

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 7 日現在

機関番号：82706

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26550022

研究課題名(和文) リモート・現場測定法統合による大気中HONO, NO2同時高度分布計測と起源解明

研究課題名(英文) Determination of vertical profiles and origins of atmospheric HONO and NO2 by integration of remote and in-situ observation methodologies

研究代表者

金谷 有剛 (KANAYA, Yugo)

国立研究開発法人海洋研究開発機構・地球表層物質循環研究分野・分野長代理

研究者番号：60344305

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：2014年冬・夏、2016年冬に横須賀において、大気中HONOとその生成に関するNO2に関して、リモート計測(MAX-DOAS法)と、地表濃度の直接計測(LOPAP法、CAPS法)を行い、存在高度範囲と生成過程を解析した。地上計測ではHONO/NO2比は冬季には夜間で2-4%、日中で1-2%、夏季には夜間で1-2%、日中は2-3%程度であった。NO2からのHONO未知生成速度の日中極大は、冬・夏に0.2、0.5 ppb h⁻¹と推定され、水蒸気や光分解、炭素性粒子の関与が示唆された。また、OHラジカルの生成源として、HONOの光分解はオゾンの光分解より重要であることが指摘された。

研究成果の概要(英文)：During winter of 2014 and 2016, and summer of 2014, we observed atmospheric HONO and its precursor NO2 by remote sensing (MAX-DOAS) and by in-situ analyzers (LOPAP and CAPS) in Yokosuka, to elucidate altitude range in which HONO was present and its production processes. HONO/NO2 ratio at the surface level was 2-4% and 1-2% during nighttime and daytime in winter, while they were 1-2% and 2-3% in summer. Missing production rate of HONO from NO2 was estimated to be 0.2 and 0.5 ppb h⁻¹ during winter and summer. Correlation analysis suggested that water vapor, photolysis, and carbonaceous aerosols might participate in the processes. The photolysis of HONO was more important than the photolysis of O3 as OH radical sources in the both seasons.

研究分野：大気化学

キーワード：地球観測 大気現象 地球変動予測 対流圏化学 窒素酸化物

1. 研究開始当初の背景

亜硝酸(HONO)ガスは、都市下層大気中に0.1~数 ppbv の濃度で存在し、光分解によって大気の「掃除屋」として働くOHラジカルを生成する。地表付近ではその生成速度の30%をも説明するとされ、冬季にはオゾンの光分解をはるかに凌ぐ重要な生成経路となる(Kanaya et al., 2007)。早朝には、前駆物質とされるNO_xの量の1~5%程度がHONOとして大気中に存在すると報告されているが(Elshorbany et al., 2012)、これまで世界的にも短期間の集中観測で得られた断片的なデータしか存在せず、理解が乏しい。とくに不均一反応などの未知生成過程があると考えられているが、起源が特定されておらず、存在高度範囲も把握されていない。そのため、OHやオゾン化学の表現が不適切なままである。

2. 研究の目的

本課題では、都市大気中のHONOと、その生成に関与する二酸化窒素(NO₂)に関して、リモート計測(MAX-DOAS法)と、地上付近の大気濃度の直接計測を同時に行い、まず、HONOのリモート計測を最適化する。そのうえで、得られた時系列変動や両化学種間の相関関係の解析などから、存在高度範囲と生成過程を解析することを目的とした。

3. 研究の方法

観測は海洋研究開発機構・横須賀本部(35.32°N, 139.65°E)にて行った。集中観測は2014年冬季(2/4-24)および夏季(8/6-9/4)、2016年冬季(1/23-2/9)の計三回実施した。地上NO₂観測には、2014年はCAPS法を用い、2016年は、近傍の行政環境モニタリングのデータを用いた。

HONOの地上観測にはLOPAP(long path absorption photometer)法を用いた。装置は外部捕集ユニットとフローインジェクション吸光光度分析部、ガス・液体流量制御部等を含む本体ユニットからなる(Kleffmann et al., 2002, 図1a)。外部捕集ユニットは、直列に接続された2個のストリッピングコイル(長さ17cm、内径2mm)とデバブラ(気泡除去器)から構成され、室温-5以下に制御されている。前段のストリッピングコイルではHONOと干渉ガス成分が、後段のストリッピングコイルでは干渉ガス成分が捕集される。前段と後段の差から干渉ガス成分を減じ、HONOは定量される。この2チャンネル方式は全ての干渉ガス成分を補正し、NO₂や半揮発性成分等の影響が無視できる。

基本的には、1段目のストリッピングコイル内に供給されたスルファニルアミド/HCl溶液(R1)に、HONOは捕集される。大気吸引流速1L/minにおけるHONOの捕集効率は>99%である。ストリッピングコイル内でのHONOの滞留時間は極めて短い、低pH環境でさえもHONOの溶解性は極めて高くほぼ完全に捕集される。一方、低pH環境下で

は、HONOの干渉物質であるNO₂+SO₂、NO₂およびフェノール等の溶解性は低いため、それらの干渉影響は最小となる。

1段目のストリッピングコイルのインレット部は大気環境中に直接暴露されているため、サンプリングラインが不要となる。つまり、サンプリングアーティファクトは生成しない。例えば、NO₂の不均一反応や光分解生成等の影響は受けない。

デバブラで気泡を分離したのち、N-ナフイルエチレンジアミン-2塩化物(R2)と反応し、アゾ染料が生成される。その吸光度を測定することによりHONOのフローインジェクション分析が可能となる。光源には発光ダイオード(LUXEON)が用いられ、光ファイバー(200μm)により吸光セルに導入される。本システムの最大のメリットは、吸光セルとしてTeflons AF 2400チューブを利用した点にある。液体をコアとするTeflons AF 2400チューブ内において、光は全反射する。したがって、光路長がチューブ長となる。Teflons AF 2400チューブを透過した光は、光ファイバーにより分光器(Ocean Optics, SD 2000)に導入されて吸光光度が測定される。

LOPAPのキャリブレーションには、亜硝酸標準溶液(Merck)をR1ラインから導入した。ゼロガスには高純度エア(大陽日酸G2グレード)を使用した。

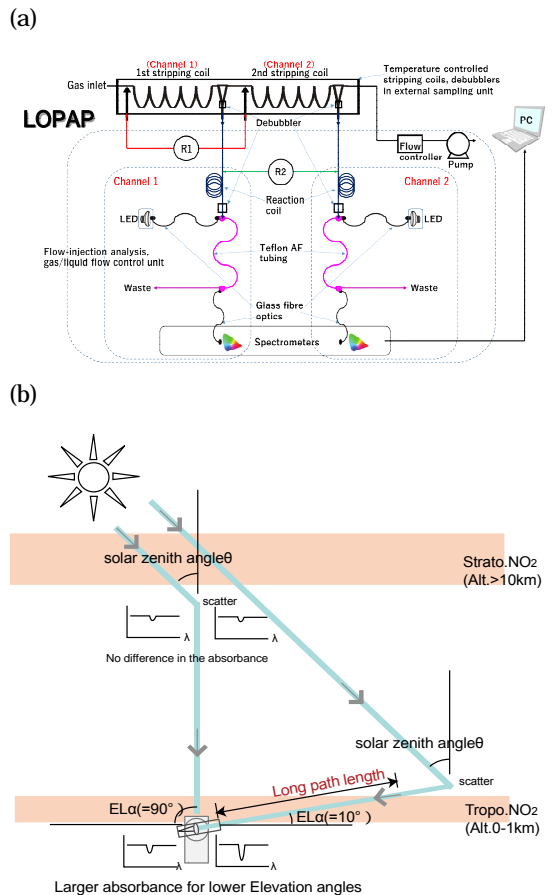


図1. (a) LOPAP, (b) MAX-DOAS 測定の原理。

LOPAP による HONO の測定レンジは 5 ppt–200 ppb (光路長 1 m、時間分解能 2min) の場合、検出下限は 5 ppt、測定精度は±7%である。実験室 2F の窓枠に LOPAP 外部捕集ユニットを設置した。建物の壁の影響を避けるため、長さ 1.5m、内径 25mm の PFA チューブとサポートポンプを用いて LOPAP 捕集ユニットのインレットまで外気を導入した。

MAX-DOAS 観測(通年実施、Kanaya et al., 2014)では、30 分周期で低仰角(3,5,10,20,30°)および天頂(仰角 90°)における紫外可視スペクトルを計測し、天頂のスペクトルを参照とした差分吸収フィッティングを行い、NO₂, HONO の差分傾斜カラム濃度(DSCD)を計測した(図 1b)。NO₂ の計測には 460-490nm の波長範囲を用い、O₄, O₃, H₂O による吸収、Ring 効果を考慮した。HONO の DSCD 計測に用いるパラメータについては、地表付近の光路長が最も長い 3°の仰角での DSCD が LOPAP 法で計測された HONO 濃度と最も相関が高くなるように本課題で最適化した。HONO や NO₂ の DSCD から、それらの高度分布や鉛直カラム濃度(VCD)を導出する際には、放射伝達モデル M-CaRATS に基づくエアマスファクターの高度分布を用いた最適推定を行った。その際に、エアロゾル消散係数としては、NO₂ の波長域で計測された O₄ の計測結果から導出した結果を用いた。

NO₂, HONO 以外に、スペクトロラジオメータ(Metcon 社製)による NO₂, O₃, HONO 等の J 値(光解離定数)の計測、ECOC 計による炭素性エアロゾルの計測、SMPS によるサイズ別エアロゾル粒子数密度の計測等も合わせて行い、HONO の生成過程の解析などに用いた。

4. 研究成果

(1)MAX-DOAS による HONO 導出パラメータの最適化

波長範囲 360-390nm における導出(HONO のほかに NO₂, O₃(273K), O₄, BrO を考慮) HCHO の解析のために用いられる条件(波長範囲 336.5-359nm, HCHO, NO₂, BrO, O₄, O₃(223K, 243K), HONO の吸収を考慮) マインツ(ドイツ)で行われた相互比較観測のために最適化された条件(波長範囲:

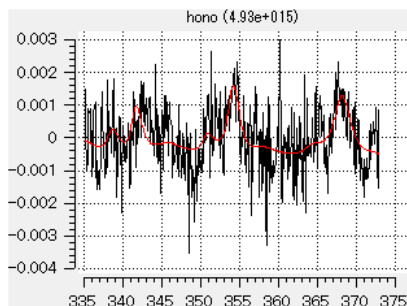


図 2. 本文中の条件を採用した場合の HONO の吸収スペクトルフィッティング例。黒: 観測、赤: HONO フィッティング結果。

335-373nm, NO₂(298K, 220K), O₃(273K, 223K), O₄, BrO, HONO, HCHO を考慮、レイリー・ミー散乱考慮のための多項式次数は 5 次)

を修正した条件(多項式次数を 3 次とし、O₃(223K), NO₂(220K)を省いたもの)の 4 セットによる HONO-DSCD の導出を行った。その結果、この条件で導出した仰角 3°での DSCD について(スペクトルフィッティングの残差が 2×10^{-3} 以下、SN 比が 1 を上回るデータを抽出) LOPAP 法による地表 HONO 濃度と最も高い相関を示すことがわかり(2016 年冬の場合で R=0.63) MAX-DOAS に関する以降の解析にはこの条件で導出した値を用いた。図 2 に、2016 年 2 月 9 日 8:31-34 に得られたスペクトルのフィッティング例を示す。また、全ての仰角で正の DSCD 値が得られ SN 比 1 を上回り、スペクトルフィッティングの残差が 2×10^{-3} 以下となった場合について高度分布と VCD の導出を行った。

(2)HONO, NO₂ の時系列解析

< 冬期観測結果 >

HONO, NO₂ 濃度の平均値とその標準偏差は 2014 年冬季には 409±272 ppt (n=468), 17.3±9.9 ppb (n=488)、2016 年冬季には 319±300 ppt (n=410), 24.7±13.6 ppb (n=407) であった。HONO と NO₂ の変動パターンは概ね一致しており、相関係数は R² = 0.48, 0.25 であった。2014 年、2016 年冬の HONO の時刻別濃度変化を図 3a,b に示す。2016 年冬は、早朝 7:30 (597±505 ppt) に最大値を示し、日中にかけて減少して 14:30 に最小値 (128±88 ppt) を、その後夜間に増加し、23:30 には 499±404 ppt に達した。HONO/NO₂ 比と

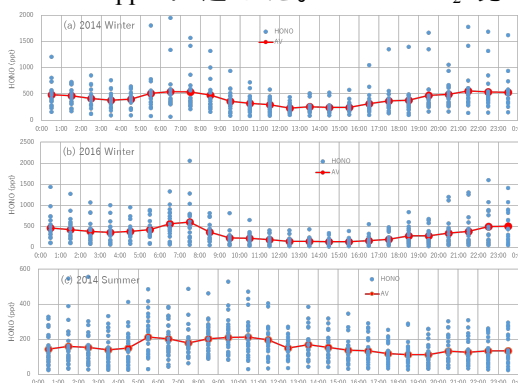


図 3. (a)2014 年冬、(b)2016 年冬、(c)2014 年夏における LOPAP 法で測定された HONO 濃度の平均日変化。

J(HONO)の時刻別変化を図 4a,b に示す。2016 年は平均値で 0.012±0.007 (n=403) 2014 年は 0.027±0.017 (n=468) であった。日変化パターンは共通で、2016 年冬の場合、HONO/NO₂ は日中に減少し 13:30 に最低値 (0.7%)、夜間に増加し早朝 6:30 に最大値 (1.8%) に達した。

2016 年 1 月 29 日の正午過ぎから 30 日の早朝にかけて降雨があった。降水時の HONO/NO₂ の平均は 0.005±0.002 (n=18) と

全体平均値の 42%を示し、HONO の湿性除去

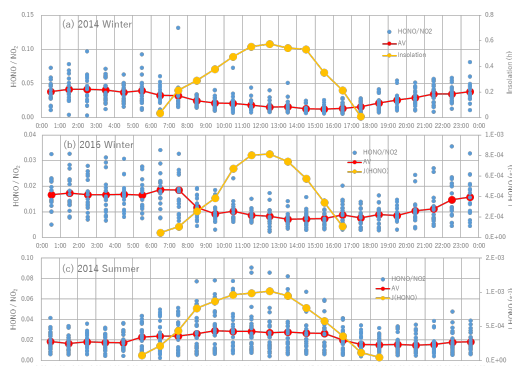


図 4. (a)2014 年冬、(b)2016 年冬、(c)2014 年夏における地表での HONO/NO₂ 比の日変化。

が認められた。2014 年 2 月 9、14、15 日には降雪があり、2 月 14 日の HONO/NO₂ 比の平均は 0.013 ± 0.004 ($n=6$) と全体平均値の 48% となり、降雨の場合と同様に HONO の湿性除去が認められた。

<夏期観測結果>

2014 年夏期に観測された HONO、NO₂ の平均値とその標準偏差はそれぞれ 158 ± 92 ppt ($n=606$)、 10.7 ± 8.1 ppb ($n=690$) であった。HONO と NO₂ の変動パターンは概ね一致しており、相関係数は $R^2 = 0.340$ であった。HONO の時刻別濃度変化を図 3c に示す。冬期とは異なり早朝から午前中にかけて増加し 10:30 に最大値 (212 ± 109 ppt)、午後から減少しはじめて日没の 18:30 に最低値 (112 ± 66 ppt) を示した。夜間に微増し早朝 5:30 に 212 ± 118 ppt に達した。

HONO/NO₂ 比と J(HONO)の時刻別変化を図 4c に示す。HONO/NO₂ 比の平均値は 0.021 ± 0.014 ($n=606$) であり、冬期とは逆パターンで、日中に増加し 9:30 に最大値 (2.9%)、夜間に減少し 20:30 に最小値 (1.5%) を示した。2014 年 8 月 10、23、27、28、29、30 日 9 月 1 日には 1mm/h を超える降水があった。降水時の HONO/NO₂ の平均は 0.012 ± 0.008 ($n=50$) と全体平均値の 56% を示し、HONO の湿性除去が認められた。

(3) 高度分布、地上濃度の比較、存在高度範囲の解析

MAX-DOAS 法では、低仰角ほど地表付近の光路長が長く、地表付近濃度への感度が高くなる。そのため、(仰角 3°の DSCD) / (仰角 30°の DSCD) の比は地表付近に偏った高度分布の場合に大きくなると考えられる。したがって、NO₂ から HONO が生成する未知の機構において地表面が関係している場合、HONO での比が NO₂ の比より大きくなると予測されるが、本研究からはそのような結果は得られなかった。また、高度分布の解析からは、 v_1 値 (鉛直カラム濃度全体に占める高度 0-1km に存在する割合) が導出されるが、その値についても HONO のほうが有意に

NO₂ の値を上回ることにはなかった。この結果は、地表面の影響が限定的であることを示唆するが、とくに高仰角計測時の SN 比不足に由来している可能性もあるため、今後、測定器の性能向上と詳細な解析が望まれる。

MAX-DOAS 法で導出した最下層 (高度 0-100m) での HONO 濃度を LOPAP 法での値と比較した結果を図 5 に示す。上記のように厳選されたデータの解析では、3 回の集中観測時のデータを合わせて、濃度範囲 20-1000ppt の範囲で factor of 2 の範囲に収まるデータが多く、正の相関がみられた。また、時系列プロットにおいても両方法による計測値で共通の変化傾向が見られたことも合わせ、MAX-DOAS 法でも確実に HONO が検出できていると結論された。

MAX-DOAS 法で導出された鉛直カラム濃度 (VCD) 値を、地上で LOPAP 法によって測定された濃度で除することによって、HONO の有効存在高度を算出したところ、冬季で平均 620m、夏季で平均 630m となった。このことは、HONO 濃度は地表面付近だけでなく、大気混合層の比較的広い高度範囲に分布していることを示唆している。

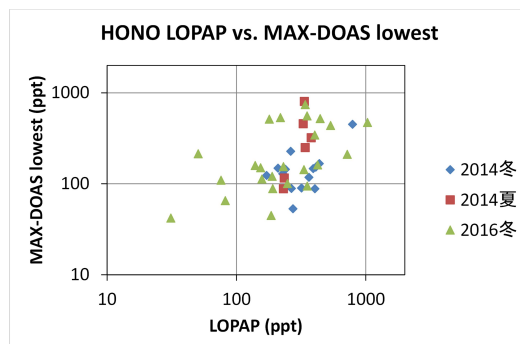


図 5. MAX-DOAS 法で導出した最下層 (高度 0-100m) での HONO 濃度を LOPAP 法での値と比較した結果。

(4) HONO の生成過程に関する解析

HONO 濃度に関する光定常状態 (式 1) から、LOPAP 法で測定された HONO 濃度を説明するのに必要な未知生成過程速度 P を導出した:

$$0 = d[\text{HONO}]/dt = k[\text{OH}][\text{NO}] + P - [\text{HONO}](J(\text{HONO}) + k'[\text{OH}]) \quad (1)$$

その際、OH 濃度は Kanaya et al. (JGR2007) での $J(\text{NO}_2)$ に対する回帰式を用いて推定し、 $J(\text{HONO})$ 値が $4 \times 10^{-4} (\text{s}^{-1})$ 以上のデータのみを用いた (2014 年冬季は J 値の測定を行わなかったため解析対象外とした)。また、NO 濃度が前後の時間値と比較し、5ppb 以上変化したデータは解析から除外した。得られた P 値は日中に極大を示し、平均的には冬季は 0.2 ppt h^{-1} 、夏季は 0.5 ppt h^{-1} 程度となった (図 6)。この値は、中国・広州郊外での報告値 (1.0 ppt h^{-1})、

夏季、Li et al., 2012)や、ロンドンでの値(3 ppb h⁻¹, Lee et al., 2016)よりは小さい。この未知生成に關与する化学種やプロセスを検討するため、未知生成の前駆物質としてNO₂を想定し、P値をNO₂濃度で除した値(単位:s⁻¹)との相関を解析した。2016年冬季、2014年夏季とも、J(NO₂)値との相関係数が高かった(R=0.48, 0.52)。また、夏季には水蒸気圧との相関も高く、両者の積に対する相関係数は0.62であった。また、期間全体での相関係数値は低かったが、TC(total carbon)に対する正相関が一部のデータに見られることがわかった。これらのことから、水蒸気、光分解、炭素性エアロゾルがHONO未知生成に關与している可能性が指摘された。光分解速度定数の比較から、NO₂の光分解の1%の速度でも、直接HONO生成に繋がる経路が存在すれば、この未知生成は説明しうることが指摘された。エアロゾル粒子状の不均一反応に関しては、光化学活性化したフミン酸粒子上などで報告されている取り込み係数(γ)=10⁻⁵程度(Stemmler et al., 2007)では、同時に測定されたエアロゾル表面積を考慮した場合、P値を説明するには2桁程度速度が足りないことが指摘された。

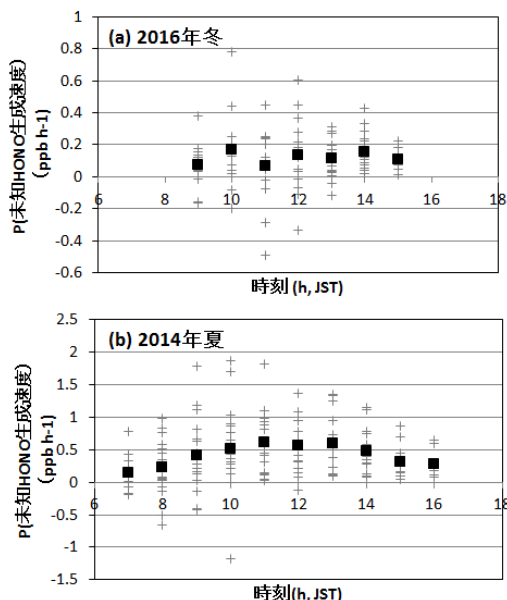


図6. (a)2016年冬、(b)2014年夏において、観測されたHONO濃度を説明するのに必要なP(未知HONO生成速度)。

(5)HONOのOH生成に与えるインパクト

測定されたHONOの大気化学へ与えるインパクトを解析するため、OH生成速度としてHONO光分解に由来する速度([HONO]J(HONO)), オゾンの光分解に由来する速度([O₃]J(O¹D)φ; φはO(¹D)からO(³P)を生じずOHを生じる分岐比率)とを比較した(図7)。その結果、HONOの光分解がオゾンの光分解に対し、夏は午前で1.7倍、午後は1.2倍、冬は日中(9-15時)に10-20倍重要である

ことが示された。(3)での解析結果から、HONO濃度は大気混合層の広い高度範囲に存在していると考えられることから、インパクトは地上付近に留まらない。都市大気でのシミュレーション等では依然として未知HONO生成を適切に扱っておらず、オゾンやPM2.5の光化学的二次生成を取り扱うモデルではこの効果を考慮することが求められる。

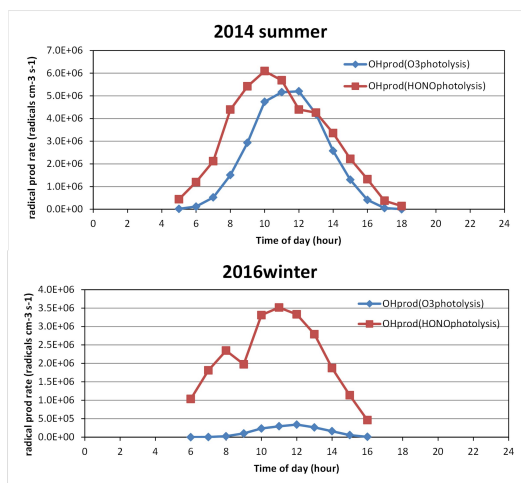


図7. HONO光分解、オゾンの光分解によるOHラジカル生成速度の比較。2014年夏と2016年冬の場合。

<引用文献>

- Elshorbany, Y. F. et al., Impact of HONO on global atmospheric chemistry calculated with an empirical parameterization in the EMAC model, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 9977-10000, doi:10.5194/acp-12-9977-2012, 2012
- Kleffmann, et al., A new instrument (LOPAP) for the detection of nitrous acid (HONO). *Environ. Sci. Pollut. Res.* 9:48-54. 2002.
- Kanaya, Y. et al., Urban photochemistry in central Tokyo: 1. Observed and modeled OH and HO₂ radical concentrations during the winter and summer of 2004, *J. Geophys. Res.* Atmos., *J. Geophys. Res.*, 112, D21312, doi:10.1029/2007JD008670, 2007.
- Kanaya, Y. et al.: Long-term MAX-DOAS network observations of NO₂ in Russia and Asia (MADRAS) during 2007-2012: instrumentation, elucidation of climatology, and comparisons with OMI satellite observations and global model simulations, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 7909-7927, 2014
- Li, X., et al., Exploring the atmospheric chemistry of nitrous acid (HONO) at a rural site in Southern China. *Atmos. Chem. Phys.* 12:1497-1513. doi:10.5194/acp-12-1497-2012, 2012.
- Lee, J. D. et al., Detailed budget analysis of HONO in central London reveals a missing daytime source, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 2747-2764, doi:10.5194/acp-16-2747-2016, 2016.
- Stemmler, K. et al., Light induced conversion of

nitrogen dioxide into nitrous acid on submicron humic acid aerosol. Atmos. Chem. Phys., 7, 4237–4248, doi:10.5194/acp-7-4237-2007, 2007.

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 2 件)

Kanaya, Y. et al., Diagnosis of photochemical ozone production rates and limiting factors in continental outflow air masses reaching Fukue Island, Japan: ozone-control implications, Aerosol and Air Quality Res., 16, 430-441, 2016, 査読有

Kanaya, Y. et al.: Long-term MAX-DOAS network observations of NO₂ in Russia and Asia (MADRAS) during 2007-2012: instrumentation, elucidation of climatology, and comparisons with OMI satellite observations and global model simulations, Atmos. Chem. Phys., 14, 7909-7927, 2014, 査読有

〔学会発表〕(計 9 件)

Yugo Kanaya, Diagnosis of photochemical ozone production rates and limiting factors based on observation-based modeling approach over East Asia: Impact of radical chemistry mechanism and ozone-control implications, AGU fall meeting 2015, San Francisco, USA, 2015 年 12 月 18 日

金谷有剛、対流圏大気の OH ラジカル計測と酸化過程の理解、2015 年度日本地球化学会年会、神奈川県横浜市、2015 年 9 月 18 日

Yugo Kanaya et al., Long-term MAX-DOAS network observations of NO₂ in Russia and Asia (MADRAS) since 2007: Comparisons with satellite observations and climatology, 7th International DOAS workshop, Brussels, Belgium, 2015 年 7 月 8 日

金谷有剛ほか、MAX-DOAS 法による横須賀での大気中ホルムアルデヒド連続観測：妥当性の検討とオゾン濃度との相関、日本地球惑星科学連合 2015 年大会、千葉県千葉市、2015 年 5 月 28 日

金谷有剛、オゾンをめぐる研究の諸課題：対流圏化学と衛星観測、日本気象学会オゾン研究連絡会、茨城県つくば市、2015 年 5 月 21 日

Yugo Kanaya, Long-term MAX-DOAS network observations of NO₂ in Russia and Asia (MADRAS) during 2007-2012: Comparisons with OMI satellite observations, The 5th GEMS Science Team Meeting, Seoul, Korea, 2014 年 10 月 8 日

金谷有剛、東京都心における HO_x ラジカル類実測に基づくオゾン生成レジーム推定、第 55 回大気環境学会年会、都市大気環境モデリング分科会、愛媛県松山市、2014 年 9 月 19

日

Yugo Kanaya et al, Long-term MAX-DOAS network observations of NO₂ in Russia and Asia (MADRAS) during 2007-2012: Climatology and comparisons with OMI satellite observations and global model simulations, AOGS2014, Sapporo, Hokkaido, 2014 年 8 月 1 日

Yugo Kanaya, MAX-DOAS network observations in Russia and Asia (MADRAS) during 2007-2013: Highlights in NO₂ and HCHO measurements, Seminar at Asia Center of Air Pollution Research, Niigata, 2014 年 7 月 11 日

〔その他〕

ホームページ等

MAX-DOAS network over Asia and Russia
<http://ebscpa.jamstec.go.jp/maxdoashp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

金谷 有剛 (KANAYA, Yugo)
国立研究開発法人海洋研究開発機構・地球
表層物質循環研究分野・分野長代理
研究者番号：60344305

(2)連携研究者

駒崎 雄一 (KOMAZAKI, Yuichi)
国立研究開発法人海洋研究開発機構・地球
表層物質循環研究分野・主任技術研究員
研究者番号：80286640