

離島における大気中の HNO_3 、 HCHO 、 H_2O_2 の モニタリングと対流圏光化学反応の解明

The monitoring of atmospheric HNO_3 , HCHO and H_2O_2 in remote islands and
the clarification of photochemical reaction in the troposphere

研究代表者 慶應義塾大学理工学部応用化学科助手 駒崎雄一
Instructor, Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology,
Keio University, Yuichi Komazaki
共同研究者 慶應義塾大学理工学部応用化学科教授 田中 茂
Professor, Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology,
Keio University, Shigeru Tanaka

Recently, a lot of anthropogenic pollutant gases (SO_x , NO_x , HCs) which are emitted from the combustion of fossil fuel in the East Asia countries with their industrialization are transported to Japan by the westerly wind. During their long-range transportation, NO_x are photochemically oxidized to strong acidic gas of HNO_3 , which cause acidification of the atmosphere, and also HCs are photochemically oxidized to HCHO along with radicals such as OH , HO_2 , and RO_2 , which accelerate the photochemical air pollution. Therefore, it is important to understand the influence of pollutants from East Asia, and the mechanism of photochemical formation.

We have developed an automated measurement system for the monitoring of HNO_3 and HCHO by using the diffusion scrubber methods and ion chromatography or HPLC, respectively. Using this measurement system, we observed concentrations of HNO_3 and HCHO in the atmosphere at remote islands of Okinawa and Oki, Japan from July, 1997 to Aug., 1998.

This study describes the behaviors and the distributions of HNO_3 and HCHO in the atmosphere. HNO_3 concentration was ranged 0.002 to 0.4 ppbv, and HCHO concentration was ranged 0.1 to 2.8 ppbv at Okinawa. A diurnal variation of HNO_3 and HCHO concentration that shows high in the daytime due to photochemical production and low in the nighttime were observed at Okinawa and Oki. Both concentrations of HNO_3 and HCHO were highest in May-June. This can be influenced by the long-range transportation from the East Asian countries.

We have estimated the concentration distribution of HCHO in the atmosphere at Okinawa from steady state model of photochemical oxidation of HCs . It showed that for the formation of HCHO the contribution of CH_4 was about 10-20%, and that of NMHCs was about 80%, in which most effective precursor was isoprene, in Okinawa.

研究目的

近年、東アジア地域は経済の急速な発展に伴い、欧米に次ぐ SO_2 、 NO_x 、 HCs を排出しており、今後、更に増大することが予想される。そして、季節風下に位置する日本への長距離輸送による大気汚染が深刻化すると考えられる。これら SO_2 、 NO_x 、 HCs は酸性雨の前駆体であるとともに、対流圏の光化学反応を大きく支配する。対流圏における光化学反応は、 OH 、 HO_2 、 RO_2 といった含酸素ラジカル種の連鎖反応が核となり起こる。しかしながら、これらのラジカル種を直接測定することは非常に困難である。そこで、対流圏の光化学反応過程を解明する上では、比較的安定な中間体として生成する HCHO が重要な指標になる。大気中の HCHO は、主として炭化水素と OH 、 O_2 、 NO との反応により生成される光化学生成物質である。そして、 HCHO はその光分解過程において HO_2 、 RO_2 を供給し、光化学反応を更に促進する。その際、生成した

HO_2 は2分子が反応して酸化力の非常に強い H_2O_2 を生成する。更に H_2O_2 は光分解により OH を、 OH との反応により HO_2 を供給し光化学反応を促進する。また、大気中の HNO_3 は大気中の NO_x の最終光化学酸化物であり、大気の酸性化に直接寄与する。従って、 HNO_3 、 HCHO および H_2O_2 の濃度変化を正確に測定することは OH 、 HO_2 、 RO_2 の生成・消滅量を見積もることであり、対流圏大気中の光化学反応過程を定量的に捉えることができる。

本研究では、中国、台湾に近い沖縄、韓国および中国からの越境汚染の影響を受けやすい隠岐島において大気中の HNO_3 、 HCHO 、 H_2O_2 濃度をモニタリングし、それらの濃度分布とその挙動を解析し、光化学反応の解明を行うことを目的とする。

研究経過

これまでに対流圏の HNO_3 、 HCHO および H_2O_2 を

バックグラウンド地域で長期間連続して測定した例は国の内外を問わず殆どなく、光化学反応モデルによるシミュレーション結果のみである。その理由は、これらの大気濃度は sub-ppbv~some-ppbv レベルと極微量であり、HNO₃、HCHO および H₂O₂ の自動連続測定装置が市販されていないためである。

これまで、著者らは、多孔質ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) チューブを用いた拡散スクラバーを用いて、大気中の HNO₃¹⁾、HCHO²⁾ および H₂O₂ などの微量ガス成分を選択的に捕集できる新たな捕集方法に関する研究に取り組み、更には、分析装置であるイオンクロマトグラフや高速液体クロマトグラフ (HPLC) とを組み合わせて、大気中の微量ガス成分濃度を1時間毎に自動連続測定できる装置 (検出限界: 0.1ppbv) を開発してきた。そこで、本研究では、拡散スクラバーを用いた自動連続測定装置を沖縄、隠岐島に設置し、HNO₃ および HCHO 濃度をモニタリングした。そして、対流圏大気中の HNO₃、HCHO の濃度分布とその挙動を解析し、特に、HCHO の光化学生成について検討を行った。本観測は、平成 10 年度も継続しており、東アジア諸国からの長距離輸送による大気汚染の現状と対流圏光化学反応の解明に関する更なる知見が得られることが期待される。

研究成果

1. 自動連続測定装置

多孔質ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) チューブを用いた HCHO 捕集用拡散スクラバーの概略を Fig.1 に示した²⁾。拡散スクラバーに使用した多孔質 PTFE チューブは、疎水性を有し、表面張力の大きい液体は通過し難いが、多孔質であることから気体は容易に通過する。この機能性チューブを使用した拡散スクラバーに、大気を層流条件で吸引すると、拡散定数の大きいガス成分は多孔質 PTFE チューブ内壁へ拡散し、多孔質 PTFE チューブの細孔を透過し、外側を流れる吸収液に捕集される。一方、大気中の粉塵 (粒子) は拡散定数が小さいので、そのままチューブを通過してしまう。この様に、拡散スクラバー法はガス成分のみを選択的に捕集する方法で、粒子を除去した後にガス成分を捕集する従来法とは全く発想の異なる新しい方法である。

大気中の HNO₃ は拡散スクラバーとイオンクロマトグラフとを組み合わせた自動連続測定装置で1時間毎に測定した¹⁾。吸収液には純水を使用し、試料溶液中の NO₃⁻ は濃縮カラムで全量濃縮し、イオンクロマトグラフで分析した。また、大気中の HCHO は、拡散スクラバーと HPLC を組み合わせた自動連続測定装置で1時間毎に測定した²⁾。その概略を Fig.2 に示した。吸収液には 60ppmDNPH/3%H₃PO₄/CH₃CN 溶液を使用した。吸収液に溶解した HCHO は DNPH と反応し安定な誘導体を形成し、誘導体の UV 吸収 (360nm) を

HPLC で分析した。

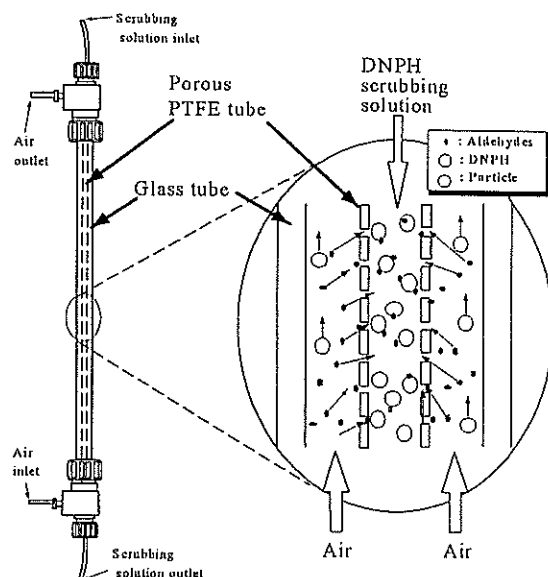
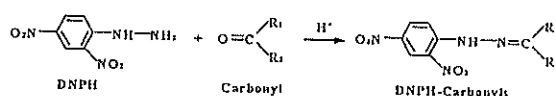


Fig.1 Schematic diagram of an annular diffusion scrubber with a porous PTFE tube for collecting HCHO and CH₃CHO in the atmosphere.

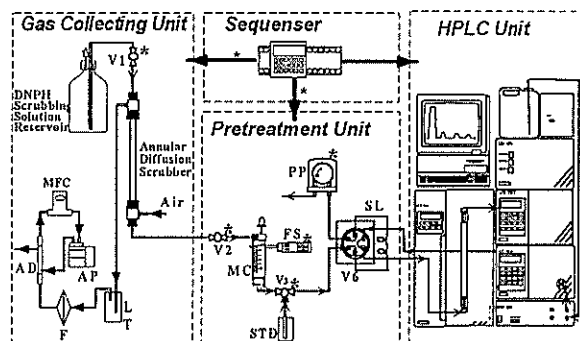


Fig.2 Instrument description of an automated continuous measurement system for the monitoring of HCHO and CH₃CHO by using an annular diffusion scrubber coupled to HPLC. AD, air wiper; MFC, mass flow controller; AP, air suction pump; F, filter; LT, liquid trap; V1 and V2, 2-port valve; V3, 3-port valve; MC, mixing chamber; STD, standard solution; FS, fiberoptic sensor; PP, peristaltic pump; V6, 6-port valve; SL, Sample loop.

2. 大気調査結果

大気調査は、1997年7月11日～1998年8月10日の期間、沖縄（辺戸岬大・辺野喜）、および1998年7月3日～8月10日の期間、島根県隠岐島（五箇村）において行った。

1. 大気中の HNO_3 の測定結果

沖縄における大気中の HNO_3 について1997年8月～1998年7月における月平均値をFig.3に示した。大気中の HNO_3 濃度は、太平洋高気圧に覆われる8～9月に最も低くなり(Av. 0.01ppbv, n=42)、3月(Av. 0.08ppbv, n=216)および6月(Av. 0.07ppbv, n=221)にピークが認められた。春先の高濃度の出現については、季節風の影響による東アジア地域からの長距離輸送の影響が示唆される。また、5月は梅雨期にあたり、大気中の HNO_3 は降雨により除去され、比較的低濃度となった。また、紫外線強度強い6月には光化学生成が促進され、比較的高濃度の HNO_3 が認められた。

島根県隠岐島において1998年7月3日～8月10日の期間に測定された HNO_3 の各時刻における平均値をFig.4に示した。その結果、夜間は約0.02～0.03ppbvと低濃度を示し、昼間に増加し、15時頃に約0.07ppbvとピークが出現する典型的な日変化が認められた。従って、 HNO_3 の光化学生成の寄与が大きいことが示唆された。

2. 大気中の HCHO の測定結果

沖縄における大気中 HCHO の各時刻の平均濃度を月別(1997年7月～1998年8月)ごと、Fig.5にプロットした。いずれの月も日中に高濃度となる明確な日変化が見られ、光化学反応による HCHO の生成の寄与が高いことが認められた。 HCHO 濃度は冬季に最も低くなり(12月:0.29ppbv (n=163))、初夏にピーク(5月:1.28ppbv (n=138))を持つ傾向が見られた。

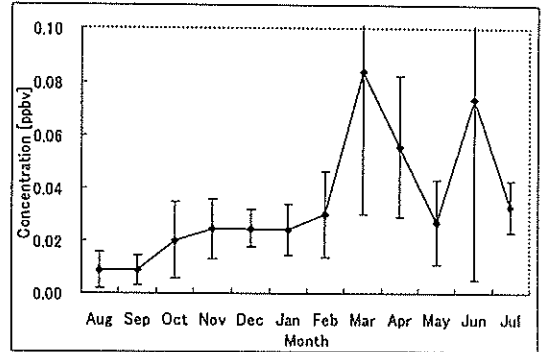


Fig.3 Seasonal variation of HNO_3 concentration in the atmosphere at Okinawa, from Aug., 1997 to Jul., 1998.

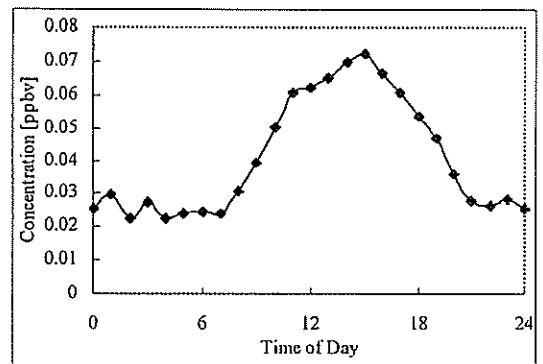


Fig.4 Diurnal variation of HNO_3 concentration in the atmosphere at Oki during July 3-Aug. 10, 1998.

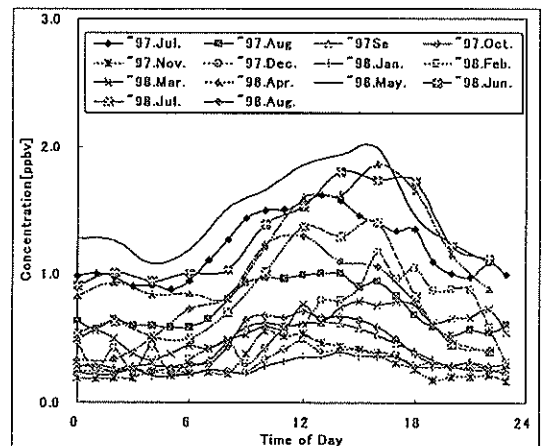


Fig.5 Diurnal and seasonal variation of HCHO concentration in the atmosphere, from Okinawa, from Aug., 1997 to Jul., 1998.

3. HCHO 濃度のモデルシミュレーション

大気中の HCHO はメタンをはじめとする炭化水素(RH)の光化学酸化反応により生成され、光分解および OH ラジカルとの反応により消滅する。炭化水素 (メタン、エテン、プロペン、イソプレン) からの HCHO 生成速度を P_{total} とすると、定常状態濃度 $[HCHO]_{ss}$ は、以下のように示される。

Production rate of formaldehyde P

$$P_{total} = P_{CH_4} + P_{isoprene} + P_{Ethene} + P_{Propene}$$

$$P_{Ethene} = k [Ethene][O_3] \quad [Altshuller, 1993]$$

$$P_{Propene} = k [Propene][O_3] \times 0.2 \quad [Altshuller, 1993]$$

$$P_{CH_4} = k_3 [NO][OH] \frac{k_1 [CH_4] + k_{3a} [CH_3OOH]}{k_3 [NO] + k_2 [OH]} \frac{k_{11} [CO] + k_{12} [O_3] + k_{14} [CH_4]}{k_{17} + k_{16} [O_3]}$$

$$+ [CH_3OOH]k_5 + k_{3a} [OH]$$

Destruction rate of formaldehyde D

$$D = (j_6 + j_7 + k_6 [OH] + V_{dep}/H) [HCHO]$$

Steady state HCHO concentration, $[HCHO]_{ss}$

$$[HCHO]_{ss} = P_{total}/D$$

この光化学モデルを用いて 1997 年 7 月 11 日～8 月 6 日の期間、沖縄で測定された大気中の HCHO 濃度についてシミュレーションを行った。Fig.6 に実測値とモデル値を合わせて示した。その結果、実測値(実線)とモデル値(破線)には良い一致が認められた。光化学モデルの計算結果から、ホルムアルデヒドの生成には、メタンの寄与は 10-20%程度であるのに対して NMHC (非メタン炭化水素) の寄与は 80%と大きいことが明らかとなった。更に、NMHC のうちイソプレンの寄与が大きく、植物起源の影響が大きいことが推測される。

また、この光化学モデルを用いて沖縄におけるホルムアルデヒドの月ごとの濃度レベルを同様に算出した結果、7 月 1-1.5ppbv, 9 月 0.3-0.6ppbv, 11 月 0.2-0.5ppbv となり、これらの計算値は各月におけるホルムアルデヒドの実測値とほぼ一致した。

従って、本モデルの妥当性が実証された。

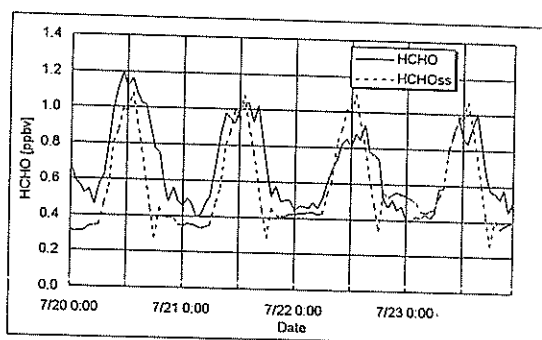


Fig.6 Concentration variation of HCHO in the atmosphere observed at Okinawa in Jul. 20-23, 1997 and estimated by steady state model.

発表論文リスト

1) 田中 茂、駒崎雄一、渡辺和章、桜井清之、花岡 譲、猪俣 保、松本恭知、拡散スクラバーとイオンクロマトグラフィーを用いた大気中の微量酸性・塩基性ガス (HCl, HNO₃, HNO₂, SO₂, HCOOH, CH₃COOH, NH₃) の自動連続同時測定装置の開発、環境と測定技術、Vol.21、13-23 (1994).

2) Y. Komazaki · M. Hiratsuka, · Y. Narita S. Tanaka · T. Fujita, The development of an automated continuous measurement system for the monitoring of HCHO and CH₃CHO in the atmosphere by using an annular diffusion scrubber coupled to HPLC, Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, in press.

3) Shigeru Tanaka, Yuichi Komazaki, Takahiko Hirahara and Yusuke Kano, Transport of air pollutants from the East Asia to the sea near Japan and their influence on the marine atmosphere, Proc. of 7th Asian Chemical Congress, Federal of Asian Chemical Societies (FACS), May 16-20 (1997).

4) Y. Komazaki, S. Tanaka, Y. Narita, T. Fujita, A New Measurement Technology for Trace Gases in the atmosphere by Using the Diffusion scrubber Method, Proc. of International Symposium on Atmospheric Chemistry and Future Global Environment Nov. 11-13 (1997).