

北海道大学工学部衛生工学科

○村尾直人、太田幸雄

窪田和彦、溝口 勲

1. はじめに

酸性雨や地球温暖化といった地球規模大気環境問題に対して、対流圏における光化学反応の重要性が強く指摘されている。すなわち、対流圏の光化学反応は、温室効果気体である対流圏オゾンやメタンの濃度増加に大きく影響していると考えられている。また、二酸化イオウや窒素酸化物を酸化し、硫酸や硝酸といった酸性物質の生成に対しても光化学反応によって生成したOHラジカルの果たす役割がきわめて大きい。PAN (Peroxyacetyl Nitrate) は、大気中で炭化水素・NO_x混合物の光化学反応によってのみ生じ、上記の光化学過程を評価するうえで最適な物質であると考えられる。すなわち、PANは、オゾンのような自然起源を持たず、また硝酸に比べて大気中の寿命が長い点で、対流圏や大陸規模など広域の評価を行うことができる。一方、対流圏でのオゾン生成はNO_x濃度に大きく依存しているといわれているが、PANは対流圏中層～上層では含窒素化合物として最大の濃度を有し、またその分解速度が温度に大きく依存するために、NO_xのキャリアーとしての役割も果たしている。さらに、本邦地域の酸性雨問題に関して指摘されている大陸からの長距離輸送についても評価物質として利用できると考えられる。本研究では、札幌においてPANの年間測定を行い、以上の点について考察を行った。

2. 方法

2. 1 PAN濃度の測定

測定は1989年4月～11月および1990年10月～1991年4月に行った。各月に約10日間の測定期間を設定し、期間内では、毎日約3時間おきに5回程度、北海道大学工学部屋上の空気をサンプリングしPAN濃度の測定を行った。分析は中西らの方法¹⁾に従った。この方法では、PANを冷却捕集しその後GC-ECDにより定量を行う。

2. 2 感度解析計算

都市内の生成・消滅過程がPAN濃度の変動に与える影響を見積もるために、札幌市を対象とした反応モデル計算を行った。計算では、13時から15時までの2時間の反応時間を設定し、13時に与えた各種大気汚染物質濃度(炭化水素、窒素酸化物、PAN)の初期濃度、紫外線強度や温度の影響が大きいいくつかの反応速度のPAN濃度に対する感度を求めた。感度の計算にはDunkerの方法²⁾を用い、次に示す正規化された感度係数(S_{PAN})を求めた。すなわち、 i 種の大気汚染物質の初期濃度を c_i 、 j 番目の反応の反応速度を k_j とすると、

$$S_{PAN,i} = \partial \ln [PAN] / \partial \ln c_i \quad (t=0)$$

$$S_{PAN,j} = \partial \ln [PAN] / \partial \ln k_j$$

となる。 S_{PAN} の値は無次元で、これは、例えば大気汚染物質の初期濃度(13時)の変動割合とそれに対する15時のPAN濃度の変動割合の比である。すなわち、1.0 というのは大気汚染物質の初期濃度(13時)の変動の割合と15時のPAN濃度の変動割合が等しいことを示す。逆に、0.0 では、大気汚染物質の初期濃度(13時)の変動によって15時のPAN濃度は変化しないことを表している。反応機構はKleinmanらのもの³⁾を用いた。なお、紫外線強度の感度は、光解離反応をNO₂のそれに対する割合で与えることによって求めた(結果ではPHOTOと表す)。

3. 測定結果および考察

3. 1 季節変動

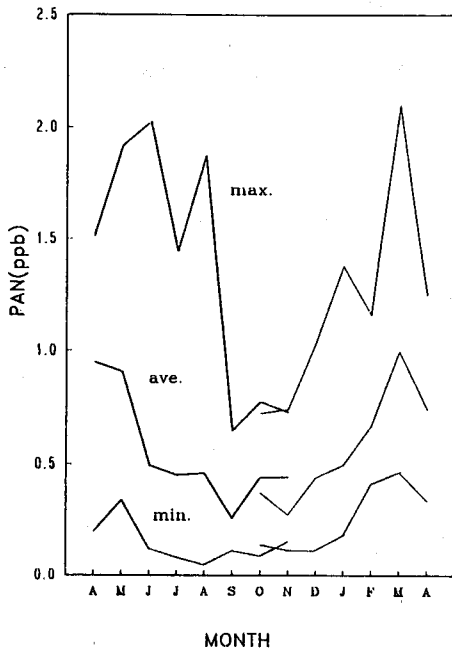


図1 PANの月平均濃度の測定結果
(1989年4月～10月(太線)および
1990年10月～1991年4月(細線))

3. 2 PANの高濃度現象

冬期(11月～1月)におけるPAN濃度の日変動、各月の観測期間中の毎日の変動は、全般的に小さいが、12月には、平均濃度を上まわる高濃度が一日以上続く場合が見られた。この期間について、PANの濃度変動と市内の気象・大気汚染物質濃度との関係を見たが、特に明確な関係は見られず、また変動が1日以上にわたることから、冬期の高濃度現象に対する都市内の生成・消滅過程の寄与は小さいと考えられる。また春期から夏期の高濃度も、(1) 強風や低温あるいは日射の弱い日に生じることがあること、(2) 夏期の月最大値が春と同程度(2 ppb程度)かそれ以下で小さいこと、(3) 秋の月最大値(0.6 ppb程度)が春に比べてかなり低いこと等からみて、都市内の生成・消滅は比較的小さく、平均的には対流圏下層の濃度変動を代表していると考えられる。

表1 感度計算の条件

Case	Condition	k_1 * min^{-1}	Temp. $^{\circ}\text{C}$	R.H. %	O_3 ** ppb	PAN ** ppb
1	Winter (Dec.)	0.24	-5	77	34	0.54
2	Spring (Apr.)	0.43	10	66	55	0.58
3	Summer (Aug.)	0.44	25	66	40	0.17

* NO_2 の光解離速度

** 13時に与えた初期濃度

4. 感度計算結果及び考察

PAN濃度の季節変動および都市内の生成に関する諸条件を考察するために、感度解析計算を季節別（表1）に行った。春期（4月）と夏期（8月）の違いは主として気温の違いによるものである。表2に示した感度係数に注目すると、冬期（12月）では、PAN自身の初期濃度に対する感度係数がほぼ1の値をとる。このことは、15時のPAN濃度が13時に与えたPANの初期濃度に対して線形に応答すること、すなわち、境界層上部でPANが取り込まれるならば、その濃度が維持されることを示している。また、他の項目に関する感度係数はいずれも低い値となっている。したがって、冬期におけるPANの濃度変動に対する都市内の光化学反応の影響は小さく、広域の変動によって都市に流入するPANの濃度が低温の条件によってそのまま維持され则认为られる。

春期の条件下においても、PAN自身の初期濃度に対する感度係数が0.91と高く、冬期に近い値となっているが、オゾンの初期濃度も比較的大きい値となっている。この時期のバックグラウンドオゾン濃度が高いことからこの結果は注目に値する。また、夏期の条件下では、多くの項目で高い感度係数が算出されている。もっとも大きいのがPANの分解反応速度に対する感度係数で、これは、気温の上昇によるPAN濃度の減少（係数が負）が著しいことを示している。また、都市内の生成に関する項目では、オゾンやアセトアルデヒド等で比較的高い感度係数が得られた。このことは、高い気温（25℃以上）においては、PANの分解と生成がいずれも重要であり、観測されたPANの高濃度に関して、都市内の生成の可能性を無視できないことを示していると考えられる。

表2 PANに関する感度係数、 S_{PAN}

	Winter	Spring	Summer
初期濃度（13時）			
O ₃	0.015	0.152	0.587
PAN	0.986	0.906	0.321
H ₂ O	0.008	0.077	0.301
NO	-0.006	-0.028	0.009
NO ₂	-0.008	-0.075	0.060
CO	-0.000	0.000	-0.107
CH ₃ CHO	0.011	0.064	0.222
C ₃ H ₆	0.001	0.007	0.018
反応速度			
PANの分解反応	-0.010	-0.109	-0.626
PHOTO	0.008	0.036	0.050

引用文献

- 1) 中西ら(1986)、大気汚染学会誌、21巻(1)、29.
- 2) A.M.Dunker(1984)、J.Chem.Phys., vol.81(5)、2385.
- 3) L.I.Kleinman(1986)、J. Geophys. Res., vol.91(10)、10889.
- 4) S.A.Penkett and K.A.Brice(1986)、Nature, vol.19(6055)、655.
- 5) J.M.Roberts(1990)、Atmos. Environ. vol.24A(2)、243.
- 6) A.M.Hough and C.E.Johnson(1991)、Atmos. Environ., vol.25A(9)、1819.