

沖縄県における亜硝酸ガスの挙動*

岩崎綾・野口泉**・友寄喜貴・嘉手納恒***・渡口輝

Atmospheric Behavior of Nitrous Acid at Cape Hedo, Okinawa*

Aya IWASAKI, Izumi NOGUCHI**, Nobutaka TOMOYOSE, Hisashi KADENA*** and Akira TOGUCHI

要旨: 沖縄県国頭村辺戸岬および南城市大里における 2008 年 4 月から 2012 年 3 月までの亜硝酸ガス (HONO) 濃度は、辺戸岬では最高値が 4.6 nmol m^{-3} 、平均値は 2.0 nmol m^{-3} であり、大里では最高値が 9.2 nmol m^{-3} 、平均値は 3.8 nmol m^{-3} であった。HONO 濃度は冬季に高く夏季に低下する傾向を示した。辺戸岬において北寄りの風向の時に HONO 濃度が高いことから、大陸からの移流により増加した NO_2 が大気中水分と物質表面上で $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{HONO}$ の反応をしたことにより HONO が生成したと示唆された。他の地域では大気中の水分量が前述の反応の制御因子となることが報告されているが、HONO 濃度と絶対湿度の間に有意な相関が見られなかったことから、気温および湿度が高い辺戸岬では大気中の水分量は反応の制御因子とならないことが示唆された。

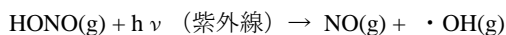
Key words: 亜硝酸ガス, HONO, 沖縄県, 酸性雨調査, 乾性沈着, 越境移流

I はじめに

当所では、環境省委託により国設辺戸岬酸性雨測定所で越境大気汚染・酸性雨対策調査観測を実施している。

また、全国環境研協議会酸性雨広域大気汚染調査研究会の酸性雨全国調査にも参加している。調査は湿性沈着と乾性沈着について実施され、このうち乾性沈着では 4 段ろ紙式フィルターパック (以下 FP) 法によるエアロゾルおよびガス成分の観測を行っている。4 段ろ紙式 FP 法では、窒素酸化物として粒子状 NO_3^- および HNO_3 ガスが同時捕集できるが、ろ紙を 1 段追加した 5 段ろ紙式 FP 法にすると亜硝酸ガス (以下 HONO) の観測も可能¹⁾である (図 1)。

HONO は反応性が高く、以下の反応式に示すように紫外線により分解され、光化学反応に重要な OH ラジカル ($\cdot\text{OH}$) の供給源となる²⁾。



HONO は NO_2 や NO に次ぐ組成比の大きい窒素酸化物である場合が報告されており、その挙動は大気環境中への影響が無視できない^{3),4)}とされている。大気中の HONO は、自動車排気ガスや野焼きのような発生源からの直接排出のほか、 $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{HONO}$ のような物質表面上での二次生成が報告^{2),5)}されている。

今回は 2008 年度から 2011 年度に国頭村辺戸岬および南城市大里で実施した FP 法により得られた HONO 観測

結果について報告する。

II 方法

1. 観測地点

観測は 2008 年 4 月から 2011 年 3 月の間、沖縄県国頭村内の国設辺戸岬酸性雨測定所 (以下、辺戸岬という) および沖縄県南城市大里の沖縄県衛生環境研究所 (以下、大里という) の 2 地点で行った (図 2)。辺戸岬は沖縄本島最北端に位置し、周辺にはサトウキビ畑、原野が広がる。海岸からの距離は約 200 m である。大里は農村の小高い丘の上に位置し、周辺は畑地で養豚・養鶏場がある。大規模な SO_2 および NO_x 発生源はなく、最も近い海岸から約 2 km の距離がある。データを精査した上、辺戸岬で 5 段ろ紙 FP 法にリークの疑いがあった期間のデータについては解析から除外した (2010 年 8 月から 2011 年 9 月)。また、辺戸岬における NO および NO_2 濃度、 O_3 濃度は自動測定装置の結果を解析に用いた。

2. 大気中のエアロゾルおよびガス成分の捕集と分析

試料採取および分析は環境省の技術マニュアル⁶⁾に準じ、HONO 捕集のため 5 段ろ紙式 FP 法を用いた。流量を $1 - 2 \text{ L min}^{-1}$ に保ち、1 段目のろ紙 (F0 ろ紙とする) にエアロゾル成分を、2 - 5 段目のろ紙 (順に F1, F2, F2' および F3 ろ紙とする) にガス成分を捕集した。捕集期間は原則 2 週間とした。捕集後のろ紙はポリプロ

*本研究の一部は科学研究費補助金基盤研究 C (24510023) の助成を受けた。

**北海道立総合研究機構 環境科学研究センター

***現所属：沖縄県環境整備課

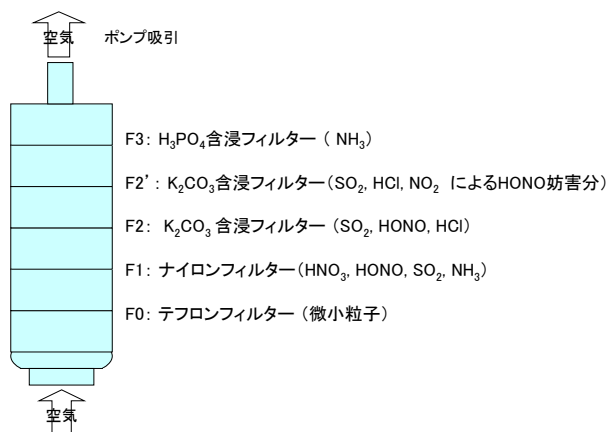


図1. 5段ろ紙式フィルターパック法概略図.



図2. 調査地点.

ピレン試験管にとり, F2およびF2'はそれぞれ0.05% (v/v) 過酸化水素水 20 ml を, その他のろ紙はそれぞれ純水 20 ml を加え, 振とう器で捕集成分を抽出し, イオンクロマトグラフ法によって陽イオン (Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺ および Ca²⁺) および陰イオン (Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻ および SO₄²⁻) 濃度を測定した. 各ろ紙の測定結果と吸引流量から HNO₃, HONO, HCl および NH₃ ガス濃度を算出した. HONO の算出は次式¹⁾によって行った.

$$\text{HONO} = \text{NO}_2^- (\text{F1}) + \text{NO}_2^- (\text{F2}) + \text{NO}_3^- (\text{F2}) - \text{NO}_2^- (\text{F2}') - \text{NO}_3^- (\text{F2}')$$

III 結果

1. 沖縄県における HONO 濃度変動

辺戸岬および大里における HONO 濃度変動を図3に示す. 観測期間中の辺戸岬における最高値は 4.6 nmol m⁻³ (2012年2月) で, 平均値は 2.0 nmol m⁻³ であった. 大里では最高値は 9.2 nmol m⁻³ (2011年1月) で, 平均値は 3.8 nmol m⁻³ であった. HONO 濃度は冬季に高く夏季に低下する傾向を示し, 辺戸岬よりも大里で約2倍高い結果となった.

2. 辺戸岬における粒子状 NO₃⁻ 濃度

図4に辺戸岬における粒子状 NO₃⁻ (NO₃⁻ (p) とする) および HNO₃ 濃度変動を示す. NO₃⁻ (p) は HONO と同様の変動パターンを示した. HNO₃ の濃度変動は HONO や NO₃⁻ (p) とは異なり, 冬季に低く夏季に高いパターンを示した.

3. 辺戸岬における窒素酸化物組成比

辺戸岬に設置されている自動測定機による NO および NO₂ 濃度を使用して観測期間中の平均窒素成分比を算出したところ, NO₃⁻ (p) > NO₂ > NO > HNO₃ > HONO の順であった. HONO の組成比は約3%であり, これまでの NO₂ や NO に次ぐ組成比という報告^{3), 4)}とは異なる結果となった.

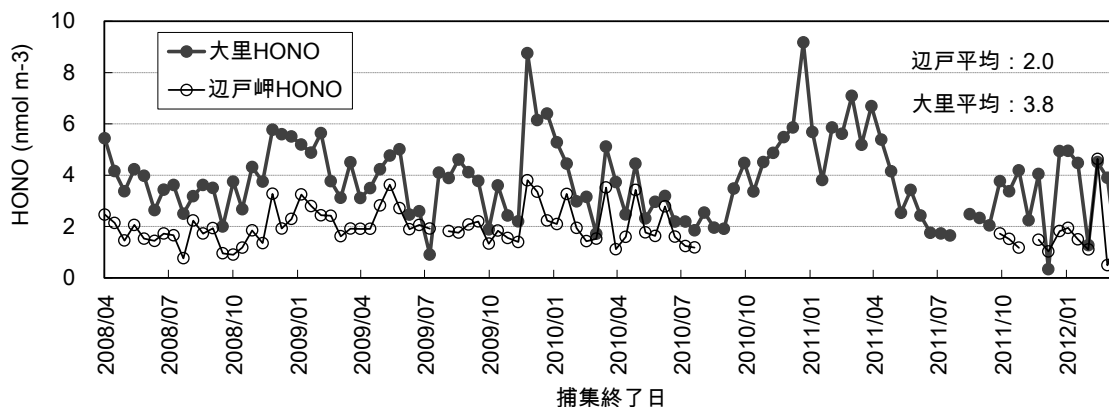


図3. 2008年4月から2012年3月の辺戸岬および大里における HONO 濃度変動.

IV 考察

1. 沖縄県における HONO 濃度と他地域との比較

札幌や神戸などの都市域では、HONO の 2011 年度平均値が 25.6 および 35.6 nmol m^{-3} であり⁷⁾、沖縄県の HONO 濃度は都市域と比較して低かった。一方、北海道の利尻、母子里および高知県の香北では 2011 年度平均値が 3.4、3.2 および 5.0 nmol m^{-3} であり⁷⁾、辺戸岬や大里と同程度であった。NO₂ 排出量が多いと考えられる都市域において HONO 濃度が高い傾向がみられることから、沖縄県内においても NO₂ 排出量が多い地点では HONO 濃度が高くなること、辺戸岬と大里の濃度差 (図 3) からも考えられる。また、土壌から発生した NO が NO₂ に酸化され HONO が二次生成する²⁾ ことから、農地からの HONO の発生についても考慮する必要がある。沖縄県内において

も観測地点の環境により HONO 生成過程に違いが生じることが考えられ、その解明は今後の課題である。

2. 辺戸岬における HONO 濃度変動と風向の関係

辺戸岬に設置されている気象観測装置の観測結果を用いて、2009 年 4 月から 2010 年 8 月の辺戸岬における HONO の濃度変動と風向 1 時間値の観測頻度の関係を図 5 に示した。HONO 濃度が高い時期には北寄りの風が卓越していることが多かった。また、図 6 に示すように辺戸岬における NO₂ および HONO 濃度は同様の挙動を示した。観測地点の周辺に HONO や NO₂ の大規模発生源がないこと、北寄りの風向の時に HONO 濃度が高いことから、大陸からの移流により増加した NO₂ が大気中水分と物質表面上で $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{HONO}$ の反応をしたこ

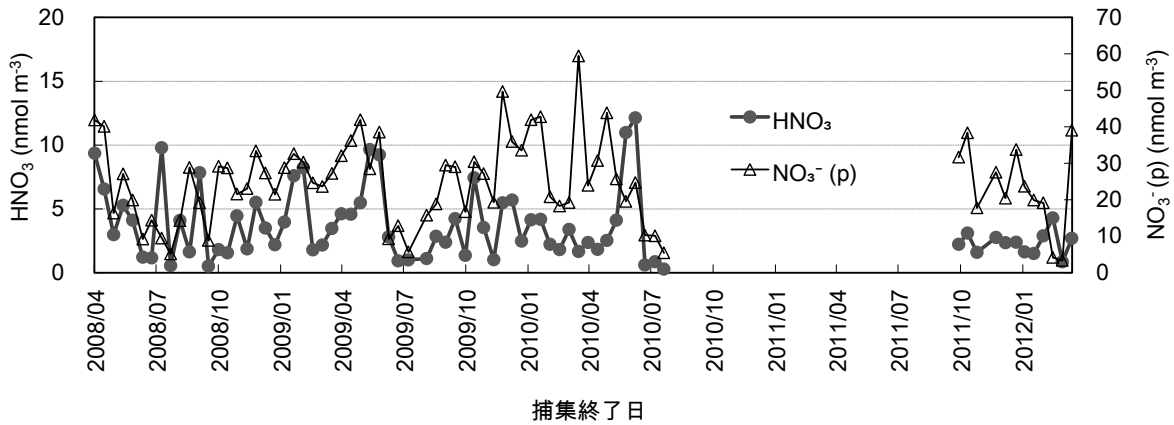


図 4. 2008 年 4 月から 2012 年 3 月の辺戸岬における粒子状 NO₃⁻ および HNO₃ 濃度変動。

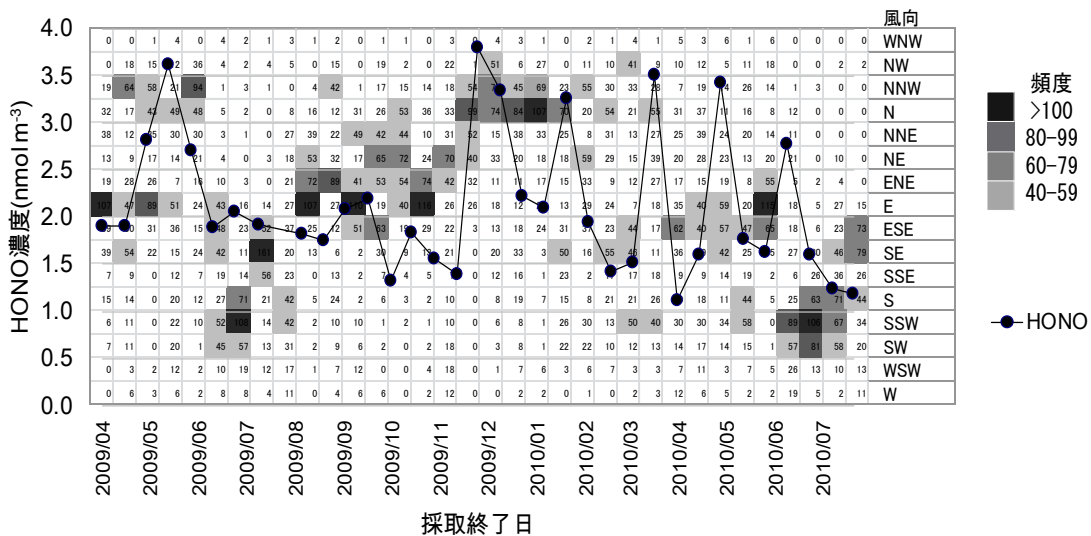


図 5. 2009 年 4 月から 2010 年 8 月の辺戸岬における HONO の濃度変動と風向 1 時間値の観測頻度。

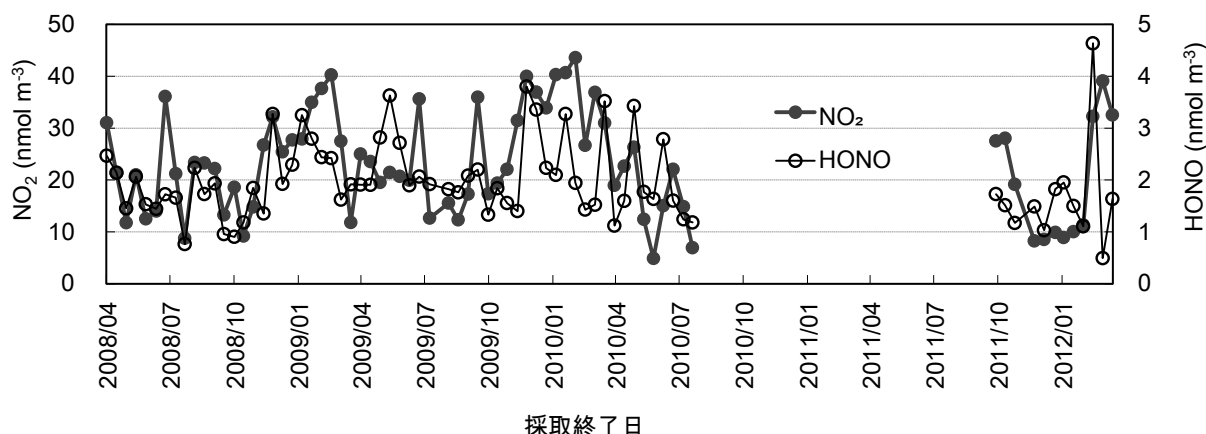


図6. 2008年4月から2012年3月の辺戸岬におけるNO₂およびHONO濃度.

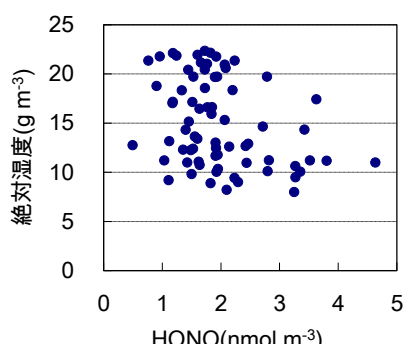


図7. 辺戸岬におけるHONO濃度および絶対湿度の関係.

とによりHONOが生成したと示唆された.

この反応には水分が不可欠な要素である. 図7に辺戸岬におけるHONO濃度と絶対湿度⁸⁾の関係を示した. 札幌, 豊橋および神戸などの観測地点ではHONOと絶対湿度が連動している場合が多く見られる⁹⁾が, 辺戸岬においては有意な相関は見られなかった. 気象庁のデータ⁸⁾から算出された, 札幌, 神戸および沖縄の2011年平均絶対湿度はそれぞれ6.1, 9.6および15.3 g m⁻³であり, 沖縄における絶対湿度が他の約2倍高く, 一年を通して札幌や神戸の年平均値と同程度かそれ以上であった. これらより, $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{HONO}$ の反応において沖縄では大気中の水分量は反応の制御因子とならないことが示唆された. 沖縄におけるHONO生成機構については, 重要な課題として今後さらに検討する必要がある.

<謝辞>

本研究にあたり, 環境省による国設酸性雨局である辺戸岬局のデータを用いた. 深く感謝する.

V 参考文献

- 1) 野口泉・大塚英幸・秋山雅行・酒井茂克・加藤拓紀 (2007) フィルターパック法による亜硝酸ガス濃度の測定. 大気環境学会誌, 42 (3) : 162-174.
- 2) 野口泉・林健太郎・加藤拓紀・山口高志・秋山雅行・大塚英幸 他 (2010) 北日本における亜硝酸ガス濃度と窒素酸化物由来成分の挙動. 大気環境学会誌, 45 (4) : 153-165.
- 3) 野口泉・山口高志 (2010) 大気からの窒素成分沈着. 地球環境, 15 (2) : 111-120.
- 4) 恵花孝昭・立野英嗣・三上篤・水嶋好清・三賢雄 (2010) 札幌市における亜硝酸ガスの挙動. 札幌市衛生研究所年報, 37 : 65-68.
- 5) 林健太郎・野口泉 (2006) 濃度勾配が示す草地からの亜硝酸ガスの間接発生. 大気環境学会誌, 41 (5) : 279-287.
- 6) EANET (2010) Technical Document for Filter Pack Method in East Asia.
- 7) 野口泉・山口高志・松本理恵 他 (2013) わが国における大気中HONOの挙動(4). 第54回大気環境学会年会講演要旨集, 342.
- 8) 気象庁 HP 「過去の気象データ検索」, (<http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrm/index.php>). 2014年9月アクセス
- 9) 野口泉・山口高志・松本理恵 他 (2014) わが国における大気中HONOの挙動(5). 第55回大気環境学会年会講演要旨集, 506.