-1926 (1991).
- 19) J. S. Gaffney, N. A. Mayley and E. W. Prestbo; Measurements of peroxyacetyl nitrate at a remote site in the southwestern United States: Tropospheric implications, *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 1905-1910 (1993).
- 20) J. W. Bottenheim, A. Sirois, K. A. Brice and A. J. Gallant; Five years of continuous observations of PAN and ozone at a rural location in eastern Canada, *J. Geophys. Res.*, **99**, 5333-5352 (1994).
- 21) A. Sirois and J. W. Bottenheim; Use of backward trajectories to interpret the 5-year record of PAN and O₃ ambient air concentration at Kejimikujik National Park, Nova Scotia, *J. Geophys. Res.*, **100**, 2867-2881 (1995).
- 22) 中西基晴, 松浦章良, 竹内和俊, 千葉県市原市における大気中PAN濃度, 千葉県公害研究所研究報告, **18**, 27-32 (1986).
- 23) 早福正孝, 宇田川満, 9年間のPAN連続分析結果(1976-1985), 東京都環境科学研究所年報, **1988**, 50-52, (1988).
- 24) J. W. Bottenheim and A. J. Gallant; PAN over the Arctic; Observations during AGASP-2 in April 1986, *J. Atmospheric Chem.*, **9**, 301-316 (1989).
- 25) H. B. Singh, D. Herlth, D. O' Hara, K. Zahnle, J. D. Bradshaw, S. T. Sandholm, R. Talbot, G. L. Gregory, G. W. Sachse, D. R. Blake and S. C. Wofsy; Summertime distribution of PAN and other reactive nitrogen species in the northern high-latitude atmosphere of eastern Canada, *J. Geophys. Res.* **99**, 1821-1835 (1994).
- 26) P. E. Perros; Large-scale distribution of peroxyacetyl nitrate from aircraft measurements during the TROPOZ II experiment, *J. Geophys. Res.*, **99**, 8269-8279 (1994).

本研究での研究発表の状況

[学会誌等]

- 1) 渡辺征夫, 中西基晴, 前田恒昭, 畠山史郎; 遠隔地および下部対流圏における大気中 Peroxyacyl nitrates類の観測手法の開発, 大気環境学会誌, 31巻, 5号(予定)(1996).
- [学会等]
- 1) 渡辺征夫, 溝口次夫, 鳥羽晃, 石井忠浩. 非放射線型ECD/GCによる大気中のパーオキシアシルナイトレート類の分析, 日本分析化学会第42年会講演要旨集, 448 (1993).
 - 2) 畠山史郎, 村野健太郎, 坂東博, 渡辺征夫, 大和政彦. '92 I G A C調査(2) [SO₂, NO_x, O₃の観測], 第34回大気汚染学会講演要旨集, 362, (1993).
 - 3) 渡辺征夫, 中西基晴, 松浦章良, 溝口次夫. '92 I G A C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], 第34回大気汚染学会講演要旨集, 363 (1993).
 - 4) 中西基晴, 松浦章良, 渡辺征夫, 溝口次夫. '92 I G A C調査(9), [隠岐における大気中のPANsの観測], 第34回大気汚染学会講演要旨集, 369, (1993).
 - 5) I. Watanabe, M. Nakanishi, A. Matsuura, T. Mizoguchi; Measurements of atmospheric PANs at remote sites, Abstract for 4th Atmospheric Sciences and Application to Air Quality, Seoul, June, 122 (1994).
 - 6) M. Yamato, S. Hatakeyama, K. Murano, H. Akimoto, H. Bandow, K. Imai, I. Watanabe, H. Tsuruta, H. Mukai, S. Tanaka, H. Tanaka, Y. Ishizaka, and Y. Iwasaka; Aerosols over

the Pacific Rim regions of East Asia, Abstract for 8th CACGP Symposium and 2nd IGAC Conference on Global atmospheric Chemistry, Fujiyoshida, Sep. (1994).

- 7) 渡辺征夫, 中西基晴, 鳥羽晃, 畠山史郎, 村野健太郎, 溝口次夫; 第35回大気汚染学会講演要旨集, I G A C調査(4) - 日本海, 黄海上空および隠岐でのP A Nsの観測 -, 350 (1994).
- 8) 畠山史郎, 村野健太郎, 向井人史, 酒巻史郎, 坂東博, 渡辺征夫, 大和政彦, 田中茂, 秋元肇; I G A C調査(1) 94年3月度調査の概要とS O₂, O₃, 第35回大気汚染学会講演要旨集, 347 (1994).
- 9) 坂東博, 畠山史郎, 大和政彦, 渡辺征夫, 村野健太郎, 秋元肇. I G A C調査(2), 日本海周辺における窒素酸化物濃度の分布, 第35回大気汚染学会講演要旨集, 348 (1994).
- 10) 大和政彦, 畠山史郎, 村野健太郎, 田中浩, 坂東博, 秋元肇, 石坂隆, 渡辺征夫, 西川雅高, 酒巻史郎, 向井人史, 田中茂; I G A C調査(5) 春先に中国大陸から対流圏を輸送されるエアロゾル, 第35回大気汚染学会講演要旨集, 351 (1994).
- 11) 渡辺征夫, 川辺和也, 石井忠浩; ドライアイスの冷却剤としての特性と大気汚染物測定への利用, 第35回大気汚染学会講演要旨集, 553 (1994).
- 12) 畠山史郎, 村野健太郎, 向井人史, 酒巻史郎, 坂東博, 渡辺征夫, 大和政彦, 田中茂, 秋元肇; アジア大陸と日本の間の海洋上空の大気汚染物質, 航空機によるS O₂と硫酸塩の分布の観測, '95 エアロゾル学会講演要旨集, 東京, (1995).
- 13) 畠山史郎, 村野健太郎, 向井人史, 酒巻史郎, 坂東博, 渡辺征夫, 大和政彦, 田中茂, 秋元肇. I G A C調査(1) 1994年12月度の調査の概要, 第36回大気汚染学会講演要旨集, 東京, 285 (1995).
- 14) 坂東博, 畠山史郎, 村野健太郎, 向井人史, 酒巻史郎, 渡辺征夫, 大和政彦, 田中茂, 秋元肇. I G A C調査(3), 屋久島周辺海洋上における窒素酸化物の分布, 第36回大気汚染学会講演要旨集, 東京, 287 (1995).
- 15) 渡辺征夫, 中西基晴, 川辺和也, 畠山史郎, 村野健太郎, 向井人史, 坂東博, 溝口次夫, 第36回大気汚染学会講演要旨集, I G A C調査(7) - 屋久島およびその周辺上空でのP A Nsの観測 -, 東京, 291 (1995).

[報告書等]

- 1) 渡辺征夫, 溝口次夫, 中西基晴, 松浦章良. '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(P A Ns)の観測. 畠山史郎編. '91 IGAC/APARE/PEACAMPOT 航空機・地上観測データ集(F-54-'93/NIEA). 国立環境研究所発行, つくば市, 176-181 (1993).
- 2) 渡辺征夫, 溝口次夫, 中西基晴, 松浦章良, 畠山史郎, 村野健太郎, 坂東博; '92/IGAC/APARE/PEACAMPOT地上調査(隠岐)および航空機調査におけるパーオキシアシルナイトレート類(P A Ns)の観測. 畠山史郎編. '92 IGAC/APARE/PEACAMPOT 航空機・地上観測データ集(F-70-'94/NIEA). 国立環境研究所発行, つくば市, 63-77 (1994).
- 3) 渡辺征夫, 溝口次夫, 中西基晴, 松浦章良, 畠山史郎, 村野健太郎, 向井人史, 坂東博; '93/IGAC/APARE/PEACAMPOT地上調査(隠岐)および航空機調査におけるパーオキシアシルナイトレート類(P A Ns)の観測. 畠山史郎編. '93 IGAC/APARE/PEACAMPOT航空機・地上観測データ集(F-85-'95/NIEA). 国立環境研究所発行, つくば市: 132-143 (1995).
- 4) 石村典元, 渡辺征夫, 他; 大気中の低濃度の活性含窒素化合物(特にPANs)の分析手法の確立と内陸部における動態について, 群馬県衛生環境研究所年報, No.26(1994), 146-150(1995).