

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 16 日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23241008

研究課題名(和文)越境汚染大気中の有機過硝酸エステル類の測定とその光化学反応性への寄与率評価

研究課題名(英文)Measurements of peroxyacyl nitrates in the transboundary polluted atmosphere and their impacts on the photochemical reactivity

研究代表者

坂東 博(BANDOW, Hiroshi)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：80124353

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 30,500,000円、(間接経費) 9,150,000円

研究成果の概要(和文)：有機硝酸エステル類は排ガス等に直接含まれているNOxから派生する2次汚染物質であり、長距離輸送されて人為活動が少ない遠隔地の大気汚染の原因となり得る。本研究では有機硝酸エステル類について自動連続で長期間にわたり日本海に面した遠隔地(能登半島珠洲)で観測し、飛来する気塊の由来地別および季節別の濃度変動特性を明らかにした。観測結果から、それら物質群は窒素酸化物から派生する反応性総窒素酸化物中で凡そ15-35%程度を占めること、冬季から春先にかけて大陸からの越境輸送により珠洲では高濃度となること、太陽光強度に依存し大気中の光化学反応に直接関わっていることを、明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Organic nitrate esters in the air are the secondary pollutants yielded by the atmospheric photooxidation, and are transported over long range, implying they are potential causes of air pollutions in the remote areas, where anthropogenic activities are low. In this study, continuous measurements of them have been conducted for long period at Suzu, located at the tip of Noto Peninsula facing to Japan Sea. Their concentration variabilities have been analyzed in terms of the seasonality and also the dependence on the air mass trajectory. It has been found that the relative abundance of peroxyacyl and alkyl nitrates accounts for ca. 15-35% to NOy, their concentrations at Suzu increase during the winter to spring mainly by the transport from the Asian continent, and they are much involved in in-situ photochemistry near the observational site, suggesting they could be a cause and a result of photochemical reactivity in such a remote area.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境動態

キーワード：環境計測 反応性総窒素酸化物 Peroxyacyl nitrates Alkyl nitrates 越境大気汚染

1. 研究開始当初の背景

従来大気汚染現象とは縁がなかった汚染発生源がほとんどない地域(以下、遠隔地)においても光化学大気汚染警報や注意報が寄せられる事例が報告され、その原因として人為活動による汚染の影響が対流圏大気全体の質を変えている可能性が指摘されている。原因として、全球的に拡大した汚染地域における光化学 O₃ 生成の増加と遠隔地へのその輸送(原因 1)に加えて、大気化学的に比較的安定な有機過硝酸エステル類(peroxyacyl nitrates : PANs と略記。以下同様)や硝酸アルキル類(alkyl nitrates : ANs)の遠隔地への長距離輸送とその分解により再放出される NO₂ が遠隔地での大気的光化学反応性を高め、その近傍で O₃ の光化学生成が増加している(原因 2)可能性がある。本申請課題の最終目的は、これら有機(過)硝酸エステル類の全量(total organic nitrates : TONs)の年間観測と総 TONs に占める成分個別の割合を季節別に実測し、遠隔地における光化学大気汚染に対する原因 2 の寄与を検討することにある。

我々はこれまで、市販窒素酸化物計(NO_x計)の高感度化と改修および試料大気の前処理との組合せにより、沖縄県辺戸岬において反応性総窒素酸化物(NO_y)、ガス状硝酸(HNO₃)、粒子状硝酸(NO₃⁻(p))の連続観測を実施し、成果をあげてきた。この研究を実施する中で、NO_x 由来の光化学反応最終生成物の一つである HNO₃ が辺戸近傍において光化学生成していることを示唆する日内濃度変動を示すことを明らかにしてきた。一方、大気の化学反応輸送モデルの研究グループとの共同研究結果からモデルと観測結果が概ね一致する NO_y 中には、TONs の 1 種である PAN(peroxyacetyl nitrate : CH₃C(O)OONO₂)が NO_y 全体の 1/5~1/4 程度を占めるという結果も得ている。このように遠隔地大気中には NO₂ 運搬体として TONs が大きな役割を担っていることを示すデータが得られつつあった。

これらの観測結果は、上述の原因 2 が十分な寄与率で存在している観測的事実と捉えられる科学的背景があった。

2. 研究の目的

比較的低分子量の PANs および ANs は、一次大気汚染物質である NO_x や炭化水素類の光化学反応生成物として大気中に存在していることが知られている。これらの物質は NO_x に比べて大気中寿命が長いために大気中に比較的長く留まる一方、分解すると NO₂ を放出するため NO_x の長距離輸送担体として働く。本申請研究では、近年経済発展が著しい中国大陸に面し、周辺に大きな NO_x の発生源を持たない沖縄本島北端の辺戸岬においてこれら TONs を 1 年以上にわたり連続観測し、長距離輸送中でも生き残り越境大気汚染の原因となっている TONs による越境大気汚染の実態を定量的に把握する。加えて、季節変動

の代表的な時期(4~6 期)に TONs を全量捕捉し、各物質別に定量するとともに、個々の熱安定性、OH 反応性について文献、実験室実験を通して得ることにより、観測サイトに代表される日本および西太平洋縁辺域での越境汚染物質による光化学の活性および光化学 O₃ 生成への寄与を定量的に明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 大気中に存在する PANs や ANs は 150 以上の温度で NO₂ を放出する。本申請課題では、試料大気中の TONs のこの性質を利用して、TONs を熱分解して NO₂ に変換し、NO₂ に選択的な高感度分析法であるキャピティ減衰位相シフト法 NO₂ モニター(CAPS-NO₂)と組み合わせることにより、TONs を自動連続で長期間にわたり観測できるシステム(以下、TD-CAPS システム)を構築した。

(2) (1)で開発した TD-CAPS を使って、国内の代表的な遠隔地において 1 年以上にわたり TONs を連続観測する。TONs の成分である PANs と ANs の熱分解挙動の相違を利用して両成分を別々に定量すると同時に、他の NO_y 成分も並行測定することにより、NO_y 中に占める TONs の割合を明らかにした。遠隔地として研究計画書では沖縄本島北端辺戸岬を予定していたが、観測サイトのスペース・電源容量の制約、メンテナンスに要する経費等を考慮して能登半島突端珠洲市(北緯 37.45 度、東経 137.36 度)にある金沢大学能登スーパーサイト(能登半島里山里海自然学校内併設)において連続観測を実施することにした。

(3) TONs の構成成分を分子種ごとに個別に分離・定量する方法として、低温濃縮装置とガスクロマトグラフ-負イオン化学イオン化質量分析法(GC-NCI/MS)を用いた分析系を構築し、また遠隔地における PANs 試料の捕集を目的とした低温吸着管を用いたサンプリング装置を構築した。これらのサンプリング-分析系を用いて各構成成分の日内変動の把握が可能な観測を遠隔地(珠洲市)および都市部(大阪市、京都市)において実施した。

4. 研究成果

(1) PANs・ANs の熱分解挙動および TD-CAPS システムの構築

TONs 中の PANs と ANs を NO₂ に熱分解させて、NO₂ 濃度から両成分のバルク量を種別に定量するためには、熱に対する両成分の分解効率を知る必要がある。そこで、PANs については PAN(CH₃C(O)OONO₂)と PPN(CH₃CH₂C(O)OONO₂)の 2 種類、ANs については C1 から C5 までのアルキルナイトレイトの 5 種類、を使って、NO₂ への熱分解曲線を得た。その結果を図 1 に示す。この図に示す結果から、試料大気を 160 と 360 に加熱するこ

とにより、前者では PANs を 100%、後者では PANs を 100%と ANs を 95% までの分解

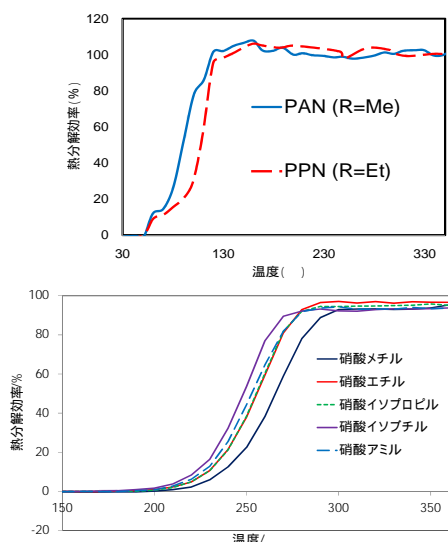


図1 PANs および ANs の熱分解効率曲線 .

効率で NO₂ に分解できることが分かった。そこで、実大気の観測では、大気試料を 3 流路に分け、1 つは常温に設定された石英管(L.1)、2 番および 3 番目は夫々 160 (L.2) および 360 (L.3) に加熱された石英管を用意し、3 つの流路を 2 分間ずつ交互に切り換えて流出大気を CAPS-NO₂ モニタに導入するシステムを構築した。これにより L.1:NO₂、L.2:NO₂+PANs、L.3:NO₂+PANs+0.95ANs の濃度をそれぞれ 6 分に 1 回ずつ 2 分間の平均値で得ることができる。その結果を使って、L.2 - L.1 = PANs 濃度、(L.3 - L.2)/0.95 = ANs 濃度を得た。

(2) TD-CAPS システムを使った TONs 観測

NO_y 上記(1)で構築した TD/CAPS システムを使って得た観測結果(2013 年 1 月～8 月)を図 2a に示す。図 2a では、能登スーパーサ

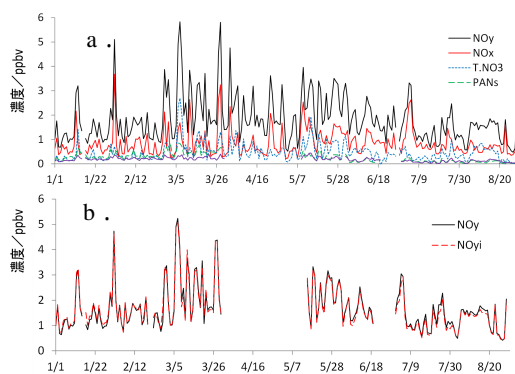


図 2 a : 2013 年 1 月～8 月における窒素酸化物種の日平均濃度 . b : NO_y と測定した NO_y 構成成分の合算量 NO_{y,i}(=NO_x+T.NO₃+PANs+ANs)の比較 .

イトで同時に個別に観測した NO_y (反応性総窒素酸化物種: NO_i[=NO+NO₂]+HNO₂+NO₃+N₂O₅+HO₂NO₂+PANs+ANs+T.NO₃[=全硝酸: HNO₃(g)+NO₃⁻(p)]+⋯)、T.NO₃ および NO_x

の日平均値も合わせて記載した。このうち NO_y 濃度は窒素酸化物種の全構成成分を約 350 の Mo 触媒ですべて NO に還元し、NO-O₃ 化学発光法で総量を直接定量した物理量であることから、ここで観測した各構成成分の合算濃度、NO_{y,i} = NO_x+T.NO₃+PANs+ANs との比較は興味深い。その結果を図 2b に示す。全期間を通じて NO_y と NO_{y,i} がほぼ一致しており、珠洲では NO_x、T.NO₃、PANs、ANs の合算量で NO_y のほぼすべてが説明できること、NO_y に対する PANs および ANs の寄与が上記観測期間ではそれぞれ 8～21% および 7～15% 程度であり、NO_y に対してかなりの寄与率を持つことが明らかとなった。

月別由来地別の PANs および ANs の濃度変動

PANs および ANs の濃度変動を支配している要因を明らかにするために、珠洲に到達する気塊に対して後方流跡線解析(NOAA HYSPLIT-4)を用いて最後に通過した陸地ごと、即ち由来地別に区分けをし、月別の平均濃度を求めた。その結果を図 3 に示す。

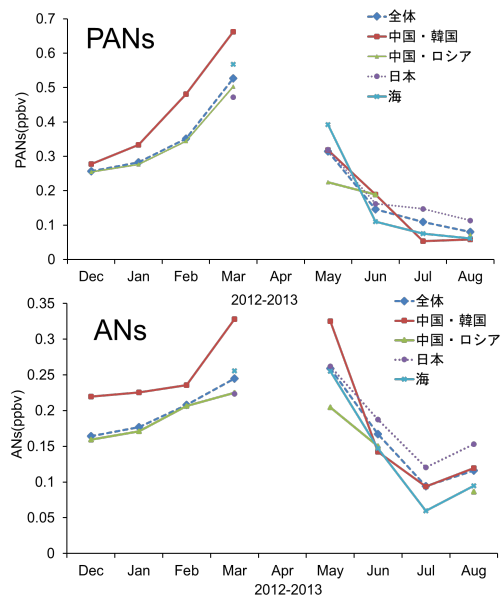


図 3 PANs および ANs の月別由来地別濃度変動

12 月～3 月は PANs, ANs ともに中国・韓国由来の気塊中の濃度が高く、5 月は ANs のみ中国・韓国由来の濃度が高い一方で、6 月～8 月は PANs, ANs ともに中国・韓国由来の濃度が高い傾向は見られないという特徴が明らかとなった。

この結果をもたらす要因として、12 月～3 月に代表される冬季は日射量が少なく気温が低いことから、PANs、ANs ともに観測地近傍での光化学生成は少なく、また大気中寿命が長いことから、長距離越境輸送の影響を反映した結果であると解釈できる。一方 5 月は日射量が増加し気温も大きく上昇することから、近傍での生成反応が促進されることが期待される。一方で、気温の上昇は PANs の大気中寿命を大幅に低下させる。日射量の増

加は大気的光化学反応性を高め ANs の大気中寿命を短くするが、観測結果はその影響が限定的であることを示したものとなった。このように PANs と ANs の間で由来地別の傾向が異なる原因は、生成反応および大気中寿命の違いが関係しているためと推測される。

6 月～8 月にかけての夏季は、日射が強く高温であるため PANs, ANs とともに近傍での光化学生成反応が活発となる一方で、一般的に光化学酸化反応過程により PANs, ANs とともに大気中寿命は短くなる季節である。したがって、いずれの由来気塊においても近傍での光化学生成・消滅反応が支配的となり、長距離輸送による影響は小さくなると考えられることから、由来地別の相違が小さくなったものと考えられる。

PANs, ANs 濃度の日内変動

上記 でみたように PANs と ANs 濃度の由来地別季節変動の特徴は、両物質の近傍での生成反応と大気中寿命の相違が反映されたものと考えられる。そのことは、両物質の日内濃度変動を調べた結果からも明らかである。図 4 は両物質の各季節の代表月である 2、5、7 月の月平均日内変動の様子を表したものである。

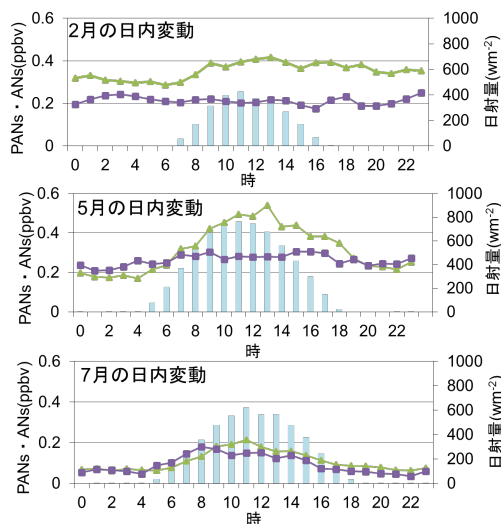


図 4 2、5、7 月における PANs および ANs の日内変動の様子

2 月に代表されるように 12 月～3 月は PANs, ANs とともに 1 日を通して濃度がほぼ横ばいであり日内変動は見られない。このことは両物質の濃度が長距離輸送により大きく支配されていることを支持している。一方、5 月は PANs の日内変動が明瞭で、日中に高濃度ピークを示し近傍での光化学生成および比較的短い大気寿命の影響が現れているのに対して、ANs は 12 月～3 月と同様に 1 日を通して濃度はほぼ横ばいであり、日内変動は見られない。7 月に代表される夏季 6 月～8 月は PANs, ANs とともに明け方～日中にかけて濃度が上昇し、日中～夜間にかけて濃度が減少する日内変動を示し、近傍での生成・消滅反応の影響を受けていることが明らかである。

以上、 と で示した結果より、珠洲では PANs, ANs とともに冬季～春季にかけて濃度が上昇し、春季～夏季にかけて濃度が減少することを明らかにするとともに、各濃度の季節変動の主な支配要因は、PANs では冬～初春季(12～3 月)は大陸からの長距離輸送、5 月以降春～夏季は近傍での光化学反応過程、ANs では 12～5 月の間は大陸からの長距離輸送、それ以降夏季までは近傍での光化学反応過程が主な支配要因であることを観測事実から明らかにすることができた。

(3) PANs の分子種別個別分離・定量法の確立と実大気観測

サンプリング-分析系の確立

遠隔地におけるサンプリング法として、充填剤に Flusin-T(GLScience 社)を封入したテフロンチューブをステンレス管で補強したものを濃縮捕集管とし、同捕集管を-100 まで冷却し、大気試料を導入する方法を用いた。捕集管の上流に 0 に冷却したステンレス管を設置することで水分を除去した。常温付近でも熱分解し易い PANs の分析には低温濃縮(7100A,Entech)-GC-NCI/MS(6890SeriesII-5973 N Inert, Agilent 社)を用いた。カラムには内径 0.1 mm × 長さ 1 m の不活性カラムと内径 0.53 mm × 長さ 20 m の分離カラム (HP-1/MS, Agilent 社) を接続したものの (Rapid-MS Column) を用いることで保持時間を短縮することに成功した(図 5)。

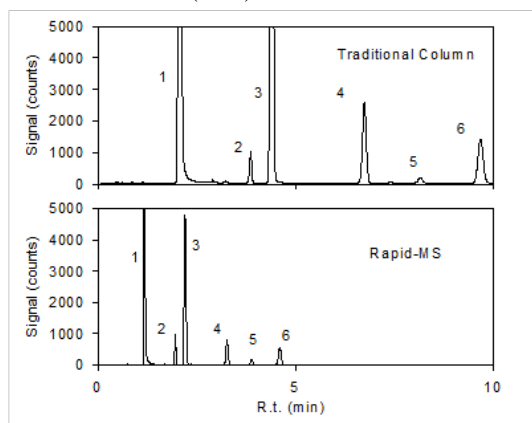


図 5 Rapid-MS カラムによる PANs 保持時間の短縮 . 1: PAN, 2: APAN, 3: PPN, 4: PiBN, 5: MPAN, 6: PnBN .

PANs の組成と日内変動

都市部(大阪市)において大気試料を測定したところ、既に同定されている 6 種類の PANs (PAN, APAN, PPN, PiBN, MPAN, PnBN)に加え、図 6 に示すような PANs の同族体と予想される複数のピークが検出された。いずれも m/z 46 および 62 にピークを有しており、分子軌道計算からも PANs がこれらのイオンを生成する機構が支持された。一方、気相合成で生成させた PBzN は分子イオン(m/z 183)が主イオンとなっている可能性が示唆された。都市部における PANs は組成によらず日中に高濃度となる同様の挙動を示していた。この

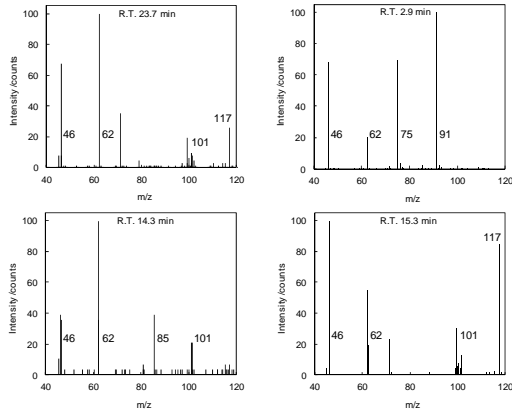


図6 大阪市の大気試料より検出された未同定ピークのNCIMSスペクトル。

変動はオゾンのそれとも類似であった(図7)が、移流の影響と思われる夜間にオゾンが増加したケースでは、PANsの濃度増加は認められなかった。また、遠隔地と比較すると都市部のPANs濃度は夜間であっても3倍程度高く、夜間における生成機構の存在が示唆された。

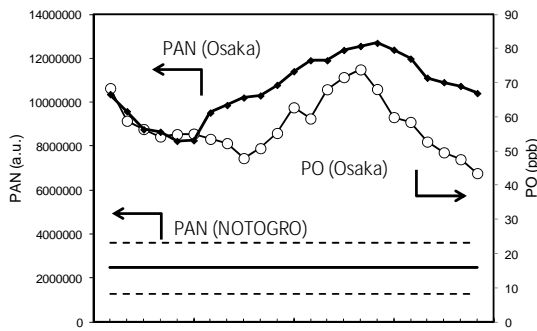


図7 大阪市におけるPANの日内変動の例と遠隔地(NOTOGRO:能登スーパーサイト)におけるPAN濃度との比較。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 16件)

Y. Sadanaga, K. Suzuki, T. Yoshimoto H. Bandow, Direct measurement system of nitrogen dioxide in the atmosphere using a blue light-emitting diode induced fluorescence technique, *Rev. Sci. Instrum.*, 査読有, in press.

S. Irei, Y. Sadanaga(4番目), H. Bandow(10番目), 他9名, Transboundary secondary organic aerosol in western Japan indicated by $\delta^{13}\text{C}$ of water-soluble organic carbon and m/z 44 signal in organic aerosol mass spectra, *Environ. Sci. Technol.*, 査読有, in press, doi: 10.1021/es405362y.

A. Yuba, Y. Sadanaga(2番目), A. Takami, H. Bandow(最後), 他7名, 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.*, 査読有, in press, doi:10.1016/j.atmosenv.2014.04.010.

S. Hatakeyama, H. Bandow(6番目), Y. Sadanaga(7番目), 他14名, Aerial observations of air masses transported from East Asia to the Western Pacific: Vertical structure of polluted air masses, *Atmos. Environ.*, 査読有, in press, doi:10.1016/j.atmosenv.2014.02.040.

H. Fujiwara, Y. Sadanaga(2番目), H. Bandow(5番目), 他17名, Aerial observation of nitrogen compounds over the East China Sea in 2009 and 2010, *Atmos. Environ.*, 査読有, in press, doi:10.1016/j.atmosenv.2014.01.064.

定永靖宗(筆頭), 坂東博(2番目), 他10名, 東シナ海上空における窒素化合物の航空機観測, *エアロゾル研究*, 査読有, 29(S1)巻, 2014, 117-124, doi:10.11203/jar.29.s117.

Y. Itano, M. Yamagami, T. Ohara, Estimation of primary NO_2/NO_x emission ratio from road vehicle using ambient monitoring data, *Studies in Atmospheric Science*, 査読有, Vol. 1, 2014, 1-7.

A. Takami, Y. Sadanaga(9番目), H. Bandow(10番目), 他9名, Structural analysis of aerosol particles by microscopic observation using a Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometer, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 査読有, Vol. 118, 2013, 6726-6737, doi:10.1002/jgrd.50477.

Y. Sadanaga, M. Sengen, N. Takenaka, H. Bandow, Analyses of the ozone weekend effect in Tokyo, Japan: Regime of oxidant (O_3+NO_2) production, *Aerosol Air Qual. Res.*, 査読有, Vol. 12, 2012, 161-168, doi:10.4209/aaqr.2011.07.0102.

藤原大, 定永靖宗, 竹中規訓, 坂東博, 大阪府におけるオゾンとその前駆物質の週内変動, *大気環境学会誌*, 査読有, 47(2)巻, 2012, 75-80.

重富陽介, 定永靖宗(3番目), 坂東博(最後), 他6名, 沖縄辺戸岬での長期連続観測による越境大気汚染物質の経年変動, *大気環境学会誌*, 査読有, 47(1)巻, 2012, 46-50.

弓場彬江, 定永靖宗(2番目), 坂東博(最後), 他6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*, 査読有, 47(1)巻, 2012, 26-32.

S. Hatakeyama, Y. Sadanaga(6番目), H. Bandow(7番目), 他11名, Aerial observation of aerosols transported from East Asia – chemical composition of aerosols and layered structure of an air mass over the East China Sea, 査読有, *Aerosol Air*

Qual. Res., Vol. 11, 2011, 497-507. doi:10.4209/aaqr.2011.06.0076.

高見昭憲, 長田和雄, 定永靖宗, 坂東博, 沖繩辺戸岬における大気中のアンモニア/アンモニウム濃度の変動と分配, エアロゾル研究, 査読有, 26(1)巻, 2011, 42-46.

[学会発表](計 94 件)うち招待講演 1 件

石山絢菜, 能登半島珠洲における PANs および有機硝酸エステル類の季節変動, 日本地球惑星連合 2014 年大会, 2014/4/28, 神奈川

定永靖宗, 能登半島珠洲における有機硝酸エステル類の連続観測, 日本地球惑星連合 2014 年大会, 2014/4/28, 神奈川

定永靖宗, 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, 2013/11/7, 石川

紫合英樹, 東アジアから越境輸送される窒素酸化物によるオゾン生成効率の評価, 第 54 回大気環境学会年会, 2013/9/18, 新潟

板野泰之, 大阪市におけるペルオキシアシルナイトレート組成と日内変動, 第 54 回大気環境学会年会, 2013/9/19, 新潟

坂東博, アジア大陸から輸送される反応性窒素酸化物およびその構成成分の動態, RIAM フォーラム, 2013/6/6, 福岡(招待講演)

定永靖宗, 熱分解/キャピティ減衰位相シフト分光法を用いた大気中有機硝酸塩の測定, 日本地球惑星科学連合 2013 年大会, 2013/5/19, 千葉

高治諒, 大気中 PANs・有機硝酸エステル連続測定装置の開発および能登半島珠洲における観測, 日本化学会第 93 春季年会, 2013/3/22, 滋賀

A. Yuba, The concentration variation of NO_y and T.NO₃ during the transport in the remote marine boundary layer, AGU Fall Meeting 2012, 2012/12/3, San Francisco

坂東博, 西日本における NO_y および全硝酸の挙動と広域分布 辺戸・福江・珠洲における観測とその解析, 第 18 回大気化学討論会, 2012/11/7, 福岡

Y. Itano, Computational Chemistry Study on Negative Ion Chemical Ionization Mechanism of Peroxyacetyl Nitrate. 19th International Mass Spectrometry Conference, 2012/9/20, Kyoto.

Y. Sadanaga, Ozone production efficiency by air pollutants transported from East Asia, 12th IGAC Open Science Conference, 2012/9/17, Beijing

H. Bandow, Ground-based continuous monitoring and analyses of total reactive odd-nitrogen species (NO_x) and total nitrates at three sampling sites in remote areas located in the East China Sea and in the Japan Sea, 12th IGAC Open Science Conference, 2012/9/17, Beijing

紫合英樹, 東アジアから越境輸送される窒素酸化物によるオゾン生成効率の評価,

第 53 回大気環境学会年会, 2012/9/14, 神奈川

定永靖宗, 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 回大気環境学会年会, 2012/9/12, 神奈川

中嶋一夫, 熱分解/キャピティ減衰位相シフト分光法を用いた大気中の PANs 及び硝酸アルキルの連続測定, 2011 年度大気環境学会近畿支部研究発表会, 2012/1/13, 大阪

定永靖宗, 東アジアから輸送される大気汚染物質によるオゾン生成効率の評価, 第 17 回大気化学討論会, 2011/10/18, 京都

井関将太, 能登半島珠洲における反応性窒素酸化物種の濃度変動要因の解析, 第 52 回大気環境学会年会, 2011/9/15, 長崎

板野泰之, 都市の光化学オキシダント濃度に対するその場の光化学生成とバックグラウンド濃度の分離評価の試み, 第 52 回大気環境学会年会, 2011/9/14, 長崎

鈴木一成, 熱分解/レーザー誘起蛍光法を用いた大気中 PAN 及び硝酸アルキル濃度測定装置の開発, 第 52 回大気環境学会年会, 2011/9/14, 長崎

6. 研究組織

(1)研究代表者

坂東 博 (BANDOW Hiroshi)
大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・教授
研究者番号: 80124353

(2)研究分担者

定永 靖宗 (SADANAGA Yasuhiro)
大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授
研究者番号: 70391109

(3)連携研究者

板野 泰之 (ITANO Yasuyuki)
大阪市立環境科学研究所・調査研究課・研究主任
研究者番号: 50332432