

(22)

Peroxyacetyl Nitrate の自動測定法の開発と 札幌における長期連続測定

Automatic Measurement of Peroxyacetyl Nitrate
in Sapporo Japan

津崎 昌東*, 村尾 直人*, 太田 幸雄*, 山形 定*

TSUZAKI Masaharu*, MURAO Naoto*, OHTA Satio*, YAMAGATA Sadamu*

Abstract ; An automated measurement system is developed to monitor Peroxyacetyl Nitrate(PAN). This system is made of an automatic valve device and a gas chromatograph with a ^{63}Ni electron capture detector. A 5ml air sample is directly introduced in the gas chromatograph without any focusing process. Continuous measurements of PAN concentration were made in Sapporo from July 1997 to April 1998. Median concentration of PAN for each month show seasonal variation with a maximum of 0.37ppb in spring. This variation resembles background PAN variation measured in England. However on warm sunny days in summer, PAN showed a distinct diurnal variation and local formation of PAN was apparent. Whereas, in spring and winter, PAN concentration showed little diurnal variation. Moreover monthly maximum concentration in spring was as high as that in summer. During winter and spring, it is so cold in Sapporo that PAN production in the urban atmosphere is rather limited. Thus variation of PAN concentration during winter and spring is affected by large scale air pollution.

KEYWORDS ; PAN measurement , automated analysis , long range transport , East Asia , Sapporo

1. はじめに

東アジア地域の経済活動が発展するにともない、排出される汚染物質が地球環境に与える影響について注目されている。現在、中国大陸において排出された硫黄酸化物が日本の酸性雨に及ぼす影響については様々な研究が行われているが、窒素酸化物の動態に関する研究は不十分である。窒素酸化物は、現在の所東アジアからの排出量が欧米に比べて少ないこと、濃度の地域変動が大きいこと、また、反応過程が複雑で予測が困難であることなどから十分な理解が得られていない。しかし、今後窒素酸化物の排出量は急速に増加し、欧米並みになることが予測され、その動態の解明は今後の東アジア地域の大气環境を予測、制御するにあたって重要な課題となる。

NO_x (NO_2 , NO)は対流圏におけるオゾン¹⁾の生成に強い影響を持つことから、対流圏の大气光化学反応を決定付ける重要な要素となっている。Peroxyacetyl Nitrate (PAN)は大气中での寿命が長く、排出源から遠い地域に輸送され、分解して NO_x を排出する。このため、PANはバックグラウンド地域における主要な NO_x 源²⁾であると考えられている。また、PANは自然起源を持たず、主に人為起源の炭化水素と NO_x の光化学反応によってのみ生じる。したがって、大气中のPANの濃度は大气場の光化学反応過程を反映している。このことから、PANは窒素酸化物の大陸間規模の輸送と地球環境に与える影響を評価する上で重要な指標物質であるといえる。

本研究では、以上のことを背景として、北海道札幌市においてPAN濃度の長期連続測定を行った。測定は長期にわたって無人で行うこと、測定に用いるECDは管理区域内で扱う必要があることから、測定地点を札幌市街とした。札幌市は1)周辺大都市、工業地帯を持たず、大气汚染物質の排出源としては市街地における自動車が主なものであり、広域的に見た場合、点排出源であるといえる。2)冬期には気温が零

*北海道大学大学院工学研究科環境資源工学専攻 (Division of Environmental Resources Eng., Graduate school of Eng., Hokkaido University)

下となり、PAN の生成反応は進行しないと考えられる。これらのことから、札幌市における PAN の濃度変動は市街地からの大気汚染物質の排出の影響を受けると考えられるが、同時に、より広域的な大気場の影響を受けていると思われる。本研究では、連続測定を行うことによって、札幌市の PAN 濃度がどの程度広域的な大気汚染物質の反応、輸送を代表しているかを明らかにすることを目的とした。

本稿では、まず、大気中の PAN 濃度をガスクロマトグラフを用いて数時間に1度の割合で自動的に測定する手法について述べる。次に、実際に測定を行って得られた、札幌市における PAN 濃度の変動について概観し、季節による変動の違いおよびその要因について検討する。

2. 装置概要および標準試料

PAN 自動測定装置は、一定時間毎に大気試料を導入し、電子捕獲型検出器 (ECD) を備えたガスクロマトグラフ (以下 GC-ECD, Hewlett Packard 製 GC-HP5890, Integrator-HP3396) で分析する。装置概要を Fig.1 に示す。ポンプを用いて大気試料をサンプルループに吸引し、自動バルブの切り替えによって GC-ECD に導入する。ECD の感度は周囲温度による影響を受けるため、装置全体を恒温室内に設置し、周囲温度を一定とした。

PAN の標準試料は、亜硝酸エステルの光酸化法³⁾によって作製した。亜硝酸ナトリウム、エタノール、硫酸を反応させ、発生した亜硝酸エチルガスを酸素と混合し、紫外線を照射して PAN を生成した。この時の PAN 濃度は 150～200ppmv である。生成した PAN は赤外吸収スペクトルによって定性し、その吸光度から定量した。これを窒素ガスで希釈して標準ガスとした。PAN は、低湿度条件下でガラスなどの表面に吸着する⁴⁾ことから、希釈ガスはイオン交換水で加湿して用いた。

従来、PAN は液体酸素等の低温冷媒を用いた冷却捕集法によって測定されてきた。しかし、冷媒を用いる方法は冷却システムが複雑になること、冷媒の補充、交換を頻繁に行わなくてはならないことから、装置の長期連続運用に適さない。また、PAN は反応性が高く、吸着剤を用いて試料を濃縮捕集し、加熱脱離して分析装置に導入する方法は使用できない。そこで、本システムでは大気試料を直接導入する方法を採用した。直接導入法で問題となるのは、1) 大量の試料を分析装置に導入できないため試料が少なくなるので、装置の感度を高く保つ必要があること、2) 低濃度標準試料の調製が困難であることである。このうち、大気試料の導入量については、バックグラウンド濃度 (0.05ppb 程度) の大気試料⁵⁾を測定できること、分析時にピークのブローディングが起きないことから、5mL とした。

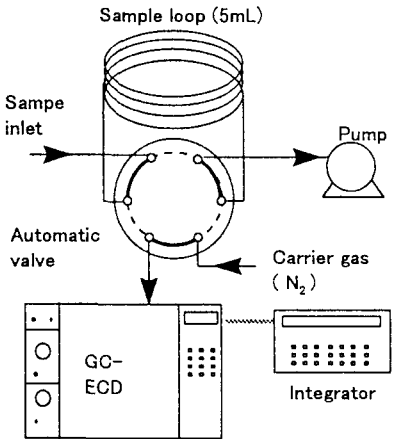


Fig.1 Scheme of PAN measurement system

Table.1 Analytical conditions

Gas Chromatograph	HP 5890 gas chromatograph and HP 3396 Integrator
Detector (temperature)	Electron Capture Detector (50°C)
Carrier Gas	N ₂ (99.999%) with gas purifier (High Capacity Gas Purifier and OMI gas purifier :Supelco,Inc)
Carrier flow	36mL/minute
Column (temperature)	Silcosteel Tubing 3.18mmOD,2.16mmID,400mm length packed with PEG400(60/80mesh) (30°C)
Room temperature	21°C

2. 1 GC 配管・カラム材質の検討

従来, GC-ECD による PAN の分析では, 配管やカラムにステンレスやテフロンを用いていたが, 前述のように, 直接導入法では高感度分析が必要であるため, GC の配管, カラム材質についてステンレス, テフロン, 内壁にフューズドシリカをライニングしたステンレスチューブ (ジーエルサイエンス製 シリコスチール) を検討した。

カラム, バルブを含む配管をすべてステンレスとした場合, ECD の感度に反比例するバックグラウンドレベルは 17 で最も小さかったが, PAN に対する感度は低かった。これは, 金属表面で PAN が吸着, あるいは反応するためと考えられる。テフロンバルブ, テフロンカラムを用いると, バックグラウンドレベルが約 4 倍となり, ECD の感度が下がった。テフロンは気体分子を透過するため, 酸素に感度を持つ ECD に検出されたと考えられる。テフロンバルブ, シリコスチールカラムを用いると, ECD のバックグラウンドレベルはステンレスの場合と同程度であり, PAN に対する感度は最も良好であった。このため, オートマチックバルブはテフロン製を用い, その他の配管, カラムにはシリコスチールを用いた。Table.1 に装置条件, 分析条件を示す。

2. 2 PAN の定量

PAN は不安定な物質であるため, 大気濃度の標準ガスを調製し, 分析に十分な時間維持するのは困難である。そこで, 本研究では高濃度の標準ガスを調製して検量線を作製し, 低濃度 (大気濃度) に外挿が可能であるか, すなわち, 検量線の直線性を検討した。

(1) 導入法による分析値の比較

実大気を用いて, 試料 5mL を GC-ECD に直接導入して分析した場合と, 冷却トラップを用いて 100mL を濃縮して導入した場合で得られたピーク面積を比較した。

大気試料の濃縮導入には, 中西等の方法⁹⁾を用いた。テフロンビーズを充填したテフロン管を液体酸素で冷却して大気試料を導入, 捕集し, 捕集時と逆方向にキャリアガスを流しながら, トラップを室温の水に移し GC-ECD に導いた。

結果を Fig.2 に示す。図の両軸は分析の結果得られた PAN のピーク面積を示している。ただし, 縦軸は直接導入して得られたピーク面積を 20 倍している。直接導入法と濃縮導入法の回帰直線の傾きは 1 にならない。この原因としては, 直接導入法のピーク面積が小さいため, 面積計算の誤差が大きくなる事が考えられる。しかし, 両者は高い相関を示しており, 補正を行えば, 高濃度で作製した検量線を直接導入法に外挿することは可能であるといえる。

(2) 検量線の作製

2 で作製した PAN をガラス製真空ビンに 0.5~2mL 取り, 加湿窒素ガスで希釈して約 20~200ppb とする。希釈したガスをガスタイトシリンジで 0.1~1.0mL GC-ECD に導入し, 検量線を作製した。範囲は物質質量で 20pg~1000pg である。実際の自動測定においては (1) の対応にしたがって, 得られた測定値を 20 倍して検量線と比較するので, 換算した検量線の範囲は, 大気濃度でおよそ 0.05~2.5ppb となる。

分析時の操作ブランクは見られなかった。また, 同一試料を分析した際の変動は 7% 以下であったが, 低濃度ほど大きい傾向があった。これは, 低濃度試料を作製, 使用する際の損失などによる誤差が大きいためと考えられる。

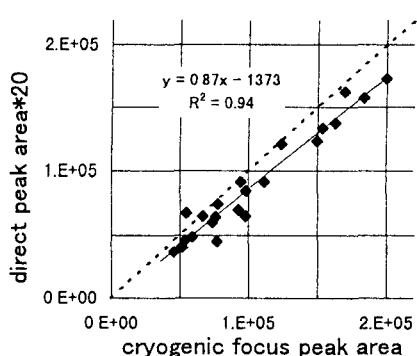


Fig.2 Comparison between direct (5mL air) and cryogenic focusing (100mL air) injection for GC-ECD. Unit is peak area count.

Table.2 Monthly PAN concentration (ppb)

	Jul	Aug	Sep	Oct	Nov	Dec	Jan	Feb	Mar	Apr
Max	1 70	1 24	1 25	0 52	0 73	0 81	0 68	1 06	1 50	1 19
Min	**	**	**	0 03	0 04	0 07	0 07	0 09	0 08	0 06
Median	0.17	0.14	0.21	0.16	0.19	0.20	0.21	0.25	0.37	0.30

** : below the detection limit

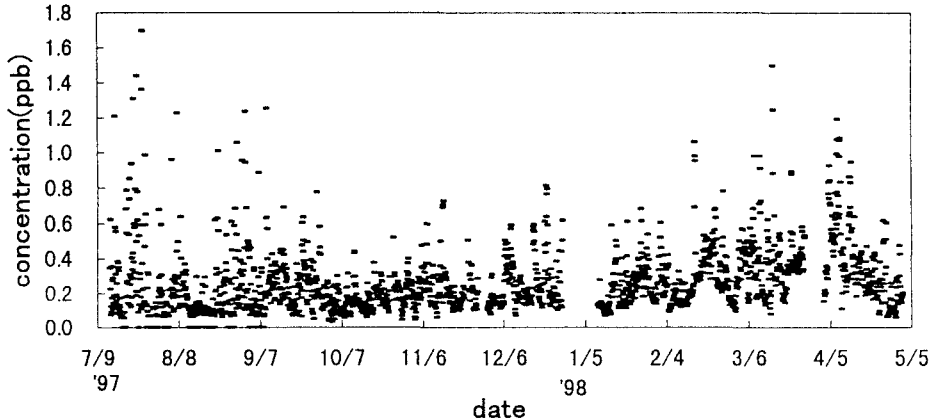
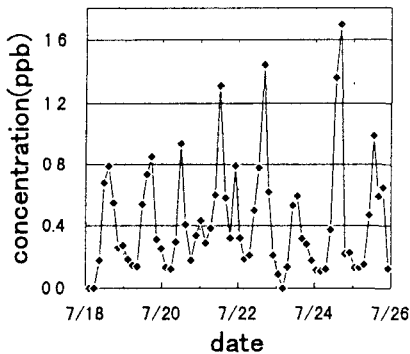
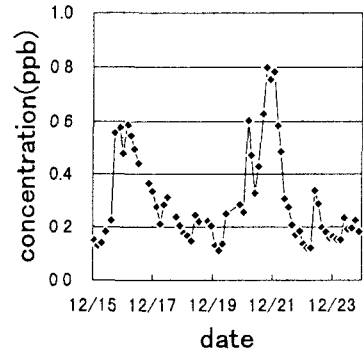


Fig.3 PAN concentration. July 1997 - May 1998

Fig.4a Variation of PAN concentration.
July 18-26 (1997)Fig.4b Variation of PAN concentration.
December 15-23 (1997)

3. PAN の長期間連続測定

1997年7月より北大工学部(札幌市中心部より北 1.5km)において, PAN の自動測定を行った. 測定は3時間毎, 1日8回とした.

3.1 装置の安定性

測定開始より4ヶ月は, キャリヤーガス精製装置などの変更があり, 感度が月毎に 20%~50%変動したが, その後の月毎の感度変動は 10%以下であった. 大気試料導入時に除湿処置は施さなかったが, 雨天などの高湿度条件下でも水分によるベースラインの変動などの影響が次の測定に及ぶことはなく, 安定した測定が可能であった. また, 10ヶ月間連続測定した後もカラム劣化による保持時間の変動はなかった. したがって, 本装置は月に 1~2 回検量線を作製して感度を補正すれば, 長期間連続測定が可能である.

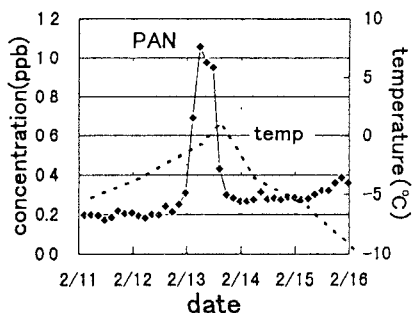


Fig.5 Variation of PAN concentration. (episodic)
February 11-16 (1998)

Table.3 PAN lifetime*	
Temp(°C)	Lifetime(hrs)**
10	7
0	40
-5	100
-10	260

* : assumes a midlatitude background,
i.e. $\text{NO}_2/\text{NO} \leq 4$ at the surface level

** : lifetime unit is sunlit hours

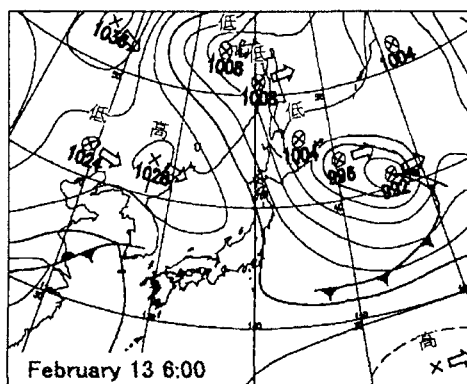
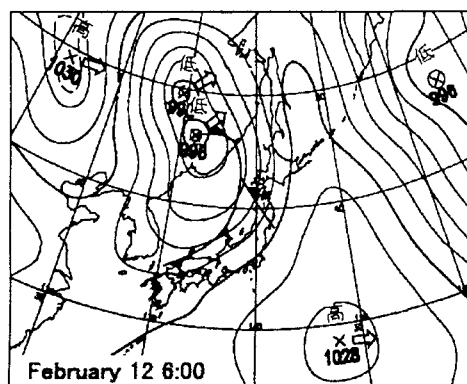


Fig.6 Surface weather map

3. 2 測定結果・考察

本装置を用いた PAN の全測定結果を Fig.3 に示す。期間は 97 年 7 月～98 年 4 月である。そのうち、夏期および冬期の測定結果を Fig.4a, Fig.4b に示す。また、月毎の濃度の最大、最小、中央値を Table.2 に示す。本装置による連続測定で明らかになった PAN の濃度変動は以下の通りである。

- 1) 春期～夏期に PAN 最大濃度が高く 1.2～1.7ppb となる。一方、冬期は最大濃度が低く 1ppb 以下である。月別の濃度中央値は 8 月が最も低く 0.14ppb, 3 月が最も高く 0.37ppb となった。イギリスで行われた PAN のバックグラウンドレベルの測定⁷⁾と本装置で得られた PAN の中央値を比較すると、おおむね一致しており、中央値から見れば、札幌市街の PAN 濃度はバックグラウンド濃度を反映していると考えられる。
- 2) Fig.4a に晴天で気温の高かった 7 月 18～26 日の測定値を示す。夏期晴天日には、PAN 濃度は日中に高く、夜間に低くなることが多く、昼夜の濃度差が大きい。これは、日中は高温と強い日射によって、都市域から排出された大気汚染物質を由来として PAN が生成するが、夜間には日射がなく、PAN の生成が少ないためであると考えられる。
- 3) 冬期、春期には明確な日変動は見られないことが多く、濃度変動が数日間の規模で起きること、日最大濃度が夜間に現れることなど、夏期とは変動の傾向が異なっている。Fig.4b に 12 月 15～23 日の変動を示す。PAN 濃度は 16 日深夜に 0.6ppb となり、その後 19 日まで徐々に下がるが、20 日から再び上昇を始め、同日深夜に 0.8ppb となっている。同様に、春期は夏期日中と同程度の最大濃度が現れるが、夏期晴天日のような明確な日変動は見られない。

冬期～春期の札幌の温度条件下 ($-10^{\circ}\text{C} \sim 10^{\circ}\text{C}$ 程度) では PAN の生成速度は小さく、上に示したような PAN の濃度変動が札幌市街域で発生した大気汚染物質の反応によってのみ起きるとは考えにくい⁸⁾。

また、低温条件下では PAN の寿命⁹⁾¹⁰⁾は長くなり (Table.3), 遠隔地からの輸送が可能である。

Fig.5～6 に示すように、1998 年 2 月 13 日は低気圧の接近にともなう気温の上昇、風向の変動などが

見られると同時に PAN の濃度が高くなり、低気圧の通過後 2 月の標準的な濃度に戻った。この変動は、本州の大都市地域や中国大陸などの、大気汚染物質発生源付近で生成した PAN 濃度が比較的高い気塊が、低気圧とともに札幌に到達し、測定されたと思われる。

このように、札幌市における PAN の濃度変動は、夏期晴天日には都市域からの大気汚染物質の排出の影響を受けるが、冬期～春期にはより広範囲な大気場の影響を受けていることが示唆される。

4. おわりに

PAN の自動測定装置を開発した。大気試料を濃縮過程無しで分析装置に導入することが可能となり、装置が簡便化され、自動測定が可能になった。本装置は大気試料 5mL を 3 時間毎に測定することができ、10 ヶ月後も安定して測定が行えた。

札幌市街地において PAN の濃度を測定した結果、夏期には都市域の大気汚染物質由来の PAN の生成反応による濃度の日変化が観測された。一方、冬期にはより広域的な大気汚染物質の輸送、反応による PAN の生成が、札幌市街の濃度変動に影響を与えていることが示唆された。

本測定装置を用いて、大気中の PAN の濃度変動を詳細に捉えることができる。また、長期間の観測から、PAN の季節的な変動を把握すると同時に、気象要因などによって起きる変則的な変動を捉えることができる。これによって、東アジア地域における広範囲な窒素酸化物の輸送、および、広域大気中での光化学反応の解明に必要なデータを得る事ができる。

本研究は、日本学術振興会特別研究員制度の援助のもとに行われた。

参考文献

- 1) J. Fishman, S. Solomon, P. J. Crutzen(1979) : Observational and theoretical evidence support of a significant in-situ photochemical source of tropospheric ozone, *Tellus*, 31, 432-446
- 2) W. J. Moxim, H. Levy II (1996) : Simulated global tropospheric PAN : Its transport and impact on NO_x, *J. Geophys. Res.*, 101(D7), 12621-12638
- 3) E. R. Stephens, M. A. Price(1973) : Analysis of an important air pollutant : Peroxyacetyl Nitrate, *J. Chem. Educ.*, 50, 351-354
- 4) 渡辺征夫, E. R. Stephens(1979) : パーオキシアセチルナイトレートの低濃度標準ガス調整における水分の影響, 公衆衛生院研究報告, 28(3・4)
- 5) K. A. Brice, S. A. Penkett, D. H. F. Atkins, F. J. Sandlils, D. J. Bamber, A. F. Tuck, G. Vaughan(1984) : Atmospheric measurements of peroxyacetylnitrate(PAN) in rural, south-east England : Seasonal Variations winter photochemistry and long-range transport, *Atmos. Environ.*, 18(12), 2691-2702
- 6) 中西基晴, 松浦章良, 渡辺征夫 (1986): 大気中の Peroxyacetyl Nitrate の深冷却濃縮捕集法によるガスクロマトグラフ分析, 大気汚染学会誌, 21(1) 29-37
- 7) S. A. Penkett, K. A. Brice(1986) : The spring maximum in photo-oxidants in the north hemisphere troposphere, *Nature*, 319(20), 655-657
- 8) 速水洋(1989) : バックグラウンドオゾンの都市大気環境に及ぼす影響, 北海道大学平成元年度修士論文
- 9) J. F. Kasting, H. B. Singh(1986) : Nonmethane hydrocarbons in the troposphere : Impact on the odd hydrogen and odd nitrogen chemistry, *J. Geophys. Res.*, 91(D12), 13239-13256
- 10) H. B. Singh, E. Condon, J. Vedder, D. O'Hara, B. A. Ridley, B. W. Gandrud, J. D. Shetter, L. J. Salas, B. Huebert, G. Hubler, M. A. Carroll, D. L. Albritton, D. D. Davis, J. D. Bradshaw, S. T. Sandholm, M. O. Rodgers, S. M. Beck, G. L. Gregory, P. J. LeBel(1990) : Peroxyacetyl Nitrate measurements during CITE2 : Atmospheric Distribution and precursor relationships, *J. Geophys. Res.*, 95(D7), 10163-10178