

称号及び氏名 博士（工学） 弓場 彬江

学位授与の日付 平成 24 年 3 月 31 日

論文名 Development of the Continuous Measurement System for Selected Nitrogen Oxides and Analyses of the Concentration Variations and Chemical Transformation of the Nitrogen Oxides during the Long-Range Transport  
(いくつかの窒素酸化物に関する連続測定装置の開発および長距離輸送における窒素酸化物の濃度変動・組成変動解析)

論文審査委員 主査 坂東 博  
副査 長岡 勉  
副査 足立 元明

## 論文要旨

近年、東アジア地域における経済発展にともない、窒素酸化物排出量が急増している。地上観測および衛星観測結果から中国における 2003 年の  $\text{NO}_2$  排出量が 1980 年と比較して 176%増加していると報告されている。また 2006 年から 2009 年までの衛星観測結果より、北米において  $\text{NO}_x$  排出量が 5.7%減少していることに対し、東アジア地域では 18.8%増加しているなど、東アジア地域の窒素酸化物排出量の増加は顕著である。そのため東アジア地域において窒素酸化物による大気環境への影響が懸念されている。

窒素酸化物としては燃焼過程で生成する  $\text{NO}$  および  $\text{NO}$  が反応して生成する  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ , ガス状硝酸(以下  $\text{HNO}_3$ ), 粒子状硝酸(以下  $\text{NO}_3^-(\text{p})$ )などが存在するが、その化学的特性は大きく異なっている。そのため、窒素酸化物濃度だけでなく、その組成も大気環境影響を評価する上で重要となってくる。特に  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NO}_3^-(\text{p})$ は大気中における寿命が他の窒素酸化物と比較して長いこと、長距離輸送され、広範囲に影響を与える可能性が高い。そのため窒素酸化物排出源が近傍にない清浄地域においても、窒素酸化物の影響が懸念される。

本論文では、総反応性窒素酸化物( $\text{NO}$  および上記物質を含む  $\text{NO}$  由来の窒素酸化物の総称：以下  $\text{NO}_y$ ),  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NO}_3^-(\text{p})$ の連続測定に適した窒素酸化物連続測定装置の開発、評価を行なった結果について述べている。さらに、東アジア清浄地域において同窒素酸化物連続測定装置を用いた  $\text{NO}_y$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NO}_3^-(\text{p})$ の連続観測結果をもとに窒素酸化物の濃度変動および組成変動要因について解析した結果をまとめている。本論文は 5 章で構成され、各章の内容は以下のとおりである。

第 1 章では本研究の背景と目的について述べ、本論文の構成を示した。

第 2 章では窒素酸化物連続測定装置の開発およびその性能評価について述べている。窒素酸化物連続測定装置には市販の  $\text{NO}_x$  計を改良したものをを用いている。Mo 還元触媒に試料大気を通気させることで  $\text{NO}_y$  を  $\text{NO}$  に還元し、 $\text{NO}-\text{O}_3$  光化学反応によりその濃度を検出する  $\text{NO}_y$  ライン、さらに Mo 還元触媒の前段に  $\text{HNO}_3$  を選択的に除去する  $\text{NaCl}$  を塗布したデニューダを設置したライ

ン( $\text{NO}_y$ - $\text{HNO}_3$  ライン)、および、粒子を除去するためフィルタとデニューダを設置したライン( $\text{NO}_y$ - $\text{HNO}_3$ - $\text{NO}_3^-(\text{p})$ ライン)が設けられている。それぞれのラインの差分から  $\text{HNO}_3$ 、 $\text{NO}_3^-(\text{p})$ 濃度を求めることが可能となった。 $\text{NO}_y$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{NO}_3^-(\text{p})$ それぞれの検出下限は 10 pptv, 72 pptv, 0.18  $\square\text{g m}^{-3}$  であり、清浄地域においても十分な測定が可能であることが確認された。

Mo 還元触媒の  $\text{HNO}_3$  に関する変換効率を評価するためデニューダ法との同時測定を行なった。デニューダ法と窒素酸化物連続測定装置により測定された  $\text{HNO}_3$  濃度を比較したところ、その回帰直線の傾きは  $1.04 \pm 0.02$  (1 $\square$ )となり、Mo 還元触媒が  $\text{HNO}_3$  に対して高い変換効率を持つことが確認された。

また、 $\text{NO}_3^-(\text{p})$ の測定精度を確認するため、沖縄辺戸岬において米国 R&P 社製ナイトレートモニタとの同時測定を行なった。ナイトレートモニタの指示濃度は窒素酸化物連続測定装置のそれに比べて約 7 割の値(両データの散布図における回帰直線の傾きが  $0.67 \pm 0.02$  (1 $\square$ ))であった。この結果はナイトレートモニタにより測定される  $\text{NO}_3^-(\text{p})$ が PM10(空気力学的粒径が 10  $\square\text{m}$  以下の粒子)であるのに対して、本法により測定される  $\text{NO}_3^-(\text{p})$ は PM10 以上の  $\text{NO}_3^-(\text{p})$ を含んでいることが原因であると考えられる。二種類の方法で測定された  $\text{NO}_3^-(\text{p})$ の濃度変動がよく一致しているため、清浄地域においても窒素酸化物連続測定装置による  $\text{NO}_3^-(\text{p})$ 連続測定が十分可能であることが確認された。以上の結果より、本研究で開発した窒素酸化物連続測定装置を用いることで、 $\text{NO}_y$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{NO}_3^-(\text{p})$ という 3 種の窒素酸化物濃度を同時に同一測定原理で長期間連続測定できることを明らかにした。検出下限が低く、さらに高い時間分解能を持つ本装置を用いることで、清浄地域においても複数の窒素酸化物の連続測定が可能となった。

第 3 章では沖縄辺戸岬における  $\text{NO}_y$ 、 $\text{HNO}_3$  および  $\text{NO}_3^-(\text{p})$ 連続観測結果から、清浄地域の窒素酸化物濃度に対する長距離輸送および近傍からの影響を解析した結果について述べている。

気象データを元に気塊の流入経路を過去に遡ってたどる後方流跡線解析を用いることで、流入気塊の履歴、経時変動と窒素酸化物濃度変動の対応関係を明らかにした。 $\text{NO}_y$  の濃度変動に対して輸送された気塊の由来および輸送時間が影響を与えており、特に  $\text{NO}_x$  排出量の多い中国中部(北京から上海)由来の気塊が流入した場合、沖縄辺戸岬における  $\text{NO}_y$  濃度は最も高くなり、大陸からの影響を受けていることが示された。一方で流入気塊の差異ごとの  $\text{HNO}_3$ 、 $\text{NO}_3^-(\text{p})$ 濃度変動は  $\text{NO}_y$  の気塊ごとの濃度差と比較して小さい傾向があった。輸送時間と  $\text{NO}_y$ 、 $\text{HNO}_3$  および  $\text{NO}_3^-(\text{p})$ 濃度変動は、輸送時間の増加とともに  $\text{NO}_y$  濃度が減少する傾向にあることが明らかとなり、輸送過程においても  $\text{NO}_y$  除去プロセスが観測地点での  $\text{NO}_y$  濃度レベルに影響を与えることが確認された。 $\text{NO}_3^-(\text{p})$ 濃度も輸送時間の増加と共に減少する傾向が見られたが、 $\text{HNO}_3$  濃度と輸送時間とのあいだに明確な相関関係が見られなかった。そのため、 $\text{HNO}_3$  濃度は長距離輸送による濃度変動だけでなく、観測地点近傍での生成消失過程により影響を受けている可能性が示された。

$\text{NO}_y$ 、 $\text{HNO}_3$  および  $\text{NO}_3^-(\text{p})$ 濃度に対する観測地近傍での  $\text{NO}_x$  排出および反応生成の影響を評価するため、 $\text{NO}_y$ 、 $\text{HNO}_3$  および  $\text{NO}_3^-(\text{p})$ 平均日内変動の解析を行なった。 $\text{HNO}_3$  濃度は日中に最大となり、 $\text{NO}_3^-(\text{p})$ 濃度は日中に最小となる日内変動パターンが見出された。 $\text{HNO}_3$  濃度の日内変化量と日射量との間に良い相関があることから、観測地近傍での光化学反応による  $\text{HNO}_3$  生成過程の寄与が示唆された。このように  $\text{HNO}_3$  においては長距離輸送されてくるのみではなく、清浄地域に到達した後に光化学生成される過程が無視できないことが明らかとなった。一方、 $\text{NO}_3^-(\text{p})$ の日内変動は各月によって変動パターンが異なること、また  $\text{NO}_3^-(\text{p})$ 濃度の日内変化量と近傍における気象条件の変動とのあいだに明確な相関が見られないことから、近傍における  $\text{NO}_3^-(\text{p})$ の生成消失過程の影響は少ないことが示された。以上の結果から大陸からの長距離輸送によって運ばれる物質の化学的性質の違いから、それらの変動要因が  $\text{NO}_y$  成分内においても異なることが実測データから明らかにされた。

第 4 章では輸送中における  $\text{NO}_y$ 、 $\text{T.NO}_3$  ( $\text{HNO}_3$  と  $\text{NO}_3^-(\text{p})$ の合計)の濃度変動および組成変動の支配要因について明らかにする目的で、沖縄辺戸岬と長崎福江島において測定された  $\text{NO}_y$ 、 $\text{T.NO}_3$  を比較解析した結果について述べている。特に大陸から輸送された気塊が長崎福江島および沖縄辺戸岬の双方を通過した輸送イベントに着目し、双方での  $\text{NO}_y$ 、 $\text{T.NO}_3$  濃度変動も比較解析するた

めの新たな手法を提案すると共に、その解析結果について述べている。

沖縄辺戸岬および長崎福江島の CO 濃度変動から両観測地点を共に同一気塊が通過した輸送イベントを抽出し、長崎福江島—沖縄辺戸岬間の輸送時間と  $\text{NO}_y$ 、および  $\text{T.NO}_3$  の沖縄/長崎比(以下  $R(\text{NO}_y)$ ,  $R(\text{T.NO}_3)$ )を比較することで輸送中における気塊の希釈という物理過程と沈着や反応による消失、生成という化学過程を切り分け、 $\text{NO}_y$ ,  $\text{T.NO}_3$  の濃度変動に対する各過程の寄与の大きさを推計することを試みている。

$\text{NO}_y$  濃度に対する変動要因として周辺気塊による希釈および大気から土壌等の表面への沈着による濃度減少が考えられるがそこで  $\text{NO}_y$  と同じく燃焼起源が主である CO で規格化する、すなわち  $\text{NO}_y/\text{CO}$  比で解析することにより希釈の影響を排除するという手法を導入した。 $\text{NO}_y/\text{CO}$  の沖縄/長崎比( $R(\text{NO}_y/\text{CO})$ )が  $R(\text{NO}_y)$ と同様に輸送時間の増加と共に減少していることから、 $\text{NO}_y$  濃度の主要な変動要因が輸送中における沈着過程であると示された。また  $R(\text{NO}_y)$ と輸送時間との相関から、 $\text{NO}_y$  消失速度係数( $k = 1.16 \pm 0.36 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ )および  $\text{NO}_y$  の大気中における寿命( $\tau = 18\text{-}35$  hours)が求められた。

また、 $\text{T.NO}_3$  濃度変動要因についても同様の解析をした。 $\text{T.NO}_3/\text{NO}_y$  の沖縄/長崎比( $R(\text{T.NO}_3/\text{NO}_y)$ )と輸送時間との相関関係が気塊中の窒素酸化物の反応進行度により異なっていることが明らかとなった。窒素酸化物の反応進行度が低い場合、両観測点間の輸送時間の増加と共に  $R(\text{T.NO}_3/\text{NO}_y)$ が増加し、 $\text{T.NO}_3$  の生成反応がより進行していくことが実環境データにおいても示すことが出来た。一方で、反応進行度が大きい場合、 $R(\text{T.NO}_3/\text{NO}_y)$ は 1 以下となり、 $\text{T.NO}_3$  濃度が輸送過程において減少する傾向が見られた。この結果より、反応進行度が大きい場合、 $\text{T.NO}_3$  消失過程の寄与が  $\text{T.NO}_3$  濃度変動要因として無視できないことが示唆された。

以上の結果から、実測データの解析により輸送中における  $\text{NO}_y$  および  $\text{T.NO}_3$  の濃度変動に対する沈着過程および生成過程の寄与が明らかにされた。さらに  $\text{NO}_y$  消失速度係数および大気中における寿命を実測データを用いた定量的解析により明らかにした。

第 5 章では本研究によって得られた結果を総括し、今後の検討課題について言及している。

## 審査結果の要旨

本論文は、汚染地域から離れた汚染濃度レベルの低い遠隔地において連続測定可能な窒素酸化物測定装置の開発および日本周辺遠隔地の清浄地域における窒素酸化物の動態解析について述べたものであり、以下の成果を得ている。

- (1)  $\text{NO}$  およびその酸化生成物の総称である総反応性窒素酸化物( $\text{NO}_y$ )、ガス状硝酸( $\text{HNO}_3$ )および粒子状硝酸( $\text{NO}_3^-(\text{p})$ )連続測定装置を開発し、その精度を他測定手法との比較から確認している。その結果遠隔地において高精度および高い時間分解能でそれらの物質の連続測定を可能ならしめた。 $\text{NO}_y$ ,  $\text{HNO}_3$  および  $\text{NO}_3^-(\text{p})$  の 3 種の窒素酸化物濃度を同時に同一測定原理で長期間連続測定可能な手法の開発は現在進行しつつある地球規模での対流圏大気汚染の状況把握に貢献する成果である。
- (2) 日本の代表的遠隔地である沖縄辺戸岬において連続観測を実施し、 $\text{NO}_y$ ,  $\text{HNO}_3$  および  $\text{NO}_3^-(\text{p})$  の季節変動および日内変動を解析し、その結果からそれら 3 物質の主な濃度変動要因について明らかにしている。 $\text{NO}_y$  および  $\text{NO}_3^-(\text{p})$  濃度は大陸などからの長距離輸送による影響が顕著にあらわれる一方で、 $\text{HNO}_3$  濃度は比較的観測地近傍における光化学生成過程が重要であることを初めて明らかにした。このような遠隔地においても窒素酸化物種により濃度支配要因が異なることは対流圏大気化学を理解する上で新たな知見を提示するものである。

(3) 長崎福江島から沖縄辺戸岬まで同一気塊が輸送された輸送イベントにおける  $\text{NO}_y$  および  $\text{T.NO}_3$  の濃度変動および組成変動を解析し、輸送中における  $\text{NO}_y$  濃度変動が主に沈着過程によって支配されていることを示し、さらに大気中における  $\text{NO}_y$  の寿命を推定することに成功している。また  $\text{T.NO}_3$  濃度は気塊の Aging の程度により濃度支配要因が異なることを明らかにした。実測による長距離輸送中の窒素酸化物定量分析結果は少なく、地球規模での広域大気汚染の理解を一層深いものとしている。

以上の成果は、遠隔地における窒素酸化物測定手法を提示すると共に長距離輸送過程および遠隔地における窒素酸化物の動態変動支配要因を明らかにし、また沖縄および長崎における窒素酸化物の実測結果比較から大気中での寿命を推定したものであり、窒素酸化物が清浄地域の大気・海洋に与える影響評価へつながる成果として評価される。また、申請者が自立して研究を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。