

28. 札幌における冬期の PAN 濃度変動の解析

WINTERTIME VARIATION OF PEROXYACETYL NITRATE IN SAPPORO JAPAN

津崎昌東*, 村尾直人*, 太田幸雄*, 山形定*

Masaharu TSUZAKI, Naoto MURAO, Sachio OHTA, Sadamu YAMAGATA

ABSTRACT ; Peroxyacetyl Nitrate(PAN), measurement were made during the winter 1999 at Mt. Teine (1000m altitude) in Sapporo. Median concentration during February was 0.21ppb. Higher concentration >1.0ppb were sometimes observed with southerly wind and higher ozone concentrations. There was little difference between PAN concentration at Mt. Teine and surface concentration in Sapporo, which indicate wintertime PAN in Sapporo was not formed by local photochemistry. Results from concurrent measurements of aldehydes and ozone also indicate that variation of PAN during winter in Sapporo was regional in nature. From the results, we conclude at least during winter surface PAN measurement in Sapporo is a good indicator of photochemical state and long-range transport of polluted air mass in East Asia.

Keywords ; PAN, East Asia, long-range transport, photoreaction, Sapporo

1 はじめに

大気中に排出された NO_x (NO , NO_2) は、オゾンの生成に強い影響をもつ (Fishman 1979). そのため、対流圏での光化学反応を知る上で重要な物質である. しかし、 NO_x を含めた窒素化合物は、現在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、その動態について十分な理解が得られていない. しかし、今後東アジアの経済は徐々に発展を続け、それに伴って窒素酸化物の排出量は増加し、2020 年までに 1990 年の 3.5 倍になることが予測されている (van Aardenne 1999). したがって、対流圏での窒素酸化物の動態解明は、東アジア地域の大气汚染の予測、制御に重要な課題となる.

Peroxyacetyl Nitrate(PAN)は、対流圏で人為起源炭化水素と NO_x の光化学反応によって生成するため、対流圏光化学反応の指標物質になると考えられる. さらに、長距離輸送され分解して NO_2 を放出し、オゾンの生成に影響を与える.

これまで、北海道札幌市市街地において、1997年よりPANの連続測定を行った(津崎 1998). その結果、以下の三点が明らかになった. 1) 夏期においては PAN は日中に高濃度、夜間に低濃度となる日変動を示す. 2) 冬期においては PAN は明確な日変動を示さず、数日規模で変動する. また、日射の無い夜間に高濃度となる場合がある. 3) PAN の月別濃度中央値は夏期に低く冬期に高い. 以上のことから、夏期においては、日中の強い日射によって札幌市街地で PAN が生成している事が示唆された. 一方、冬期においては、市街地での PAN が生成の影響は小さく、長距離輸送された PAN が濃度変動の要因になっていると考えられた.

本研究では、札幌における冬期の PAN 濃度変動の要因を解明する事を目的として、札幌市北西部の手稲山山頂で観測を行った. 手稲山は標高 1024m で、冬期の気象条件下では山頂は混合層より上に位置し、札幌市街地から排出される大気汚染物質の影響は少ないと考えられる. そこで、手稲山頂と市街地で同時測定を行う事によって、PAN の濃度変動と札幌から排出される汚染物質の関連を検討する.

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

2 観測の概要

手稲山山頂での測定は、1999年2月～4月に行った。測定地点は山頂付近の標高1000mにあるロープウェイ施設で、測定物質はPAN、オゾン、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドとした。

同時に、札幌市街地にある北海道大学工学部でPANの測定を行った。また、1998年11～1999年1月に同大学においてホルムアルデヒド、アセトアルデヒドの測定を行った。

2.1 PANの測定

(A) 札幌市街地において、図1に示す自動測定装置を用いてPANの測定を行った(津崎 1998)。ポンプによって大気試料をサンプルループ(5mL)に吸引し、バルブを切り替えることによりGC-ECD(HP5890 GC, HP3396 Integrator)に導入して分析する。ポンプ、バルブをタイマーで制御することにより、3時間毎にPANの濃度を測定した。

(B) 手稲山におけるPANの測定は、大気を冷却捕集し、試料を北大工学部に輸送して分析する方法を用いた(中西 1986, 津崎 1997)。自動大気採取装置を図2、図3に示す。捕集管は、30/60メッシュのテフロンビーズを充填したテフロンチューブ(3×2mm、長さ40cm)をU字型のステンレスパイプに通したものをを用いた。冷却機(HetotrapCT-60-e)は筒状の冷却槽の内表面を約-50℃に冷却する。冷却槽内部に冷媒として直径4mmのガラスビーズを入れた。ガラスビーズの入った冷却槽内部の温度は-45℃以下となる。

ロータリーバルブを用いて8本の捕集管のうち1本を選択して大気試料を導入する。流路の開閉は4方バルブで行う。大気試料は、導入流速が100mL/min程度になるようにコントローラで調節し、マスフローモニタで流量を計測してレコーダに記録する。各バルブ、コントローラをタイマーで制御して、自動的に6時間毎に2分間採気し、100～200mLの大気試料を捕集した。

2.2 オゾンの測定

オゾンは、大気中に排出された NO_x と酸素の光化学反応によって生成する。そのため、光化学反応の指標となる。また、 NO との反応によって急速に分解するため、生成が無い場合その濃度は速やかに減少する。したがって、観測点近傍や札幌市街から輸送される大気汚染物質の指標となる。オゾンはオゾンモニター(ダイレック 1006-AHJ)で連続測定した。

2.3 アルデヒドの測定

アルデヒドは、炭化水素が大気中で OH 、 NO_x などと反応することによって生成する。特にアセトアルデヒドは大気中で酸化して、アシルラジカルを経てPANを生成する。したがって、PANの直接的な前駆物質である。本研究では、アセトアルデヒドおよびホルムアルデヒドを測定した。

スペルコ社製LpDNPHカートリッジを用いて大気中のアルデヒドを2, 4-Dinitrophenylhydrazine(DNPH)と反応させてヒドラジン誘導体として捕集した。フローコントローラ、マスフローモニタによって採気流

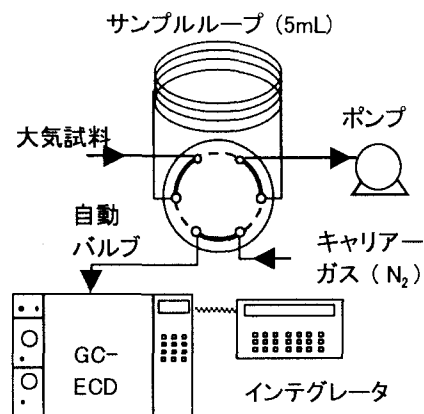


図1 自動測定装置

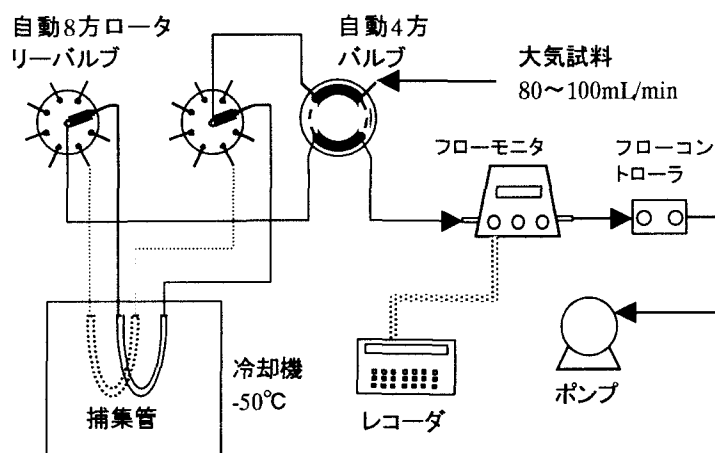


図2 大気採取装置

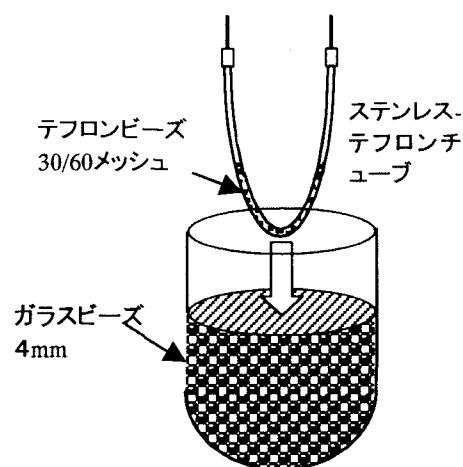


図3 捕集管・冷却機

量を約 400mL/min に調節し、約 48 時間あるいは 72 時間カートリッジに大気試料を導入した。捕集後、カートリッジ内のヒドラジン誘導体をアセトニトリルで抽出し、液体クロマトグラフ(日立 L-7450)で分析した(池谷 1999)。

3 観測結果と考察

3.1 各物質の観測結果

各物質の観測結果を表 1 に示す。1999 年 2 月 1 日から 3 月 2 日までの、札幌市街地および手稲山の PAN 測定結果を図 4a に示す。同じく 3 月 25 日から 4 月 6 日までの測定結果を図 4b に示す。札幌市街地と手稲山の PAN 濃度は良く一致している。市街地測定を基にした 2 月の PAN 濃度中央値は 0.21ppb であり、2 月 7～8 日、16～18 日、25～27 日に、数日にわたって濃度中央値の 2～4 倍以上になる高濃度現象が見られる。特に 26 日には手稲山での PAN 濃度が市街地よりも高く、1ppb を超えている。また、濃度の日変動は見られず、数日おきに高濃度となる変動を示しており、濃度のピークは日中にも夜間にも見られる。

手稲山におけるオゾン濃度を図 5a, b に示す。手稲山のオゾン濃度は 2 月の平均が 47ppb、3 月の平均が 57ppb で 3 月のほうが高濃度になっている。札幌では春期にオゾン濃度が最大となる年変動があり、このため 3 月の平均濃度が高いと考えられる。手稲山におけるオゾンと PAN を比較すると、濃度変動は概ね一致しているが、2 月 26 日のように明確な関連が見られない場合もある。これは、2 月後半からオゾンのバックグラウンド濃度が高くなっているため変動がわかりにくくなっていること、気象条件によって混合層の上端が手稲山山頂付近まで上昇して、札幌市街のオゾン濃度の低い気塊を測定していることなどが原因として考えられる。また、手稲山では市街地に比べてオゾン濃度が高く、変動幅が小さい傾向がある。一方、市街地では、夜間に逆転層の影響で移流が減少し、オゾンの沈着と NO_x などによる分解反応が進んで濃度が 10ppb 以下になることがあるが、手稲山では夜間の濃度減少はほとんど見られない。このことから、手稲山の観測地点付近の気塊は市街地と概ね切り離されており、市街地から排出される大気汚染物質の影響は少ないといえる。

手稲山におけるホルムアルデヒドとアセトアルデヒドの濃度変動を図 6a～d に示す。アルデヒドと PAN の濃度変動は比較的一致している。ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドを比較すると、両者の濃度は良く一致しており、変動幅は 0.4～1.1ppb、平均濃度は約 0.7ppb である。一方、1998 年 11 月～1999 年 1 月の札幌市街地におけるホルムアルデヒドとアセトアルデヒドの平均濃度はそれぞれ 1.65ppb、1.04ppb であり、多くの場合アセトアルデヒドよりもホルムアルデヒドの濃度が 1.5 倍程度高くなっている。また、手稲山での測定値よりも高濃度となっている。市街地と手稲山のアセトアルデヒド／ホルムアルデヒド比が異なることは、手稲山の方が汚染が少なく、よりバックグラウンドに近いことを示している。

表 1 観測値

			中央値	最大値	最小値	平均
PAN	手稲山	2月	0.15	1.33	0.04	0.25
		札幌市街	0.21	0.91	0.08	0.26
	手稲山	3月	0.38	0.82	0.13	0.37
		札幌市街	0.29	0.76	0.14	0.32
オゾン	手稲山	2月	46	64	24	47
		3月	56	74	44	57
ホルムアルデヒド	手稲山	2月	0.5	1.0	0.4	0.6
		3月	0.6	1.1	0.4	0.6
	札幌市街	11～1月	1.4	4.8	0.7	1.6
アセトアルデヒド	手稲山	2月	0.6	1.0	0.4	0.6
		3月	0.6	0.9	0.5	0.7
	札幌市街	11～1月	0.9	3.6	0.5	1.0

濃度単位 ppb

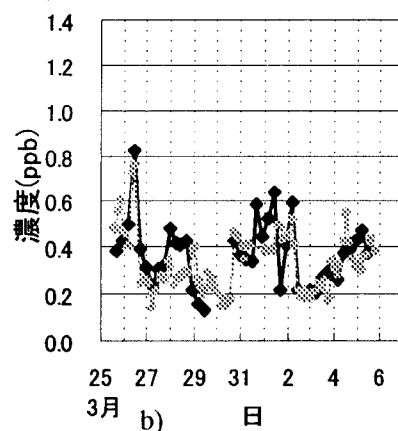
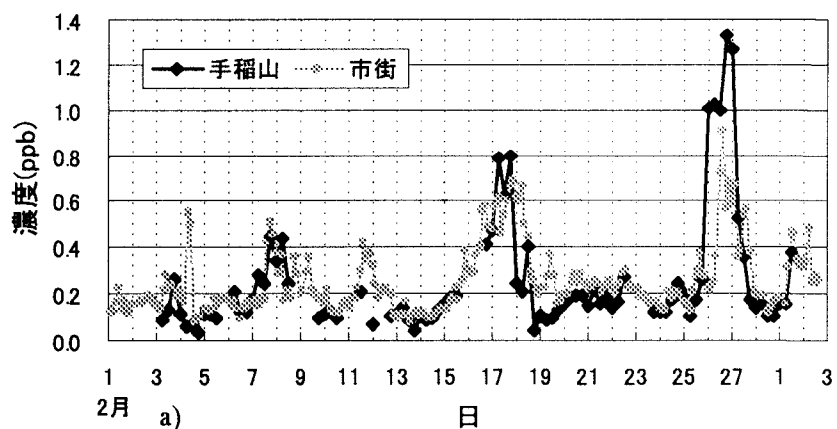


図4 PAN 測定値

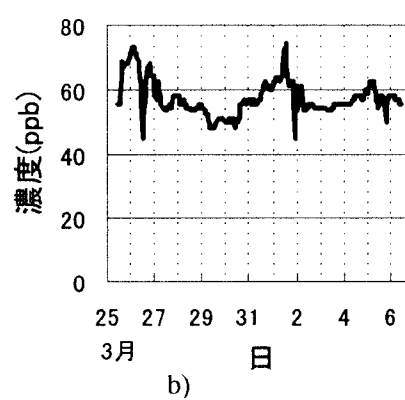
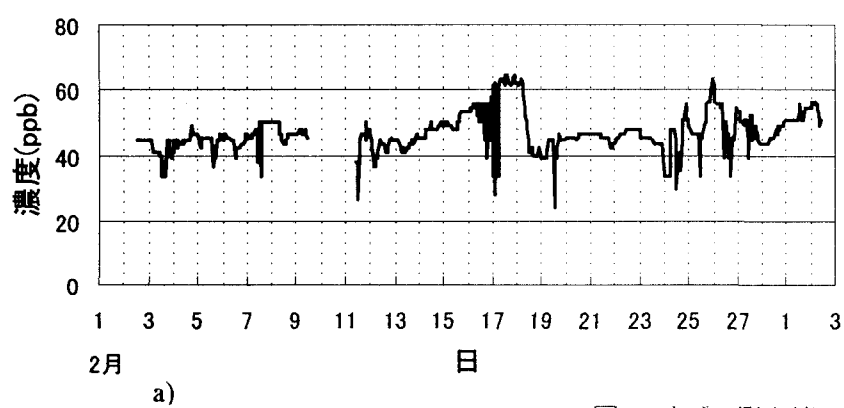


図5 オゾン測定値

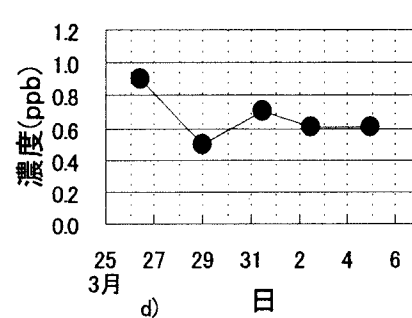
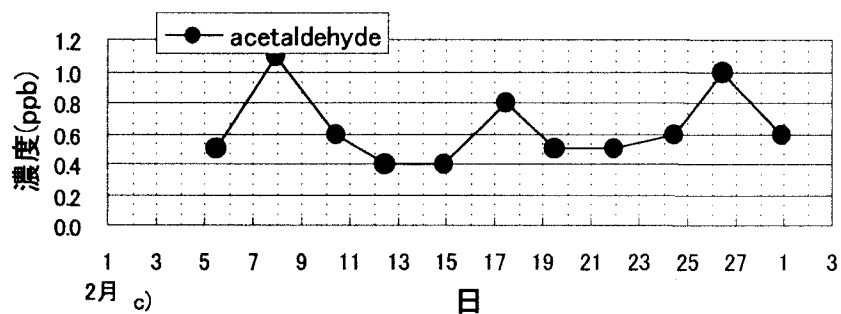
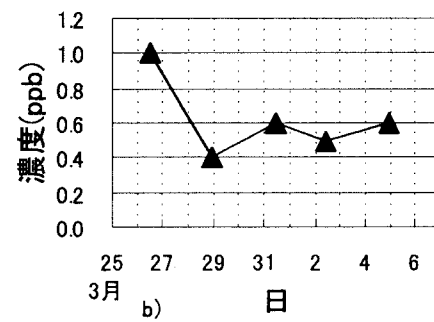
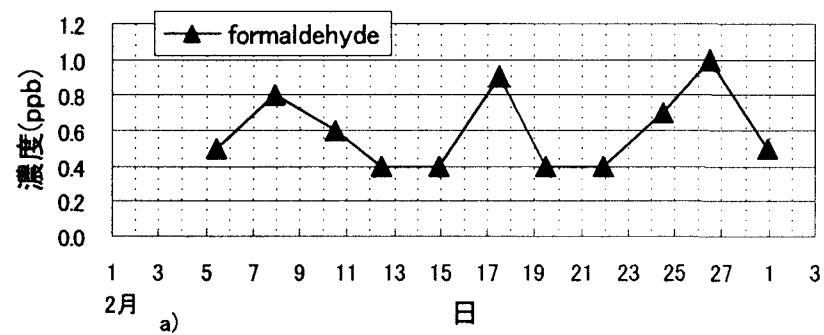


図6 アルデヒド測定値

3. 2 PAN 濃度変動の要因

PANはアセトアルデヒドとOHが反応してアシルラジカルを生成し、さらに O_2 、 NO_2 と結合して生成する。これは主に日中の反応であり、日射の無い夜間にはPANはほとんど生成しない。したがって、日中にPANが生成した場合も、夜間には移流、拡散、熱分解によってPAN濃度は減少する。しかし、PANは低温条件下で寿命が長く、気温 $-10^{\circ}C$ でのPANの寿命は約100時間となる(Singh 1990)。このため、冬期の札幌のように気温が $-10^{\circ}C$ 以下になり、比較的静穏な気象条件となる場合、日中生成したPANが残留する可能性がある。

静穏な気象条件下ではオゾン沈着によって減少する。また、冬期の札幌市街地では NO_x などの反応によって減少する。しかし、冬期においては、手稲山の観測地点は混合層より上方に位置しており、オゾン濃度が高い値を保っていることから、札幌市街地から発生した大気汚染物質が手稲山の観測地点に輸送されることは少ないといえる。

一方、手稲山と市街地のPAN濃度は良く一致している。特に、夜間に濃度ピークが現れる3月17日にも両者は良い一致を示す。さらに3月27日の場合、市街地よりも手稲山のPAN濃度のほうが高い値を示している。このことは、測定された高濃度のPANが、市街地で生成した物ではなく、輸送によってもたらされたものである事を示している。また、PANが低濃度の場合も手稲山と市街地で濃度が一致していることから、冬期の気象条件下では、札幌市街でのPANの生成は少ないと考えられる。以上のことから、札幌市街地における冬期のPAN濃度の変動は、市街地で発生した大気汚染物質の影響は小さく、より広域的な大気場の汚染状況を反映しているといえる。

3. 3 気象条件とPAN高濃度現象

図7a～cに2月16～18日の天気図を示す。2月16日は、本州上空に高気圧、オホーツク海に低気圧があり、高気圧の縁に沿って南西の風が北海道付近に吹いている。17日も同様に、前線に向かって南よりの風が本州方面から北海道に向かって吹いている。しかし、18日になると前線の通過に伴って北海道付近

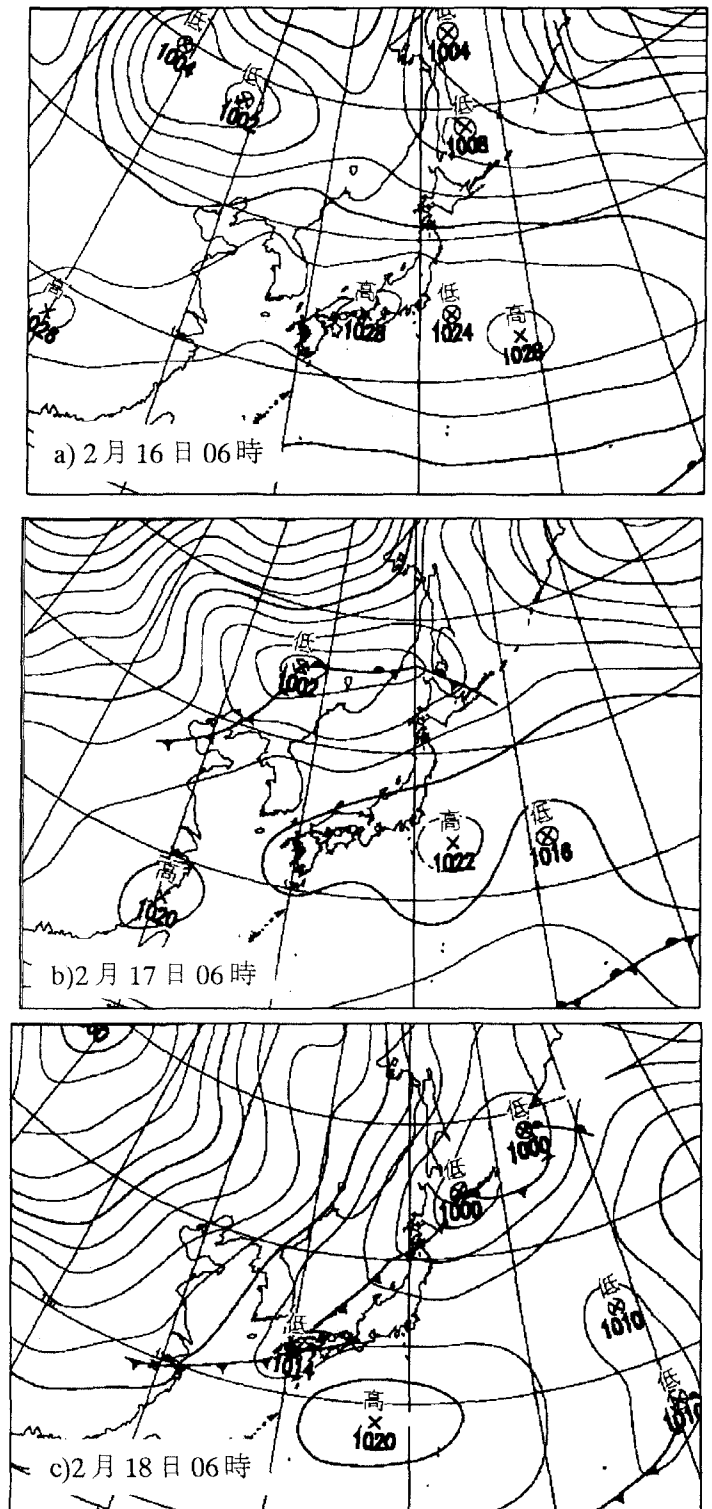


図7 地表面天気図

の風向は北より変わっている。

PAN の濃度は 2 月 15 日から上昇をはじめ 16～17 日中は高い値を維持し、前線が通過した 17 日夜半から下がりはじめています。アルデヒド濃度も、PAN と同じく 2 月 16～18 日の値が高くなっている。同様に 2 月 7～9 日、2 月 26～27 日、3 月 31～4 月 2 日の PAN、アルデヒドの高濃度現象が見られるときも、南よりの風が吹いている際に PAN 濃度が高く、低気圧の通過に伴って風向きが北よりになると濃度が下がりはじめる。このことから、本州、大陸方面の汚染気塊が南よりの風によって北海道方面に輸送されて PAN、アルデヒド濃度が高くなり、北よりの風にかかわると、人為汚染源の少ないシベリア、オホーツク由来の気塊が北海道を覆うため、PAN 濃度が下がっていくものと考えられる。

4. おわりに

1997 年より、札幌市街地において 1 日 8 回の PAN の連続測定を行った。1999 年 2～4 月に、札幌市近郊にある手稲山山頂付近(標高 1000m)において、PAN、オゾン、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドの観測を行った。また、1998 年 11 月～1999 年 1 月に札幌市街地においてホルムアルデヒドとアセトアルデヒドの測定を行った。

手稲山ではオゾン濃度は安定しており、これは、札幌市街地および観測地点近傍からの汚染が無いことを示している。同様に、ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドの濃度が手稲山で低く市街地で高いこと、ホルムアルデヒド／アセトアルデヒド濃度比が異なっていることから、手稲山での測定値は札幌市街地から排出された大気汚染物質の影響を受けず、より広域の大気の状態を反映しているといえる。

PAN の濃度は札幌市街地と手稲山で良く一致した。また、数日おきに平均的な濃度の数倍になる現象が観測された。PAN とアルデヒドの濃度変動は比較的一致した。また、高濃度現象が起きるときは、低気圧などによって北海道付近は南よりの風が吹いており、PAN、アルデヒド濃度の高い汚染気塊が本州、大陸方面から輸送され、市街地および手稲山の大気汚染物質濃度に影響していることが示唆された。

以上のことから、冬期の札幌市街地における PAN の濃度変動は、市街地から排出される大気汚染物質の影響は少なく、より広域的な大気汚染状況を反映している。したがって、冬期に札幌市街地で PAN の濃度を測定することにより、東アジア地域における大気汚染物質の長距離輸送および広域大気中での光化学反応の解明に有用なデータを得ることが出来る。

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

- Fishman, J., S.Solomon, P.J.Crutzen : Observation and theoretical evidence support of a significant in-situ photochemical source of tropospheric ozone, *Tellus*, 31, 432-446, 1979.
- Singh, H.B., 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 : Peroxyacetyl Nitrate measurements during CITE2 : Atmospheric Distribution and precursor relationships, *J.Geophys. Res.*, 95(D7), 10163-10178, 1990.
- van Aardenne, J.A., G.R.Carmichael, H.Levy II, D.Stress, L.Hordijk : Anthropogenic NO_x emissions in Asia in the period 1990-2020, *Atmospheric environment*, 33, 663-646, 1999.
- 池谷有理 : PAN の解析を目的とした大気中アルデヒド濃度の測定, 北海道大学工学部 1998 年度卒業論文。
- 津崎昌東 : Peroxyacetyl Nitrate の自動測定法の開発と札幌における長期連続測定, 環境工学論文集, 35, 199-204, 1998
- 津崎昌東 : 清浄地域における PAN の濃度変動に関する観測手法の検討, 北海道大学大学院工学研究科 1996 年度修士論文。
- 中西基晴, 松浦彰良, 渡辺征夫 : 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, 1986