

平成 27 年 5 月 27 日現在

機関番号：24403

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24651015

研究課題名(和文) 雪氷表面から放出される気体・粒子の測定と放出メカニズムの解明

研究課題名(英文) Elucidation of release mechanism of gas and particles from snow surface

研究代表者

竹中 規訓 (Takenaka, Norimichi)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：70236488

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：硝酸を含む雪に光を当てると、NO_xが生成されるのを観測した。また、長期間では硝酸の揮散も起こりうることを見出した。これは、雪の中の温度勾配により、高温側から低温側に水蒸気が移動することに伴い硝酸が高濃度となるためであると考えられた。NO_xの放出は南極大気への光化学への影響が考えられ、硝酸ガスの放出はエアロゾル組成に影響を与えらる。また、塩化物イオンについては光反応は起こらず、揮散だけが起こることがわかった。さらに硝酸とヨウ化物イオンの化学反応の可能性を見出したが、再現性が十分でなく、今後も続けて研究を続けることが必要である。また、積雪試料の均一化方法を本研究により確立した。

研究成果の概要(英文)：We observed NO_x produced by irradiation of UV light to snow sample including nitrate. This is probably due to that concentration of nitrate becomes high in snow by evaporating water vapor from warm part to colder part formed by temperature gradient in snow cover. The release of NO_x is expected to affect on photochemistry and the release of nitric acid affects on the aerosole composition in the Antarctic atmosphere. On the other hand, photochemical reaction of chloride was not observed, but evaporation loss of chloride (HCl gas) was observed. We also observed the possibility of the reaction of nitrate with iodide, but the reproducibility was not good. Further research will be required for the reaction. Finally, in this research, we established the homogenization method of snow sample.

研究分野：環境化学

キーワード：硝酸 積雪 エアロゾル 揮散 光分解 塩化水素 アンモニア 雪の均一化

1. 研究開始当初の背景

南極の雪氷から硝酸が消失していること、グリーンランドの雪氷からは硝酸の消失が見られないことから、南極の雪氷でどのようなプロセスで硝酸が消失しているのかは問題となっていた。始めに考えられた可能性は、雪中の温度勾配による水蒸気移動に伴い、硝酸が高濃度になり揮散、雪中を移動、を繰り返し大気へ揮散するというプロセスである。その後、光化学反応により硝酸がNOやNO₂、HONOに変化するプロセスが提案された。しかし、その詳細は分かっていない。

2. 研究の目的

本研究の目的は、まず低温化で亜硝酸を短時間で測定する測定法を開発し、日本で動作確認をした上で実際に南極で測定することである。また、南極の低温状態の氷床から硝酸イオンや塩化物イオン、アンモニウムイオンが消失すること、および室内実験および現地調査により、亜硝酸や窒素酸化物や塩化水素の気体の発生メカニズムを解明することを目的とする。

3. 研究の方法

1) 概要

以前、我々が開発した亜硝酸ガス測定装置で、溶液が凍らないようアルコールまたは塩を加え、最適な亜硝酸及びアンモニア測定条件を調べる。開発した装置を冬期の低温地において使用し、南極でも使用可能であるかどうかの確認を行う。次に、雪の温度勾配から、硝酸イオンや塩化物イオン、アンモニウムイオンの上下移動、さらには表面からの揮散が起こるかどうかを調べる。さらに、塩を含んだ氷を作製して紫外線を照射し、亜硝酸、一酸化窒素、アンモニアの挙動を調べ、南極夏隊での研究につなげる。

4. 研究成果

1) 低温用亜硝酸ガス測定装置

亜硝酸計の概略図を図1に示す。NO₂の吸収量が増える可能性があるため、従来の1段

法ではなく2段法とし、NO₂の影響を差し引く形とした。

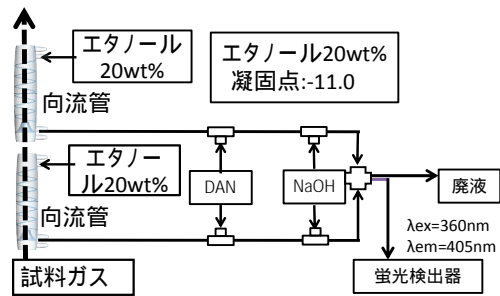


図1 HONO計の概略図

DAN: ジアミノナフタレン

2段目のカラムからHONOはほとんど確認されず、1段目のカラムでHONOはほぼ100%吸収されること、1段目のNO₂の吸収効率が0.73±0.01%、2段目のNO₂の吸収効率が0.71±0.01%であることが分かった。約0.7%の干渉率は低い値であるが、一般的なHONO/NO₂比が1/25程度である¹⁾ことから、1段だけ用いた場合、約17.5%の誤差を生むことになり、向流管は2段必要であると考えられる。また、1段目2段目の検量線ともにHONOに対して決定係数(r²)が0.999以上の良好な直線関係を示し、検出限界(S/N=3)が0.015 ppvとなった。

開発した低温用亜硝酸ガス測定装置を用いて、実際に雪の積もっている大阪府金剛山の標高1000m地点および北海道陸別町のしばれ技術開発研究所で測定を行い動作確認を行った結果、良好な結果を得た。2013年2月24~25日、金剛山において測定を行った結果を図2に示す。

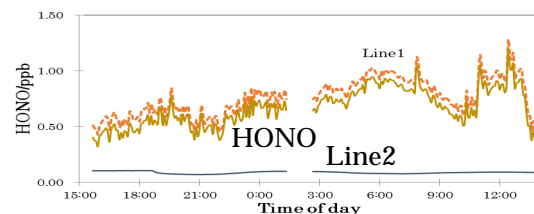


図2 金剛山におけるHONO濃度変動

条件:2013年2月24~25日 平均気温-5.5
最低気温-8.0 平均湿度85.2%。

金剛山での条件と、夏季南極昭和基地付近の条件を比較すると、表 1-2 のようになった。

表 1-2 測定条件

場所	金剛山	夏季南極昭和基地付近
平均気温/	-5.5	-6.5
最低気温/	-8.0	-9.2
湿度/%	85.2	71

表 1-2 のように、温度、湿度ともに夏季南極昭和基地付近と近い条件で測定できたと考えられる。

2) ガス状アンモニアおよび粒子状アンモニウム測定装置

アンモニアガスの連続測定器の概略図を図 3 に示す。アンモニウムイオンにはインドフェノール法を適応した。

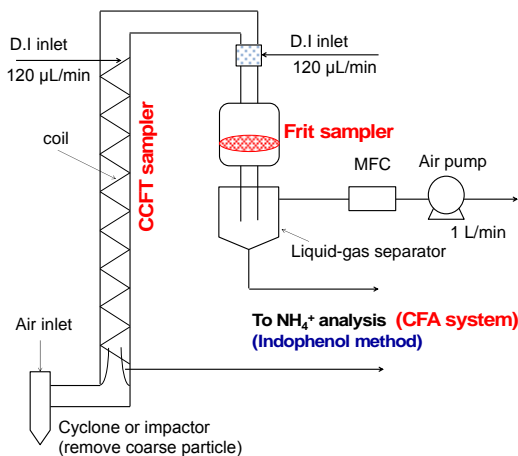


図 3 アンモニアガス連続測定装置の概略図

最適条件は、1)吸収系：気体流量；1.0 L/min、向流管長さ；50 cm、吸収液；超純水、2)アンモニウムイオン検出系：pH；13、nitroprusside 濃度；0.2 mM、反応コイルでの反応時間と温度；4分と 35℃、サリチル酸濃度；0.25 mol dm⁻³、次亜塩素酸濃度；1.5 mmol dm⁻³。以上の最適条件におけるアンモニウムイオンの検出限界(S/N=3)は 0.021 µmol dm⁻³、アンモニアガスは 62 pptv であった。

本法は NO、NO₂、SO₂、O₃、HONO およびこれらの混合ガス、メチルアミンに対して影響

を受けないことがわかった。また、ガス吸収の向流管には粒子が吸収されないことがわかった。

外気を用いて、2014 年 4 月 14~26 日、大阪府堺市大阪府立大学 A6 棟(34°32' N, 135°30' E)において、デニューダ法と本法の同時測定を行った。その結果を図 4 に示す。

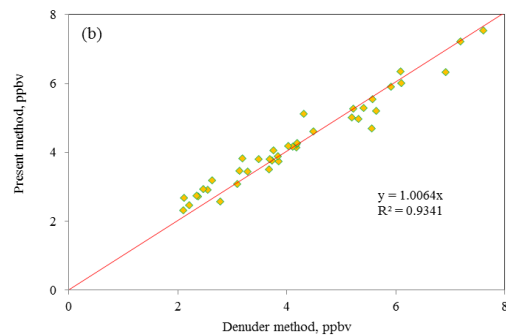


図 4 実大気測定による本法とデニューダ法の比較。2014 年 4 月 14~26 日、大阪府堺市大阪府立大学 A6 棟で測定。

(a) 赤線：本法、青線：デニューダ法。(b) 本法とデニューダ法の相関図

図 4 より、直線の傾きは 1.006 とほぼ 1 であり、相関係数の二乗 r^2 は、0.9341 とほぼ一致した。

3) 氷表面からの無機イオンの揮散

100 µM の硝酸ナトリウムを塩酸で pH3 に調整した溶液を試験管に入れ(i.d. 15 mm)、下部 1 cm を -30℃ もしくは -60℃ の冷媒につけることで、試験管上部での溶質濃縮を促した。一定時間放置し、硝酸イオン、塩化物イオンの濃度変化を測定した。その結果、図 5 に示すように硝酸が揮散していることがわかった。また、塩化物イオンも同様に減少していた。塩化物イオンと硝酸イオンの変化量を比較すると塩酸が優先して揮散していた。SATO らの報告³⁾では硝酸は揮散しないとされていたが、長期間放置したことで硝酸が揮散した可能性がある。

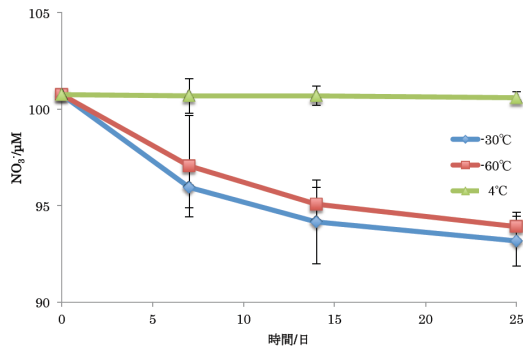


図 5 試験管を用いて下部から凍結させたサンプルの硝酸イオンの濃度変化。
100 μM NaNO₃ 水溶液、塩酸で pH 3 に調整。サンプル数は 5。

氷表面からの揮散速度は、氷表面積に比例することが知られているため、試験管よりも表面積が約 40 倍大きいシャーレ(i.d. 95 mm)を用いて実験を行った。100 μM 硝酸ナトリウム、pH 3(塩酸で調整)を低温槽で-60 で一定時間放置した結果を図 6 示す。

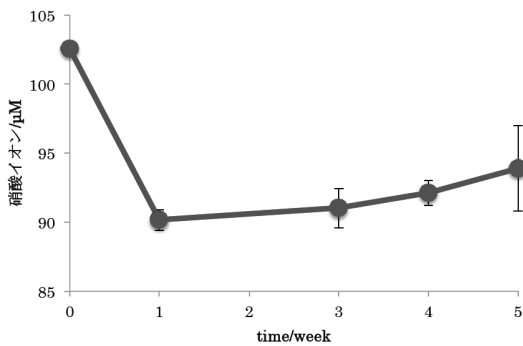


図 6 シャーレに入れたサンプル(塩酸で pH3 に調整)、100 μM NaNO₃ 溶液の硝酸イオン濃度変化。
サンプル数は 3、エラーバーは 1。

これより、1 週間で約 10%の硝酸が揮散していることがわかる。この現象は SATO らの報告³⁾と合致しないが、開放系で行えば揮散が進む可能性がある。

pH を変化させた実験を行ったが、pH 依存性は見られなかった。硝酸は完全解離しており、pH による影響は見られないためと考えられる。

4) 人工雪中の硝酸の光分解とそれに伴う鉛

直プロファイルの変化

アルミホイルで外側を覆った長さ 40 cm のガラス管に、種々のイオンを含んだ人工雪を詰め、サンプル上面から 90 cm の高さに設置したウシオ電機株式会社製のキセノンランプ光源装置 USHIO Optical ModuleX を用いてキセノンランプ(クセノンショートアークランプ UXL-500SX)から人工太陽光を当てて 3 日間放置した(47 mW/cm²)。その後、鉛直プロファイルを知るために人工雪を深さ方向にいくつかに分割し、イオンクロマトグラフィーでその濃度変化を測定した。光照射によってサンプル表面が加熱され、ガラス管内に上部に向かって高温になる温度勾配が存在する。この温度勾配によって下向きの水蒸気フラックスが発生し、それに伴う溶存物質の移動が起こる可能性がある。

サンプル溶液として、硫酸で pH 4 に調整した 1 mM NaNO₃ 溶液、1 mM NaNO₃, (NH₄)₂SO₄, CaCl₂ 混合溶液を調製した。これを液体窒素上に噴霧し、人工雪とした。

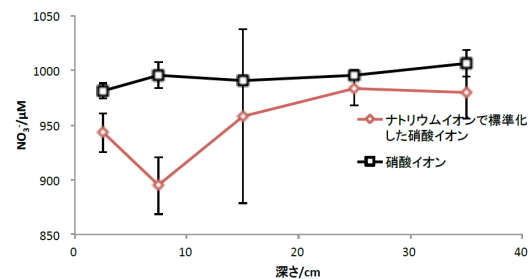


図 7 硫酸で pH 4 に調整した 1 mM NaNO₃ に光照射した後の硝酸イオン、Na イオンで標準化した硝酸イオン濃度プロファイル。
光条件 サンプル数は 3 つ エラーバーは 1。

図 7 に光条件でのナトリウムイオン、硝酸イオン、ナトリウムイオンで標準化した硝酸イオン濃度プロファイルを示す。

一連の実験より硝酸の光分解には、光照射と酸性条件が必要であることがわかった。

また、亜硝酸イオンはサンプルから検出されなかったため、NO₂、NO、HONO ガスなどとして大気へ放出されていると考えられる。

図8に1 mM NaNO₃, (NH₄)₂SO₄, CaCl₂の光照射実験の結果を示す。アンモニウムイオンは、光条件下で濃度が減少している。これは、硝酸の光分解によって生成したOHラジカルなどと反応し、NOやNO₂などとなって放出され、濃度が減少した可能性がある。暗条件では濃度が減少していないため、揮散の可能性はないと考えられる。塩化物イオン、硝酸イオン、アンモニウムイオン以外のイオン種については明確な変化は見られなかった。

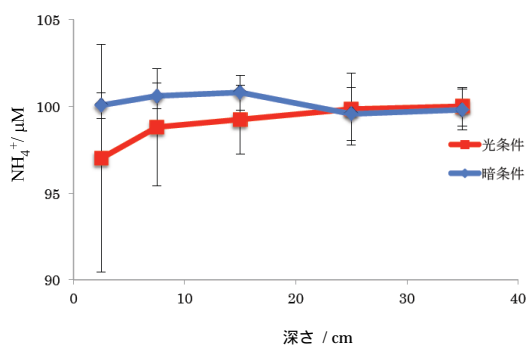


図8 pH4, 1 mM NaNO₃, (NH₄)₂SO₄, CaCl₂の光条件と暗条件におけるナトリウムイオンで標準化したアンモニウムイオン濃度プロファイル。

サンプル数は3つ、エラーバーは1。

酸性条件下で塩酸が表面から揮散し、表面付近で塩化物イオンの濃度が減少していることもわかった。さらに、酸性条件下では表面付近で硝酸が光分解し、NO、NO₂、HONO となって放出されることもわかった。このNO_xの放出は、ガラス管上部から放出されるガスをNO_x計で測定したことで確認されたが、実験条件が今回の条件と異なるために定量的な解析はできていない。また光条件下では、硝酸の光分解反応の生成物であるOHなどとアンモニアが反応し、アンモニウムイオンの濃度が減少していることが示唆された。このような光分解反応とそれに伴う化学反応が環境中で起こり、寒冷地での大気化学、雪氷化学に影響していると考えられる。

最後に、自然環境での研究のために雪の均一化法の検討を行った。その結果、土壌サンプリングの代表的な方法である四分法により、雪試料のばらつきが大きく押さえられることがわかった。この方法により、南極での揮散確認実験が可能となり、南極で起こっている硝酸消失原因の解明を行うことができると考えられる。

引用文献

- 1) 廣井 誠, 大阪府立大学工学研究科 修士論文(2006).
- 2) S. N. Wren and D. J. Donaldson, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2**, 1967-1971 (2011).
- 3) K. SATO, N. TAKENAKA, H. BANDOW and Y. MAEDA, Evaporation loss of dissolved volatile substances from ice surface, *J. Phys. Chem. A*, 112 7600-7607, 2008.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

- T. Kameda, K. Inazu, K. Asano, M. Murota, N. Takenaka, Y. Sadanaga, Y. Hisamatsu, and H. Bandow, Prediction of rate constants for the gas phase reactions of triphenylene with OH and NO₃ radicals using a relative rate method in CCl₄ liquid phase-system, *Chemosphere*, 90(2), 766-771(2013). (査読あり)
DOI:10.1016/j.chemosphere.2012.09.071

〔学会発表〕(計 26 件)

- 1) T. T. Ha, N. Takenaka, Measurement of gaseous nitrous acid by surface modified air-dragged aqua-membrane-type denuder and fluorescence detector, 日本化学会第 95 回春季年会, 予稿集, 4B5-04(2015 年 3 月 29 日, 船橋, 日本大学).
- 2) 北田耕大, 竹中規訓, 凍結下におけるアミン類のニトロソ化の反応促進の可能性, 日本化学会第 95 回春季年会, 予稿集, 3PA-131(2015 年 3 月 28 日, 船橋, 日本大学).
- 3) D..H. Huy, N. Takenaka, Simultaneous Measurement Method for Gaseous Ammonia and Particulate Ammonium in Ambient Air, 日本化学会第 95 回春季年会, 予稿集, 1PB-055 (2015 年 3 月 26 日, 船橋, 日本大学).
- 4) 竹中規訓, 凍結電位に基づく電気化学反応の可能性, 平成 26 年度 低温科学研究所・氷科学研究会 共同研究集会「H₂O を科学する・2014」(2015 年 1 月 13 日, 札幌, 北海道大学).
- 5) 野口泉, 山口高志, 松本利恵, 岩崎 綾, 玉森洋樹, 堀江洋佑, 竹友優, 坂本武大, 恵花孝昭, 竹中規訓, わが国における大気中 HONO の挙動(5), 第 55 回大気環境学会年会, 予稿集, 3E0915(2014 年 9 月 19 日, 松山, 愛

- 媛大学).
- 6) 野呂和嗣, 竹中規訓, 硝酸の光分解による雪氷表面からの窒素酸化物の放出, 第 55 回大気環境学会年会, 予稿集, 2E1115(2014 年 9 月 18 日, 松山, 愛媛大学).
 - 7) T. T. Ha, 竹中規訓, 向流管と蛍光検出を用いた大気中での亜硝酸ガス(HONO)測定, 第 55 回大気環境学会年会, 予稿集, P-077(2014 年 9 月 17 日, 松山, 愛媛大学).
 - 8) D. H. Huy, 竹中規訓, アンモニアガス連続測定装置の開発, 第 55 回大気環境学会年会, 予稿集, P-067(2014 年 9 月 17 日, 松山, 愛媛大学).
 - 9) 竹中規訓, 雪氷からの硝酸ガスの放出, 第 16 回 南極エアロゾル研究会(2014 年 7 月 28 日, 立川, 国立極地研究所).
 - 10) 野呂和嗣, 竹中規訓, 雪氷からの窒素酸化物放出の可能性がある硝酸のヨウ化物イオンによる還元反応, 日本化学会第 94 回春季年会, 1PB-147 (2014 年 3 月 27 日, 名古屋, 名古屋大学).
 - 11) 野呂和嗣, 竹中規訓, 寒冷地対応亜硝酸ガス測定装置の開発, 2013 年度大気環境学会近畿支部研究発表会, E-3 (2013 年 12 月 26 日, 大阪, 大阪府立大学 I-site なんば).
 - 12) 野呂和嗣, 竹中規訓, 熱力学的に安定な硝酸イオンの氷中での還元反応の可能性について, 低温科学研究所萌芽研究 研究集会「H₂O を科学する・2013」(2013 年 12 月 2 日, 札幌, 北海道大学).
 - 13) 竹中規訓, 雪氷からの硝酸イオンの減少の可能性について, 大気・雪氷間の物質循環と南極への物質輸送に関する研究小集会(2013 年 10 月 21 日, 立川, 国立極地研究所).
 - 14) 野口 泉, 山口高志, 松本利恵, 岩崎綾, 玉森洋樹, 堀江洋佑, 浴口智行, 富田健介, 恵花孝昭, 竹中規訓, わが国における大気中 HONO の挙動(4), 第 54 回大気環境学会年会, 予稿集, P-060(2013 年 9 月 18 日, 新潟, 朱鷺メッセ:新潟コンベンションセンター).
 - 15) 野呂和嗣, 竹中規訓, 寒冷地対応亜硝酸ガス測定装置の開発, 第 54 回大気環境学会年会, 予稿集, P-022(2013 年 9 月 18 日, 新潟, 朱鷺メッセ:新潟コンベンションセンター).
 - 16) 竹中規訓, 大気中亜硝酸の分析, 日本分析化学会 第 62 年会, 要旨集 E3009.(依頼講演)(2013 年 9 月 12 日, 東大阪, 近畿大学).
 - 17) 竹中規訓, 原圭一郎, JARE57: 観測計画, 第 16 回 南極エアロゾル研究会(2013 年 7 月 30 日, 立川, 国立極地研究所).
 - 18) 酒巻 剣, 平野 慎悟, 永田 真, 大山 正幸, 坂東 博, 竹中規訓, ガス状亜硝酸(HONO)測定パッシブサンプラーの開発, 日本化学会第 93 春季年会, 1 PA-046(2013 年 3 月 22 日, 滋賀, 立命館大学).
 - 19) 竹中規訓, 大阪における大気中 HONO 測定と露の生成・乾燥に伴う HONO の消失過程(乾燥の化学), 2012 年度大気環境学会近畿支部研究発表会,(2012 年 12 月 26 日, 大阪,

- 大阪府立大学中之島サテライト).
- 20) 竹中規訓, 氷の中で進む化学反応の促進機構と新たな活性化エネルギーの導出法共同研究集会「H₂O を科学する・2012」(2012 年 12 月 7 日, 札幌, 北海道大学).
 - 21) 竹中規訓, 氷中(凍結)の化学反応の促進機構と大気化学への影響, 第 18 回大気化学討論会(2012 年 11 月 8 日, 福岡, ホテル パーレンス小野屋).
 - 22) 竹中規訓, 積雪表面から出てくる亜硝酸ガス, 硝酸ガス, 窒素酸化物, 大気・雪氷間の物質循環と南極への物質輸送に関する研究小集会(2012 年 10 月 15 日, 立川, 国立極地研究所).
 - 23) 西川晴香, 定永靖宗, 坂東 博, 竹中規訓, 気体状有機化合物の氷への吸着挙動の研究, 第 53 回大気環境学会年会, 予稿集, 445,3B0926(2012 年 9 月 14 日, 横浜, 神奈川大学).
 - 24) N. Takenaka, Measurement of some NOX species -NO, NO₂, HONO and HNO₃-, OPU and Ho Chi Minh Student Joint Activity Presentation (Vietnam National University, Ho Chi Minh, Vietnam, 6 September, 2012).
 - 25) N. Takenaka, Source and sink of HONO in the atmosphere, OPU and Ho Chi Minh Student Joint Activity Presentation (Vietnam National University, Ho Chi Minh, Vietnam, 6 September, 2012).
 - 26) 竹中規訓, 積雪表面から出てくる亜硝酸ガス, 硝酸ガス, 窒素酸化物, 南極エアロゾル研究会(2012 年 8 月 9 日, 東京立川, 国立極地研究所).

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況(計 1 件)

名称: ガス濃度測定装置おおびガス濃度測定方法

発明者: 竹中規訓、野呂和嗣
権利者: 公立大学法人大阪府立大学
種類: 特許
番号: 特開 2015-34773
出願年月日: 平成 25 年 8 月 9 日
国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者
竹中 規訓 (TAKENAKA Norimichi)
大阪府立大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 70236488

(4) 研究協力者

野呂 和嗣 (NORO Kazushi)
Duong Huu Huy
Trinh Thai Ha
北田 耕大 (KITADA Kodai)