

報 文

NO_x 酸化物質(NO_z)計測手法の開発と山岳地域における実大気への応用

和田 龍一^{*1}, 定永 靖宗², 加藤 俊吾³, 勝見 尚也⁴, 大河内 博⁵,
岩本 洋子⁶, 三浦 和彦⁷, 小林 拓⁸, 鴨川 仁⁹, 松本 淳¹⁰,
米村正一郎¹¹, 松見 豊¹², 梶野 瑞王¹³, 畠山 史郎¹⁴

レーザー分光計測装置と化学発光分析装置を組み合わせ、NO_xの酸化物質であるNO_zを計測する分析手法を開発した。本研究では、化学干渉がなく、NO₂固有の吸収波長を用いることで濃度を正確に計測可能なレーザー分光法を用いてNO₂濃度を計測し、化学発光法により得たNO_y濃度とNO濃度からNO_z濃度を算出した。開発した分析手法を用いて、山岳地域である富士山頂にて2017年8月20日から22日にかけて、大気計測を行った。NO_z濃度の平均値は0.28±0.26 ppbであった。NO_z濃度が高い期間は中国韓国由来の気塊であり、濃度が低い期間は、海洋由来の気塊であったと推定した。NO_z濃度とO₃濃度に相関がみられ、相関プロットの近似直線の傾きからオゾン生成効率(OPE)を得た。山岳地域で観測したOPEは中国韓国由来の気塊では3~10、海洋由来の気塊では18であることが分かった。山岳地域によるNO_z濃度の分析手法を確立し、実大気の計測に応用した。

1 緒 言

NO_x(=NO+NO₂)は土壌起源や雷による大気化学反応による発生とともに、化石燃料を使用する際に含有する窒素化合物が原因で発生し、また自動車等の内燃機関にて、吸入大気中に含まれる窒素分子と酸素分子の熱分解によって生成した酸素原子との高温化学反応により発生する。NO_xはオゾンを生成する要因の一つであり人体や植物の生長に悪影響をあたえ、光化学スモッグ、酸性雨といった環境問題を引き起こす原因物質の一つである¹⁾。

近年日本全国のおゾン濃度が上昇している。理由の一つとして、NO_xなどの原因物質がアジア大陸から大陸風下の日本に運ばれる途中で大気中での化学反応によりオゾン生成し、日本のオゾン濃度を広域的に上昇させている可能性が指摘されている²⁾。経済発展の著しい中国のNO_x排出

量は近年減少傾向が指摘されているもののいまだ排出量は多く³⁾、これらが日本の大気環境に与える影響に関する知見を得ることは重要である²⁾。

大気中に排出されたNO_xは、大気中での化学反応を通してHNO₃やPAN(CH₃C(O)O₂NO₂, peroxy acetyl nitrate)といった化合物へ酸化される。NO_xを含めたこれら窒素酸化物の総和を総反応性窒素酸化物(total reactive nitrogen, NO_y)と呼ぶ。NO_yはそれを構成する化合物間の反応があっても保存されるため、NO_yの寿命はそれを構成する各化合物の光化学的寿命よりも長い。対流圏におけるNO_yは式(1)から成る⁴⁾。

* E-mail: wada@ntu.ac.jp

¹ 帝京科学大学生命環境学部自然環境学科: 409-0193 山梨県上野原市八ツ沢 2525

² 大阪府立大学大学院工学研究科物質・化学系専攻: 599-8531 大阪府堺市中央区学園町 1-1

³ 首都大学東京都市環境学部環境応用化学科: 192-0397 東京都八王子市南大沢 1-1

⁴ 石川県立大学生物資源環境学部環境科学科: 921-8836 石川県野々市市末松 1-308

⁵ 早稲田大学理工学部創造理工学部環境資源工学科: 169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1

⁶ 広島大学大学院生物圏科学研究科環境循環系制御学専攻: 739-8521 広島県東広島市鏡山 1-7-1

⁷ 東京理科大学理学部第一部物理学科: 162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3

⁸ 山梨大学生命環境学部環境科学科: 400-8510 山梨県甲府市武田 4-4-37

⁹ 東京学芸大学教育学部物理科学分野: 184-8501 東京都小金井市貫井北町 4-1-1

¹⁰ 早稲田大学人間科学学術院人間科学部人間環境科学科: 359-1192 埼玉県所沢市三ヶ島 2-579-15

¹¹ 国立研究開発法人農業・食品産業技術総合研究機構農業環境変動研究センター: 305-8604 茨城県つくば市観音台 3-1-3

¹² 名古屋大学宇宙地球環境研究所気象大気研究部: 464-8601 愛知県名古屋市千種区不老町 F3-3

¹³ 気象庁気象研究所環境・応用気象研究部第4研究室: 305-0052 茨城県つくば市長峰 1-1

¹⁴ 埼玉県環境科学国際センター: 347-0115 埼玉県加須市上種足 914

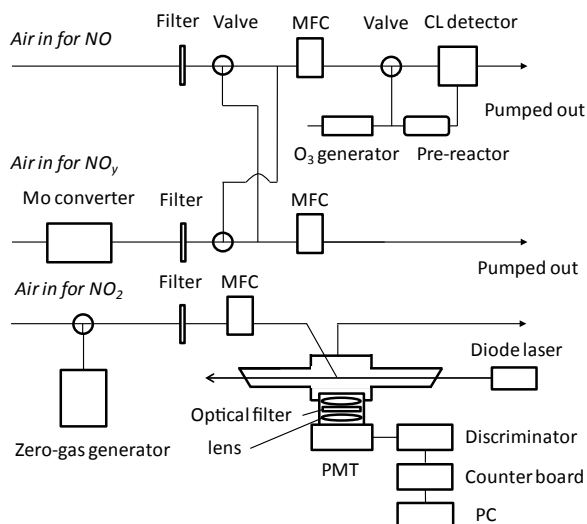
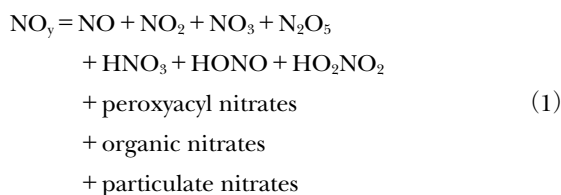


Fig. 1 Schematic diagram of a developed system for the detection of NO_x , which was employed for measurements at the summit of Mt. Fuji

The developed measurement system of NO_x consists of two parts: a part for detections of NO and NO_y , and a part for the detection of NO_2 . The concentrations of NO and NO_y were measured by a NO-ozone chemiluminescent detector. NO_y was converted to NO by a heated molybdenum catalyst, which was set after a sample inlet, and then measured by a NO-ozone chemiluminescent detector. The concentration of NO_2 was measured using a laser-induced fluorescence (LIF) technique at 445 nm. A GaN diode laser was used as a fluorescence excitation source. The LIF technique provides a good selectivity for NO_2 and avoids chemical interferences, which the NO-ozone chemiluminescent method has in the process of the conversion of NO_2 to NO. MFC: mass flow controller, PMT: photo multiplier tube.



さらに NO_y から NO_x を除いた、化合物群を NO_z と呼ぶ式(2)⁵⁾.

$$\text{NO}_z = \text{NO}_y - \text{NO}_x \quad (2)$$

NO_y の計測は、古くから検討されており、地上及び航空機による大気観測が行われてきた^{6)~9)}。日本においても Sadanaga らが沖縄県辺戸岬と長崎県福江島での観測結果を報告している^{10)~13)}。近年 Wild らは、Cavity Ring-down 分光法を用いた NO_y の新たな分析手法を報告した¹⁴⁾¹⁵⁾。

しかしながら NO_x の観測に関する報告は非常に限られ

る。 NO_x 濃度は、 NO_y 濃度から NO 濃度と NO_2 濃度を差し引くことで求められるが、 NO_2 濃度は一般に化学発光分析法により計測され、化学発光分析法では化学干渉があることから正確な NO_2 濃度の計測が難しいためである¹⁶⁾。

本研究では、化学干渉がなく、 NO_2 固有の吸収波長を用いることで濃度を正確に計測可能なレーザー分光法を組み合わせ、化学発光法により得た NO_y 濃度と NO 濃度から NO_2 濃度を得る分析手法を開発した。開発した分析手法を用いて山岳地域である富士山頂にて、実大気の計測を行った。

2 実験

2.1 計測手法

NO, NO_2 , NO_y の計測システムを Fig. 1 に示す。計測システムは、改良した化学発光分析装置 (Model 42iTL, Thermo Electron) を用いて NO と NO_y 濃度を計測する部分¹⁷⁾と、自作のレーザー分光計測装置¹⁶⁾¹⁸⁾¹⁹⁾により NO_2 を計測する部分とから成る。大気試料中の NO 濃度は O_3 添加による化学発光検出器により計測する。一方 NO_y 濃度は、大気試料取り込み口のすぐ後に設置した 588 K に熱したモリブデンコンバータに大気試料を通すことで、 NO_y を NO へ変換し、その後 NO として化学発光分析検出器により検出する。大気試料取り込み口のすぐ後にモリブデンコンバータを設置することで、 NO_y の構成要素の一つである硝酸ガスのチューブへの吸脱着の寄与を防ぐことができる。フィルターは、モリブデンコンバータの後に取り付けられていることから、粒子状の硝酸塩もモリブデンコンバータにて NO の形に変換され、 NO_y の一部として検出される。大気試料の流量は 500 mL min^{-1} とし、三方電磁弁を用いて流路を自動で切り替え、1 分ごとに NO と NO_y 濃度を得た。得られた NO, NO_y 濃度を 1 時間平均し、計測値とした。分析装置の校正は観測開始前に計測地にてゼロガス発生装置により得たゼロガスと希釈した標準試料 (NO/N_2 9.93 ppm) を用いて行った。NO と NO_y 濃度の検出下限はゼロガス測定値の標準偏差 (1σ) から 300 秒積算にてそれぞれ 0.017 ppb, 0.022 ppb と求めた。標準試料計測時の相対標準偏差は、300 秒の計測にて NO が 0.4%, NO_y が 0.6% であった。

NO_2 濃度はレーザー誘起蛍光装置を用いて計測した。レーザー誘起蛍光法は、大気試料に NO_2 分子の光吸収に共鳴する波長のレーザー光を照射し、電子励起状態に励起した NO_2 分子からの蛍光 (590~2800 nm) を光電子増倍管で直接観測する高感度検出法である。 NO_2 固有の吸収波長を用いるため、選択性が高く、化学発光法に見られるような化学干渉がない。レーザー分光計測装置は、蛍光検出セル、ポンプ、光学系部品から構成される。蛍光検出セルは金属製の $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ の表面処理された立方体

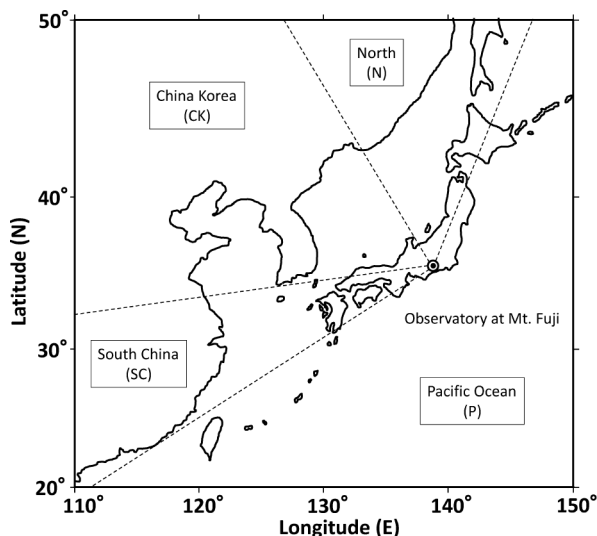


Fig. 2 Location of observatory

The measurement had been done at the observatory, Mount Fuji Research Station, at the summit of Mt. Fuji (35.4°N, 138.7°E, 3776 m a.s.l.). Categorized areas for backward trajectory analysis are also shown. The categorized areas of North, China Korea, South China and Pacific Ocean are represented as N, CK, SC and P, respectively.

のものを用いた。レーザー光により生じる散乱光を抑えるため、レーザー光が入射、射出するセルの両側に光学バツフルを保持したアーム (40 cm) を使用した。蛍光の検出には光電子増倍管 (R928, 浜松フォトニクス) を用い、光電子増倍管とセルの間には、レーザーの散乱光や試料気体によるレイリー散乱光が検出されることを防ぐために光学フィルター (LPF-600, CVI), 及び蛍光を効率よく検出するため2枚の球面凸レンズを用いた。光電子増倍管からの信号はディスクリミネータ (C3866, 浜松フォトニクス) により閾値よりも高い値が取り出され、カウンターボード (CSI-632106, インターフェイス) にて光電子数をカウントし、自作の計測プログラムを用いてカウント値を記録した。NO₂を励起する光源として波長 445 nm で出力 1000 mW の GaN 半導体レーザー (DHOM-M-445, Ultra laser) を連続発振動作にて用いた。NO₂の吸収断面積は 445 nm で $(6.0 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1})$, FWHM=0.83 nm, T=273 K²⁰⁾と大きく、蛍光の信号を効率よく取得できる。大気試料はマスフローコントローラーを用いて 200 mL min⁻¹に制御しながら、ロータリーポンプ (RV-12, EDWARD) を用いて吸引した。セル内の圧力は圧力計 (PA-430, BD SENSORS) にて計測し、圧力は 1 Torr であった。観測期間中ゼロガス発生装置により作成したゼロガスを 30 分ごとに 5 分間測定し、30 分ごとにゼロ校正を行った。スパン校正は観測期間の初めに計測地にて希釈した標準試料 (ボンベ標準試料濃度: NO₂/N₂ 9.92 ppm) を用いて行った。

NO₂の検出下限はゼロガスと希釈した標準試料の測定値から 60 秒積算にて 0.013 ppb (S/N=2) と見積もった。標準試料測定時の相対標準偏差は、60 秒の計測にて 0.1 % であった。NO₂濃度は NO_y濃度から NO 濃度と NO₂濃度を差し引いて求めた。

O₃濃度は紫外吸光分析装置 (Model 49i, Thermo Electron) を用いて計測した。検出下限は 1 ppb (分析機器メーカー保証値) である。校正は観測期間前にオゾン標準ガス発生器 (Model 49i-PS) を用いて行った。計測された値は計測地の圧力と温度によって補正されている²¹⁾。

2.2 計測地

実大気の計測は富士山頂に位置する旧富士山測候所 (Mount Fuji Research station, 3776 m a.s.l., 35.4°N, 138.7°E) にて行った。計測地を後述する後方流跡線解析の分類エリアとともに Fig. 2 に示す。

2.3 後方流跡線解析

富士山頂 (3776 m a.s.l., 35.4°N, 138.7°E) に到達した気塊の後方流跡線は、NOAA HYSPLIT 4 model²¹⁾と気象データ GDAS を用いて計算した。流跡線は 4 時間ごとに 3 日間 (72 時間) 得た。後方流跡線解析により得られた気塊の起源を Fig. 2 に示す地域 (CK: China Korea, SC: South China, N: North, P: Pacific Ocean) に分類した。

3 結果と考察

3.1 計測結果

富士山頂での計測により得られた 8/20 0:00~8/22 23:00 (2017 年) の 3 日間の NO_y, NO, NO₂ 濃度の 1 時間平均値を Fig. 3 に示す。NO_y濃度は前半の 8/20 0:00 から 8/21 12:00 にかけて高い値を示し、後半 8/21 13:00 から 8/22 23:00 にかけて低い値を示した。NO_yの計測期間の最大値は 8/20 17:00 の 1.25 ppb であった。また 8/22 12:00 から 13:00 にかけて 0.86 ppb のピークを示した。一方 NO 濃度は計測期間を通して 0.1 ppb 未満であり、最大値は 0.07 ppb であった。NO₂濃度は、計測期間中 0.2 ppb 未満と低い値であったが、8/22 12:00 から 13:00 にかけて短時間 0.62 ppb を示した。計測期間中の NO_y, NO, NO₂ 濃度の平均値はそれぞれ 0.41 ± 0.26 ppb, 0.02 ± 0.01 ppb, 0.11 ± 0.10 ppb (±の後ろの値は観測値の標準偏差 (1σ)) であった。Takiguchi らが 2006 年の 3 月から 12 月にかけて沖縄県辺戸岬で観測した NO_y 平均濃度は 1.39 ± 0.88 ppb と報告されており²³⁾、今回の 3 日間の NO_y 平均濃度は Takiguchi らの結果に比べて低かった。したがって今回の測定では、比較的きれいな気塊を計測したと考えられる。

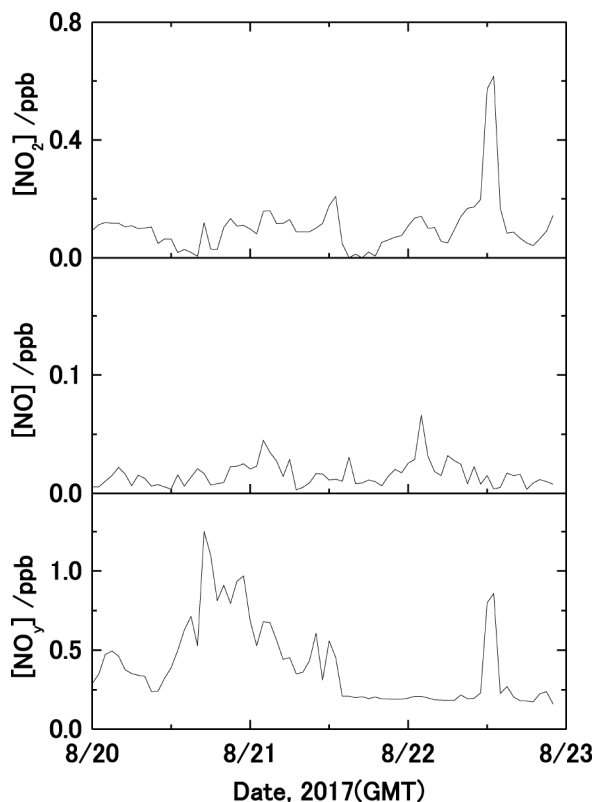


Fig. 3 Hourly averaged concentrations of NO_y , NO and NO_2 at the summit of Mt. Fuji during the summer of 2017

The NO_y concentrations ranged from 0.16 ppb to 1.25 ppb, which were relatively high in the first half duration. The NO concentrations were low and below 0.07 ppb during the duration. The NO_2 concentrations were also low and below 0.2 ppb; however a peak of the NO_2 concentration was observed at 12:00–13:00 22 August in 2017. The averaged concentrations of NO_y , NO and NO_2 over the course of the measurement were 0.41 ± 0.26 ppb, 0.02 ± 0.01 ppb, 0.11 ± 0.10 ppb, respectively. The NO_y concentration was slightly lower than a previously reported value observed at the Cape Hedo, Japan, in 2006.

3・2 後方流跡線解析

富士山頂に到達した気塊の起源を推定するために後方流跡線解析を実施した²²⁾。代表的な結果を Fig. 4 に示す。後方流跡線解析の不確かさを考慮して、気塊の到達した高度を 4276 m, 4026 m, 3776 m の 3 通りにて実施した。Fig. 4 (a) の 2017 年 8 月 20 日 11:00 に富士山頂に到達した気塊は中国大陸から、Fig 4 (b) の 2017 年 8 月 21 日 23:00 に富士山頂に到達した気塊は、太平洋から、運ばれたと推定できる。

後方流跡線解析の結果から推定した富士山頂に到達した、4 時間ごとの気塊の起源を NO_y 濃度及び NO_2 濃度と合わせて Fig. 5 に示す。気塊の起源は、CK (China Korea), SC (South China) N (North), P (Pacific Ocean) と 4 つ

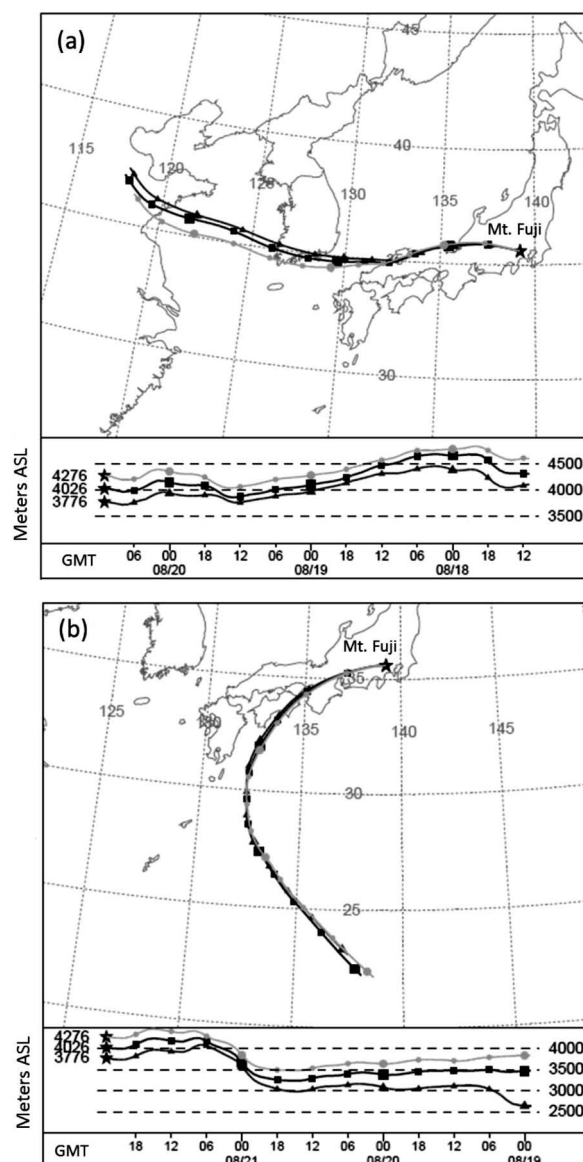


Fig. 4 Typical backward trajectories at the summit of Mt. Fuji, (a) at 11:00 on August 20, and (b) at 23:00 on August 21, 2017

The results of three different altitudes (4276, 4026 and 3776 m a.s.l.) are shown. Backward trajectories passed over (a) China and Korea and (b) Pacific Ocean.

の地域に分類して示した。 NO_y 濃度の高かった 8/20 0:00 から 8/21 12:00 の期間は、後方流跡線解析の結果より CK (中国・韓国) と分類した地域由来の気塊であることが推定された。一方 NO_y 濃度が低かった 8/21 0:00 から 8/22 23:00 の期間は、P (太平洋・東シナ海由来) の気塊と推定した。中国・韓国の大陸由来の気塊は、経済活動により汚染された大気が含まれると考えられることから窒素酸化物濃度が高く、海洋由来の気塊は清浄と考えられることから窒素酸化物濃度は低い²³⁾。富士山頂で計測した NO_y 濃度の増減は後方流跡線解析から推定される気塊の起源とよく対

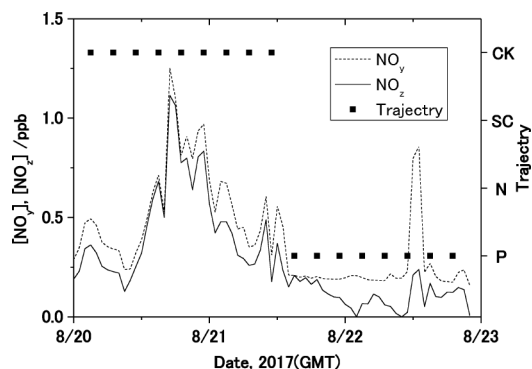


Fig. 5 NO_x and NO_y concentrations with the air-mass origin estimated by back trajectory analysis

The concentration of NO_x was high in the duration from 0:00 on 20 August to 12:00 on 21 August in 2017, and low from 13:00 on 21 August to 23:00 on 22 August in 2017. A peak of the NO_y concentration at 12:00-13:00 on 22 August was not appeared in NO_x. The variation of NO_x was consistent with the air mass origin estimated by back trajectory analysis. The concentrations of NO_x were high when the air mass origin was in CK, and were low when the air mass origin was in P. The categorized areas of North, China Korea, South China and Pacific Ocean are represented as N, CK, SC and P, respectively.

応していることが明らかとなった。しかしながら、8/22 12:00 から 13:00 にかけて NO_y 濃度のピークが計測されているものの、気塊の起源は清浄と考えられる海洋由来と推定されており、NO_y 濃度から推定される起源と一致しなかった。

NO_x 濃度を Fig. 5 に示した。NO_x 濃度は、NO_y 濃度から NO_x 濃度を差し引くことで求められる。NO_x 濃度は NO_y 濃度と同様に 8/20 0:00 から 8/21 12:00 にかけて高い値を示し、8/21 12:00 から 8/22 23:00 にかけて低い値を示した。また NO_y 濃度にもみられた、8/22 12:00 から 13:00 にかけてのピークはみられず、NO_x 濃度は後方流跡線解析から推定した気塊の起源とよく一致した。Fig. 3 の計測結果から上記のピークは NO₂ 由来であることが分かる。当日は、全国的に大気の状態が不安定であり、各地で雷雨があったことから²⁴⁾ 当ピークは雷により生成した NO_x 由来である可能性も考えられた。

NO₂ 濃度を正確に測定し、NO_x 濃度を解析に使用することで、NO_y 濃度では、切り分けることが難しかった近くの排出源の影響や雷により生成した NO_x の影響を取り除き、山岳地域にてより正確な越境汚染の評価をできる可能性を示した。

3・3 NO_x-O₃ の相関解析

2017 年 8 月 20 日 10:00 から 8 月 21 日 24:00 までの NO_x と O₃ 濃度を Fig. 6 (b) に示す。O₃ 濃度は 8 月 20 日 10:00

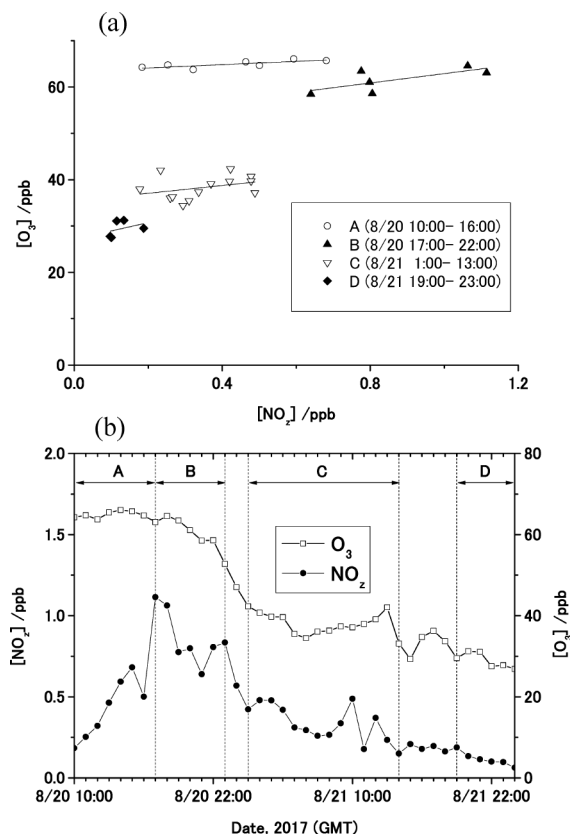


Fig. 6 Correlation (a) and concentrations (b) of NO_x and ozone in periods A, B, C, D from 10:00, 20 to 24:00, 21 August, 2017

The concentrations of NO_x and ozone showed correlations; the regression lines are shown in each period. The ozone production efficiencies (OPEs) for periods A, B, C, D obtained by the gradients of the regression lines were 3.5 ± 1.2 , 10.1 ± 4.9 , 8.4 ± 6.9 , 17.9 ± 25.3 , respectively. The OPEs were high when the air-mass origins were in CK (periods A, B, C), and low when the air mass origin was in P (period D).

から 20:00 にかけて 60 ppb 以上を示し、その後 8 月 21 日 24:00 にかけて徐々に減少した。一方 NO_x 濃度は 8 月 20 日 10:00 は 0.19 ppb と低く、その後徐々に上昇し、8 月 20 日 17:00 に 1.11 ppb と最大値を示した。その後 8 月 21 日 24:00 まで O₃ 濃度と同様に徐々に減少した。

Fig. 6 (a) に横軸に NO_x 濃度、縦軸に O₃ 濃度を示した相関図を示す。ここで Fig. 6 (b) に示した ABCD の 4 つの期間ごとにプロットし、最小二乗法による近似直線を示した。得られた O₃ 濃度は成層圏からの降下も考えられるものの、期間ごとの NO_x 濃度と O₃ 濃度は相関を示し (相関係数: A: 0.79, B: 0.72, C: 0.35, D: 0.38), それぞれが同じ起源をもつ気塊であることが推定された。しかしながら、近似直線の傾きが期間ごとに異なった。この傾きはオゾン生成効率 (Ozone production efficiency: OPE) と呼ばれ、大気中の化学反応により NO_x 1 分子が生成した O₃ の分子数を表し、NO_x による O₃ 生成速度のパラメータとし

Table 1 Ozone production efficiency (OPE) and correlation coefficients obtained by correlation plots of NO_x and the ozone concentrations in each period

Period ^{a)}	OPE	Correlation coefficient
A	3.5 ± 1.2	0.79
B	10.1 ± 4.9	0.72
C	8.4 ± 6.9	0.35
D	17.9 ± 25.3	0.38

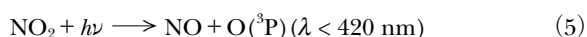
a) Period A, B, C, D are shown in Fig. 6.

て重要である (式(3))⁵⁾²⁵⁾²⁶⁾.

$$\text{OPE} = \frac{\Delta[\text{O}_3]}{\Delta[\text{NO}_x]} \quad (3)$$

Fig. 6 (a) の近似直線により得られた OPE を Table 1 に示す. 後方流跡線解析より中国韓国由来と推定された気塊である A, B, C の OPE はそれぞれ 3.5 ± 1.2 , 10.1 ± 4.9 , 8.4 ± 6.9 , 海洋由来の清浄な気塊と推定した D の OPE は, 17.9 ± 25.3 と得た. 後方流跡線解析より A の気塊は, 中国韓国を經由し, B, C の気塊はそれぞれ少しずつ南下した流跡線を示した. A, B, C はともに中国韓国由来と推定されたものの, 中国韓国に分類された地域のなかで由来が異なる気塊と考えられた.

NO は O_3 と反応して NO_2 を生成し, 生成した NO_2 は太陽光により NO へ光分解され, その際 O_3 を生成する. しかしながら生成した O_3 は NO と反応するため正味ではオゾン生成はない. (式(4)～(6)).



RO_2 ラジカルも NO を NO_2 へと酸化する. この反応では, NO_2 の再生に O_3 を消費しないことから, 一連の反応により正味の O_3 生成をもたらすこととなる (式(7)).



このように NO と NO_2 はお互いに交換反応を行いながらオゾンを生成する¹⁾. 一方 NO_x も最終的には酸化されて NO_2 となる. つまり NO_2 は OH や $\text{RC}(\text{O})\text{OO}$ と反応して HNO_3 や PAN , NO は RO_2 と反応し RO_2NO_2 となり, オゾン生成サイクルを終了させる化合物となる⁵⁾²⁵⁾²⁶⁾. 現在示されている汚染気塊の OPE は 1～7, 清浄気塊では 10～25 の範囲であり²⁶⁾, 今回計測した富士山頂で OPE と気塊

の起源の推定結果は, これら OPE の範囲内であった. NO_x の酸化物質である NO_2 を計測することで O_3 生成速度のパラメータとして重要である OPE の詳細な解析が可能となった.

4 結 言

レーザー分光計測装置と化学発光分析装置を組み合わせ, NO_x の酸化物質である NO_2 を計測する分析手法を開発した. NO_2 は一般に化学発光分析法により計測されるが, 化学発光分析法では化学干渉があることから正確な NO_2 濃度の計測は難しかった. 本分析手法では, 化学干渉がなく, NO_2 固有の吸収波長を用いることで濃度を正確に計測可能なレーザー分光法を用いて NO_2 濃度を計測し, 化学発光法により得た NO_y 濃度と NO 濃度から NO_x 濃度を算出した.

開発した分析手法を応用し, 山岳地域である富士山頂にて 2017 年 8 月 20 日から 22 日にかけて 3 日間, 計測を行った. NO_y , NO , NO_2 , NO_x 濃度の平均値はそれぞれ 0.41 ± 0.26 ppb, 0.02 ± 0.01 ppb, 0.11 ± 0.10 ppb, 0.28 ± 0.26 ppb であった. NO_x 濃度は観測期間前半で高く, 後半で低かった. 後方流跡線より, NO_x 濃度が高い期間は中国韓国由来の気塊であり, 濃度が低い気塊は, 海洋由来であったことが推定された. NO_x 濃度と O_3 濃度に期間ごとの相関がみられた. 相関プロットの近似直線の傾きはオゾン生成効率 (OPE) と呼ばれ, NO_x 1 分子が大気中の化学反応によって O_3 を何分子生成するかを示し OPE はオゾン生成を考えるうえで重要な要素となる. 山岳地域で観測した OPE は中国韓国由来の気塊では 3～10, 海洋由来の気塊では 18 であった. これら値は, 報告されている値の範囲内であった. 山岳地域による NO_x 濃度の分析手法を確立し, 実大気の計測に応用することで, 今後 OPE の解析によるオゾン生成速度の考察及び越境汚染に関する知見の取得が可能となる.

謝 辞

本研究の一部は, 日本学術振興会科学研究費補助金「基盤研究 (C)」(16K00520) の支援によりなされたことを付記し, ここに謝意を表します.

文 献

- 1) 畠山史郎: ぶんせき (*Bunseki*), **2015**, 425.
- 2) 大原利真: 日本生態学会誌, **61**, 77 (2011).
- 3) H. Irie, T. Muto, S. Itahashi, J. Kurokawa, I. Uno: *SOLA*, **12**, 170 (2016).
- 4) 秋元 肇, 河村公隆, 中澤高清, 鷺田信明: “対流圏大気の化学と地球環境”, p. 75 (2002), (学会出版センター).
- 5) K. J. Olszyna, E. M. Bailey, R. Simonaitis, J. F. Meagher: *J. Geophys. Res.*, **99**, 14557 (1994).

- 6) D. W. Fahey, C. S. Eubank, G. Hubler, F. C. Fehsenfeld : *J. Atmos. Chem.*, **3**, 435 (1985).
- 7) Y. Kondo, U. Schmidt, T. Sugita, P. Amedieu, M. Koike, H. Ziereis, Y. Iwasaka : *Geophys. Res. Lett.*, **21**, 1247 (1994).
- 8) M. Koike, Y. Kondo, S. Kawakami, H. Nakajima, G. L. Gregory, G. W. Sachse, H. B. Singh, E. V. Browell, J. T. Merrill, R. E. Newell : *J. Geoph. Res.*, **102**, 28385 (1997).
- 9) E. J. Williams, K. Baumann, J. M. Roberts, S. B. Bertman, R. B. Norton, F. C. Fehsenfeld, S. R. Springston, L. J. Nunnermacker, L. Newman, K. Olszyna, J. Meagher, B. Hartsell, E. Edgerton, J. R. Pearson, M. O. Rodgers : *J. Geophys. Res.*, **103**, 22261 (1998).
- 10) H. Fujiwara, Y. Sadanaga, J. Urata, Y. Masui, H. Bandow, K. Ikeda, S. Hanaoka, I. Watanabe, T. Arakaki, S. Kato, Y. Kajii, D. Zhang, K. Hara, T. Fujimoto, T. Seto, K. Okuyama, T. Ogi, A. Takami, A. Shimizu, S. Hatakeyama : *Atmos. Environ.*, **97**, 462 (2014).
- 11) A. Yuba, Y. Sadanaga, A. Takami, S. Hatakeyama, Y. Masui, T. Ohara, S. Yonemura, S. Kato, Y. Kajii, H. Bandow : *Atmos. Environ.*, **97**, 471 (2014).
- 12) 定永靖宗, 坂東 博, 新垣雄光, 張 代洲, 渡邊泉, 藤本敏行, 奥山喜久夫, 萩 崇, 瀬戸章文, 高見昭憲, 清水 厚, 畠山史郎 : エアロゾル研究, **29 (S1)**, 117 (2014).
- 13) Y. Sadanaga, H. Imabayashi, T. Suzue, H. Kimoto, T. Kimoto, N. Takenaka, H. Bandow : *Geophys. Res. Lett.*, **35**, L21810 (2008).
- 14) R. J. Wild, P. M. Edwards, W. P. Dube, K. Baumann, E. S. Edgerton, P. K. Quinn, J. M. Roberts, A. W. Rollins, P. R. Veres, C. Warneke, E. J. Williams, B. Yuan, S. S. Brown : *Environ. Sci. Tech.*, **48**, 9609 (2014).
- 15) C. C. Womack, J. A. Neuman, P. R. Veres, S. J. Eilerman, C. A. Brock, Z. C. J. Decker, K. J. Zarzana, W. P. Dube, R. J. Wild, P. J. Wooldridge, R. C. Cohen, S. S. Brown : *Atmos. Meas. Tech.*, **10**, 1911 (2017).
- 16) H. Suzuki, Y. Miyao, T. Nakayama, J. K. Pearce, Y. Matsumi, K. Takahashi, K. Kita, K. Tonokura : *Atmos. Environ.*, **45**, 6233 (2011).
- 17) Y. Sadanaga, A. Yuba, J. Kawakami, N. Takenaka, M. Yamamoto, H. Bandow : *Analytical Sciences*, **24**, 967 (2008).
- 18) Y. Matsumi, S. Murakami, M. Kono, K. Takahashi : *Anal. Chem.*, **73**, 5485 (2001).
- 19) F. Taketani, M. Kawai, K. Takahashi, Y. Matsumi : *Appl. Opt.*, **46**, 907 (2007).
- 20) E. Spinei, A. Cede, W. H. . Swartz, J. Herman, G. H. Mount : *Atmos. Meas. Tech.*, **7**, 4299 (2014).
- 21) S. Kato, Y. Shiobara, K. Uchiyama, K. Miura, H. Okochi, H. Kobayashi, S. Hatakeyama : *Aerosol Air Qual. Res.*, **16**, 2368 (2016).
- 22) R. R. Draxler, G. D. Rolph : "HYSPLIT (Hybrid Single-particles Lagrangian Integrated Trajectory) Model", NOAA Air Resources Laboratory, available from <<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>>, (accessed 2017-11-15).
- 23) Y. Takiguchi, A. Takami, Y. Sadanaga, X. Lun, A. Shimizu, I. Matsui, N. Sugimoto, W. Wang, H. Bandow, S. Hatakeyama : *J. Geophys. Res.*, **113**, D10306 (2008).
- 24) 気象庁 : 日々の天気図, available from <<http://www.data.jma.go.jp/fcd/yoho/hibiten/index.html>>, (accessed 2017-12-17).
- 25) M. Trainer, D. D. Parrish, M. P. Buhr, R. B. Norton, F. C. Fehsenfeld, K. G. Anlauf, J. W. Bottenheim, Y. Z. Tang, H. A. Wiebe, J. M. Roberts, R. L. Tanner, L. Newman, V. C. Bowersox, J. F. Meagher, K. J. Olszyna, M. O. Rodgers, T. Wang, H. Berresheim, K. L. Demerjian, U. K. Roychowdhury : *J. Geophys. Res.*, **98**, 2917 (1993).
- 26) Y. Sadanaga, T. Kobayashi, A. Yuba, S. Kato, Y. Kajii, A. Takami, H. Bandow : *Asian J. Atmos. Environ.*, **9**, 237 (2015).

Development of an Analytical Method for the Detection of NO_z and Its Application to the Atmospheric Analysis at a Mountain Site

Ryuichi WADA^{*1}, Yasuhiro SADANAGA², Shungo KATO³, Naoya KATSUMI⁴, Hiroshi OKOCHI⁵, Yoko IWAMOTO⁶, Kazuhiko MIURA⁷, Hiroshi KOBAYASHI⁸, Masashi KAMOGAWA⁹, Jun MATSUMOTO¹⁰, Seiichiro YONEMURA¹¹, Yutaka MATSUMI¹², Mizuo KAJINO¹³ and Shiro HATAKEYAMA¹⁴

* E-mail : wada@ntu.ac.jp

¹ Department of Natural and Environmental Science, Teikyo University of Science, 2525, Yatsusawa, Uenohara-shi, Yamanashi 409-0193

² Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University, 1-1, Gakuen-cho, Sakai-shi, Osaka 599-8531

³ Faculty of Urban Environmental Sciences, Tokyo Metropolitan University, 1-1, Minami-Osawa, Hachioji-shi, Tokyo 192-0397

⁴ Department of Bioresources and Environmental Sciences, Ishikawa Prefectural University, 1-308, Suematsu, Nonoi-shi, Ishikawa 921-8836

⁵ Department of Resources and Environmental Engineering, Waseda University, 3-4-1, Ohkubo, Shinjyuku-ku, Tokyo 169-8555

⁶ Graduate School of Biosphere Science, Hiroshima University, 1-3-2, Kagamiyama, Higashi Hiroshima-shi, Hiroshima 739-8511

⁷ Department of Physics, Tokyo University of Science, 1-3, Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162-8601

⁸ Graduate Faculty of Interdisciplinary Research, Graduate School, University of Yamanashi, 4-4-37, Takeda, Kofu-shi, Yamanashi 400-8510

⁹ Department of Physics, Tokyo Gakugei University, 4-1-1, Nukuikitamachi, Koganei-shi, Tokyo 184-8501

¹⁰ Department of Human Behavior and Environmental Science, Waseda University, 2-579-15, Mikajima, Tokorozawa-shi, Saitama 359-1192

¹¹ Institute for Agro-Environmental Sciences, National Agriculture and Food Research Organization, 3-1-3, Kannondai, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-8604

¹² Institute for Space-Earth Environmental Research, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi 464-8601

¹³ Atmospheric Environment and Applied Meteorology Research Department, Meteorological Research Institute, 1-1, Nagamine, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-0052

¹⁴ Center for Environmental Science in Saitama, 914, Kamitanadare, Kazo-shi, Saitama 347-0115

(Received December 25, 2017; Accepted March 20, 2018)

Analytical methods for the detection of NO_z have been developed by using a laser-induced fluorescence spectroscopy (LIF) technique and a chemiluminescence (CL) method. NO_z (= NO_y – NO_x) represents NO_x oxidation products. The NO₂ concentrations are measured by LIF, which has a high sensitivity and no chemical interferences when a conversion technique to NO is applied by such as a CL method. The NO and NO_y concentrations are measured by an improved CL method. The NO_z concentrations are obtained by subtracting the concentrations of NO and NO₂ from NO_y. The NO_z concentrations in the atmosphere were measured at the top of Mt. Fuji in August, 2017. The average concentration of NO_z was 0.28 ± 0.26 ppb. A back-trajectory analysis suggested that the air mass from the Asian continent showed a high concentration of NO_z, and the air mass from the Pacific Ocean showed a low concentration of NO_z. The concentrations of NO_z and O₃ showed a correlation, and ozone production efficiencies (OPE) were obtained from correlation plots. The obtained OPEs at a mountain site showed that the air mass from the Asian continent was 3 to 10 and from the Pacific Ocean was 18. An analytical method of NO_z in the atmosphere at a mountain site was established.

Keywords: nitrogen oxides; transboundary pollution; mountain site.