

大気中硝酸ガスの連続測定

齊藤伸治・星 純也・上野広行

【要約】都内におけるPM_{2.5}の高濃度現象は秋冬季に発生することが多く、主要な化学成分は硝酸塩や有機物である。このうち、硝酸塩については区部で高濃度になるなど地域差があり、発生源対策の有効性が示唆される。そこで本研究では、硝酸塩の生成条件を中心に検討するため、ガス状前駆物質である硝酸ガス(HNO₃)の測定を実施した。その結果、窒素酸化物(NO_x)濃度が高く、かつ、総硝酸(ガス態+微小粒子態+粗大粒子態)濃度も高い事例が見られる一方で、NO_x濃度が高いにもかかわらず、総硝酸濃度は上昇しない事例も見られた。これらの違いは、NO_xからHNO₃へ至る酸化プロセスの進み具合の違いを反映していると思われる。

【諸言】

PM_{2.5}の短期基準を超過するような高濃度現象の発生要因について、硝酸塩の生成条件を中心に検討するため、ガス状前駆物質である硝酸ガス(HNO₃)の測定システムを整備した。硝酸塩は大気中で半揮発性であるため、気温や湿度、あるいは共存物質に応じてガス・粒子間を移動する。ガスと粒子では挙動が大きく異なるため、粒子態とともにガス態の濃度を把握することが求められる。ここでは、冬季の高濃度事例について、硝酸ガス等の測定結果を含めた解析結果を報告する。

【方法】

本研究では、スクラバー差量法/NO-O₃化学発光法(SD-CL法)^{1,2)}によるHNO₃測定システムを構築した。2ラインの大気導入口(CH1、CH2)が設けられており、CH1では加熱したモリブデン(Mo)還元触媒に通気することで総反応性窒素酸化物(NO_y)をNOに変換し、NO_x計(Thermo fisher scientific社製, Model 42i-TL)によりNO_y濃度を求める。CH2ではMo還元触媒の前段にNaClを塗布した管状デニューダを用いることでNO_yからHNO₃のみを取り除いた濃度を求める。CH1とCH2で得られた濃度を差し引くことで、HNO₃濃度を得ることができる。HNO₃の測定は当研究所の屋上にて行ったが、同地点で測定している紀本電子工業社製ACSA-08で得られる粗大粒子(PM_{10-2.5})、微小粒子(PM_{2.5})中の硝酸イオン(NO₃⁻)濃度を併せて解析した。

【結果の概要】

PM_{2.5}の短期基準(日平均値35 μg/m³)を超過する高濃度となった2月22日を含む一週間の事例についてガス状前駆物質を含めた解析を行った。質量濃度は2月22日~23日にかけての夜間に濃度をもっとも高く、60 μg/m³を超える状況にあった(図1)。NO₃⁻についても質量濃度と類似した時間変化が見られた。総硝酸(ガス態+微小粒子態+粗大粒子態)濃度はPM_{2.5}質量濃度と同じく2月22日~23日にかけて高く、20 μg/m³程度であった(図2)。総硝酸に占める各態の割合は変動が大きく、22日~23日の濃度上昇時には微小粒子態の割合が大きくなっていった。NO_x濃度も80 ppb程度まで上昇していたが(図3)、2月27日には100 ppbを超える高濃度にも関わらず、総硝酸濃度は22日~23日と比べて高くなっておらず、PM_{2.5}質量濃度も高くなかった。これらの違いは、NO_xから硝酸粒子へ至る酸化プロセスの進み具合や気象条件の違い等を反映していると考えられる。今後は季節ごとのデータを蓄積するとともに、酸化に寄与する光化学オキシダント等の濃度変化や気象状況を含めて硝酸粒子の生成条件を検討していく必要がある。

【参考文献】

- 1) 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/NO-Ozone chemiluminescence Method, Anal. Sci., 24, 967-971 (2008)
- 2) Sadanaga, Y., Imabayashi, H., Suzue, T., Kimoto, H., Kimoto, T., Takenaka, N., Bandow, H.: Quantitative reduction of particulate nitrate to nitric oxide by a molybdenum catalyst: Implications for NO_y measurements in the marine boundary layer, Geophys. Res. Lett., 35, doi:10.1029/2008GL035557 (2008)

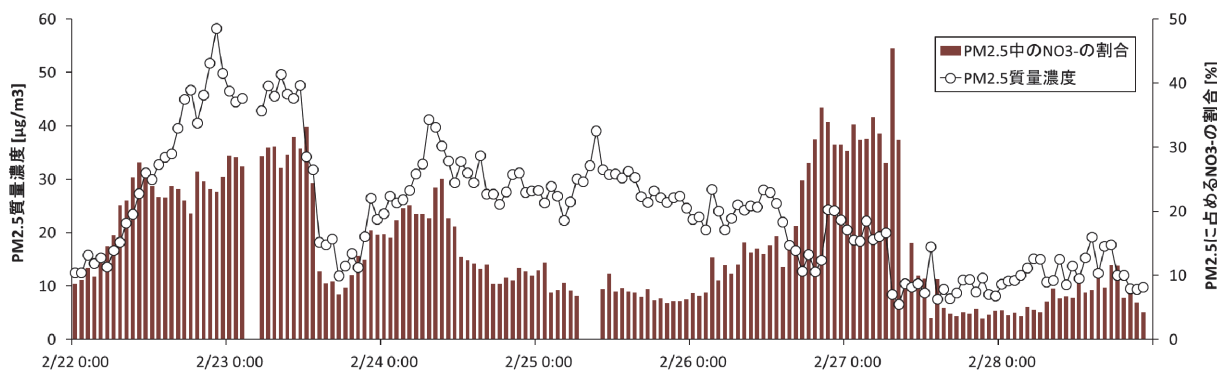


図1 2015年2月22～28日におけるPM_{2.5}質量濃度とPM_{2.5}中の硝酸イオン(NO₃⁻)濃度の時間変化。2月22日は日平均濃度が短期基準(>35 µg/m³)を超過する高濃度であった。質量濃度は22～23日にかけての夜間に最も高く、60 µg/m³を超える状況にあった。この時、PM_{2.5}に占めるNO₃⁻の割合は3割程度と主要成分の中で最も大きかった。

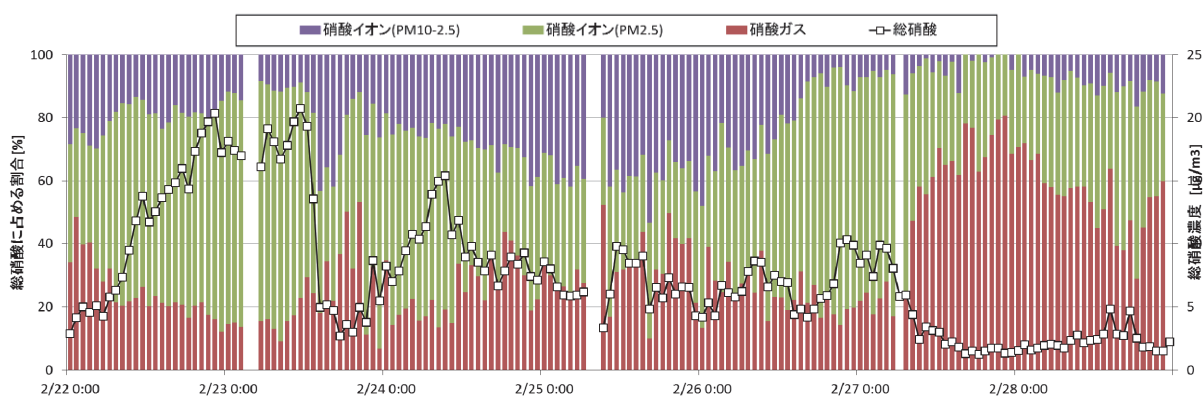


図2 総硝酸(ガス態+微小粒子態+粗大粒子態)濃度の時間変化と総硝酸に占める各態の割合。総硝酸濃度はPM_{2.5}質量濃度と同じく2月22～23日にかけて高く、20 µg/m³程度であった。総硝酸に占める各態の割合は変動が大きく、22～23日の濃度上昇時には微小粒子態の割合が大きくなっていった。

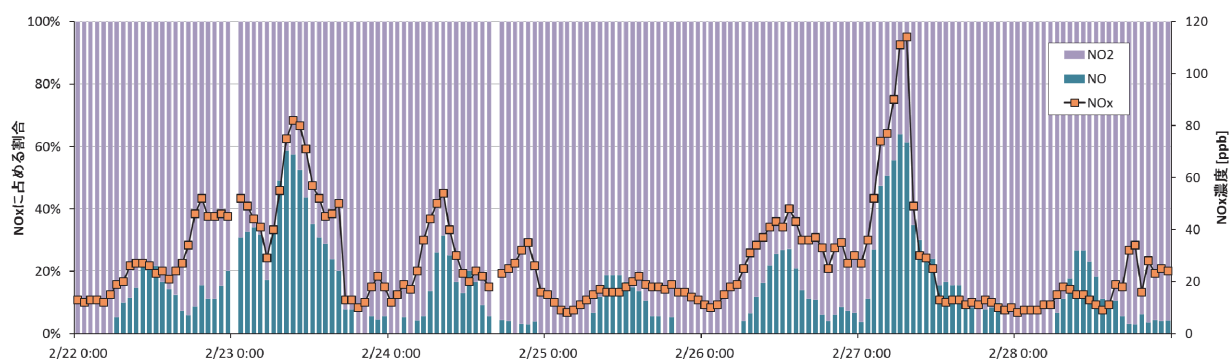


図3 NO_x濃度の時間変化とNO_xに占めるNO、NO₂の割合。使用したデータは研究所最寄りの常時監視測定局(江東区大島)の1時間値である。PM_{2.5}が高濃度となった22～23日はNO_x濃度も高く、80 ppb程度まで上昇していた。一方、27日は100 ppbを超える高濃度であったにもかかわらずPM_{2.5}濃度は20 µg/m³程度とそれほど高くなかった。総硝酸濃度も10 µg/m³程度と22～23日と比べて高くなっていない。NO_xから粒子態へ至る過程において酸化の進み具合等の条件が異なっていると考えられる。