

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 28 日現在

機関番号：83102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25502005

研究課題名(和文) アクティブ捕集による大気中オゾン及び反応生成物質の簡便・同時測定法の開発

研究課題名(英文) Development of a simple monitoring method of ozone and its precursors and products by active sampling

研究代表者

佐藤 啓市 (Sato, Keiichi)

一般財団法人日本環境衛生センターアジア大気汚染研究センター・情報管理部・上席研究員

研究者番号：00391110

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：簡便なアクティブサンプリング装置を用いて、オゾンおよび窒素酸化物等オゾン反応生成物質の同時測定法の開発を行った。室内における捕集効率実験により、流量0.5L/min、保湿剤であるグリセリン濃度10%、フィルター厚さが0.38mmである条件下で、オゾン、NO₂の捕集効率が90%以上であることを確認した。

最適化された条件下で、ガス、粒子状物質の野外測定試験を行った。アクティブサンプリングによる測定値は、オゾン、NO₂の自動測定機の測定器と良く一致していた($R>0.83$)。また、PM_{2.5}の化学成分特性と発生源解析の結果から、海塩、バイオマス燃焼、土壌粉じん、二次粒子が主要な起源であった。

研究成果の概要(英文)：A simple monitoring method of ozone and its precursors and products by active sampling system was developed. First, chamber exposing experiments of filterpack was implemented to attain sufficient recovery of ozone and nitrogen dioxide. In the condition of 0.5L/min for flow rate, 10% for glycerol as moisturizing agent, 0.38mm thickness for collection filter, more than 90% of collection efficiency was attained.

Under the optimized condition, a field test of gas and particulate matter monitoring was implemented. The results of intercomparison between O₃ and NO₂ automatic monitor and filterpack demonstrated good agreement of both air concentrations. The correlation coefficients were more than 0.83. Characterization and source apportionment of PM_{2.5} was also implemented. Ionic and carbonaceous components were major chemical components of PM_{2.5}. The results identified four major sources of PM_{2.5}: sea salt (10.2%), biomass combustion (22.2%), soil dust (13.2%) and secondary aerosol (44.4%).

研究分野：大気環境化学、分析化学

キーワード：対流圏オゾン 窒素酸化物 揮発性有機化合物 粒子状物質 アクティブ捕集 多成分測定 フィルターパック

1. 研究開始当初の背景

(1) 対流圏オゾンの濃度は全世界で近年上昇傾向にあり、原因の一つとして反応前駆物質である窒素酸化物(NO_x)や揮発性有機化合物(VOC)の排出量がアジア地域で顕著に上昇することが指摘されている。また、オゾンによって様々な環境影響が引き起こされることが明らかになっており、東アジアにおけるオゾン、微小粒子濃度の増加によって2020年には中国の小麦の収穫量が約50%減少し、東アジア全体の若年死亡数は約65万人増加すると推定されている。(引用文献)このようにオゾンによる大気汚染が今後加速すれば、甚大な経済的、人的損失が引き起こされると予想される。従って、大気汚染物質の大規模発生源地域であるアジア諸国が協力して測定網を確立し、オゾン汚染の現状を把握するとともに、削減対策に取り組む必要がある。

(2) 東アジアの大気観測網では、大気中オゾンの測定法として紫外吸収による自動測定機とガスの分子拡散の原理を利用したパッシブ型捕集器が採用されている。自動測定機は精度・時間分解能ともに優れているが、コストが高く交流電源を必要とするので、多地点・遠隔地の測定には適していない。また、パッシブ型捕集器は低コストで多地点の同時測定に適している利点があるが、測定に1週間程度必要な低時間分解能、大気濃度を算出する換算係数の妥当性、周辺の気象条件の影響による測定不確かさの問題点がある。一方、アクティブ型捕集器は大気吸引流量が正確に測定でき、多成分のガス、粒子状物質が比較的短時間で測定できる利点がある。これまで、大気中オゾンの測定については、オゾンの不安定さによりアクティブ型捕集器を用いて測定された例は存在しない。上記のアクティブ型捕集器の利点を活用すれば、自動測定機の設置が難しい遠隔地やアジア諸国において、オゾン及びその関連物質を同時測定する簡便な方法を確立できることが期待される。

2. 研究の目的

(1) 本研究ではまず室内曝露実験により、アクティブ型捕集器を用いた大気中オゾンおよび前駆物質測定の最適条件の決定を行う。標準ガス発生器から発生させた既知濃度のオゾンおよび前駆物質(NO₂、VOC)ガスを曝露チャンバー内に導入し、チャンバー内に設置したアクティブ型捕集器のガス捕集効率を求める。諸条件を変えた曝露実験により、大気捕集時間が24時間以内でかつ、捕集効率が90%以上となる測定の最適条件を決定する。

(2) 室内曝露実験により最適化したアクティブ型捕集器、参照のためのパッシブ型捕集器並びにオゾン、NO₂、VOCの自動測定機を日

本国内の郊外地点に設置して長期の並行モニタリングを行う。自動測定機とアクティブ型捕集器、パッシブ型捕集器による測定値の時間変動、相関プロットの一致性によりアクティブ型捕集器、パッシブ型捕集器による測定の利点及び問題点を明らかにし、大気濃度測定の妥当性を評価する。更に、同時に捕集された粒子状物質の成分を分析し、オゾン、NO₂、VOC濃度との相関を調べることにより、オゾンとの反応による生成物質の測定妥当性を併せて評価する。

3. 研究の方法

(1) 4段オゾン捕集フィルターを取り付けたフィルターパックを内部に設置した曝露チャンバーにオゾンガスを導入し、捕集効率を求める実験を行った。オゾンガス標準発生器から発生させた実大気濃度レベル(約60ppb)で既知濃度のガスを曝露チャンバー内に導入する。チャンバー内にオゾン捕集するフィルターパックを設置し、バッテリー式小型ポンプで吸引することによって、捕集効率=(フィルターパックによるガス捕集量(mol)/ガス捕集量の理論値(mol))の式で定義される捕集効率を求めた。反応試薬、吸引流量、相対湿度の条件を変えた曝露実験により、オゾン測定のための最適条件を決定した。更に、多成分同時測定を行うために1段ろ紙でオゾン、NO₂ガスを捕集できる条件を検討するため、吸引流量、相対湿度、グリセリン含浸濃度、ろ紙の厚さの条件を変えた実験を行った。

(2) オゾン、窒素酸化物自動測定器、フィルターパック、パッシブ型捕集器を用いた野外並行測定を新潟県内にて行い、野外測定の適応性を調査した。吸引流量等の測定条件および気象条件が測定値に与える影響について考察し、室内曝露実験で最適化された条件と整合性が取れるかを検証した。更に、国設新潟巻酸性雨測定局においてアクティブ型捕集器(フィルターパック)によるガスおよび粒子状物質の24時間もしくは1週間ごとのサンプリングを行い、各測定値の時間変動、相関プロットの一致性により実大気長期測定への適応性を検証した。

4. 研究成果

(1) 濃度約60ppbのオゾン標準ガスを曝露チャンバー内に導入した捕集効率実験では、trans-1,2-bis(2-pyridyl)ethylene(BPE)及び亜硝酸ナトリウム(NaNO₂)をオゾン反応試薬に用いた所、BPEについては捕集効率は5%未満でありほとんど捕集されなかった。一方、NaNO₂はBPEよりも格段に捕集効率が高かったことから、以後の曝露実験ではNaNO₂を用いた。アクティブサンプラー(フィルターパック)の吸引流量を変化させた捕集効率実験については、流量10L/minの条件では捕集効率は20%未満であったが、流量が

低くなるにつれて捕集効率が増加する傾向が見られ、流量 0.5L/min の条件で最大の捕集効率を得られた。チャンパー内に導入するオゾンガスの相対湿度を変化させた捕集効率実験では、オゾン捕集用 NaNO₂ 含浸フィルターに添加するグリセリンの濃度による影響が見られ、グリセリン濃度が 1%以下の時には相対湿度が 30%以下の条件で捕集効率が下がる傾向が見られたが、5%以上の時には湿度依存性が見られず捕集効率はほぼ一定であった。

(2) 先の捕集効率実験ではオゾン捕集用ろ紙を 4 段直列に繋ぐことが必要であったが、多成分同時測定を行うために 1 段ろ紙で捕集できる条件を検討した。吸引流量、相対湿度、グリセリン含浸濃度、ろ紙の厚さの条件を変えた実験を行った。グリセリン含浸濃度が 0.5%~10%の条件では濃度が高いほど捕集効率が高くなり、表面上で水分が保持できる 10%で最大の捕集効率となった。ろ紙の厚みについては、厚さが大きくなるほどガスとの接触時間が長くなり、捕集効率が高くなった。厚さ 0.38mm のガラス繊維ろ紙を用いたときに、0.5~1.0L/min の吸引流量、10~90%の相対湿度の条件下で、1 段で 90%以上のオゾン捕集できることが示された。

(3) NO₂ 捕集条件の検討実験では、流量 0.5L/min、グリセリン含浸濃度 5%以上、厚さ 0.38mm のガラス繊維ろ紙を用いたときに、1 段で 90%以上の NO₂ を捕集できることが示された。また、この条件でオゾン捕集用ろ紙と組み合わせるときの、アーティファクトの検討を行った。前段に NO₂ 捕集用ろ紙を設置したときには、ほぼ全てのオゾンが前段で捕集された。従って、多成分測定を行うためには、粒子状物質、NO₂、オゾンの順で試料捕集する必要のあることが明らかになった。オゾン捕集用ろ紙に含浸している亜硝酸ナトリウム含浸ろ紙が、NO₂ 測定に及ぼすアーティファクトは 1~4ppb 程であり、このアーティファクトは炭酸ナトリウム含浸ろ紙を用いることで除去できることが確かめられた。更に、炭酸ナトリウム含浸ろ紙による NO₂ の消失量についても調べた。最大で 1ppb 程度の NO₂ が消失され、過小評価される可能性のあるデータが得られた。

(4) これまでの捕集効率実験により決定したオゾン、NO₂ 捕集条件において、自動測定器とフィルターパックの並行測定を 2014 年~2015 年に行った。図 1 に自動測定機とアクティブサンプリングによる大気中オゾン日平均濃度測定値の相関プロットを示す。両者の測定値について非常に良い相関 ($R > 0.83$) が得られ、自動測定器の測定値を基準としたオゾン平均捕集効率は 0.5 L/min では約 94%、1.0 L/min では約 82%であり、NO₂ 平均捕集効率は 0.5 L/min では約 89%、1.0 L/min では

約 80%であった。以上の結果から、オゾンについては自動測定器と整合性の取れる測定法が確立され、NO₂ については炭酸ナトリウム含浸ろ紙による干渉を補正するとほぼ整合性が取れる結果が得られた。

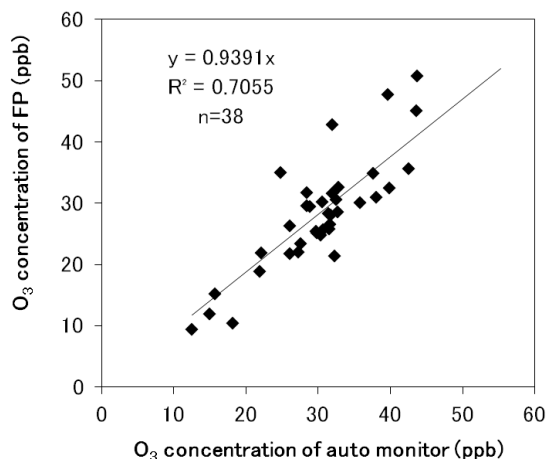


図 1 自動測定機とアクティブサンプリングによる大気中オゾン日平均濃度の相関プロット

(5) 自動測定器とフィルターパックの並行測定の結果から、周辺の気象条件が測定値に与える影響について考察した。相対湿度 70%以上の条件下では自動測定器とアクティブサンプリング(フィルターパック)法の相関が非常に良く、90%以上のオゾン、NO₂ を捕集できていた。これは、相対湿度が高いほど捕集効率が良くなるという曝露チャンパー実験の結果と整合性の取れる結果となった。気温との相関については、オゾン、フィルターパックについて顕著な相関が見られなかったが、平均気温が 30 近くになるような極度に気温が高い条件では、ろ紙上の亜硝酸イオンが硝酸イオンに酸化され、捕集効率が 100%を大幅に超える傾向が見られた。風速の影響については影響が見られなかったことから、平均風速 10m/s 以内での条件では高い捕集効率を得られると考えられる。一方、同時に測定したパッシブサンプラーの測定値では、平均風速 4m/s 以上の条件では自動測定機と比べて顕著に過小評価していた。風速に対する影響が無いことは、アクティブサンプラーの優位性を示している。

(6) 2015 年~2017 年に国設新潟巻酸性雨測定局においてアクティブ型捕集器(フィルターパック)によるガスおよび粒子状物質の 24 時間もしくは 1 週間ごとのサンプリングを行い、各測定値の時間変動、相関プロットの一貫性により実大気測定への適応性を検証した。オゾンに関しては 1 週間平均値が春季と秋季に高く、冬季に低い季節変動が見られた。自動測定機との相関に関しては、気温および相対湿度の影響を受けず良好な一致を示しており、通年を通して実大気測定に適応でき

ることを示した。NO₂、揮発性有機化合物については室内実験の検討により粒子状物質捕集フィルターの影響を受ける可能性が示され、実大気測定は実施しなかった。

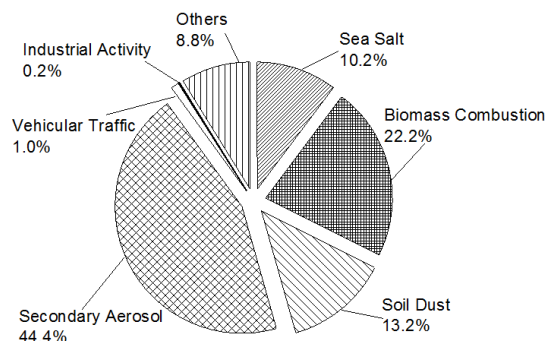


図2 新潟巻測定局におけるPM_{2.5}発生源寄与割合

粒子状物質については、季節毎に捕集した試料の成分分析を行い、統計解析による発生源寄与の評価を行った。PM_{2.5}の日平均濃度は4.2-33.4 μg m⁻³の範囲であり、日本の大気環境基準を下回っており、主成分はSO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺、有機炭素、元素状炭素であった。他の地点と比較すると新潟の方はNO₃⁻、元素状炭素濃度が低く、周辺の固定発生源、自動車起源の影響が少ない田園地域の特徴が見られた。統計解析によるPM_{2.5}発生源寄与の評価を行った所、図2に示されるように海塩(10.3%)、バイオマス燃焼(22.2%)、土壌粉じん(13.2%)、二次粒子(44.4%)が主要な起源であることを示す結果が得られた。また、後方流跡線と組み合わせた解析による発生源地域の特定を行った所、海塩は日本海側沿岸、二次粒子は西日本の影響を強く受けており、バイオマス燃焼は秋季に、土壌粉じんは冬季に中国東北部からの長距離輸送の影響を受けていることが示された。また、首都圏からの影響は気圧配置および中部山岳の地形の影響によりほとんど見られなかった。これらの特徴は西日本地域で行われた同様の研究と異なる結果であり、東日本地域におけるPM_{2.5}の影響評価を行う際に重要な知見を示すものと思われる。

<引用文献>

A. Nawahda, K. Yamashita, T. Ohara, J. Kurokawa, K. Yamaji, Evaluation of Premature Mortality Caused by Exposure to PM_{2.5} and Ozone in East Asia: 2000, 2005, 2020, Water, Air, & Soil Pollution, Vol.223, No.6, 2012, 3445 - 3459

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8件)

M. Huo, K. Sato, T. Ohizumi, H. Akimoto,

K. Takahashi, Atmospheric Environment, Characteristics of carbonaceous components in precipitation and atmospheric particle at Japanese sites, 査読有, Vol.146, 2016, pp.164 - 173, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.07.017>

S. Ban, K. Matsuda, K. Sato, T. Ohizumi, Long-term assessment of nitrogen deposition at remote EANET sites in Japan, Atmospheric Environment, 査読有, Vol.146, 2016, pp.70 - 78, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.04.015>

U. Tsunogai, T. Miyauchi, T. Ohyama, D. Komatsu, F. Nakagawa, Y. Obata, K. Sato, T. Ohizumi, Accurate and precise quantification of atmospheric nitrate in streams draining land of various uses by using triple oxygen isotopes as tracers, Biogeosciences, 査読有, Vol.13, No.11, 2016, pp.3441 - 3459, doi:10.5194/bg-13-3441-2016

猪股 弥生, 梶野 瑞王, 佐藤 啓市, 早川 和一, 植田 洋匡, 2000-2013年の日本における大気中ベンゾ[a]ピレン濃度の経年変動 トレンド解析, 大気環境学会誌, 査読有, Vol.51, No.2, 2016, pp.111 - 123, <http://doi.org/10.11298/taiki.51.111>

佐藤 啓市, 黒川 純一, 猪股 弥生, 箕浦 宏明, 日中共同による東アジアにおける長距離輸送モデルの比較研究プロジェクト, 大気環境学会誌, 査読有, Vol.51, No.1, 2016, pp.17 - 24, <http://doi.org/10.11298/taiki.51.17>

峰島 知芳, 中根 令以, 島田 幸治郎, 利谷 翔平, 佐藤 啓市, 大山 正幸, 寺田 昭彦, 細見 正明, 水田 土壤からの亜硝酸ガス(HONO)直接発生フラックスの測定および大気濃度への寄与評価, 大気環境学会誌, 査読有, Vol.50, No.6, 2015, pp.249 - 256, <http://doi.org/10.11298/taiki.50.249>

石山 絢菜, 高治 諒, 定永 靖宗, 松木 篤, 佐藤 啓市, 長田 和雄, 坂東 博, 能登半島珠洲におけるPANs、有機硝酸エステル濃度の季節変動, 大気環境学会誌, 査読有, Vol.50, No.1, 2015, pp.16 - 26, <http://doi.org/10.11298/taiki.50.16>

大泉 毅, 秋元 肇, 金谷 有剛, 永島 達也, 櫻井 達也, 大原 利真, 佐藤 啓市, 我が国の光化学オゾン汚染の8時間平均

値による評価、大気環境学会誌、査読有、
Vol.48、No.4、2013、pp.181 - 187、
<http://dx.doi.org/10.11298/taiki.48.181>

〔学会発表〕(計 12 件)

K. Sato, M. Huo, T. Ohizumi, H. Akimoto, K. Takahashi, T.K.O. Nguyen、Characteristics of atmospheric depositions of ionic and carbonaceous components in North and South East Asia, Japan、IGAC 2016 Science Conference、2016 年 9 月 29 日、Breckenridge (USA)

佐藤 啓市, 猪股 弥生, 梶野 瑞王, 唐 寧, 早川 和一, 袴田 真理子, 森崎 博志、能登半島の遠隔地点におけるイオン成分、炭素状成分の大気沈着量の評価、第 57 回大気環境学会、2016 年 9 月 7 日、北海道大学 (北海道・札幌市)

P. Li, K. Sato, Y. Inomata, N. Take, M. Huo, M. Futami, H. Minoura, N. Nagai, T. Ohizumi, H. Hasegawa、Chemical Characterization and Source Apportionment of PM2.5 in Niigata, Japan、第 25 回環境化学討論会、2016 年 6 月 9 日、新潟コンベンションセンター(新潟県・新潟市)

K. Sato, Y. Inomata, M. Kajino, N Tang, K. Hayakawa, M. Hakamata, H. Morisaki、Characteristics of atmospheric depositions of ionic and carbonaceous components at remote sites in Japan、2015 AGU Fall Meeting、2015 年 12 月 15 日、San Francisco (USA)

K. Sato, M. Q. Huo, T. Ohizumi, H. Akimoto, K. Takahashi、Atmospheric deposition of carbonaceous components at Japanese monitoring sites and its contribution to carbon budget in East Asia、9th International Conference on Acid Deposition、2015 年 10 月 20 日、Rochester (USA)

峰島 知芳, 中根 令以, 島田 幸治郎, 利谷 朔平, 佐藤 啓市, 寺田 昭彦, 細見 正明、水田土壌からの亜硝酸の直接発生フラックスの測定、第 56 回大気環境学会、2015 年 9 月 18 日、早稲田大学 (東京都・新宿区)

佐藤 啓市, 大田瀬 亮, 大泉 毅、フィルターパックによる大気中オゾン及び二酸化窒素の同時測定法の検討、第 56 回大気環境学会、2015 年 9 月 17 日、早稲田大学 (東京都・新宿区)

大田瀬 亮, 大泉 毅, 佐藤 啓市、アクティブサンプリングによる大気中オゾン及び二酸化窒素の簡便・同時測定法の開発、第 55 回大気環境学会、2014 年 9 月 17 日、愛媛大学 (愛媛県・松山市)

M. Huo, K. Sato, T. Ohizumi, H. Akimoto, K. Takahashi、Characteristics of Atmospheric Carbonaceous Components at Japanese Monitoring Sites、International Aerosol Conference 2014、2014 年 8 月 28 日、Busan (Republic of Korea)

大田瀬 亮, 大泉 毅, 佐藤 啓市、アクティブサンプリングを用いた大気中オゾン濃度測定法の捕集特性の検討、第 54 回大気環境学会、2013 年 9 月 18 日、新潟コンベンションセンター (新潟県・新潟市)

K. Sato, R. Ohtase, Y. Makino, T. Ohizumi、Development of a new simple monitoring method of surface ozone by using filterpack、12th International Conference on Atmospheric Sciences and Applications to Air Quality、2013 年 6 月 4 日、Seoul (Republic of Korea)

〔図書〕(計 1 件)

佐藤 啓市、勁草書房、東アジアにおける大気環境管理に関する国際的取り組みの現況と課題、2015、pp.229 - 246

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等
<http://www.acap.asia/acapjp/research/list.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 啓市 (SATO, Keiichi)
一般財団法人日本環境衛生センターアジア
大気汚染研究センター・情報管理部・上
席研究員
研究者番号：00391110

(2) 研究分担者

武 直子 (TAKE, Naoko)
一般財団法人日本環境衛生センターアジア
大気汚染研究センター・大気圏研究部・
客員研究員
研究者番号：00633679

大泉 毅 (OHIZUMI, Tsuyoshi)
一般財団法人日本環境衛生センターアジア
大気汚染研究センター・大気圏研究部・
客員研究員
研究者番号：10450800

(3) 連携研究者

野口 泉 (NOGUCHI, Izumi)
一般財団法人日本環境衛生センターアジア
地方独立行政法人北海道立総合研究機
構・環境科学研究センター環境保全部・研
究主幹
研究者番号：10442617

(4) 研究協力者

太田瀬 亮 (OOTASE, Ryo)
李 平 (LI, Ping)
霍 銘群 (HUO, Mingqun)
箕浦 宏明 (MINOURA, Hiroaki)
猪股 弥生 (INOMATA, Yayoi)
弓場 彬江 (YUBA, Akie)
二見 真理 (FUTAMI, Mari)
高橋 司 (TSUKASA, Takahashi)
小竹 祐佳 (KOTAKE, Yuka)
長谷川英夫 (HASEGAWA, Hideo)