

定永靖宗

1 はじめに

筆者の専門分野は「大気化学」であるが、本特集号の 趣旨から鑑みるに「大気科学」のほうがしっくりくるの ではないかと感じた.と言うのは、「大気化学」とはい うものの、化学だけではなく、地球物理学・気象学・農 学・生物学等の領域も含めた幅の広い学際的な分野だか らである.実際、筆者のメインで所属しているコミュニ ティでは、化学以外の分野の同業者も多く関わりがある (むしろ、人数としては化学以外の分野のほうが多いか もしれない).

それはともかく,近年「大気科学」の分野で大きく取り上げられたトピックとしては、やはり微小粒子状物質 (PM_{2.5})であろう.2013年初頭に中国でのPM_{2.5}汚染 がマスコミで大々的に取り上げられたことを皮切りに、 世間一般でも中身の詳細はともかく,PM_{2.5}という言葉 自体は広く知れ渡ることとなった.一方で、2010年代 前半以降、中国での大気汚染物質の排出量は減少してい る¹⁾.それに伴い、一般環境大気測定局(一般局)での PM_{2.5}の環境基準達成率は2013年度で16.1%²⁾であっ たのに対し、2020年度では98.3%³⁾と急速に改善が進 んでおり、ごく最近において世間一般ではPM_{2.5}問題が 下火となってきている.

近年は減少しているものの、いまだ東アジアは地球上 でも大気汚染物質量の排出量が多い地域であり、その中 で特に近年では窒素酸化物(NO_x)の排出の寄与が高 まっている¹⁾.このような排出動態の変化は、東アジア 地域における PM_{2.5}の「質」を変化させている.実際国 内でも、観測と化学輸送モデル双方から、西日本におけ る PM_{2.5} 中の硝酸アンモニウムの濃度が増加していると いう報告がある⁴⁾.

排出された NO_x は大気中で複雑な(光)化学反応を 起こす.図1に大気中での窒素酸化物種の主な反応動 態を示す.大気中へ一次排出される NO_x は主に NO で, 排出後 NO は NO₂ と,太陽光による光化学定常状態 (PSS)を形成する⁵⁾. PSS においては NO と NO₂ が互 いに素早く変換されるため、一般に NO と NO₂ が互 いに素早く変換されるため、一般に NO と NO₂ を総称 して NO_x と呼ばれる.また PSS の過程で光化学オキシ ダントの主成分である O₃を生成する.それゆえ、NO_x は O₃ の直接の前駆物質であることが知られている.ま た、一般局での光化学オキシダントの環境基準達成率は 2020 年度おいて 0.2% と³⁾、例年ほぼ 0% であり、い まだ解決が困難な大気環境問題である.

図1に示す通り、NO_xは大気中でさらに酸化され、 様々な形態の窒素酸化物種に変化する.NO_xとその酸 化生成物を総称して、総反応性窒素酸化物 NO_yと呼ば れている.NO_yを構成する成分として例えば、有機過 硝酸 PNs(ROONO₂;Rは有機骨格)は PAN(peroxyacetyl nitrate)に代表されるように、O₃と同じ光化学オ キシダントの成分である.また、有機硝酸 ONs (RONO₂)は NO_xと比べて大気寿命が長く、NO_xの貯 留形態としてふるまう.NO₃ ラジカルは酸化剤であり、 大気中の揮発性有機化合物を酸化する化学種の一つであ る.大気中での酸化反応を経た窒素酸化物種の最終形態 はガス状硝酸(HNO₃(g))もしくは粒子状硝酸(NO₃⁻ (p))である.これらは最終的に沈着により大気中から 除去され、地球上での窒素循環の一部を担うことにな る.



図1 大気中の窒素酸化物種の主な反応動態

ここで, T.NO₃ は全硝酸 (HNO₃(g)と NO₃⁻(p)の和)を示す.また, M は反応の第三体を示し, 大気中では主に N₂ や O₂ である.

窒素循環も大きく関係するものとして、プラネタ リー・バウンダリーと呼ばれる概念がある.これは現在 のいくつかの地球環境問題について「持続可能な限界」 を示したものである⁶⁰⁷⁾.その中で、窒素循環が大きく かかわる「窒素による環境負荷」は2番目にリスクが 大きい極めて深刻な問題とされている(なお、1番目は 「生物多様性の損失」とされている).その中で、大気由 来の反応性窒素の沈着による水土壌圏へのインプットに ついても有意な寄与があると見積もられている⁸⁾.

プラネタリー・バウンダリーの概念は本特集のテーマ である SDGs にも大きな影響を与えている. 窒素負荷 の増大は直接的に「14 海の豊かさを守ろう」「15 陸の 豊かさも守ろう」に影響を与えうる.また,土壌への窒 素負荷の増大は,土壌中からの亜酸化窒素 N_2O の放出 増大につながる. N_2O は主要な温室効果ガスの一つで ある.一方,大気中でも NO_x は O_3 の前駆物質である ことは先にも述べたが, O_3 も主要な温室効果ガスの一 つである.すなわち,大気中の窒素酸化物や窒素循環は 「13 気候変動に具体的な対策を」にも影響している.

図1にも示した通り,窒素酸化物種の反応動態は複 雑であり,また,大気圏からの除去プロセス,すなわち 大気圏から水土壌圏への沈着プロセスも不明な点が多 い.プラネタリー・バウンダリーや SDGs の観点から も、地球上における反応性窒素の動態解明は必須であ り、その一つである大気中での窒素酸化物種の動態解明 も必要である.そのためには、大気中の窒素酸化物種の 分析・観測が重要な要素の一つである.また、大気圏は 速いタイムスケールで変遷することから、高時間分解能 での連続観測ができることが望ましい.

筆者らはこれまで、大気中の窒素酸化物種を高確度だ けでなく、連続観測が可能な装置を開発し、様々な地点 で観測を行ってきた.本稿では、開発した装置の一部 と、それらを用いた観測事例について紹介する.

2 大気中窒素酸化物種の分析

2·1 窒素酸化物 NO_x

NO_xのうち NO₂は有害大気汚染物質に指定されてお り、環境基準が設けられている.そのため、全国の様々 な地点で NO_x 濃度の常時監視が実施されており、湿式 法であるザルツマン法と乾式法であるオゾン化学発光法 が NO_x 測定の公定法として定められている⁹⁾.近年で はオゾン化学発光法が主に採用されており、2019 年度 では NO_x 濃度を測定している常時監視測定局の 96.0 % において使用されている¹⁰⁾.オゾン化学発光法で直接 測定しているのは NO 濃度である.NO₂ 濃度について は"コンバータ"と呼ばれる還元触媒を用いて NO₂ を NO に還元した後、オゾン化学発光法で NO 濃度を定量 することにより測定している.しかしながら、オゾン化 学発光法で通常使用されているコンバータは、NO₂ 以 外の NO_y の成分も NO に還元し, NO_x 濃度を過大評価 することが知られている. すなわち,常時監視測定局で 測定されている NO₂, NO_x 濃度は正確な濃度を反映され ていない場合が多い.

オゾン化学発光法による NO₂, NO_x 測定を高確度化 するために,近紫外光を用いて NO₂ を NO に光分解す る装置である,光解離変換器 (PLC) が研究レベルでは 用いられている.紫外光の波長域を適切に選択すること で,他物質の干渉を受けることなく,選択的に NO₂ を NO へ光分解することができる.PLC 自体は 20 世紀か ら存在しているが,かつては光源にキセノンランプ等が 用いられており,連続観測は不向きであった.近年では 光源として近紫外発光ダイオードを用いることで (LED-PLC), NO₂ から NO への変換効率を安定化させ ることができ,連続観測が可能となっている¹¹⁾.

筆者らは以前,大阪府立大学(現:大阪公立大学)中 百舌鳥キャンパスにおいて,公定法とLED-PLCを用 いた方法とで,NO_x 濃度の相互比較観測を通年で実施 した¹²⁾.その結果を図2に示す.なお,本節ではLED-PLCで測定した窒素酸化物濃度をNO_xとし,公定法で 測定した濃度についてはNO_x*と定義する.

NO_x, NO_x*の観測期間全体における平均濃度はそれぞ れ 14.8, 18.2 ppbv (parts per billion by volume) であった. また, NO_x, NO_x*の濃度変動はおおむね一致していた一 方, 濃度レベルは NO_x*が NO_x より全体的に高い結果 となり, 公定法が時間帯や季節を問わず, 窒素酸化物濃 度を過大評価する傾向にあることが明らかとなった. NO_x*と NO_x の濃度差の最大値は 14.4 ppbv, 平均値は 3.4 ppbv であった. NO_x に対する NO_x*の濃度比につい ては, 最大値が 4.8, 平均値が 1.3 であり, 公定法が平 均して 3 割程度窒素酸化物濃度を過大評価していた.

過大評価の要因については既報¹²⁾にあるため割愛す るが,現行の常時監視測定局で測定されている窒素酸化 物濃度については,実際より高い値が提供されているこ とは確かである.環境基準達成率の視点で見れば,現行 の公定法はより厳しい値を出すことになるため,問題は 少ないのかもしれない.しかしながら,「1.はじめに」 でも述べた通り NO_x は大気中から窒素循環に影響を及



ぼすトリガーとなる物質であり、また、光化学オキシダ ントの主要な前駆物質でもある.これらの環境問題の解 明・対策のためにも、現状の公定法を抜本的に見直し、 正確な窒素酸化物濃度を提供することが重要であると考 えられる.

2·2 総反応性窒素酸化物 NO_v, 硝酸

2・1 節で述べたコンバータでは NO₂ 以外の NO_y の成 分も NO に還元される. この性質を利用してコンバー タを NO_y の測定に用いることができる. すなわち, コ ンバータで NO_y を NO に還元し, その後オゾン化学発 光法で NO を定量することにより, NO_y 濃度を求める ことができる. ただし, 大気導入口からコンバータまで の配管内で, HNO₃(g) の吸脱着や, NO₃⁻(p) の損失が あるため, コンバータを屋外に設置するなど, 大気導入 口からコンバータまでの配管の長さを最小限にする必要 がある.

HNO₃(g)やNO₃⁻(p)の測定については、デニュー ダー法やフィルター法が一般に広く用いられている.こ れらはデニューダーやフィルターに対象物質を捕集し、 その後イオンクロマトグラフィーなどの分析装置で計測 する方法である.これらの方法は簡便ではあるが、捕 集・分析に手間がかかるのと、感度を担保するためには 長い捕集時間が必要であり、時間分解能の高い観測はで きない.一方、化学イオン化質量分析法¹³⁾などのオン ライン測定法も存在し、秒単位など高い時間分解能での 測定も可能であるが、オペレーションが煩雑なのと、非 常に高価であることが難点である.

筆者らは、NO_yの測定を応用して HNO₃(g)や NO₃⁻ (p)の連続測定装置を開発した^{14)~16)}.装置の概要を図 3 に示す.本装置では Ch.1~3 の三つのチャンネルが 設けられている. Ch.1 では Mo 還元触媒(本装置では、 コンバータとして Mo 還元触媒を用いている)が設置さ れており、大気中の NO_y 濃度が測定される. Ch.2 では Mo 還元触媒とその前段に HNO₃(g)スクラバーが設置 されており、NO_y-HNO₃(g)濃度が測定される. HNO₃ (g) スクラバーとしては、内壁に NaCl を塗布した環状 デニューダーを用いている. Ch.3 では Mo 還元触媒と



その前段に HNO₃(g) スクラバーと, さらにその前段 に粒子を取り除くテフロンフィルターが設けられおり, NO_y-HNO₃(g) -NO₃⁻(p) 濃度が測定される. それぞ れのチャンネルで測定された濃度を $C_{Ch,1} \sim C_{Ch,3}$ とする と, HNO₃(g), NO₃⁻(p) 濃度は以下の式(1), (2) に より求めることができる.

 $[HNO_{3}(g)] = C_{Ch.1} - C_{Ch.2}$ (1) $[NO_{3}(p)] = C_{Ch.2} - C_{Ch.3}$ (2)

なお、Ch.1 と Ch.2 においては配管内での HNO₃(g) の吸脱着や、NO₃⁻(p)の損失があるため、HNO₃(g)ス クラバーやコンバータは屋外の大気導入口直後に設置す る必要がある.一方、Ch.3 では HNO₃(g)や、NO₃⁻(p) を除去してからコンバータに導入するため、HNO₃(g) スクラバーやコンバータを屋外に設置する必要はない.

一般に、オゾン化学発光式 NO, 計が持つチャンネル 数は二つであり、実際にこの方法で硝酸をガス・粒子別 で測定するには、NO、計が2台必要である.筆者らは これまで予算的事情(?)等から, 硝酸については HNO₃(g)とNO₃⁻(p)の和である全硝酸(T.NO₃)の観 測¹⁷⁾や, HNO₃(g)のみの観測¹⁸⁾を行ってきた. 例とし て、鳥取砂丘で観測された NO_v と HNO₃(g) 濃度の観測 結果の一例を図4に示す.詳細は既報¹⁸⁾にあるためご く簡単に述べるが、観測結果から、大陸から越境輸送さ れる硝酸アンモニウムが貯留形態としてふるまい、大陸 から離れた地域でのHNO3(g)の発生源になる可能性が 考えられた.一般に HNO3(g) は沈着速度が大きく,大 陸から直接 HNO3(g) が越境輸送されづらいが、このよ うに硝酸アンモニウムを介することで、より広い範囲で HNO₃(g)が越境輸送されうる.このような観測を行っ ていくことで、硝酸の輸送過程などの動態に関する知見 が積み重なっていくことが期待される.

鳥取では NO₃⁻(p) の観測は行わなかったが, NO₃⁻ (p) も含めた動態についての知見も総合的に得るため に, ごく最近では大陸からほど近い, 長崎県五島列島福 江島において, 硝酸のガス・粒子別での観測を実施して いる.



2·3 有機過硝酸 PNs, 有機硝酸 ONs

大気中における PNs や ONs の観測事例は NO_x や硝酸と比べると少なく,特に国内での事例は非常に限られている¹⁹⁾²⁰⁾.その理由の一つとして,測定法が挙げられる. PNs や ONs の測定として広く用いられている方法は,ガスクロマトグラフ/電子捕獲型検出器である. この方法では放射性同位体である⁶³Ni を用いるため, 国内での法規制の問題から,野外での使用を非常に困難にしている.

筆者らは、PNs, ONs が熱により NO₂ に分解する特性 を利用して、熱分解装置とキャビティ減衰位相シフト分 光法(CAPS法)による NO₂ 測定装置²¹⁾を組み合わせ た PNs, ONs 濃度測定装置(TD-CAPS法)を開発した. 本方法では、ガスクロマトグラフを用いた測定とは異な り、PNs や ONs の種類別測定はできないが、NO₂ 検出 器の時間分解能が高ければ、高時間分解能で PNs, ONs の総量の連続測定が可能である. PNs, ONs を熱分解し て生成した NO₂ を測定する手法としては、21 世紀初頭 に熱分解/レーザー誘起蛍光法(TD-LIF 法)による測 定装置が先に開発されているが²²⁾、NO₂ の検出装置と して LIF 法の代わりに操作が簡便な CAPS 法を用いる ことで、野外での連続観測が容易に行えるようになっ た²³⁾.

TD-CAPS 法の装置の概要を図 5 に示す.本装置では 室温および 160 °C, 360 °C に加熱された,計 3 本の石 英管を設置し,それぞれを NO₂ ライン, PNs ライン, ONs ラインとした. 三つのラインを通った試料大気は, 電磁弁によって切り替えられ CAPS-NO₂ 計に送られる. NO₂ ラインを通った試料大気からは大気中の NO₂ 濃度 のみが測定される. PNs ラインでは PNs が熱分解され NO₂ へと変換されるため,大気中の NO₂ と PNs 濃度の 和に相当する NO₂ 濃度が測定される. ONs ラインでは PNs に加え ONs も熱分解され,大気中の NO₂, PNs, ONs 濃度の和に相当する NO₂ 濃度が測定される. 各ラ インで観測された NO₂ 濃度が測定される. 各ラ インで観測された NO₂ 濃度が急に、以下の式(3), (4) により PNs, ONs 濃度を求める.



PNs, ONs に関しては, 硝酸と同様に, 大陸からの越 境輸送の寄与を調べるため, 石川県能登半島珠洲市にお いて連続観測を実施した. その観測結果の一例を図6 に示す. こちらも詳細は既報²⁴⁾にあるためごく簡単に 述べるが, 観測期間中における PNs, ONs の NO_y に対 する割合は平均でそれぞれ約15,11%であった. PNs, ONs はこれまで観測事例が少ないこともあり, あまり 注目されていないが, NO_y に対する割合を考えると, 決して無視できない存在であることがわかる. また, 大 陸からの越境輸送に関しては, PNs, ONs の季節変動, 日内変動や後方流跡線解析から, 寒候期においては PNs, ONs の濃度変動は越境輸送に支配されている一方, 暖候期においては越境輸送ではなく, 比較的近傍での光 化学生成に支配されていることが明らかとなった.

PNs, ONs についても、ごく最近長崎県五島列島福江 島において連続観測を開始している。 $HNO_3(g) や NO_3^-$ (p)とも同時観測を行うことで、無機・有機硝酸の動態 に関する知見を深めることができればと考えている。

3 おわりに

本稿で紹介した窒素酸化物種測定装置の時間分解能 は、精度や実際の濃度レベルにもよるが、最短で分単位 での測定が可能である.また、本稿では紙面の都合上、 窒素酸化物種の測定装置について、筆者らがこれまでに 開発してきたものに限定して述べてきたが、近年これら 以外の様々な窒素酸化物種の測定装置が開発されてい る.

窒素酸化物種の動態は不明な点が多く,国内外での精 力的な観測が望まれる.また,化学輸送モデリング研究 との連携も,窒素酸化物種については,現状で十分とは 言えず,今後の観測の積み重ねや,モデリング研究との 有機的な連携が,窒素酸化物種の詳細な動態解明につな がり,ひいては SDGs 達成の一部に貢献できることも



文 献

- B. Zheng, D. Tong, M. Li, F. Liu, C. Hong, G. Geng, H. Li, X. Li, L. Peng, J. Qi, L. Yan, Y. Zhang, H. Zhao, Y. Zheng, K. He, Q. Zhang : *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 14095 (2018).
- 2) 環境省:"平成25年度大気汚染状況", (https://www.env. go.jp/air/osen/jokyo_h25/index.html), (accessed 2022.7. 13).
- 3) 環境省: "令和2年度 大気汚染状況について", 〈https:// www.env.go.jp/air/osen/jokyo_r1_1/post_97.html〉, (accessed 2022.7.13).
- I. Uno, Z. Wang, S. Itahashi, K. Yumimoto, Y. Yamamura, A. Yoshino, A. Takami, M. Hayasaki, B.-G. Kim : *Sci. Rep.*, 10, 6450 (2020).
- J. Matsumoto, N. Kosugi, A. Nishiyama, R. Isozaki, Y. Sadanaga, S. Kato, H. Bandow, Y. Kajii : *Atmos. Environ.*, 40, 3230 (2006).
- W. Steffen, K. Richardson, J. Rockström, S. E. Cornell, I. Fetzer, E. M. Bennett, R. Biggs, S. R. Carpenter, W. de Vries, C. A. de Wit, C. Folke, D. Gerten, J. Heinke, G. M. Mace, L. M. Persson, V. Ramanathan, B. Reyers, S. Sörlin : *Science.*, 347, 1259855 (2015).
- L. Persson, B. M. C. Almroth, C. D. Collins, S. Cornell, C. A. de Wit, M. L. Diamond, P. Fantke, M. Hassellöv, M. MacLeod, M. W. Ryberg, P. S. Jørgensen, P. Villarrubia-Gómez, Z. Wang, M. Z. Hauschild: *Environ. Sci. Technol.*, 56, 1510 (2022).
- A. Ito, K. Nishina, K. Ishijima, S. Hashimoto, M. Inatomi : *Prog. Earth Planet. Sci.*, 5, 55 (2018).
- 9) 環境省: "環境大気常時監視マニュアル 第6版", (2010).
- 10) 国立環境研究所: "大気汚染常時監視データ", 〈https:// tenbou.nies.go.jp/download/〉, (accessed 2022. 7. 21).
- Y. Sadanaga, Y. Fukumori, T. Kobashi, M. Nagata, N. Takenaka, H. Bandow : *Anal. Chem.*, 82, 9234 (2010).
- 12) 定永靖宗, 上野友之, 佐藤啓市: 大気環境学会誌, 52, 81 (2017).

- 13) R. Dörich, P. Eger, J. Lelieveld, J. N. Crowley: *Atmos. Meas. Tech.*, 14, 5319 (2021).
- Y. Sadanaga, A. Yuba, J. Kawakami, N. Takenaka, M. Yamamoto, H. Bandow : *Anal. Sci.*, 24, 967 (2008).
- Y. Sadanaga, H. Imabayashi, T. Suzue, H. Kimoto, T. Kimoto, N. Takenaka, H. Bandow: *Geophys. Res. Lett.*, 35, L21810 (2008).
- 16) A. Yuba, Y. Sadanaga, A. Takami, S. Hatakeyama, N. Takenaka, H. Bandow : *Anal. Chem.*, 82, 8916 (2010).
- 17) Y. Sadanaga, R. Takaji, A. Takami, H. Bandow : *Aerosol Air Qual. Res.*, **17**, 2981 (2017).
- 18) R. Nojiri, K. Osada, Y. Kurosaki, M. Matsuoka, Y. Sadanaga: *Atmos. Environ.*, 274, 118988 (2022).
- 19)前田淳,坂東 博,渡辺征夫,駒崎雄一,村野健太郎, 畠山史郎:大気環境学会誌,36,22 (2001).
- H. Tanimoto, H. Furutani, S. Kato, J., Hirokawa, Y. Makide, H. Akimoto : *J. Geophys. Res.*, **107**, 4747 (2002).
- 21) P. L. Kebabian, S. C. Herndon, A. Freedman : Anal. Chem., 77, 724 (2005).
- 22) D. A. Day, P. J.Wooldridge, M. B. Dillon, J. A. Thornton, R. C. Cohen : J. Geophys. Res., 107, 4046 (2002).
- 23) Y. Sadanaga, R. Takaji, A. Ishiyama, K. Nakajima, A. Matsuki, H. Bandow : *Rev. Sci. Instrum.*, 87, 074102 (2016).
- 24) Y. Sadanaga, A. Ishiyama, R. Takaji, A. Matsuki, S. Kato, K. Sato, K. Osada, H. Bandow: *Atmos. Environ.*, **196**, 20 (2019).



定永靖宗 (Yasuhiro SADANAGA) 大阪公立大学大学院工学研究科 (〒599-8531 大阪府堺市中区学園町 1-1).東京 大学大学院理学系研究科化学専攻博士課 程修了.博士(理学).《現在の研究テー マ》大気中窒素酸化物種および光化学オ キシダントの動態解明.《主な著書》"大 気環境の事典",(分担執筆),(朝倉書店). E-mail:sadanaga@omu.ac.jp