

平成 30 年 5 月 23 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H02803

研究課題名(和文) 気体状・粒子状のアンモニア態・硝酸態窒素による越境汚染の動態解明

研究課題名(英文) Analysis of trans-boundary transport of gaseous and particulate ammonium and inorganic nitrate

研究代表者

長田 和雄 (OSADA, Kazuo)

名古屋大学・環境学研究科・教授

研究者番号：80252295

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：気候影響や環境影響の大きい反応性窒素のうち、量的に重要なアンモニアと硝酸を中心に、中国大陸方面からの越境汚染時の濃度やガス・粒子の分配状態を把握するため、鳥取大学・乾燥地研究センターで2016年2月から2017年10月にかけて高時間分解能での長期連続観測をおこなった。ガス態のNH₃やHN0₃は春～初夏にかけて濃度が高かった。一時間値の風向別解析から、春～初夏にかけてのNH₃とHN0₃の濃度増加は、国内の影響ではなく、越境輸送による可能性が高いと考えられる。粒子態アンモニウム塩は、微小粒子だけでなく、粗大粒子としても春季を中心に越境輸送されてくることがわかった。

研究成果の概要(英文)：Gaseous and size-segregated aerosol particles relating to NH₃ and HN0₃, which are important among various reactive nitrogen compounds having climatic and environmental impacts, were continuously measured at Arid Land Research Center, Tottori University, western Japan, from February 2016 to October 2017.

Gaseous NH₃ and HN0₃ concentrations were high during spring to early summer. Based on the analysis between wind direction and hourly averaged values, increase of NH₃ and HN0₃ concentrations during spring to early summer is considered to be originated from trans-boundary transport rather than domestic influence. Not only as fine particles but also as coarse particles, ammonium salts in aerosol particles were occasionally transported in spring.

研究分野：大気エアロゾル科学

キーワード：アンモニア 硝酸 越境汚染 PM2.5

1. 研究開始当初の背景

大気中の硝酸態無機窒素（ここでは、ガス態の硝酸 (HNO_3) と粒子態の硝酸塩 (NO_3^-) の和と定義する)の主な発生源は NO_x の酸化であり、アンモニア態窒素（ガス態のアンモニア (NH_3) と粒子態のアンモニウム塩 (NH_4^+) の和)の主な発生源は、農業における施肥や畜産を含む生物関連過程、尿尿・下水からの揮発、あるいは自動車排ガスとされている。これらのガス態濃度が高ければ、硝酸アンモニウム (NH_4NO_3) 粒子が生成し、その結果、直接的・間接的な気候影響をはじめ、大気を介した栄養塩の長距離輸送など種々の環境影響が懸念される。

大気中の硝酸態とアンモニア態窒素の濃度を、ガス態と粒子態の存在状態別に時別で把握することは、大気を介した物質輸送・変質を考える上で重要である。ガス態か粒子態かによって、大気中での滞留時間（輸送可能な時間）が大きく異なるので、これらの情報は化学輸送モデルによるシミュレーションの検証や $\text{PM}_{2.5}$ 濃度の予測にとっても非常に重要である。

一方、アジアの中で最大の大気汚染物質排出国である中国からの人為的 SO_2 と NO_x の排出量は、2012年頃から頭打ちとなり、すでに減少傾向に転じつつあると言われるが、 NH_3 の排出量は減少していない可能性が高い。このため今後の日本は、従来型の硫酸アンモニウム粒子に加えて、硝酸アンモニウム粒子による越境汚染の影響を受けやすくなると予想される。

このような越境汚染の現状を把握するために、日本の遠隔地でガス態・粒子態成分のモニタリングが行われている（東アジア酸性雨モニタリングネットワーク：EANET）。しかし EANET で用いているフィルター法では、ガスと粒子の分別にサンプリングアーテファクトを受けやすい。また、採取時間間隔が月単位であるため、日々の気象条件の変化に追従するには十分な時間分解能でない。EANET など従来の手法では、硝酸態・アンモニア態窒素の存在状態別の時別値を、同時に長期モニタリングすることは難しかったので、本研究ではこれらの成分について高時間分解能で通年の連続データを取得することを試みた。

2. 研究の目的

以上の背景から、大陸方面からの越境汚染によりもたらされる反応性窒素化合物濃度について、日本国内の影響を受けにくい場所で、存在状態別に実態を把握し、濃度変動の要因を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 【観測場所】北東アジア地域（特に中国）から越境輸送されてくるアンモニア態・硝酸態窒素化合物の存在状態別濃度を測るためには、日本国内からの影響の少ない場所での

観測が必要である。 NH_3 は、畑やトイレ、自動車排ガスなど、ごく近傍での発生源の影響を強く受けてしまうため、観測場所を慎重に選定する必要がある。また HNO_3 は、自動車排ガスなどの燃焼過程により排出される NO_x の影響を強く受けるので、都市大気の影響下では越境輸送の影響を適切に把握することが難しい。

そこで本研究では、鳥取県鳥取市に位置する鳥取大学・乾燥地研究センター (ALRC) で観測をおこなった (図1)。このセンターから海岸までは砂防林に被われおり、日本海へは約 700 m の距離があるだけで、局所的な発生源の影響は、北東から時計回りで南西までのデータをカットすれば除外できる。また、温候期の弱風好天時には海陸風が発達するので、日中には北よりの風となり、日本海上の清浄大気が観測できることも大きな利点である。このような観点から予備調査 (2013年 6~7月) を行い、本研究の開始前に地理的利点の有効性を確かめた。



図1 観測場所の位置図と、付近の様子

(2) 【大気観測】本研究では、①ガス態 (NH_3)・粒子態 (NH_4^+) のアンモニア態窒素濃度、②ガス態の HNO_3 と粒子態 NO_3^- 濃度の測定、③粒径別のイオン成分濃度、④二酸化硫黄 (SO_2)、⑤ローカルに生成するガス状硝酸 (HNO_3) に関わる光化学反応生成物の指標としてオゾン (O_3)、⑥燃焼系汚染大気の指標として光学的黒色炭素濃度 (OBC) と一酸化炭素 (CO)、⑦気象要素 (温度、湿度、風向、風速、雨量、UV-B 紫外線)、⑧全窒素酸化物 (NO_y) とガス状 HNO_3 濃度について、鳥取大学乾燥地研究センター (図1) にて観測した。上記のうち、⑧と O_3 、CO の測定は分担者 (大阪府立大学・定永) が担当し、気象観測と現地観測のサポートは鳥取大学の分担者 (鳥取大学・黒崎) が行った。

① ガス態 (NH_3)・粒子態 (NH_4^+) のアンモニア態窒素濃度は、現有のマイクロフロー・アンモニア態窒素濃度測定機 (以下、 NH_x 計、紀本電子工業製、MF-NH3A) を用いた (Osada

et al., 2011)。この装置は、大気中 NH_3 と NH_4^+ を水溶させ、OPA を用いた蛍光法により試料水中の NH_4^+ 濃度を定量する。2 系統の気液濃縮ラインとリン酸デニューダーを用いた差量法で NH_3 と NH_4^+ 濃度を算出した。 NH_3 の定量下限は約 100 pptv であり、34 分で 1 セットのデータを得ることができる。 NH_x 計による鳥取での大気観測は、2016 年 2 月下旬から開始したが、大気試料溶液中の活発な微生物活動により、16 年 9 月まではメンテ後 2 週間程度のデータしか取得できなかった。種々検討の結果、最終的には防腐剤として ProClin を用いることで安定した観測が可能となった。

② ガス態の HNO_3 と粒径別の粒子態 NO_3^- 濃度を測定するために、 NH_x 計と類似した気液濃縮装置と UV 検出器とを組み合わせた装置を新規開発した。インパクターで粗大粒子をカットした大気試料①と、後続する NaCl デニューダーを通過した大気試料②、さらにナイロンフィルターにより粒子除去した大気試料③のラインを組み合わせ、試料水中 NO_3^- 濃度の差分を取ることで、微小粒子中の NO_3^- 、 HNO_3 、 NO_2 の水溶による NO_3^- を分別定量する手法である。予算的な制約が厳しい中、気液濃縮装置は完成したもの、大気中の濃度観測装置としての自動化と、全体としての完成度を高める改良が今後も必要な状態である。

③ エアロゾル粒子の粒径別のイオン成分濃度については、1 時間毎にサンプリング可能な $\text{PM}_{10}/\text{PM}_{2.5}/\text{OBC}$ 濃度測定器（紀本電子工業、PM712）によるテープろ紙のイオン成分を分析することで得た。 PM_{10} や $\text{PM}_{2.5}$ 濃度の高い場合には 6~8 時間間隔で、通常の濃度については 24 時間間隔で、フィルタースポットを 1 つの分析用サンプルにまとめてから分析した。なお、OBC の測定は、センサーの不調により 17 年 7 月以後 10 月までのデータが欠測である。

④ 分担者（定永）により、総反応性窒素酸化物 (NO_y)、ガス状硝酸 (HNO_3)、 O_3 、CO 濃度の連続観測も ALRC で行われた。 NO_y 、 HNO_3 の測定に関しては、先行研究で開発したスクラバー差量法/化学発光法 (SD/CL 法) により行った (Sadanaga et al., 2008)。SD/CL 法の原理は以下の通りである。大気を直接モリブデン還元触媒に導入し、大気中の NO_y を NO に還元する。その後、市販の化学発光式窒素酸化物測定装置により NO 濃度を定量することで NO_y 濃度を得る。それとは別に、モリブデン触媒の前段に HNO_3 スクラバーを取り付けたラインを設け、 NO_y - HNO_3 濃度を測定、両者の濃度の差分により、 HNO_3 濃度を得る。 O_3 と CO 濃度は、紫外吸光法と非分散型赤外吸光法を用いた市販の O_3 計と CO 計によりそれぞれ測定した。

O_3 と CO については 2016 年 3 月より、 NO_y 、 HNO_3 については 2016 年 4 月より観測を開始し、2017 年 10 月に観測を終了した。

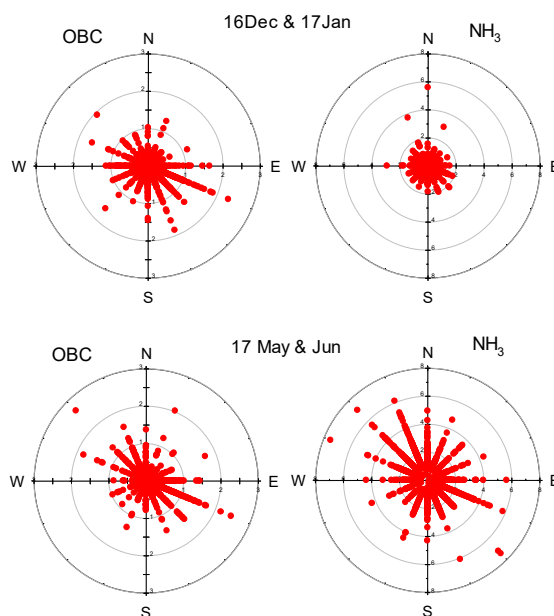


図 2 1 時間毎の光学的黒色炭素 (OBC) 濃度と NH_3 濃度の風向別プロット。上段：16 年 12 月と 17 年 1 月、下段：17 年 5・6 月の結果

4. 研究成果

図 2 に、OBC と NH_3 濃度の風向別濃度を示す。図 1 の地図に示したように、観測地の西北西から時計回りで北東に至る方角には、わずかな民家と砂丘しかないので、その方角からの風向についてはローカルな人為的発生源の影響が少ないと考えられる。一方、観測地の南東側には鳥取市街地があるので、東南東~南南西にかけての風向では OBC 濃度が高めになっている。 NH_3 濃度は、南東側に加えて、初夏には西北西~北でも濃度が高めであった。西北西~北の方角は日本海なので、初夏には海風で NH_3 濃度が高いことを示している。

図 3 は、時別値から月平均値を算出する際に、全方位からのデータを用いた場合 (●) と、西北西から時計回りに北東までの風向時に限った場合 (●) の平均値を示す。まず、 NH_4^+ 濃度の季節変化を見ると、8~10 月に低めで、それ以外は大きくバラツキながらも冬~春にかけて濃度が高い。また、11~2 月にかけて、●よりも●で濃度が若干高い。この時期は北西季節風が強いので、季節風の影響下で NH_4^+ 濃度が低いことを示唆している。一方で、この時期の NH_3 濃度には、風向別の違いがほとんど見られない。 NH_3 濃度の季節変化としては 4~8 月頃に濃度が高く、その時期に●(海風) の条件で濃度が高くなっていた。特に 5~6 月にはその傾向が顕著であり、陸上よりも日本海上で NH_3 濃度が高いことを示唆する。

$\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$ の和に対する NH_4^+ の比 (PF: NH_x における粒子態の割合) は、寒候期に高め (70~80%程度) で、暖候期に低め

(40~60%程度)であった。

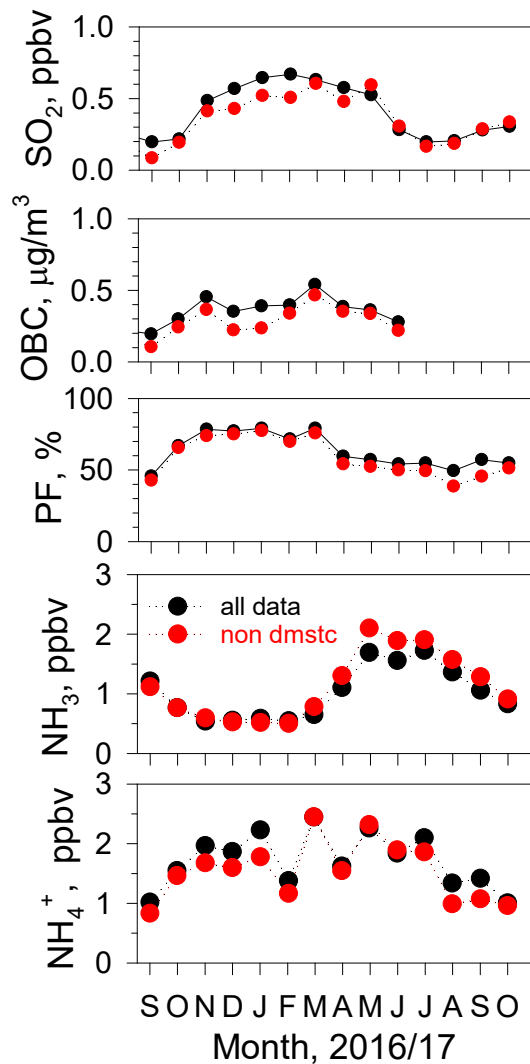


図3 2016年9月～2017年10月にかけての時別値の月平均値。全方位の風向(●)と、西北西から時計回りに北東までの風向時に限った月平均値(●)。

PFを風向別にみると、暖候期に●>●となっていた。

OBCは4～5月に差が少ないほかは、ローカルな影響で濃度が高くなりやすい傾向を示した。SO₂の場合には、寒候期に●>●となっていた。

2016年4月から2017年10月までのNO_y、HNO₃、O₃、CO濃度およびHNO₃/NO_y濃度比の月平均値(●)を図4に示す。期間中のNO_y、HNO₃、O₃、CO濃度の平均値はそれぞれ3.24、0.16、36.3、191 ppbvであった。NO_yについては寒候期に濃度が高くなった。HNO₃に関しては2016年夏季に高濃度となったが、2017年の夏季は濃度が高くならなかった。

O₃については、春季に濃度が高くなり、夏季にかけて濃度が減少する季節変動が見られた。COに関しては、寒候期に濃度が高

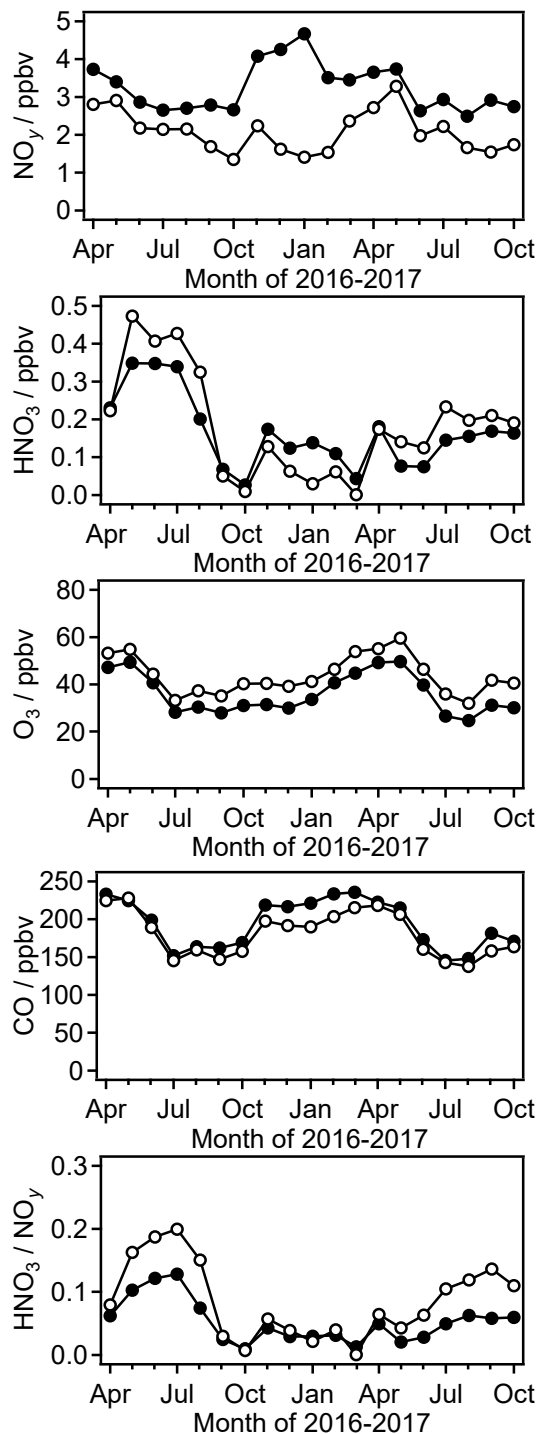


図4 観測期間内におけるNO_y、HNO₃、O₃、CO濃度およびHNO₃/NO_y濃度比の変動。●はデータが得られたすべての時間帯における月平均値、○は海風時における月平均値を示す。

く、暖候期に濃度が低くなる季節変動が見られた。また、HNO₃/NO_y濃度比については、暖候期には10%を超える値も得られた一方、寒候期では5%未満であった。HNO₃の主な生成過程は光化学反応(OHラジカルとNO₂の反応)であることから、この季節変動は定性的には妥当であると考えられる。一方、ALRCの北側は700m程度で日本海となり、

日本海から ALRC の間には人為的発生源がほとんどないことから、風向が海風のときには、近傍の人為発生源の影響が小さいと考えられる。図 4 には西北西から時計回りに北東までの風向 (海風) 時における NO_y 、 HNO_3 、 O_3 、 CO 濃度および HNO_3/NO_y 濃度比の月平均値 (○) も示している。 NO_y については、すべての月において海風のときに濃度が低くなった。また、海風のときは冬季の濃度が高くなる季節変動が見られなかった。これは、 NO_y の冬季における濃度上昇の主要因が鳥取市街地からの影響であることを示唆していると考えられる。 HNO_3 については、寒候期では NO_y と同様、海風のときに濃度が低くなった一方、暖候期では濃度が高い結果となった。海風のときは鳥取市街地など近傍での人為発生源による影響が小さく、暖候期では、より NO_y の反応が進行した気塊が到達すると考えられる。一方、寒候期では光化学活性度が小さく、 NO_y の反応進行度が小さい気塊が到達している、もしくは、 HNO_3 の生成速度より沈着や粒子態への変換などによる消失速度が速いため、風向にかかわらず HNO_3/NO_y 濃度比が小さい気塊が到達したと考えられる。 O_3 については、すべての月において、海風のときに濃度が高くなった。 CO に関しては、 NO_y と同様、海風のときに濃度が低くなったが、 NO_y とは異なり、海風時にも冬季に濃度が上昇した。 CO は窒素酸化物よりも寿命が長く、長距離輸送された汚染気塊の影響を受けうるためと考えられる。また、寒候期は OH ラジカル濃度が低く、 CO の寿命が暖候期より長いことも理由として挙げられる。

次に、海陸風の様子を詳しく見るために、2017 年 6 月の観測結果を図 5 に示す。気象データは鳥取气象台での値である。この期間は、梅雨前線が南に下がり、好天が続いていた。さらに、風速の弱い状態が続き、風向は周期的に変化 (日中に北西より、夜間に東より) しており、典型的な海陸風が吹いていた。 NH_3 や HNO_3 濃度は周期的に増減し、昼前に濃度が高い日変化を示していた。 NH_3 と HNO_3 濃度のピーク時の風向としては北西よりの海風であった。 HNO_3 の場合には、日中の方が生成されやすいと考えられるので、風向とは無関係かもしれないが、 NH_3 の場合には、日射量とは直接関係しないので、日本海上で濃度が高いと考えられる。また、★を付けた日時に高度 500 m 上空から遡った流跡線解析によれば、朝鮮半島～中国北東部からの空気塊であった。日本の北西から飛来していることから、空気塊としては昇温しながら南下してきた可能性が高い。従って、大陸上では寿命の長い NH_4NO_3 の粒子態として存在していた空気塊が南下し、日本海上では昇温のため NH_3 と HNO_3 に分解しつつ輸送されてきた可能性がある。

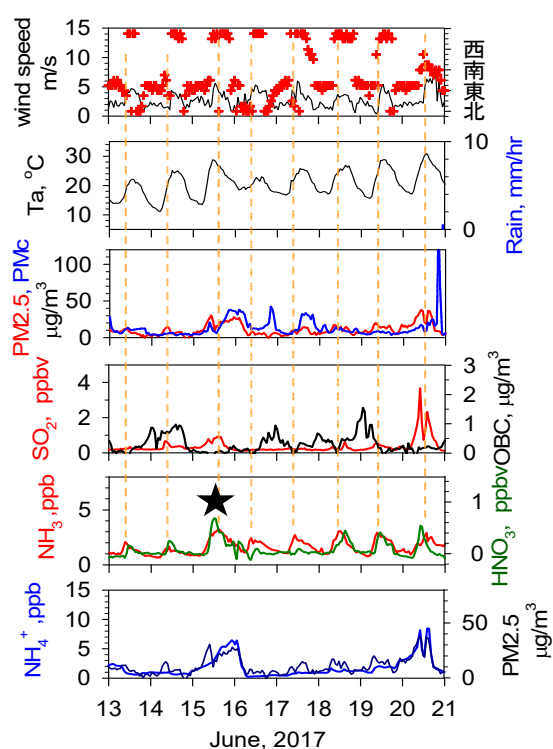


図 5 2017 年 6 月 13～21 日にかけての測定結果。青字の NH_4^+ 濃度は NH_x 計による分析結果。 NH_3 濃度のピーク時刻に点線を付した。

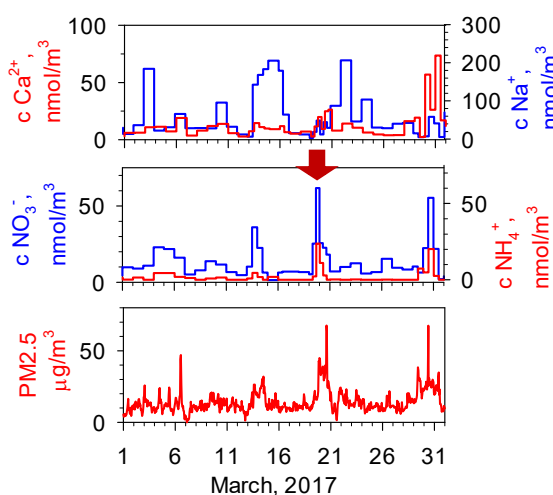


図 6 2017 年 3 月の粒径別エアロゾルの分析結果。

中国における NH_3 排出量の季節変化としては、施肥による排出量が 4～8 月に多くなると言われている。7～8 月には気圧配置的に日本への影響が少なくなるが、4～6 月には中国からの影響を受けやすいので、結果として図 3 に示されるような季節変化が観測されたと考えられる。

また、ここには図示していないが、気温から想定される粒子態の硝酸アンモニウムとガスの平衡濃度と、観測された濃度積との比較から、冬季を含めて硝酸アンモニウム粒子

形成には至らない時間帯が圧倒的に長く、観測値周辺での硝酸アンモニウムの生成はほとんど起きていないことがわかった。従って、図5に示されたNH₃とHNO₃濃度の日変化は、気温の日変化に応じて現場での硝酸アンモニウム粒子からのガス化を見ているのではなく、日本海上の方が日本上空よりもNH₃やHNO₃濃度が高い（ただし粒子形成には至らない程度の濃度）ことを示している。

図6に、2017年3月にALRCで採取した粒径別エアロゾルの分析結果のうち、粗大粒子についての一部を示した。Na⁺とCa²⁺は、それぞれ海塩粒子や黄砂の主要成分である。粗大粒子中のNO₃⁻は、海塩粒子や黄砂の変質に伴って濃度が高くなることが知られており、図6でも30~31日のNO₃⁻ピークはCa²⁺濃度のピークに対応している。しかし、19~20日かけて矢印で示したNO₃⁻ピークはCa²⁺濃度の増加を伴っておらず、粗大粒子中のNH₄⁺ピークと同期していた。このように、黄砂時でなくとも、PM_{2.5}濃度の高い時期に粗大粒子中のNH₄⁺濃度がNO₃⁻と共に増加する現象が、春に時折観測された。これは粒径別に長期連続観測したからこそ見つかった長距離輸送現象である。

以上のように、アンモニア態窒素と硝酸態無機窒素のガス状・粒径別粒子状成分を通年でモニターすることにより、これらの越境汚染の実態が明らかとなった。微小粒子中のNH₄⁺による越境輸送については従来から知られていたが、ガス態のNH₃が、中国での施肥により排出量が増加する季節に越境輸送されやすいこと、粗大粒子中のNH₄⁺としても春季を中心に越境輸送されてくる場合があることなどが本研究により明らかになった。

〈引用文献〉

- ① Osada K., ほか4名, AAQR, 11, 170-178, 2011.
- ② Sadanaga, ほか5名, Anal. Sci., 24, 967-971, 2008.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(下記を含めて計5件)

- ① 長田和雄, ほか6名, 大気中アンモニア濃度の急増イベントー雨滴や露の蒸発との関係ー, 大気環境学会誌, 査読有, 2018, 印刷中. <https://www.jstage.jst.go.jp/browse/taiki-char/ja>
- ② Itahashi, S., I. Uno, K. Osada, Y. Kamiguchi, S. Yamamoto, K. Tamura, Z. Wang, Y. Kurosaki, Y. Kanaya, Nitrate transboundary heavy pollution over East Asia in winter, Atmos. Chem. Phys., 査読有, 17, 3823-3843, 2017. doi:10.5194/acp-17-3823-2017

- ③ 長田和雄, 清水厚, 飯田肇, 木戸瑞佳, 立山における粗大粒子体積濃度から見た黄砂飛来頻度の季節変化, エアロゾル研究, 査読有, 32巻, 44-51, 2017. Doi: 10.11203/jar.32.44
- ④ Y. Sadanaga, R. Takaji, A. Takami, H. Bandow: Transboundary transport of nitrogen oxides from the Asian continent to Fukue Island, Japan: Analyses for long-range transport of nitrogen compounds, Aerosol Air Qual. Res., 査読有, 17, 2981-2987, DOI: 10.4209/aaqr.2016.12.0557, 2017.

〔学会発表〕(下記を含めて計11件)

- ① 長田和雄, 定永靖宗, 黒崎泰典: 鳥取におけるアンモニア濃度と微小粒子中アンモニウム塩濃度の連続観測, 第58回大気環境学会年会, 2017.
- ② 定永靖宗, 黒崎泰典, 長田和雄: 鳥取における越境大気汚染物質の連続観測, 第23回大気化学討論会, 2017.
- ③ 大和昂貴, 長田和雄: HNO₃用パッシブサンプラーの開発と拡散デニューダーシステムによる評価, 第58回大気環境学会年会, 2017.
- ④ 定永靖宗, 黒崎泰典, 長田和雄: 鳥取における反応性窒素酸化物とガス状硝酸の連続観測, 第58回大気環境学会年会, 2017.
- ⑤ 長田和雄, 黒崎泰典, 西田千春, 原圭一郎, 林政彦: 連続した黄砂期間中の乾性沈着ダスト粒径分布の変化, 第33回エアロゾル科学・技術討論会, 2016.

6. 研究組織

(1)研究代表者

- ① 長田 和雄 (OSADA Kazuo)
名古屋大学・大学院環境学研究科・教授
研究者番号: 80252295

(2)研究分担者

- ① 定永 靖宗 (SADANAGA Yasuhiro)
大阪府立大学工学研究科・准教授
研究者番号: 70391109

- ② 黒崎 泰典 (KUROSAKI Yasunori)

鳥取大学・乾燥地研究センター・准教授
研究者番号: 40420202 (平成28年度より)

(3)連携研究者

- ① 鶴野 伊津志 (UNO Itsushi)
九州大学・応用力学研究所・教授
研究者番号: 70142099

(4)研究協力者 (なし)