

## 都内における大気中窒素化合物の連続測定

齊藤伸治・星 純也

\*\*\*\*\*

【要約】東京都内（江東区）において大気中の窒素化合物の連続測定を実施した。夏の粒子中の硝酸イオン濃度は日平均値で  $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  程度で推移しており、微小粒子と粗大粒子とでほぼ同じ割合だった。一方、冬の粒子中の硝酸イオンは高濃度発生時においては、 $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  程度まで濃度上昇しており、その 80%程度が微小粒子に存在していた。また、冬の事例では、日平均 100 ppbv を超える高濃度の  $\text{NO}_x$  存在下で硝酸ガスと硝酸イオンの両方が徐々に増加しており、酸化反応により粒子生成が進んでいる様子が捉えられた。

\*\*\*\*\*

### 【目的】

都市域で発生する  $\text{PM}_{2.5}$  の高濃度は二次生成に起因することが多く、その主要成分は、夏は硫酸塩、冬は硝酸塩と季節によって異なっている<sup>1)</sup>。特に冬季の高濃度現象は数時間のうちに濃度が急上昇することが多く、その成因を明らかにするためには硝酸ガスと粒子中の硝酸塩を含めた窒素化合物の挙動を高時間分解で把握する必要がある。ここでは、窒素酸化物 ( $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$ )、 $\text{NO}_x$  の酸化生成物を含めた総反応性窒素酸化物 ( $\text{NO}_y = \text{NO}_x + \text{NO}_x$  の酸化生成物)、硝酸ガス ( $\text{HNO}_3$ )、硝酸イオン（微小粒子 ( $\text{PM}_{2.5}$ ) 中の  $\text{NO}_3^- : \text{fNO}_3^-$ 、粗大粒子 ( $\text{PM}_{2.5-10}$ ) 中の  $\text{NO}_3^- : \text{cNO}_3^-$ ) を特別に測定した結果について報告する。

### 【方法】

$\text{NO}_x$  ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ )、 $\text{NO}_y$ 、 $\text{HNO}_3$ 、及び、 $\text{fNO}_3^-$ 、 $\text{cNO}_3^-$  の同時測定については、当研究所（東京都江東区）の屋上で 2016 年 7 月 13 日以降連続的に実施している。 $\text{NO}_x$  は、堀場製作所の APNA-370 を、 $\text{NO}_y$  と  $\text{HNO}_3$  は、スクラバー差量/オゾン化学発光法 (SD-CL 法) (Thermo Fisher Scientific, 42i-TL base) を用いて測定した<sup>2)</sup>。 $\text{fNO}_3^-$  と  $\text{cNO}_3^-$  については、紀本電子工業製のエアロゾル化学成分連続自動分析装置 (ACSA-08) を使用した。

### 【結果の概要】

- (1) 夏 (2016/7/13~8/31) と冬 (2016/12/1~2017/1/31) における  $\text{NO}_x$ 、 $\text{NO}_y$ 、 $\text{HNO}_3$  の日平均値の推移を図 1 に示す。 $\text{NO}_x$  と  $\text{NO}_y$  の挙動はほぼ一致しており、常に  $\text{NO}_y$  のほうが  $\text{NO}_x$  よりも高い濃度で変動していた。 $\text{NO}_y$  には  $\text{NO}_x$  の酸化生成物も含まれていることから整合的な結果と考えられる。
- (2) 冬に発生した高濃度の事例 (12/19~21) では、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{NO}_y$  ともに日平均値が 100 ppbv を超えていた。一方、ガス状硝酸 ( $\text{HNO}_3$ ) は、19 日はまだ上昇途中にあり、21 日にピークとなった。一次排出された  $\text{NO}_x$  が高濃度で存在する中で、酸化反応により  $\text{HNO}_3$  が増加したと思われる。
- (3) 微小粒子 ( $\text{PM}_{2.5}$ ) 中の硝酸イオン ( $\text{fNO}_3^-$ ) と粗大粒子 ( $\text{PM}_{2.5-10}$ ) 中の硝酸イオン ( $\text{cNO}_3^-$ ) の日平均値の推移を図 2 に示す。夏の硝酸イオン濃度 ( $\text{fNO}_3^- + \text{cNO}_3^-$ ) は  $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  程度で推移しており、 $\text{fNO}_3^-$  と  $\text{cNO}_3^-$  の占める割合はそれぞれ 50%程度であった。一方、冬は  $\text{fNO}_3^-$  の割合が 80%を超える事例が多く、高濃度発生時には日平均値で  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  程度の濃度上昇が見られた。また、12/19~21 の事例では、 $\text{HNO}_3$  と類似した挙動を示した。
- (4)  $\text{HNO}_3$  と  $\text{fNO}_3^-$ 、 $\text{cNO}_3^-$  との関係を図 3 に示す。ガス-粒子間で相関が見られ、微小粒子のほうが近似直線の傾きが大きかった。 $\text{fNO}_3^-$  の濃度低減のためには、 $\text{NO}_x$  そのものの削減が重要であるが、酸化生成物である  $\text{HNO}_3$  を低下させることも効果的と思われる。したがって、一次排出された  $\text{NO}$  の酸化抑制 ( $\text{Ox}$  対策等) や一次排出される  $\text{NO}_2$  の削減等が重要だと考えられる。

### 【参考文献】

- 1) 齊藤伸治, 上野広行:  $\text{PM}_{2.5}$  短期基準超過日における化学成分組成の特徴, 東京都環境科学研究所年報, pp. 68-69 (2013)
- 2) Sadanaga, Y., Yuba, A., Kawakami, J., Takenaka, N., Yamamoto, M., Bandow, H.: A gaseous nitric acid analyzer for the remote atmosphere based on the scrubber difference/ $\text{NO}$ -Ozone chemiluminescence Method, Anal. Sci., 24, 967-971 (2008)

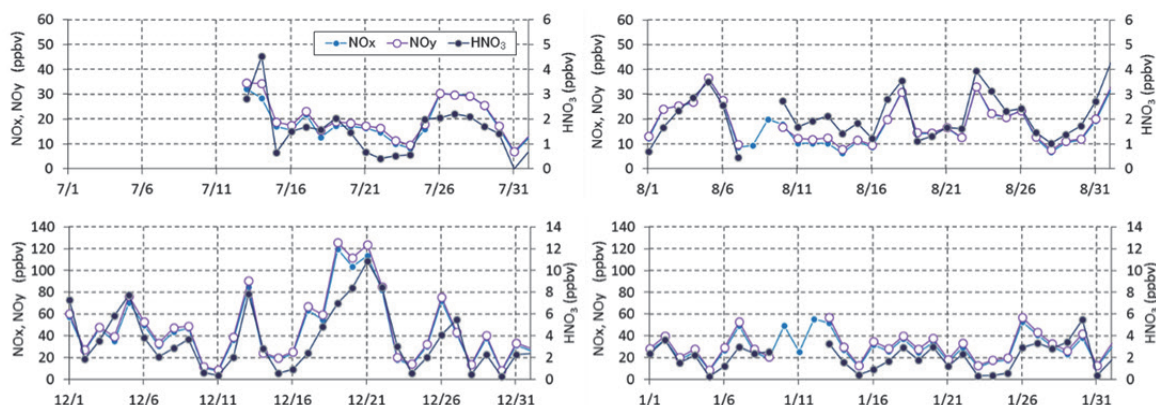


図1 夏(2016/7/13~8/31)と冬(2016/12/1~2017/1/31)におけるNOx、NOy、HNO<sub>3</sub>日平均値の推移。NOxとNOyの挙動はほぼ一致していた。夏のNOxとNOyは40 ppbv以下で推移しており、HNO<sub>3</sub>は概ね4 ppbv以下だった。一方、冬はNOx、NOyともに100 ppbvを超える高濃度日(12/19~21)が見られた。このときHNO<sub>3</sub>濃度も上昇していたが、NOx、NOyとは異なり、12/21にピークを持つ変化を示した。一次排出されたNOxの高濃度存在下で、酸化反応によりHNO<sub>3</sub>が増加したと思われる。

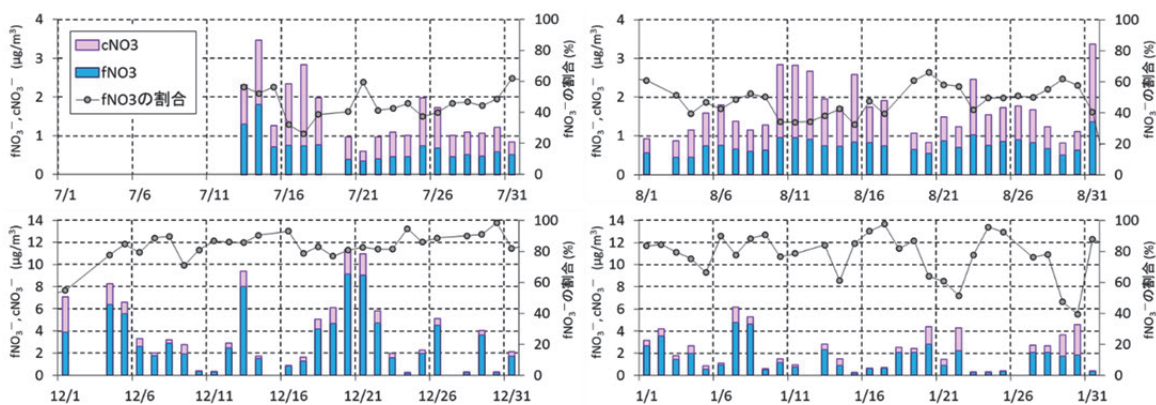


図2 夏(2016/7/13~8/31)と冬(2016/12/1~2017/1/31)における微小粒子(PM<sub>2.5</sub>)中の硝酸イオン(fNO<sub>3</sub><sup>-</sup>)と粗大粒子(PM<sub>2.5-10</sub>)中の硝酸イオン(cNO<sub>3</sub><sup>-</sup>)の日平均値の推移。硝酸イオン全体(fNO<sub>3</sub><sup>-</sup>+cNO<sub>3</sub><sup>-</sup>)に占めるfNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の割合も示す。夏のfNO<sub>3</sub><sup>-</sup>+cNO<sub>3</sub><sup>-</sup>は2 μg/m<sup>3</sup>程度で推移しており、fNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の割合は50%程度であった。一方、冬はfNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の割合が80%を超える事例が多く、高濃度発生時には日平均値で10 μg/m<sup>3</sup>程度の濃度上昇が見られた。図1で示した12/19~21の事例では、20~21にかけて高濃度となっており、図1で示したHNO<sub>3</sub>と類似した挙動を示した。

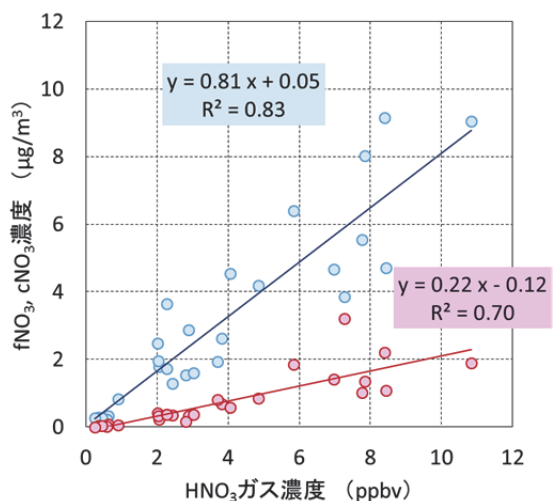


図3 HNO<sub>3</sub>とfNO<sub>3</sub><sup>-</sup>、cNO<sub>3</sub><sup>-</sup>との関係。微小粒子、粗大粒子ともにガス-粒子間で相関が見られた。また、微小粒子のほうが近似直線の傾きが大きかった。fNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の濃度低減のためには、HNO<sub>3</sub>を低下させる必要がある。そのためには、一次排出されたNOの酸化抑制(Ox対策等)や一次排出されるNO<sub>2</sub>の削減等が重要だと考えられる。