

PAN 濃度を指標とした東アジアの 光化学大気環境の評価に関する基礎的研究

学位論文内容の要旨

東アジア地域においては、近年の経済発展にともない、大気汚染物質が大量に排出されており、地域環境や地球環境に与える影響が危惧されている。これまで、硫黄酸化物(SO_x)に関しては酸性雨に大きな影響を及ぼすものとして様々な研究が行われてきたが、窒素酸化物(NO_y : NO_x , PAN, 硝酸など)については現在のところ東アジアからの排出量が欧米に比べて少ないこと、また、反応過程が複雑で予測が困難であることなどから、その動態について十分な知見が得られていない。しかし、東アジア地域の NO_y の排出量は今後急速に増加し、2020年までに1990年の3倍以上になるとの予測もなされている。このため、 NO_y は今後酸性雨の原因物質としての寄与が増大すると考えられる。また、 NO_y はオゾンの生成に強い影響を持つ。オゾンは温室効果気体であり、同時に、光化学スモッグの成分として人体に悪影響を与える。さらに、オゾンは大気中の光化学反応に決定的な役割を果たす大気成分であるため、その動態の解明は東アジア地域の大気環境の予測、制御において重要な課題となる。しかし、オゾンは自然発生源(成層圏)を持ち、北半球中緯度ではその測定から人為汚染による影響のみを見ることは難しい。

パーオキシアセチルナイトレート(PAN: Peroxyacetyl Nitrate)は自然発生源を持たず、人為起源の炭化水素と NO_x の光化学反応によってのみ生じるため、その濃度は汚染気塊の光化学反応の進行度を反映している。また、水に不溶であること、低温条件下で分解反応速度が小さいことから大気中での寿命が長く、長距離輸送される。さらに、温暖な遠隔地において分解し、 NO_2 を放出するため、PAN はバックグラウンド地域における主要な NO_x 源であり、オゾンの生成に大きな影響を持つと考えられている。このように、PAN は窒素酸化物、および、オゾンの大陸間規模の反応・輸送を評価する上で重要な指標物質と考えられるが、これまでアジア地域において継続して測定された例はなく、その動態は明らかになっていない。

以上の背景から、本研究では、1) 北海道札幌市における PAN の長期連続測定、及び札幌近郊の手稲山山頂における観測を行い、広域的な大気汚染物質の反応・輸送が PAN の濃度変動に与える影響を明らかにした。2) 東アジア地域を対象とした数値モデルを作成して、大気汚染物質の反応及び長距離輸送が測定した濃度に与える影響を評価した。3) 東アジア地域における将来的な大気汚染物質排出量の増加による、大気環境の変化について基礎的な検討を行った。以下に本研究の概要を述べる。

第一章では、東アジア地域の大気環境の現状と将来予測について概説した。また、対流圏光化学反応について概説し、光化学反応指標としての PAN の重要性、及びバックグラウンド地域における NO_x 源としての PAN の役割を述べた。

第二章では、長期間の PAN 濃度測定を行うための自動測定装置の開発について述べた。これまで PAN の測定には液体酸素やドライアイスを用いた冷却濃縮捕集法が用いられてきたが、本装置は常温、非濃

縮で測定を行うため、冷媒の交換や試料の加熱脱着などの作業が不要となり、長期連続測定が可能となった。

第三章では、上記の自動測定装置を用いて札幌で行った、アジア地域では初めての PAN の長期測定結果について述べた。測定は 1997 年 7 月より 1999 年 9 月まで行い、以下の知見を得た。1) PAN 濃度の月別中央値は夏期に低く冬期に高い。中央値の最小値は 0.04ppb、最大値は 0.37ppb であった。月別中央値は、過去にイギリス、アメリカなどで行われたバックグラウンド地域の PAN 濃度測定結果と同程度の値となっており、札幌における PAN 濃度の月別中央値は東アジア地域の広域的な濃度の季節変動を反映すると考えられる。2) 夏期晴天日においては、PAN 濃度は日中に高く夜間に低い。この変動は同時に測定されたアルデヒド類やオゾンの濃度変動とも一致しており、夏期晴天日の日中では札幌において光化学反応が進行することによって PAN が生成していると考えられる。3) 冬期においては PAN の日変動は見られず、数日規模で通常の 2~5 倍の高濃度になる変動を示した。また、PAN 生成反応の無い夜間に高濃度となる場合があった。これらのことから、札幌の PAN の濃度は夏期晴天日を除いて広域的な濃度分布によって決定されると考えられる。

第四章では、手稲山山頂において大気汚染物質の測定を行い、反応・輸送指標としての PAN の有効性を検証した。測定は 1999 年 2~5 月に行い、札幌市街地(以下市街地と記す)における測定と比較検討し、以下の知見を得た。1) 手稲山におけるオゾン濃度は市街地と比較して高く、また、安定していた。オゾンは NO との反応性が高く、市街地においては自動車排ガスなどと反応して濃度が大きく変動する。このことから、手稲山の測定値に対して NO を始めとする市街地由来の汚染物質の影響は少ないと考えられる。2) PAN 濃度は市街地と手稲山で良く一致した。このことから、市街地における PAN 濃度は近傍から排出される大気汚染物質の影響を受けておらず、広域的な PAN の輸送で決定されることが確かめられた。

第五章では、東アジア地域を対象とした反応・輸送モデルの開発について述べた。モデルは、化学種の発生、反応、輸送を考慮した 3 次元モデルである。反応計算には、酸性沈着モデルに使用される反応スキーム(RADM2)を用い、解法として SMVGEAR 法を用いた。移流の計算には 2 次モーメント法を用いた。気象データは、気象庁の全球客観解析データを用いた。化学種の発生は、地域毎の人為汚染物質排出量を与えた EDGAR のデータを用いた。

第六章では、開発したモデルを用いて東アジア地域の大気汚染物質の反応・輸送について検討した。その結果、冬期に札幌で観測された数日規模の PAN 高濃度現象を再現できた。この現象は、主に中国北部で発生した汚染気塊中で光化学反応が進行し、日本付近まで数百 km 以上にわたって長距離輸送され、PAN 及び大気汚染物質の高濃度域を形成することによって生じることがわかった。すなわち、PAN の高濃度現象が広域的な大気汚染物質の濃度分布を反映していることがモデルからも確認された。

第七章では、今後予想される東アジア地域からの大気汚染物質の排出量増加が、大気環境に与える影響について検討した。Aardenneらの予測に基づき、東アジア地域における NO_xなどの 2020 年の排出量が現在の 3.5 倍と仮定した計算を行い、以下の結果を得た。PAN 濃度は汚染物質発生源付近で数 ppb、日本付近では約 1ppb 増加した。同時にオゾン濃度は発生源付近で約 80ppb 増加して 100ppb を超える高濃度となり、また、日本を含む広い範囲で数十 ppb の増加が見られた。すなわち、発生源対策が不十分な場合、将来東アジア地域では、都市規模の光化学スモッグ、大陸規模の対流圏オゾンの増加、酸性雨などの大気汚染問題が進行すると考えられる。

以上、本研究では、PAN はアジア大陸からの窒素酸化物の長距離輸送の検出、および、広域の光化学大気環境の評価に有効であることを示した。また、現在、アジア大陸で排出された窒素酸化物が東アジアの広い範囲に輸送されており、将来的に様々な大気環境問題に大きく影響することを初めて明らかにした。今後、PAN 濃

度を指標として汚染の現状を把握するとともに、PAN を評価物質として、モデル計算によってもっとも適切な排出源シナリオを選択することが、大気汚染防止策の立案に有効であると考えられる。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 太 田 幸 雄
副 査 教 授 清 水 達 雄
副 査 教 授 田 中 信 壽
副 査 助 教 授 村 尾 直 人

学 位 論 文 題 名

PAN 濃度を指標とした東アジアの 光化学大気環境の評価に関する基礎的研究

東アジア地域においては、近年の経済発展にともない大気汚染物質が大量に排出されておりその影響が危惧されている。これまで硫酸化物については酸性雨との関連から様々な研究が行なわれてきているが、窒素酸化物（ NO_x (NO および NO_2)や、PAN（パーオキシアセチルナイトレート）、硝酸など）については、現在のところ欧米にくらべて東アジアからの NO_x の排出量が少ないこと、および大気中での反応過程が複雑で予測が困難であることなどから、その動態について十分な知見が得られていない。しかし東アジア地域における NO_x の排出量は今後急速に増大し、2020年には1990年の3倍以上になるとの予測もなされている。 NO_x は、気相炭化水素との光化学反応の結果、硝酸を生成し、酸性雨の原因物質となる。また光化学反応過程を通して PANを生成しさらにオゾンの生成を左右する。

PANおよびオゾンは人体や動植物に悪影響を及ぼす有害物質である。このうちPANは、水に溶けにくく、低温条件下では分解反応速度が小さい。そのため大気中での寿命が長く、長距離輸送され、遠隔地において気温の上昇とともに分解して NO_2 を放出し、遠隔清浄地域における NO_x の主要な供給源になっている。またPANは、自然発生源を持たず、人為起源の気相炭化水素と NO_x との光化学反応によってのみ生じるため、その濃度は汚染気塊の光化学反応の進行度をよく反映する。一方オゾンもまた光化学反応によって生成され、さらにオゾン自体がまた大気中で気相炭化水素と反応するなど、光化学反応過程に重要な役割を果たす。すなわちオゾンも光化学大気汚染状況をよく反映する成分である。しかしながらオゾンは、成層圏からの沈降・流入などの自然発生源をも持つため、オゾン濃度の変動から人為汚染による光化学大気汚染状況を評価することは困難である。

以上のようなことから、PANは、大陸規模での光化学大気汚染状況や汚染物質の輸送過程を評価する上で最適な指標物質と考えられる。しかしこれまでアジア地域においては、大気中 PAN濃度は継続して測定されておらず、その動態は明らかとなっていない。

このような背景から本論文では以下の研究が行なわれた。① PANの自動測定装置を開発し、北大工学部敷地内において大気中 PAN濃度の長期間連続測定を行なった。②遠隔地測定用のPANの自動捕集装置を開発し、手稲山頂において1999年2～5月に大気中PAN濃度の測定を行なった。③東アジア地域を対象とした大気反応・輸送数値モデルを作成し、東アジア地域における PANおよびオゾン濃度分布を算出して、札幌地域における実測結果と比較検討した。④東アジア地域における将来的な大気汚染物質排出量増加に伴う大気汚染状況の変化について、数値モデル計算に基づいて検討した。

これらの結果、以下の諸点が明らかとなった。①北大工学部敷地内（以下、札幌市街地と呼ぶ）における PAN濃度の月別中央値は夏季に低く冬季に高く、過去にイギリスや米国の田園地域において測定された値と同程度である。②札幌市街地における夏季晴天日の日中に、光化学反応により PANが生成される場合がある。③冬季には札幌市街地において PAN濃度の日変動は見られず、数日規模で通常の2～5倍の高濃度が見られ、またPAN生成反応のない夜間に高濃度となる場合がある。④冬季の手稲山頂における PAN濃度は、札幌市街地における濃度と良く一致する。⑤これらの結果から、札幌市街地において測定された PAN 濃度の月別中央値は、札幌市内から排出される大気汚染物質の影響を受けておらず、遠隔地において生成された PANの広域的な輸送により決定されていると思われる。⑥数値モデル計算の結果、冬季に札幌で観測された数日規模の PAN高濃度現象は、主として中国大陸北部で排出されたNO_xおよび気相炭化水素の光化学反応により大気中で生成されたPANが、日本付近まで数百km以上にもわたって長距離輸送された結果発生するものであると推定される。⑦東アジア地域の NO_xの排出量が現在の 3.5倍に増加すると仮定したモデル計算の結果では、PAN濃度は中国大陸の発生源地域で数ppb、日本付近で約 1 ppb 増加し、オゾン濃度も中国大陸の発生源地域で約80ppb、日本付近で数10ppb増加する。すなわち、今後東アジア地域では、発生源対策が不十分な場合には、大陸規模での大気汚染が進行すると予想される。

以上のように著者は、PAN の自動連続測定器を自作し、東アジア地域において初めての 大気中 PAN濃度の長期連続測定を実施して、札幌における PAN濃度の月別中央値が広域的な影響を受けていることを明らかにした。また、札幌における冬季の PANの高濃度現象が、中国大陸北部で排出された大気汚染物質の光化学反応により PANが生成され、長距離輸送された結果生じたものであることを、数値モデル計算により初めて明らかにした。さらにこれらの結果から、PAN が、大陸規模での光化学大気汚染状況や光化学大気汚染物質の長距離輸送を評価する上での最適な指標となることを確認した。

本研究成果は、今後ますます大気汚染の進行・激化が予想される東アジア地域において、大気保全対策の基礎となる汚染解析の精度向上に大きく寄与するものであり、大気環境保全工学の発展に対して大きく貢献するものである。

よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。