

9年間のPAN連続測定結果

—1976～1985—

早 福 正 孝 宇田川 満

1 はじめに

大気における光化学スモッグの代表的反応生成物にはオゾン、アルデヒドに加えPAN (Peroxy Acetyl Nitrate) がある。PANは光化学スモッグ時に眼刺激や植物被害を起こすことで有名な汚染物質である。

このようなPANについての汚染実態について短期的調査の例は国の内外^{1)~5)}でかなり報告されているが、長期的な測定例は少ない。本報告は都心で約9年間PANを測定してきた結果をまとめたものである。

2 調査場所及び調査方法

調査は旧東京都公害研究所があった千代田区有楽町で実施した。当調査地点は都心に位置し、建物の東側に高速道路、西側に有楽町駅、南北にビルが、それぞれ近接している。

測定は地上から約21mの高さの大気を採取してECD付プロセスガスクロマトグラフ (Yanaco GPH-10A) で分析した。分析条件は、カラム: 5%PEG付クロモソルブWAW HMDS (60/80メッシュ) 3mm×45cm, テフロンカラム。カラム温度: 30°C。キャリアガス: Reseach Grade N₂, 40ml/min。検出器: Ni⁶³, 10mci ECD。

校正方法は、亜硝酸エチル (Mallinckrodt社製) 蒸気と酸素の混合ガスを紫外線照射し、PANを合成して、このPAN濃度を赤外線分光光度計で測定した後、この既知濃度のPANを段階的に希釈して校正ガスとした。

3 データの処理方法

測定に用いたPAN分析計は1時間に3検体(20分毎)自動的に大気を採取し分析する。以下に述べるデータ処理結果はこの3検体の各瞬間値を平均して1時間値

としたもので、1時間値が0.5ppb未満の濃度はゼロとして処理した。

調査期間は1976年4月から1985年2月(3月に当所移転)までである。1984年5月から11月の期間は機器の故障等で長期欠測となっている。この調査期間中のデータの取得率は約8割である。

4 調査結果と考察

調査期間中のPANの月別平均濃度を表1、月別最高濃度を表2に示す。調査期間中の全平均濃度は0.8ppb、最高濃度(1時間値)は、22ppb(1976年10月8日13時)、瞬間最高濃度は同じ日時に23ppbを記録した。

高濃度のPANは大気中の光化学反応が活発な春から秋にかけてのシーズンに多く出現するのは当然であるが、表2をみると冬季にも10ppb以上の高濃度PANが出現しているのがわかる。イギリスにおいても2月と4⁵⁾月(1981年)にPANの高濃度が出現しているのが報告されている。さらに冬のブリザードの中でも、約8km⁴⁾の上空でも、濃度は低いが出検されていることからみて、PANは広域かつ、常時大気中に存在している物質といえる。都会では一次汚染物質が高濃度であるため、上述の地点に比べ高濃度となったものである。

図1はPANの経年変化を示している。調査開始の昭和51年度のPAN濃度が高く、その後低濃度期間が続き、54年度を境にゆるやかな濃度の上昇傾向を示している。濃度の高い51年度は植物被害からみても、その他の年⁷⁾に比べ被害程度がきわだって高い結果となっている。

図2は調査期間中の全データを用いたPANの1日の経時変化を示し、図3-1は夏と冬、図3-2は春と秋のそれぞれの季節別変化を示している。1日の中のPANの経時変化は日射の強い——光化学反応の強い——昼に最高濃度となる一山型の分布を示している。これを季

表1 PANの月別平均濃度

		単位 ppb												
年度	月	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	通年
51		1.6	1.3	0.9	0.8	0.8	1.0	3.6	1.4	1.1	0.6	0.9	1.0	1.2
52		1.1	0.8	0.3	0.4	0.2	0.2	0.6	0.5	0.5	0.4	0.3	0.7	0.5
53		0.6	0.6	0.3	0.3	0.6	0.4	0.9	0.8	0.9	0.4	0.3	0.4	0.5
54		0.4	0.7	0.5	0.6	0.3	0.1	0.4	0.3	0.7	0.3	0.4	0.3	0.4
55		—	1.6	1.1	0.7	0.7	0.5	0.9	1.6	0.7	0.5	0.8	1.0	0.8
56		0.6	0.6	0.5	0.3	0.4	0.4	0.5	0.7	1.1	0.4	0.8	1.8	0.7
57		1.4	1.5	1.3	0.8	0.4	0.6	1.2	0.9	1.0	0.9	1.2	1.6	1.1
58		1.4	1.1	0.7	0.6	0.4	0.7	1.1	1.4	1.5	1.2	1.9	2.3	1.1
59		1.9	—	—	—	—	—	—	—	1.0	0.2	0.2	—	0.6
通年		1.0	1.0	0.6	0.5	0.4	0.5	1.0	0.9	1.0	0.6	0.8	1.1	0.8

表2 PANの最高値(1時間値)

		単位 ppb												
年度	月	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	通年
51		15	10	13	15	13	15	22	12	12	4	7	12	22
52		8	7	4	7	7	4	11	7	5	5	3	3	11
53		6	10	6	4	7	10	9	8	7	4	4	3	10
54		4	8	10	7	8	4	7	3	5	4	3	4	10
55		—	16	11	10	7	5	6	12	4	4	6	9	16
56		5	9	8	3	5	4	3	9	10	4	10	9	10
57		6	10	21	9	7	10	10	5	6	10	6	6	21
58		8	8	10	8	6	7	7	11	7	5	5	5	11
59		15	—	—	—	—	—	—	—	9	2	2	—	15
通年		15	16	21	15	13	15	22	12	12	10	10	12	22

節別に分けても一山型分布に変わりがないが、季節により分布に特徴がある。夏の夜間の低濃度、春と秋の類似した濃度分布、冬の最高濃度出現時間の遅れと昼から夜にかけての濃度減少の緩慢さ等が上げられる。さらに月別の濃度変化をみると(図4)、春と秋は高濃度、夏は低濃度という分布を示している。夏は日射が強く、光化学反応が強いためPAN濃度が高くなって当然と思われるが、測定結果からみると実際は夏が最も濃度が低い。これらの現象は測定結果から次の事が考えられる。PANを生成するには日射量と温度の要素が大きい。一方PANを分解するには温度と汚染物質(特にNO)の要素が大きい(物理的分解は除く)。PANは温度の影響を受けやすい物質であるため、光化学反応の強いときに多くのPANが生成しても温度が高いため分解反応が働き、さほど濃度は上がらない。一方もうひとつの分解要素であるNOは夏以外のシーズンの方が高濃度であるか

ら、特に冬季には大きく働き、冬季のPAN濃度はもっと低濃度となって当然であるが、図3-1の夏、冬の比較図からみれば、NOよりも温度の方がPANに大きな影響を与えているものと思われる。春と秋の高濃度は夏に比べ温度が低いという要素に加え、気象要素——大気層の安定度——が影響を及ぼしているものと思われる。

PANによる植物被害はその暴露量が大きなファクターのひとつである。そこで5ppb以上のPANの出現持続時間をみたのが表3である。表から5ppb以上のPANが発生すると平均3.3時間は持続して大気中に存在するのがわかる。また夏よりも秋、冬の方がやや持続時間が長い結果となっている。これも前述の大気安定度が高い季節に起こりやすいことを裏づけている。

5 まとめ

9年間のPANの連続測定結果から次のことが明らかとなった。都心におけるPANの平均濃度は0.8ppbで、年間を通して夏の濃度は低く、冬にかなりのPAN汚染が起きているのがわかった。

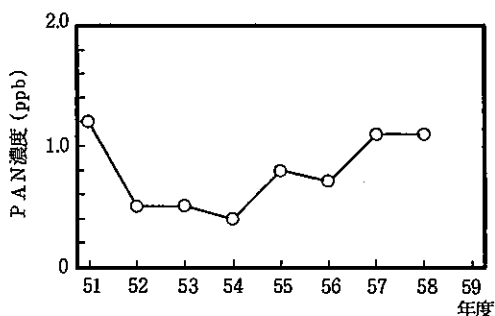


図1 PANの経年変化

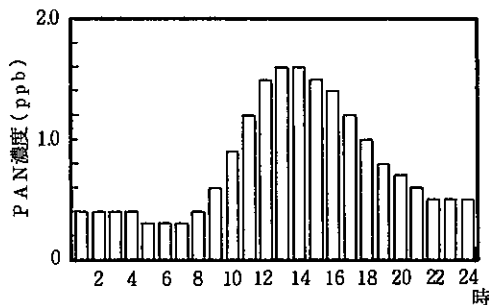


図2 PANの経時変化(全調査期間)

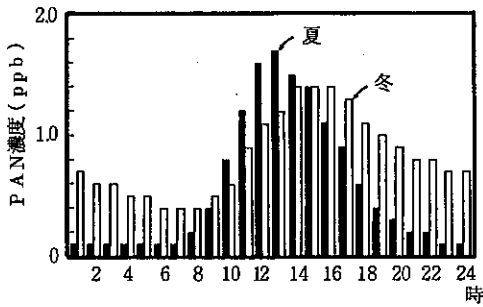


図3-1 PANの季節別経時変化(夏, 冬)

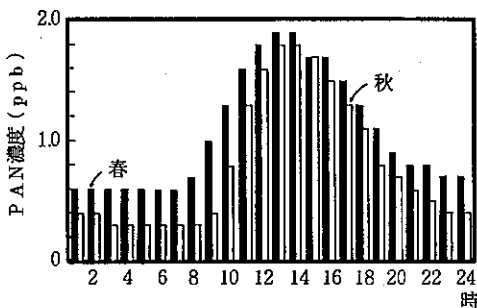


図3-2 PANの季節別経時変化(春, 秋)

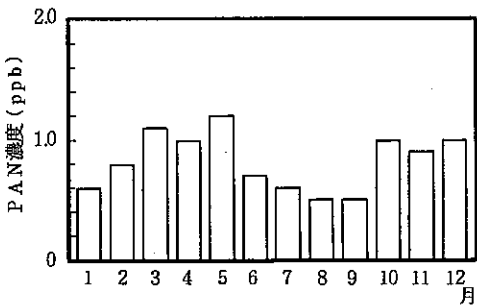


図4 PANの経月変化

なお、他の因子(気象、汚染物質等)との関連については別の機会に検討するつもりである。

参考文献

1) 早福正孝他：大気中のPANとホルムアルデヒドの変動について、東京都公害研究所年報，P.76~82 (1981)
 2) 中西基晴他：千葉県市原市における大気中PAN濃度、千葉県公害研究所研究報告，Vol. 18, No.1,

表3 5 ppb以上のPANが検出された日の平均出現持続時間

年度	時間												通年
	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	
51	3.6	2.9	2.9	3.4	3.2	4.3	5.7	3.0	3.6	0.0	4.5	4.8	3.8
52	1.8	2.8	0.0	2.0	1.0	0.0	4.0	3.0	1.0	1.0	0.0	0.0	2.1
53	1.0	3.5	1.5	0.0	1.7	2.3	3.3	2.4	5.7	0.0	0.0	0.0	2.7
54	0.0	2.8	2.8	3.2	1.7	0.0	4.3	0.0	2.0	0.0	0.0	0.0	2.8
55	—	7.7	3.7	3.5	2.4	2.0	2.0	5.5	0.0	0.0	2.0	6.5	3.9
56	1.0	3.3	2.5	0.0	1.0	0.0	0.0	3.0	9.0	0.0	15.0	3.0	4.7
57	2.3	4.1	3.7	4.0	2.0	4.5	3.1	1.5	2.8	3.8	2.0	1.8	3.0
58	2.9	3.0	2.2	1.6	2.0	2.0	2.2	3.9	3.7	3.0	2.3	1.0	2.5
59	9.0	—	—	—	—	—	—	—	4.8	0.0	0.0	—	6.9
通年	3.1	3.8	2.8	3.0	1.9	3.0	3.5	3.2	4.1	2.6	5.2	3.4	3.3

注) 平均値は5ppb以上のPANが検出されない月を除外した相加平均

P.27~32 (1986)

3) 寺門和也, 久野春子：PAN発生動向とペチュニアの被害(光化学オキシダントの指標植物に関する研究第5報)，東京都農業試験場研究報告，P.1~11 (1984)
 4) C.W. Spicer *et al.*：The Ubiquity of Peroxyacetyl Nitrate in the Continental boundary layer, *Atmos. Environ.*, Vol.17, No.5, P.1055 ~ 1058 (1983)
 5) K.A. Brice *et al.*：Atmospheric Measurements of Peroxyacetyl Nitrate (PAN) in Rural, South-East England：Seasonal Variations Winter Photochemistry and Long-Range Transport, *Atmos. Environ.*, Vol.18, No. 12, P.2691~2702 (1984)
 6) R. Corkum *et al.*：Peroxyacetyl Nitrate (PAN) in the Atmosphere at Simcoe, Canada, *Atmos. Environ.*, Vol. 20, No.6, P.1241~1248 (1986)
 7) 野内 勇他：東京都内における環境大気PAN濃度とその指標植物としてのペチュニアの葉被害，大気汚染学会誌，Vol.19, No.5, P.392 ~ 402 (1984)
 8) H.B. Singh and L.J. Salas：Methodology for the Analysis of Peroxyacetyl Nitrate (PAN) in the Unpolluted Atmosphere, *Atmos. Environ.*, Vol.17, No. 8, P.1507 ~ 1516 (1983)