

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 26 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23310004

研究課題名(和文)越境汚染時における大気中アンモニア態窒素の存在状態と濃度

研究課題名(英文)Partitioning and concentration levels of atmospheric ammonia under transboundary air pollution

研究代表者

長田 和雄 (OSADA, Kazuo)

名古屋大学・環境学研究科・准教授

研究者番号：80252295

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,300,000円、(間接経費) 4,590,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、越境汚染時の大気中に含まれるアンモニア態窒素のガス態・粒子態での濃度とその変動要因を知るために、海に面した石川県羽咋市で2012年3月と5月、11月に2週間ずつ、鳥取県鳥取市でも2013年6～7月にかけて、それぞれ集中観測を行った。解析の結果、大気中の寿命が長い粒子態のみならず、ガス態のアンモニアについても越境汚染していることがわかった。

一方、アンモニウムの対アニオンとして重要な全硝酸の連続観測を石川県珠洲市で行った。大陸からの汚染気塊が卓越する春季に高濃度となったが、同じく大陸由来の気塊が多い冬季が最も低濃度となり、その主たる原因として、全硝酸の湿性沈着が考えられた。

研究成果の概要(英文)：To obtain phase partitioning and concentration levels of gaseous ammonia and particulate ammonium during transboundary air pollution under westerly winds, continuous multi-parameter atmospheric measurements were made in March, May, and November 2012 at Hakui in Ishikawa Prefecture, and June to July 2013 at Tottori in Tottori Prefecture where their western side is the Sea of Japan. The results suggested that not only particulate ammonium but also gaseous ammonia were transported long-range to central and western Japan.

Continuous observations of total nitrate (T.NO3), which is important as a counter anion of ammonium, were performed at Suzu in Ishikawa Prefecture. Spring maximum and winter minimum of T.NO3 concentrations were observed despite of predominance of air masses originated from the Asian continent in both seasons. A main reason of the results would be wet deposition of T.NO3.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境動態解析

キーワード：アンモニア態窒素 硝酸態窒素 越境汚染 ガス粒子分配 日本海沿岸 環境変動 環境分析 環境質
定量化・予測

1. 研究開始当初の背景

(1) 大気中のアンモニアは、硫酸などの酸性エアロゾルを中和し、ナノサイズの粒子生成を促す作用があると同時に、地表へ直接、あるいは降水とともに沈着することで、生態系の富栄養化と、微生物による硝化作用を介して土壌の酸性化を引き起こす原因ともなり得る。近年、中国を中心とする東アジアでは、経済発展と食糧増産に伴って、アンモニアを含む反応性窒素化合物の排出量が増加してきており、今後も増え続けることが予想されている。本研究の共同研究者による観測的研究をはじめ、東アジア地域の大气中窒素酸化物に関する動態については理解が進んできたものの、アンモニア態窒素については、濃度レベルの概要程度しか研究が進んでいない。特に、アンモニア態窒素の存在状態（粒子態かガス態か）の時間変化の実態や、変動要因の検討など、大気を介した反応性窒素の輸送・沈着を考える上で不可欠な情報が不足しており、実態把握が急務である。

日本列島は偏西風の影響下にあり、アジア大陸から流出してくる越境汚染物質の影響を強く受けている。特に日本海に面した沿岸部は、その影響を直接被る地域である。そこで本研究では、研究代表者の所在地から比較的近い、日本海の中西部沿岸域に観測点を設置し、アンモニア等反応性窒素の動態に関連するパラメーターを集中観測することで、越境汚染の実態把握を計画した。

(2) 上記のアンモニア以上に、東アジアでの NO_x の排出量は右肩上がりであり、中国での 2020 年における NO_x 排出量は 2000 年に比べて 2.3 倍程度となる予測も存在する。すなわち、東アジア域での大気汚染物質の放出に関して、 NO_x の寄与が相対的に重要になっていると考えられる。

大陸で放出された NO_x は光化学反応を経て、最終的には硝酸となり、日本に到達する大陸由来の窒素酸化物はほぼ硝酸の形で存在すると考えられる。そのため、大陸から輸送される窒素酸化物の影響を評価するには、硝酸の包括的な観測が重要となる。

2. 研究の目的

(1) 本研究では、日本海中西部の沿岸に観測点を設置し、ガス態と粒子態のアンモニア態窒素濃度を高時間分解能で測定し、さらに、アンモニアの相変化に深く関わるガス態の硝酸や粒子態の硫酸なども観測することで、越境汚染に伴う反応性窒素の動態を把握することを第一の目的とした。さらに、(2) に示す各種反応性窒素酸化物濃度の結果と合わせて議論することにより、日本海中西部に運ばれてくる種々の反応性窒素の動態を明らかにすることも重要である。

(2) 本研究では先行研究で開発した高時間分解能で連続観測が可能な反応性総窒素酸化物 NO_y 、全硝酸 ($\text{T.NO}_3 = \text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-$; NO_3^- は粒子状硝酸を示す) および有機過硝酸 (PNs)、有

機硝酸 (ANs) の連続測定装置を用い、能登半島の珠洲において連続観測を行う。通年連続観測の結果から、これらの濃度変動パターンやその変動要因、長距離輸送の影響を明らかにする。



図 1 本研究でアンモニアの大気観測を行った石川県羽咋市と鳥取市、名古屋市 (青星)、全硝酸など反応性窒素酸化物の観測を行った石川県珠洲市と長崎県福江島 (緑三角)、比較対象とした EANET による利尻島、竜飛岬、佐渡、隠岐 (赤丸) の位置図。

3. 研究の方法

(1) アンモニア態窒素の観測・測定

① アンモニア態窒素の観測場所の選定

北東アジア地域 (特に中国) からの越境汚染について、日本国内からの影響を受けずに観測するためには、日本海沿岸部で適所を探す必要がある。アンモニアは、近傍の畑やトイレなど、ローカルな影響を強く受けってしまうため、観測地の選定は特に重要である。観測に先立ち、名古屋からアクセスが比較的容易な場所 (車で 5 時間以内) で、観測装置の設置が可能な施設スペース・AC 電源を利用でき、しかも西側が日本海に開けているような宿泊施設もしくは公共施設を調査した。福井から石川県にかけて目星を付け、11 年 7 月から 12 月にかけて予備調査をおこない、石川県羽咋市の国民休暇村 (能登・千里浜) を観測地と定めた (図 1)。また、後述するように、ここでの観測結果を踏まえて、2013 年には観測場所をさらに西方の鳥取大学・乾燥地研究センターに移して、中国での排出量が最大になると予測される 6~7 月にかけて観測を行った。

② アンモニア態窒素の測定

ガス態の NH_3 と粒子態 NH_4^+ 濃度の測定には、マイクロフロー・アンモニア態窒素分析機 (紀本電子工業 MF-NH3A, Osada ら, 2011) を用いた。この装置は、粗大粒子をインパクターで除いた後の大気中 NH_3 と NH_4^+ を、微水滴気液濃縮装置を介して水溶させ、*o*-フタルアルデヒドと亜硫酸を用いた蛍光光度法により、水溶液中の NH_4^+ 濃度を定量する。気液濃縮装置は 2 系統あり、片方はリン酸デニューダーによりガス態の NH_3 を取り除いてから粒子態 NH_4^+ のみを水溶させ、もう片方はデニューダーで化学吸着させることなしに、ガス態の NH_3 と粒子態 NH_4^+ の総量 (NH_x) を水溶させ、交互に

測定することで2系統の差分を取り、ガス態のNH₃濃度を得た。1系統の分析に17分を要し、34分で1セットのデータを得ることができる。装置の定量下限は約70pptvである。この装置は、インパクターとデニューダー、気液濃縮までの部分を屋外に置くことができるので、屋外の気温・湿度の条件でのガス・粒子の存在状態として観測対象を分別できるところがポイントである。

また本研究では、多重管デニューダーと後続するテフロンろ紙による粒子態イオン成分+酸・アルカリ含浸ろ紙によるガス態の硝酸やアンモニア、粒子状硝酸のうち半揮発性の硝酸やアンモニアの量、SO₂ (43CTL)、CO (48i)、気象要素 (WXT520)、凝縮核濃度 (TSI 3781)、粒径別粒子数濃度 (Rion: KC-01D)、PMc & PM2.5濃度 (紀本電子:PM712) についても観測を行った。デニューダー・ろ紙セットは8時間毎にサンプリングした。

(2) NO_y・全硝酸の測定

観測については、能登半島の珠洲市に位置するNOTOGRO (NOTO Ground-Research Observatory) スーパーサイトにおいて行った。NO_y、T.NO₃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。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テフロンフィルターとHNO₃スクラバーをつけたラインを設け、NO_y-T.NO₃濃度を測定、両者の濃度の差分を用いることにより、T.NO₃濃度を得る。PNs、ANsの測定については、先行研究で開発した熱分解/キャピティ減衰位相シフト分光法 (TD/CAPS法) により行った。PNsおよびANsが熱によりNO₂に分解すること、また、その分解温度がPNs (433 K) とANs (633 K) で異なることを利用し、これらの熱分解装置とCAPS法によるNO₂測定装置と組み合わせることによりPNsとANs、それぞれの総量を連続的に測定する。

NO_y、T.NO₃については、本研究開始前から観測を行なっている。PNs、ANsについては2012年11月より測定を始めた。NO_xについても2012年6月より観測を開始した。

4. 研究成果

(1) アンモニア態窒素の研究成果

①石川県羽咋市千里浜での集中観測
集中観測は、中国での発生量の季節変化を踏まえ、各濃度の季節性を把握するために、約2週間ずつ、2012年2月29日~3月14日と同年5月13日~27日、同年11月12日~27日に実施した。図2に、ガス態NH₃と粒子態NH₄⁺の濃度、それらの和に対する粒子態の比率 (PF) を示す。

図2からわかるように、他の期間に比べて

5月にはNH₃濃度とNH₄⁺濃度の両方が高めだった。また、ガス態と粒子態の濃度変化は、ほとんど同期しておらず、これらの濃度変化をもたらす主な要因が異なることを暗示する。粒子態のNH₄⁺濃度は、PM2.5濃度や硫酸イオン濃度と相関が高かったため、微小粒子中の硫酸塩として多くが存在していたことを伺わせる。

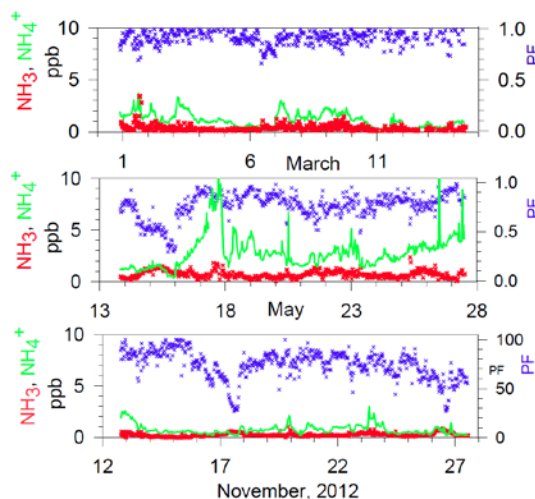


図2 石川県羽咋市での12年3月と5月、11月の観測結果。

観測地の西側には松林と海、東側には道路や集落がある。従って、西風系の場合にはローカルな汚染の影響を完全に排除できる。観測結果をローカルな時別風向毎にNH₃ (上段) とNH₄⁺ (下段) の濃度を整理したのが図3である。また、表1に、東西2つの風系に分けての平均値を示す。3月には東風系で、5月と11月には西風系で、ガス態も粒子態も若干濃度が高かった。3月の東風の場合には、近隣農地での施肥などローカルな影響も考えられるが、5月と11月に西風系で濃度が高かったのは、越境汚染大気の方が国内大気よりも濃度が高いことを示しており、粒子態のみならず、ガス態のNH₃の越境汚染を直接示す、貴重なデータである。図示していないが、図3と同様にCNやCO、BCについて解析した結果からは、ローカルな発生源の存在を示唆する結果が得られたのに対し、NH₃に関しては観測点近傍に強い発生源がないことも確かめられた。

全アンモニア態窒素量に対する粒子態の割合 (PF) は、3月の東風系が最も高く (92%)、5月と11月は季節としても風系としてほぼ同じ (72~77%) だった。ローカルな風向以外にも、後方流跡線を使った大気輸送経路別にも検討した。全体的に濃度が高かった5月を例に見ると、ガス態NH₃濃度が比較的高く (1~1.5ppbv)、PF値の低い5月15日には、北方からの気塊が輸送されてきてはいるものの、直前には日本国内の影響を受けていた形跡のあること、粒子態NH₄⁺濃度が中程度に高く、トラジェクトリーが大陸方面から朝鮮半島の根元を通り、ダイレクトに羽咋へ到達している

5月18日の場合にも、ガス態 NH_3 濃度は 0.5ppbv 前後を維持していたこと、等がわかった。

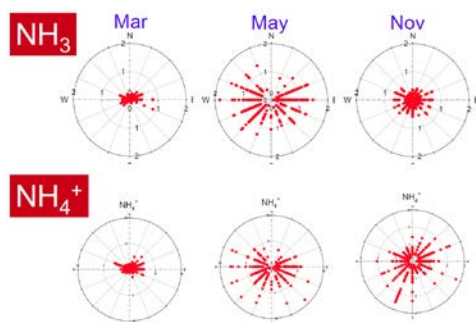


図3 石川県羽咋市での特別風向毎の NH_3 (上段) と NH_4^+ (下段) の濃度。左から順に12年3月と5月、11月。

表1 石川県羽咋市での東西風向別濃度と粒子化率 (PF)。

	East			West		
	ガス	粒子		ガス	粒子	
	$\text{NH}_3\text{-E}$ ppb	$\text{NH}_4^+\text{-E}$ ppb	PF-E %	$\text{NH}_3\text{-W}$ ppb	$\text{NH}_4^+\text{-W}$ ppb	PF-W %
Mar	0.15	1.35	92	0.12	0.81	89
May	0.70	2.60	76	0.75	3.05	77
Nov	0.24	0.77	76	0.28	0.80	72

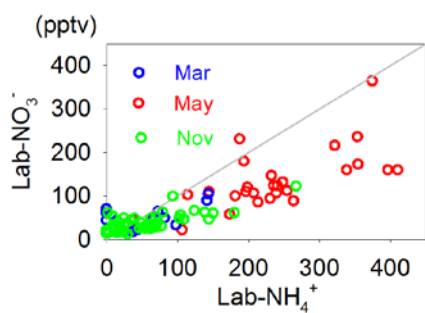


図4 羽咋での集中観測で得られた半揮発性硝酸とアンモニウムイオンとの関係

羽咋での集中観測時には、デニューダー・フィルターパック法を用いることで、大気中では粒子態として存在していてもフィルター捕集の際に揮発してしまう半揮発性の粒子態 NO_3^- と NH_4^+ の濃度も合わせて観測した。図4にその結果を示す。傾向としては、フィルターから揮発した NH_4^+ の濃度の約半分～全量が NO_3^- で占められていた。残りの陰イオンとしては、 HCl の他、 HCOOH のような有機酸の寄与も考えられるだろう。

③ 鳥取県鳥取市での集中観測
2012年度の結果を踏まえて、朝鮮半島の影響

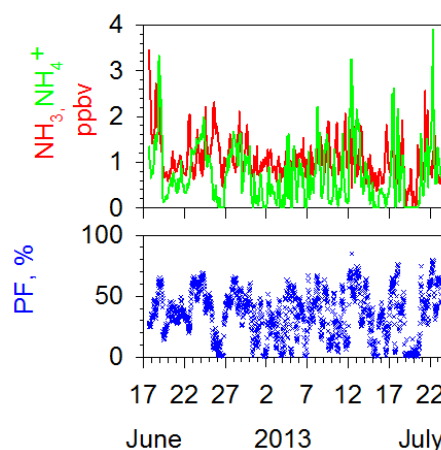


図5 鳥取での集中観測結果

を低減するために羽咋よりも西方へ場所を移し、名古屋から日帰り圏内の鳥取大学・乾燥地研究センターにおいて観測した。集中観測は、中国での発生量が最大となる時期の2013年6月17日から7月23日にかけて行った。図5に、ガス態 NH_3 と粒子態 NH_4^+ の濃度、粒子率 (PF) を示す。鳥取での期間平均値は、 NH_3 が 1.06ppbv、 NH_4^+ が 0.74ppbv、PF が 35%であった。この値は、羽咋での結果よりもガス濃度の高いことと粒子態濃度・PF 値の低い点で興味深い。これは、中国での発生量が多い時期であることと、気温が上がり、硝酸アンモニウムが粒子態で存在するよりも、それぞれガス態で存在しやすくなることに起因していると推察される。

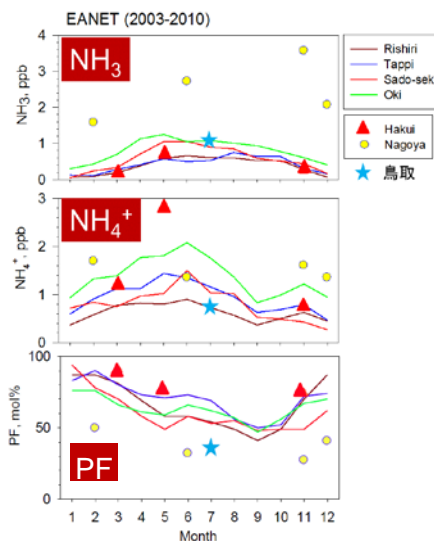


図6 本研究での結果と EANET による結果の比較

④ EANET による観測結果との比較

図6に示したのは、東アジア酸性雨モニタリングネットワーク (EANET、図1参照) による NH_3 と NH_4^+ 、PF の結果と、本研究での観測結果との比較である。この報告では割愛する

が、初年度～2年次にかけて名古屋で行っていた観測結果も合わせて示している。

ここに示した EANET の観測点は、北から順に利尻島、竜飛岬、佐渡、隠岐である。EANET による NH_3 濃度は西から順に低下しており、羽咋や鳥取での観測値も、短期間ながら整合的な結果であることがわかる。 NH_4^+ 濃度も隠岐で高いが、本研究では5月の羽咋での値がかなり高めとなっていた。逆に、7月の鳥取の値は低めだった。一方、名古屋では、 NH_3 濃度が高い割に NH_4^+ 濃度は遠隔地と大きくは変わらないので、PF としては低い値となっていた。このように、本研究で得られた結果は、長期間のモニタリング値に対して地理的にはほぼ整合的であった。本研究で得られたデータは時間分解能が高いので、化学輸送モデルを用いた種々の解析を進めることで、日本海中西部のアンモニア態窒素を含む反応性窒素の動態を詳しく明らかにできると期待される。

(2) 反応性窒素酸化物の研究結果

まず、珠洲における T.NO_3 の季節変動について述べる。例として図7に2011年の季節変動を示す。先行研究より T.NO_3 の連続観測を行っている長崎県五島列島福江島では、大陸由来の気塊が卓越する春季に高濃度となり、大陸由来の気塊が少ない夏季に最小となる。一方の珠洲では、春季に高濃度となるのは福江と同様であるが、夏季に最小とはならず、春季と同様大陸由来の気塊が多い冬季に最も低濃度であった。後方流跡線解析を用いて、気塊の由来別に季節変動パターンを算出したところ、福江では中国・韓国由来の気塊が高濃度であったのに対し、珠洲では日本由来の気塊が高濃度であった。珠洲は日本海側に位置するため、夏季は太平洋から日本列島を通過した気塊が多く到達する。そのため、珠洲において夏季に高濃度が継続するのは日本由来の汚染が到達している影響が強いと考えられる。また、 T.NO_3 濃度が高いのは、夏季は太陽光強度が強くと光化学反応が進行しやすいことも要因として挙げられる。

図8に2013年1月から8月までの NO_y の構成成分の内訳を示す。この期間において、 NO_x 、 T.NO_3 、PNs、ANs で珠洲における大気中の NO_y の構成成分をほぼ100%説明できることがわかった。 T.NO_3 、PNs、ANs の存在比については、冬季は T.NO_3 よりも有機全硝酸 (PNs + ANs) のほうが高かったが、季節が進むにつれて、両者の割合が逆転した。この理由としては、有機全硝酸は春季～夏季に、気温の上昇や光化学反応の活発化で寿命が短くなること、 T.NO_3 については日本海側の降水による T.NO_3 の湿性沈着により、冬季における寿命が短いことが考えられた。

図9に降水の有無別に分けた T.NO_3 、PNs、ANs 濃度の季節変動を示す。降水量については気象庁の珠洲観測所で測定されているデータを用いた。また、降水量の1時間値が0.0 mm でない時間を降水あり、とした。PNs、ANs

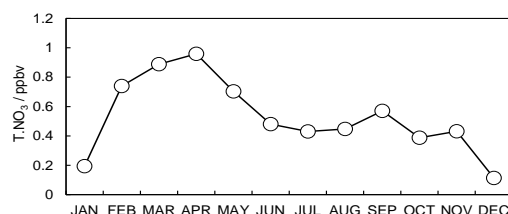


図7 2011年における T.NO_3 の季節変動

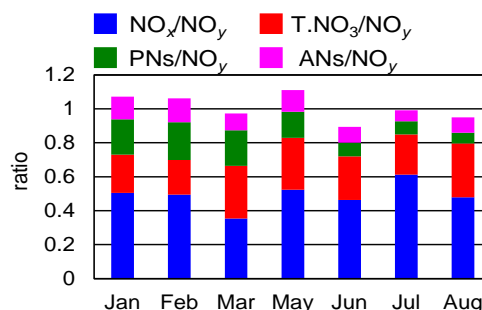


図8 2013年1月から8月までの NO_y の構成成分の内訳。

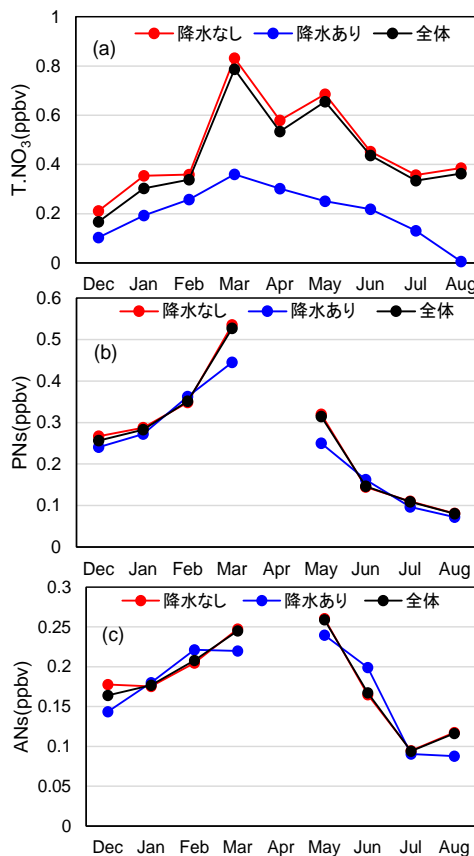


図9 2012年12月から2013年8月までの降水の有無別に分けた(a) T.NO_3 、(b) PNs、(c) ANs 濃度の季節変動。

については、降水の有無で濃度の違いが見られなかったのに対し、 T.NO_3 については、降水のある日に濃度が有意に減少しているのが見られた。この結果は、降水により T.NO_3 濃度が低くなる結果を直接的に表している。また、冬季の日本海側は降水が多く、大陸から珠洲

への輸送過程でも降水となっている割合が高いと考えられる。これらのことは、冬季に T.NO_3 濃度が低くなる要因の一つとして、冬季の日本海側における降水による T.NO_3 の湿性沈着の促進が挙げられる、ことを支持していると考えられる。

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] (計 9 件)

Yuba, A., Y. Sadanaga, and 8 others, Concentration variations of total reactive nitrogen and total nitrate during transport to Fukue Island and to Cape Hedo, Japan in the marine boundary layer, *Atmos. Environ.*, in press doi:10.1016/j.atmosenv.2014.04.010, 査読有り.

弓場彬江, 定永靖宗, 他 7 名, 清浄地域におけるガス状硝酸の日内変動要因解析, *大気環境学会誌*, 47, 26-32, 2012, 査読有り.
Itahashi, S., Uno, I., Yumimoto, K., Irie, H., Osada, K., 他 4 名, Interannual variation in the fine-mode MODIS aerosol optical depth and its relationship to the changes in sulfur dioxide emissions in China between 2000 and 2010, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 2631-2640, doi:10.5194/acp-12-2631-2012, 2012, 査読有り.

K. Osada, 他 4 名, Measurements of Gaseous NH_3 and Particulate NH_4^+ in the Atmosphere by Fluorescent Detection after Continuous Air-water Droplet Sampling, *Aerosol and Air Quality Research*, 11, 170-178, 2011, DOI:10.4209/aaqr.2010.11.0101, 2011, 査読有り.

[学会発表] (計 17 件)

長田和雄・黒崎泰典、2013 年 6 月～8 月に鳥取で採取した粒径別エアロゾル粒子のイオン成分、日本エアロゾル学会分科会(都市大気の PM2.5 研究会)、2014 年 3 月 7 日、愛知県名古屋市。

長田和雄・定永靖宗、石川県羽咋市で観測されたアンモニアの越境汚染：海を越えてくるのか？、第 19 回大気化学討論会、2013 年 11 月 6-8 日、石川県七尾市。

定永靖宗、松木篤、長田和雄、他 4 名、能登半島珠洲における NO_y とその構成成分の総合的観測、第 19 回大気化学討論会、2013 年 11 月 6-8 日、石川県七尾市。

長田和雄、名古屋大学における大気中 NH_3 濃度：季節毎の日変化の違い、第 54 回大気環境学会、2013 年 9 月 18-20 日、新潟県新潟市。

定永靖宗、松木篤、長田和雄、他 4 名、能登

半島珠洲における有機硝酸エステル類の連続観測、日本地球惑星科学連合 2014 年大会、神奈川県横浜市。

長田和雄、石川県羽咋市でのアンモニア観測：越境汚染時のガス/粒子分配、第 53 回大気環境学会、2012 年 9 月 12-14 日、神奈川県横浜市。

定永靖宗、他 15 名、西日本における NO_y および全硝酸の挙動と広域分布、第 53 回大気環境学会、2012 年 9 月 12-14 日、神奈川県横浜市。

長田和雄、他 7 名 インド洋・南極海でのエアロゾル粒子生成イベントと先駆ガス濃度、第 34 回極域気水圏シンポジウム、2011 年 11 月 15 日、東京都板橋区。

[図書] (計 2 件)

長田和雄 (分担執筆)、平均より高い値や低い値がしやすい地形はあるか、「みんなが知りたい PM2.5 の疑問 25」日本エアロゾル学会(畠山史郎・三浦和彦)編著、pp. 82-86、成山堂書店、2014 年 5 月。査読無し

K. Osada (分担執筆)、Phase Partitioning of NH_3 and Gas to Particle Conversion, "Western Pacific Air-Sea Interaction Study", Eds. M. Uematsu, and 4 others, pp. 33-36, doi:10.5047/w-pass.a01.003, TERRAPUB, 2014, April. 査読無し

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等：特になし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

長田 和雄 (OSADA, Kazuo)

名古屋大学・大学院環境学研究科・准教授
研究者番号：80252295

(2) 研究分担者

定永 靖宗 (SADANAGA, Yasuhiro)

大阪府立大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：70391109

(3) 連携研究者

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

松木 篤 (MATSUKI, Atsushi)

金沢大学・環日本海域環境研究センター・准教授
研究者番号：90505728