

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 (NOx) 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、NOx 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、NOx 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 (NOy) を NO に変換し、NOx 計 (Thermo fisher scientific 社製, Model 42i-TL) により NOy 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 NOy 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がもっとも高く、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た。NOx 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 日と比べて高くなつておらず、PM_{2.5} 質量濃度も高くなかった。これらの違いは、NOx 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 NOy measurements in the marine boundary layer, Geophys. Res. Lett., 35, doi:10.1029/2008GL035557 (2008)

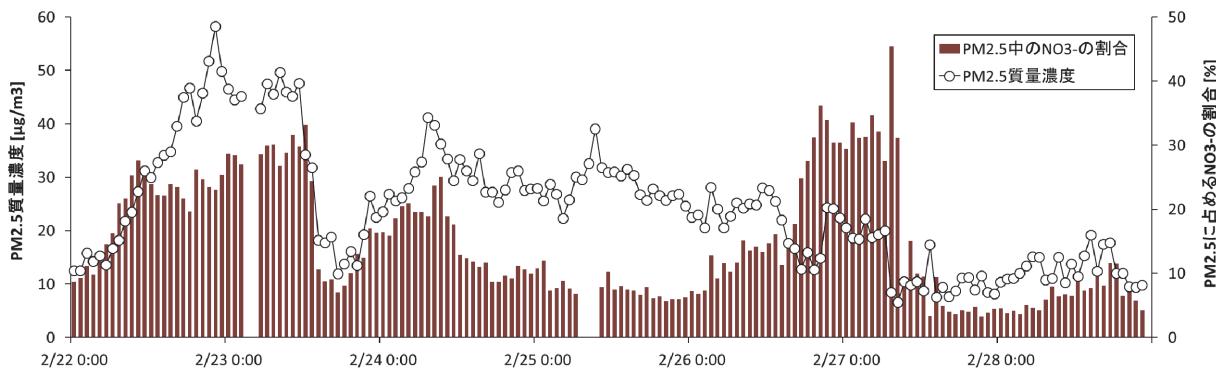


図 1 2015 年 2 月 22～28 日における PM_{2.5} 質量濃度と PM_{2.5} 中の硝酸イオン (NO₃⁻) 濃度の時間変化。2 月 22 日は日平均濃度が短期基準 (>35 μg/m³) を超過する高濃度であった。質量濃度は 22～23 日にかけての夜間に最も高く、60 μg/m³ を超える状況にあった。この時、PM_{2.5} に占める NO₃⁻ の割合は 3 割程度と主要成分の中でも最も大きかった。

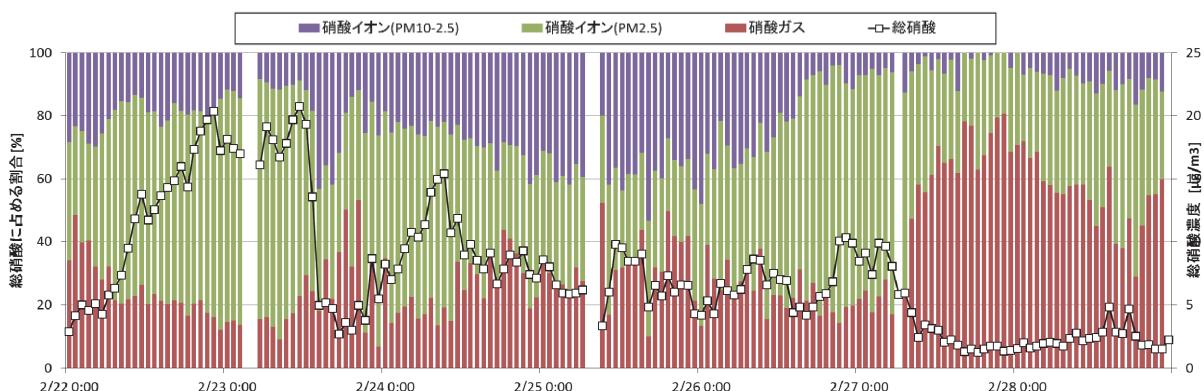


図 2 総硝酸（ガス態+微小粒子態+粗大粒子態）濃度の時間変化と総硝酸に占める各態の割合。総硝酸濃度は PM_{2.5} 質量濃度と同じく 2 月 22～23 日にかけて高く、20 μg/m³ 程度であった。総硝酸に占める各態の割合は変動が大きく、22～23 日の濃度上昇時には微小粒子態の割合が大きくなっていた。

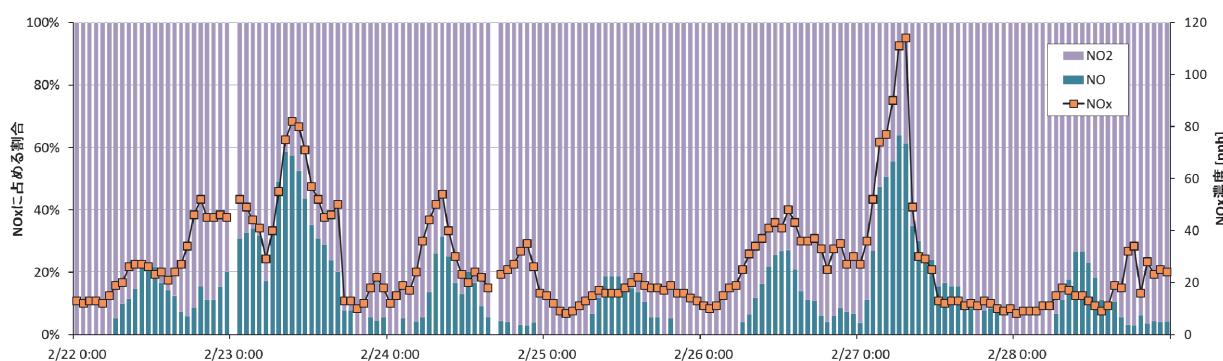


図 3 NO_x 濃度の時間変化と NO_x に占める NO、NO₂ の割合。使用したデータは研究所最寄りの常時監視測定局（江東区大島）の 1 時間値である。PM_{2.5} が高濃度となった 22～23 日は NO_x 濃度も高く、80 ppb 程度まで上昇していた。一方、27 日は 100 ppb を超える高濃度であったにもかかわらず PM_{2.5} 濃度は 20 μg/m³ 程度とそれほど高くなかった。総硝酸濃度も 10 μg/m³ 程度と 22～23 日と比べて高くなっていない。NO_x から粒子態へ至る過程において酸化の進み具合等の条件が異なっていると考えられる。