

# 富山県における地上及び上空大気中の過酸化水素の動態

—北陸山岳域における硫酸エアロゾル生成量評価—



渡辺幸一

(富山県立大学・工学部・環境工学科)

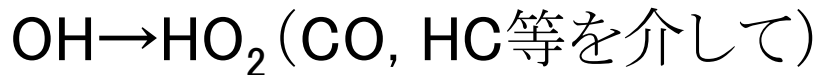
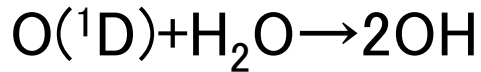
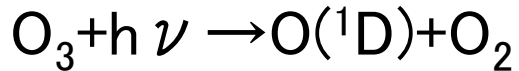
# 大気中の過酸化水素 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , $\text{HOOH}$ )

- $\text{HO}_x$  (OHラジカル,  $\text{HO}_2$ ラジカル) のリザーバー
- $\text{SO}_2$  の非常に重要な酸化剤
  - 硫酸エアロゾル ( $\text{PM}_{2.5}$  の主成分) 生成に大きく寄与
  - 気候システムへの影響
  - 酸性雨の原因物質
- 生体に有害
  - 生態系への影響
  - 山岳域では、酸性雨・霧、オゾンなどとの複合影響



# 過酸化水素の生成過程

## 光化学反応



夏期に高濃度  
冬期に低濃度

HCHOの光解離や、 $\text{O}_3$ 、HCとの反応によっても生成

過酸化水素濃度は、紫外線量や $\text{O}_3$ 濃度などに依存

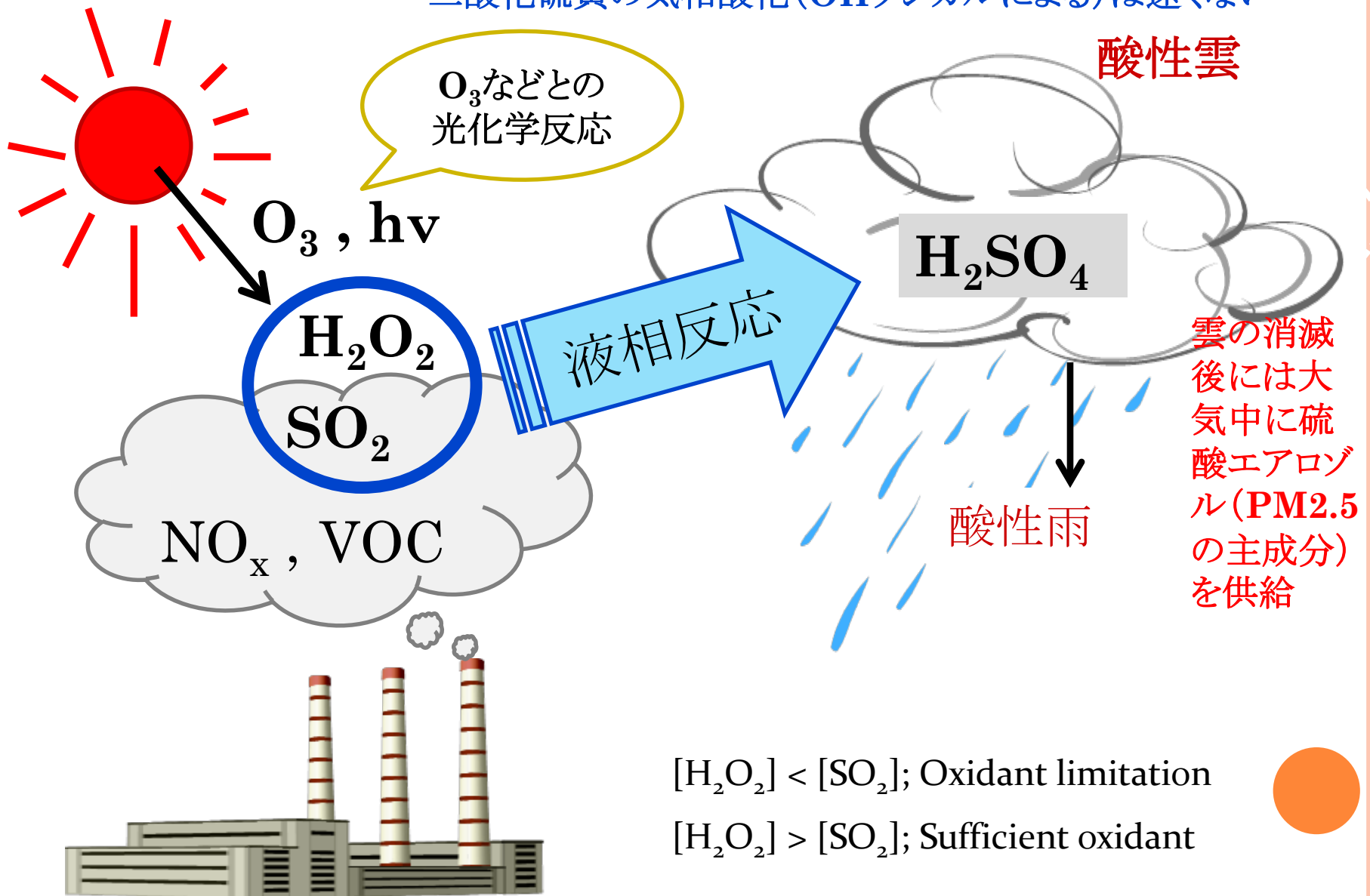
国内のバックグラウンド $\text{O}_3$ 濃度に変化   $\text{H}_2\text{O}_2$ も変化？

東アジア地域での測定が非常に少ない **特に上空大気中**



# 二酸化硫黄の液相酸化

二酸化硫黄の気相酸化(OHラジカルによる)は速くない

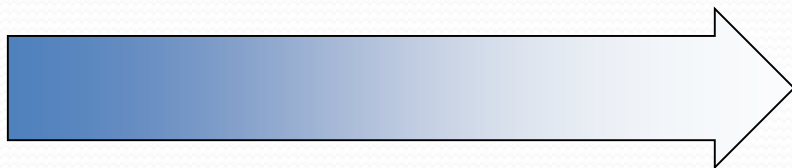


$[\text{H}_2\text{O}_2] < [\text{SO}_2]$ ; Oxidant limitation

$[\text{H}_2\text{O}_2] > [\text{SO}_2]$ ; Sufficient oxidant



西風



立山 (約3000 m)

立山の風上側での

SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OOH

の鉛直プロファイルの  
観測が重要

東アジア域における  
過酸化水素、有機  
過酸化物の鉛直プ  
ロファイルの観測は  
ほとんどなされてい  
ない



雲の消滅後には大気  
中に硫酸エアロゾル  
(PM<sub>2.5</sub>の主成分)を  
供給

立山上空にかかる雲  
硫酸エアロゾル (PM<sub>2.5</sub>の主成分)の生成域

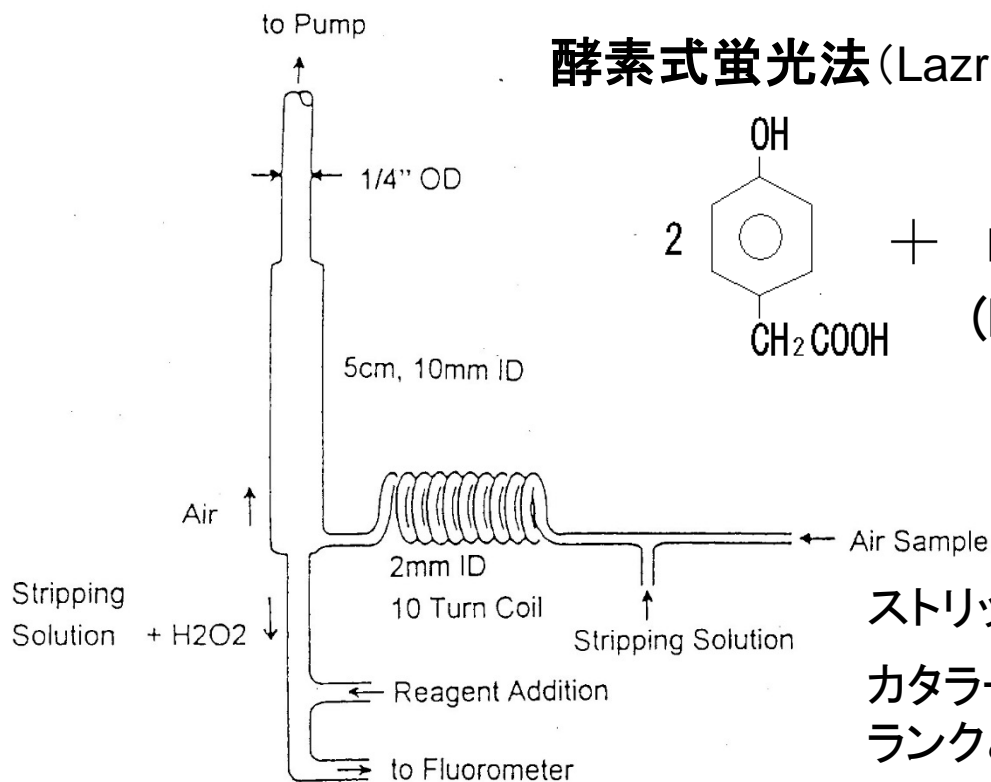


富山県立大学(富山県射水市)

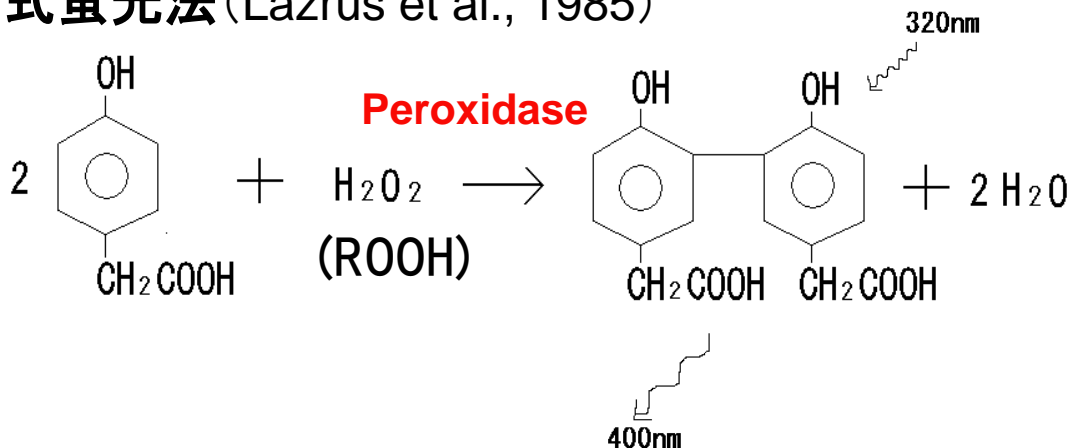
# (以前の?) 大気中の過酸化化物捕集・測定法

ストリッピングコイル法 (Lazrus et al., 1986)

米国を中心に広く用いられてきた  
航空機観測などにも



酵素式蛍光法 (Lazrus et al., 1985)



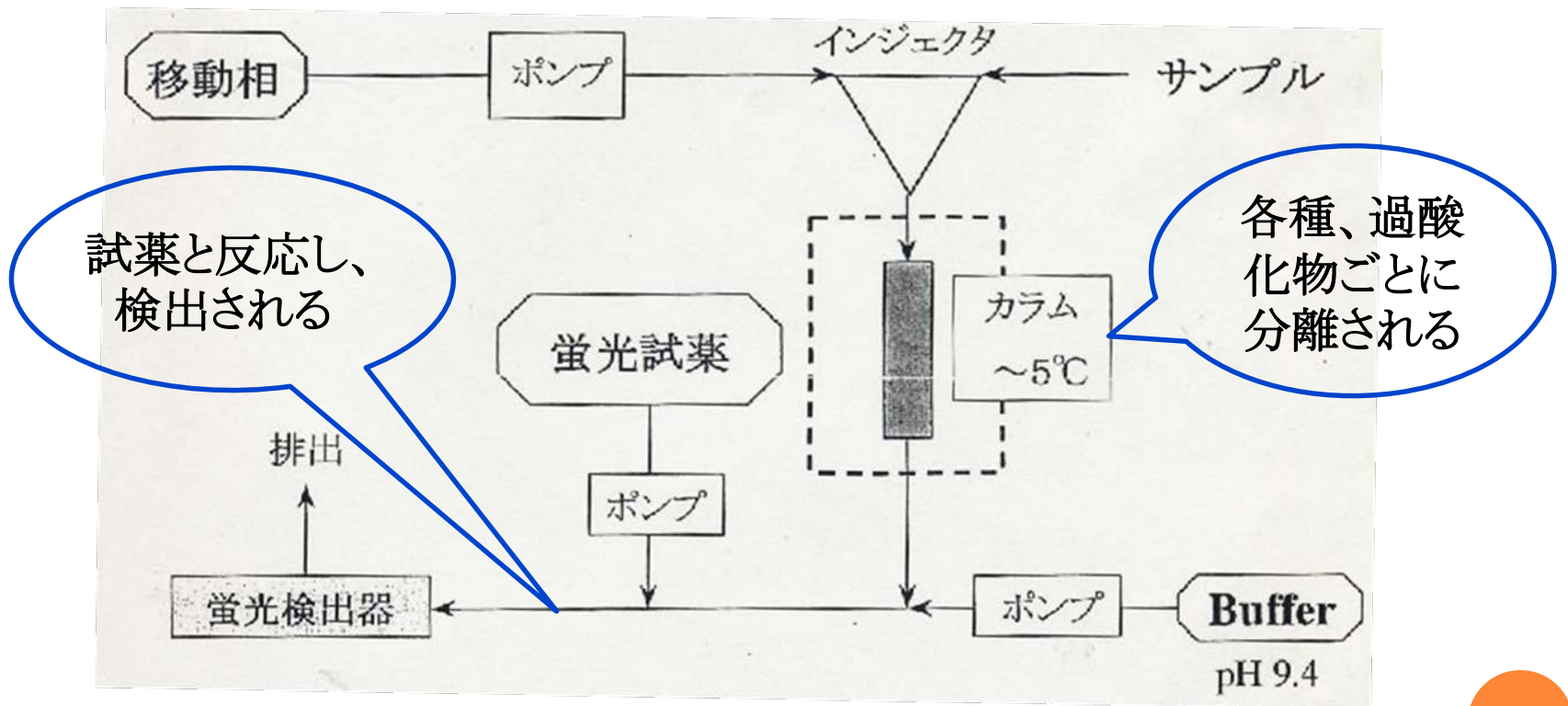
ストリッピングコイルを2システム

カタラーゼを用いH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を選択的に分解し、ブランクとする。

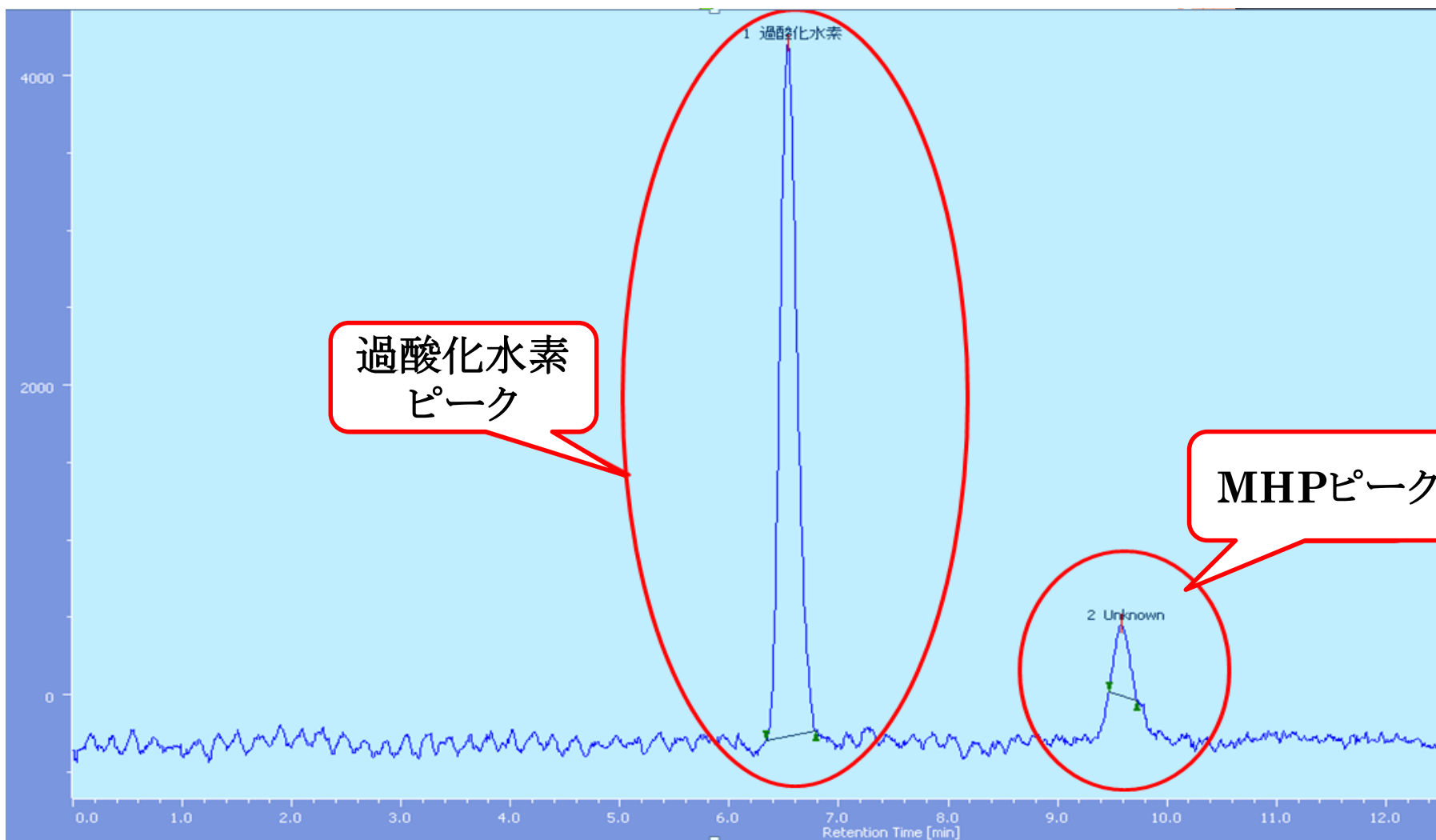
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>測定が半定量的? 有機過酸化化物(MHP, HMHPなど)が不明

# 測定方法

## 高速液体クロマトグラフ(HPLC)・ポストカラム・酵素式蛍光法



# クロマトグラム の例



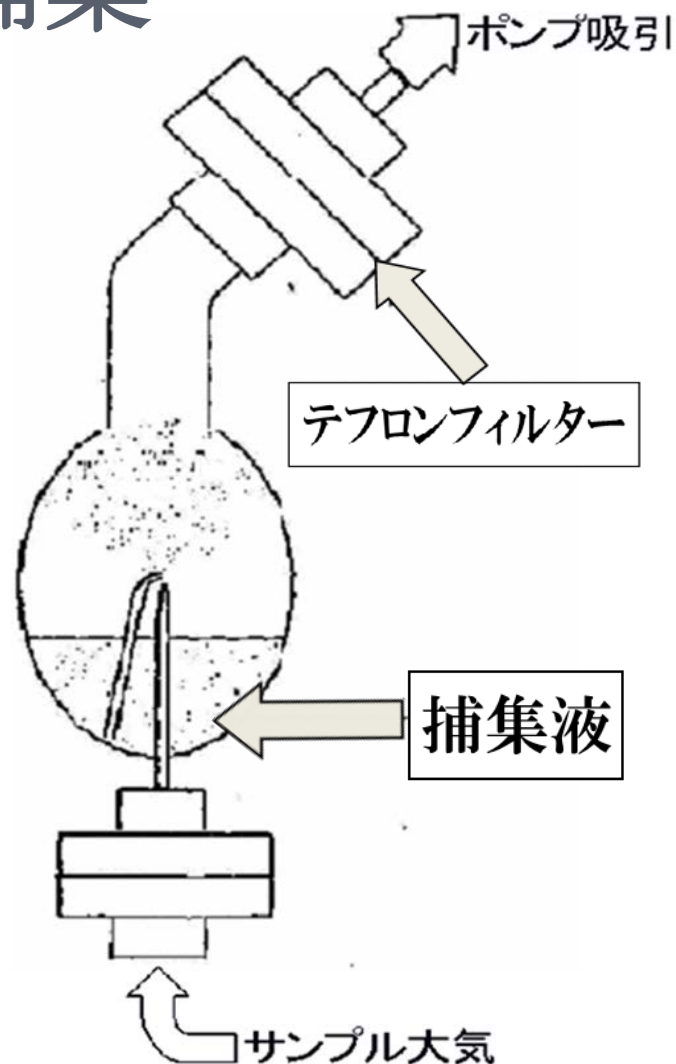
なお、サンプリング後直ちに測定を行う必要がある



# 大気中の過酸化物の捕集

## ○採取方法

- **ミストチャンバー**により採取
- サンプル捕集量  
 $4.0\text{mLmin}^{-1}$
- サンプリング時間  
ヘリコプター観測 10分間



ミストチャンバー

(Hatakeyama et al., 1993)

# 米国での先行研究

- NASA (D. W. O'Sullivan at.al, JGR 2003)
- HPLC搭載の航空機観測(過酸化化物計測)の例



([http://www-air.larc.nasa.gov/missions/tracep/AC\\_Layouts.htm](http://www-air.larc.nasa.gov/missions/tracep/AC_Layouts.htm))より引用



# ヘリコプターによる上空の大気観測

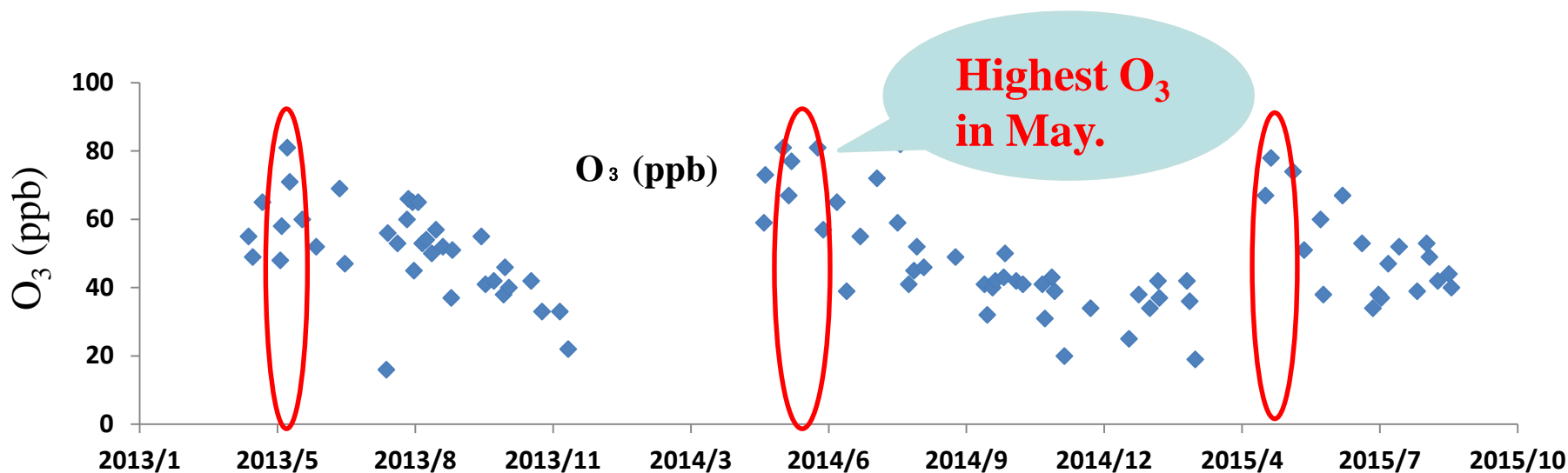
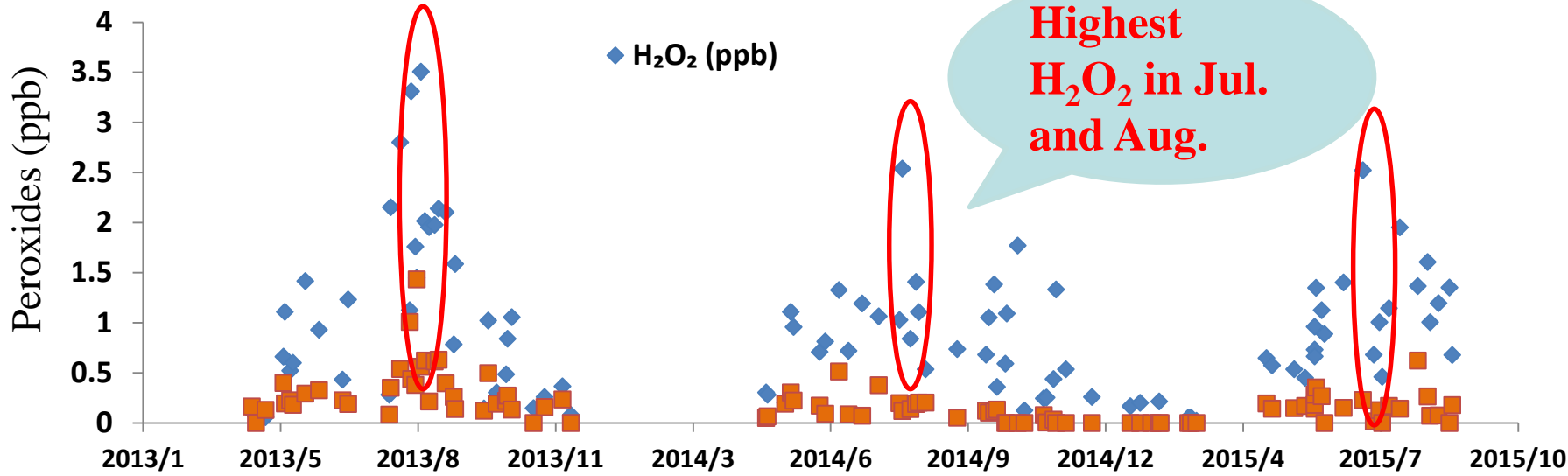
- 富山県射水市(富山県立大学)上空
- $\text{H}_2\text{O}_2$ が高濃度となる夏季に観測  
→2010年8月23日、2011年6月7日、2012年8月31日、  
2013年8月7日、2014年9月3日
- 寒候期に観測  
→2014年3月17日、2015年3月27日



アースコンサル(株)駐車場



# 富山県射水市における地上大気中の過酸化水素 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , MHP) および $\text{O}_3$ 濃度の季節変化 (2013~2015年)



# 4人乗り小型ヘリコプター(アドバンスドエアー社保有R44型)

- 滑走路不要(大学近隣で離着陸可)
- スムーズな上下移動、超低空でのホバーリングが可能(速やかなサンプル輸送可)

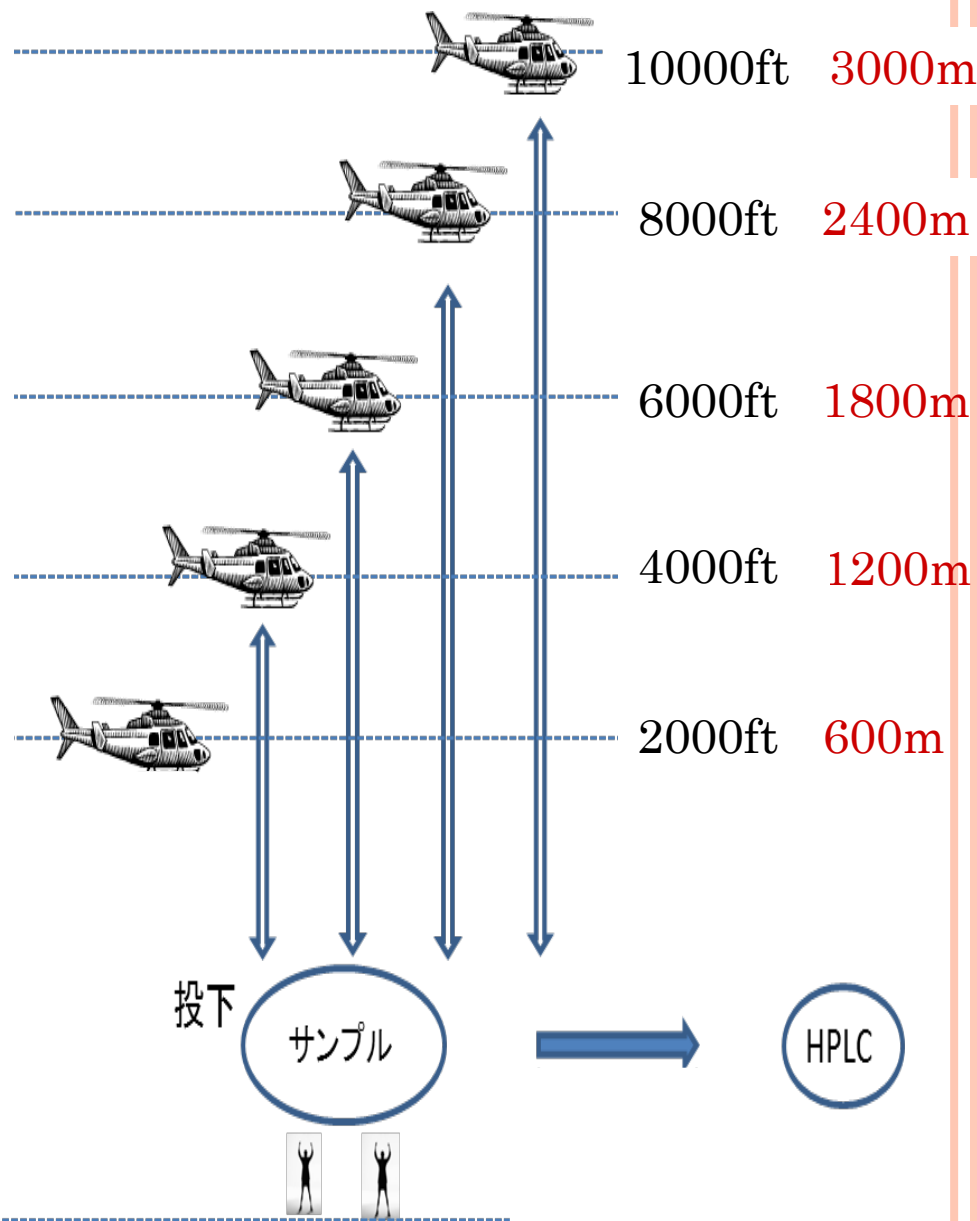


観測中(水平飛行中)のヘリコプターの排ガスの影響はなし



# 観測方法

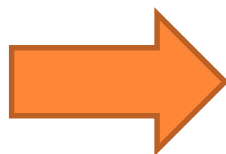
- 高度2000ft(600m)毎に10～15分間旋回水平飛行し、高度10000ftまで上昇
- 各高度毎に過酸化物の捕集(約10分間)
- $O_3$ ,  $SO_2$  など(自動計測)
- 過酸化物用サンプルは直ちにHPLC法で分析



# 測定までの流れ



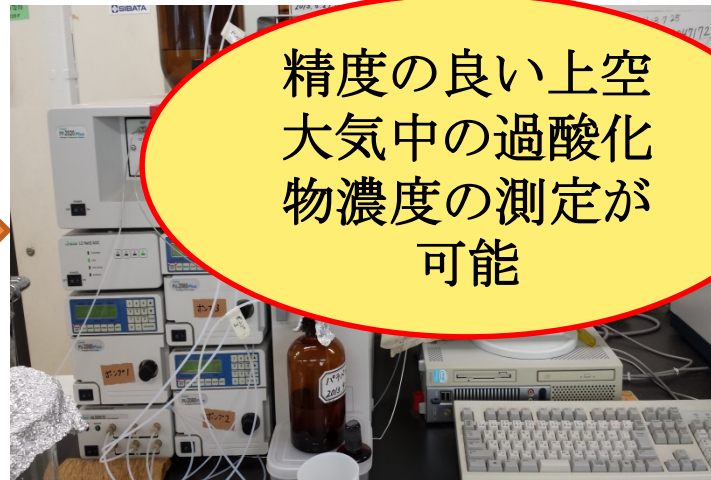
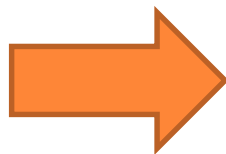
上空でのミストチャンバーによる  
大気過酸化物の捕集



サンプリング後、速やかに大  
学構内へ下降



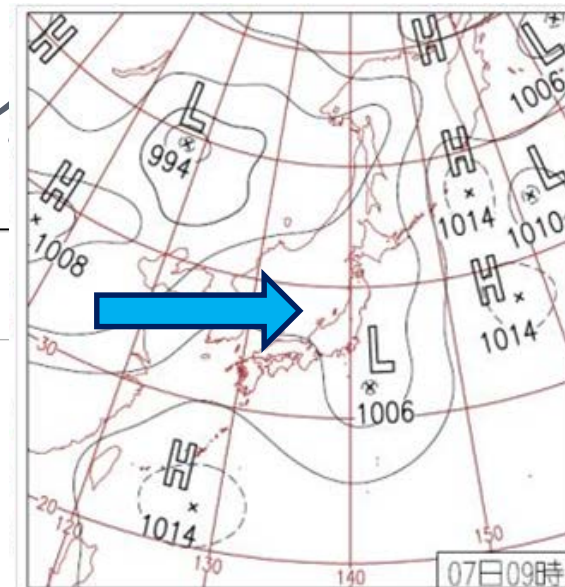
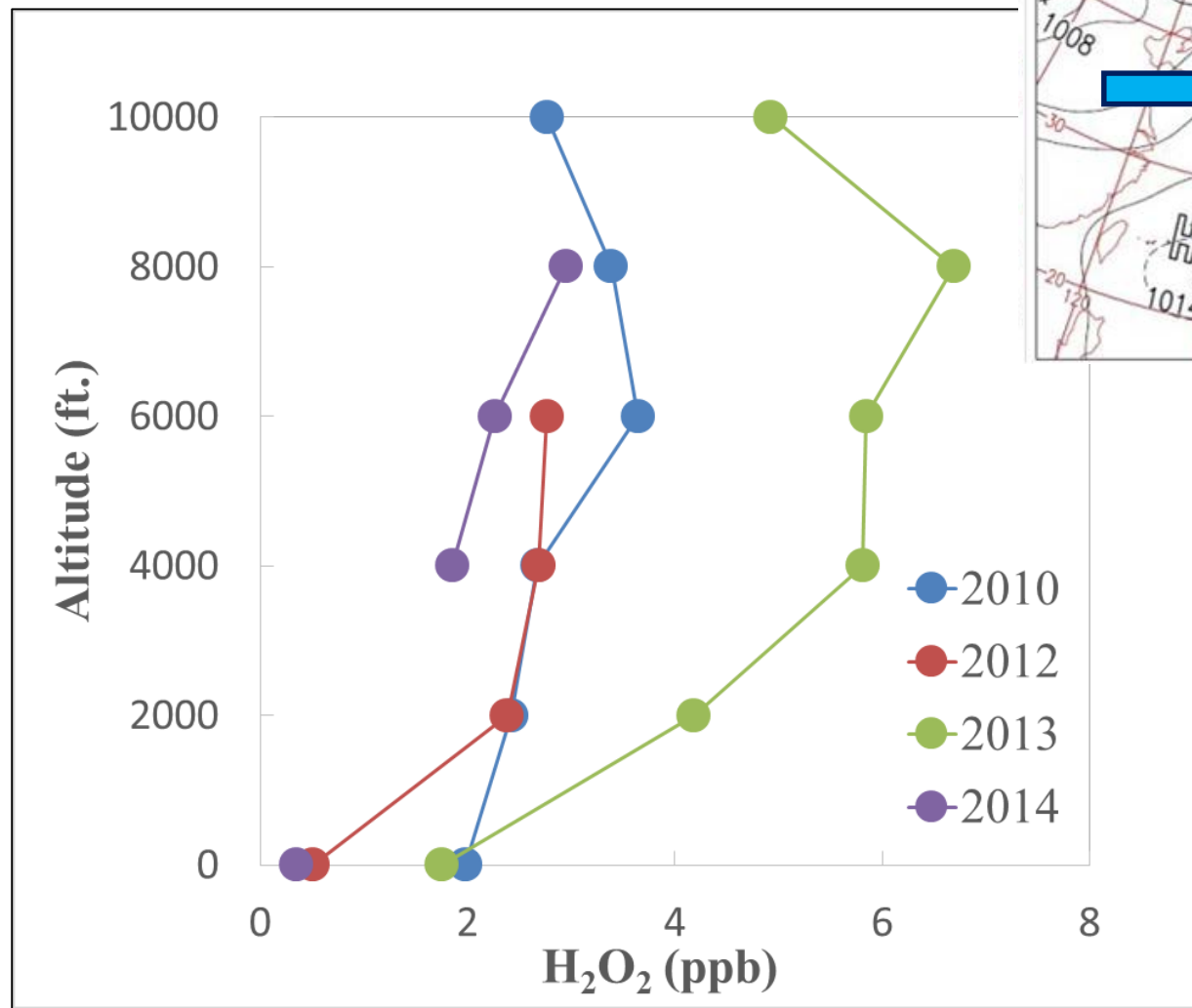
ポリビン保管した過酸化物捕  
集サンプルを超低空で投下



精度の良い上空  
大気中の過酸化  
物濃度の測定が  
可能

上空でのサンプリング後、  
5-10分以内にHPLC分析

# 富山県射水市上空における 夏季のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度の鉛直プロファイル

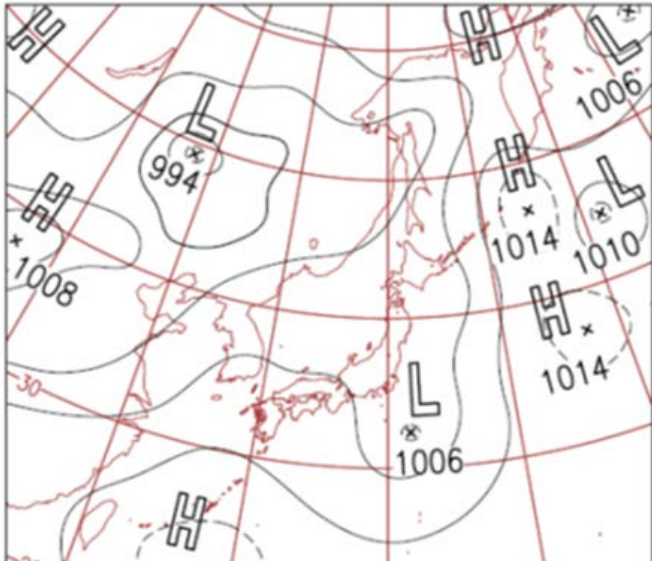




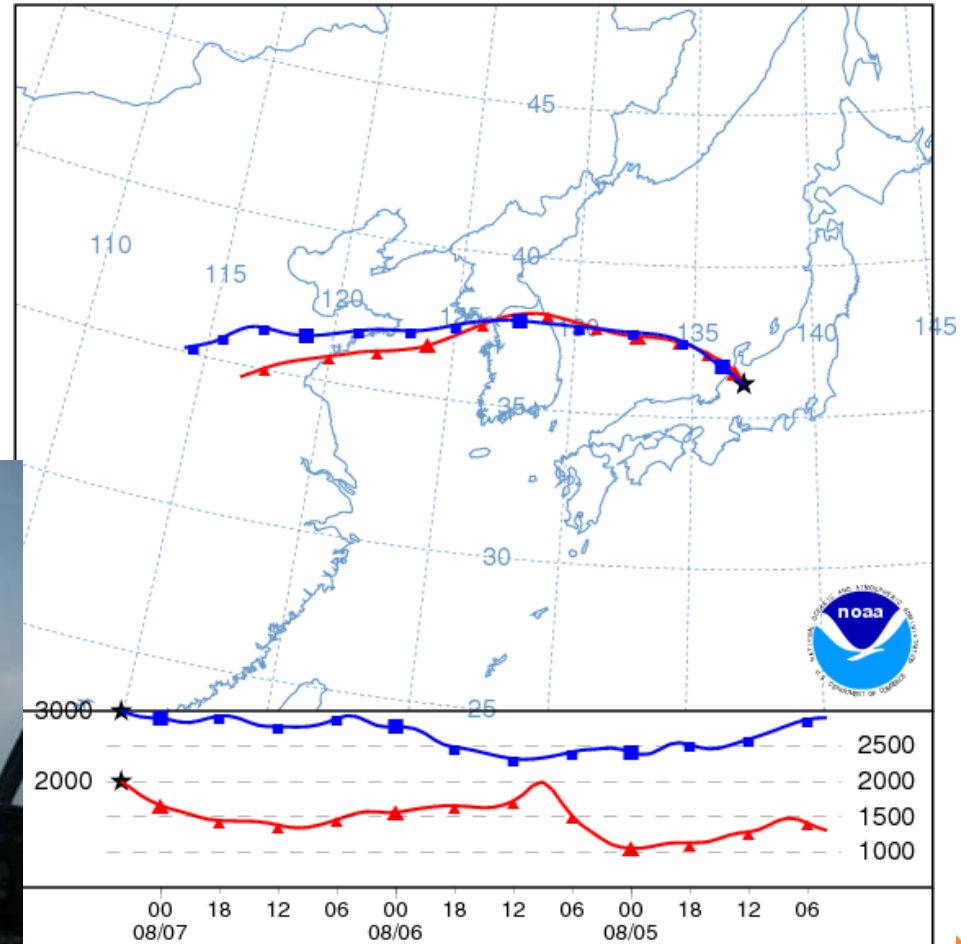
# 2013年8月7日

NOAA HYSPLIT MODEL

Backward trajectories ending at 0400 UTC 07 Aug 13  
GDAS Meteorological Data



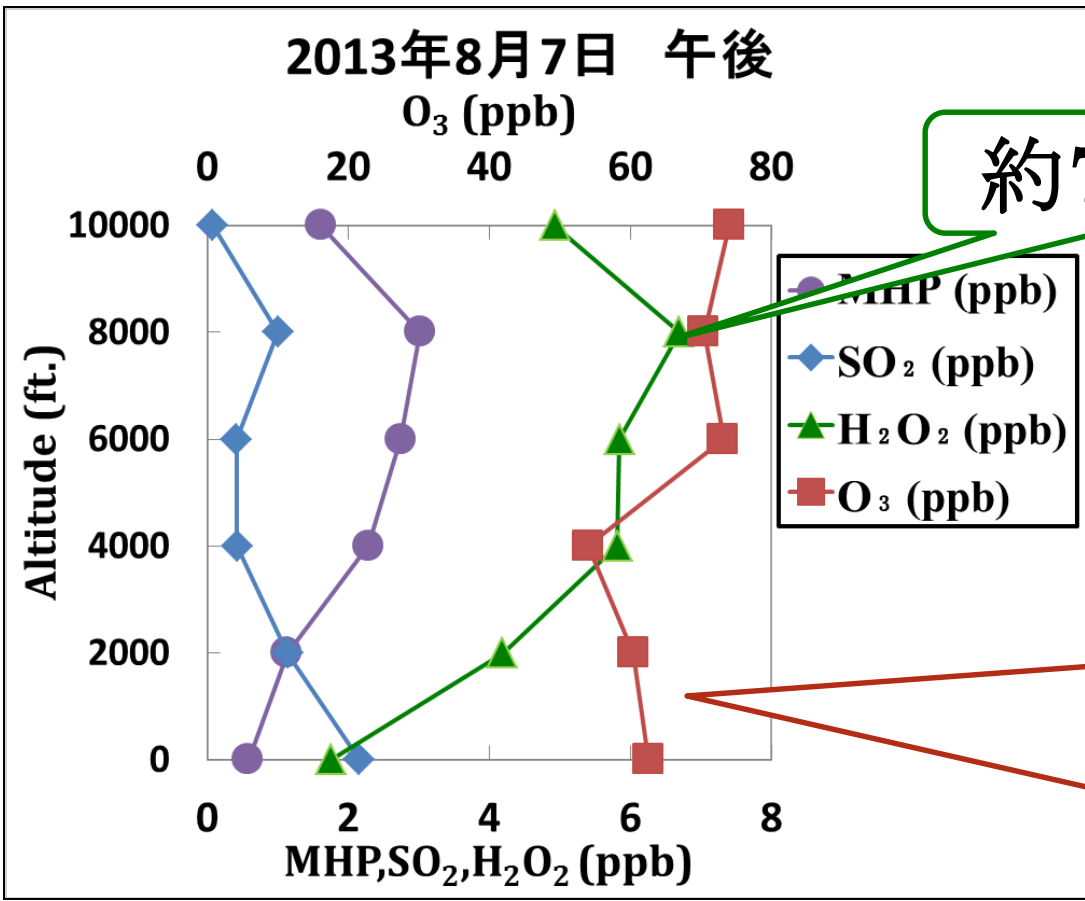
Source ★ at 36.10 N 137.10 E



Job ID: 151576 Job Start: Thu Feb 13 02:04:05 UTC 2014  
Source 1 lat.: 36.100000 lon.: 137.100000 heights: 2000, 3000 m AGL

Trajectory Direction: Backward Duration: 72 hrs  
Vertical Motion Calculation Method: Model Vertical Velocity  
Meteorology: 0000Z 1 Aug 2013 - GDAS1

# 富山県射水市上空における微量気体成分(O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, MHP)の鉛直プロファイル(2013年8月の例)



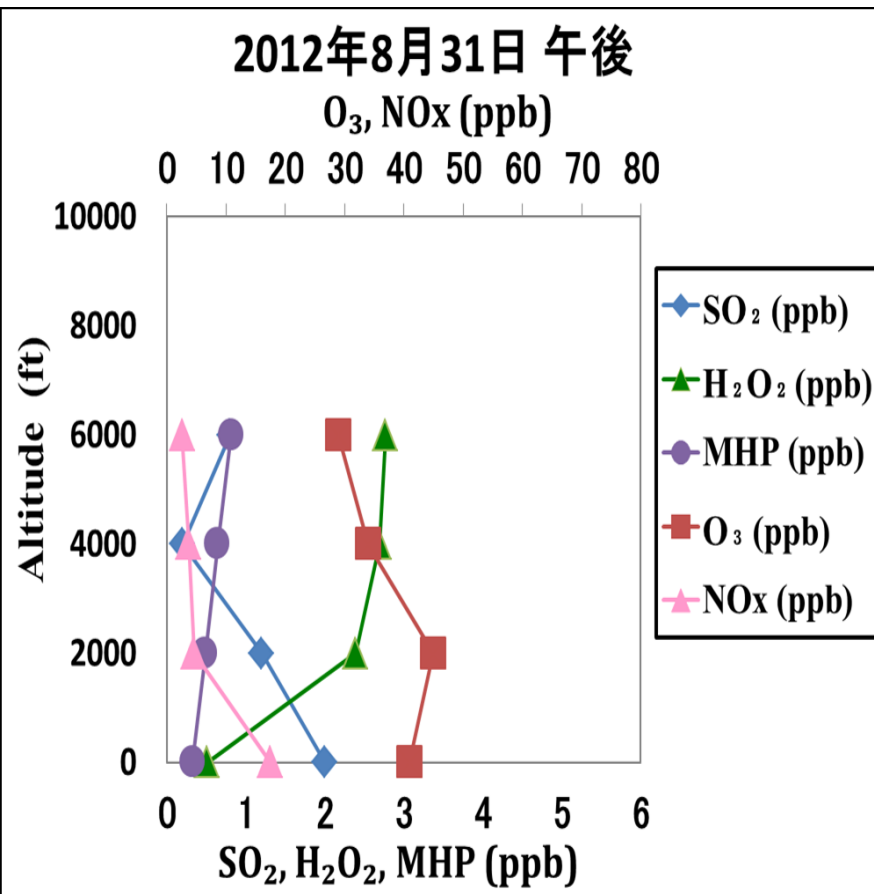
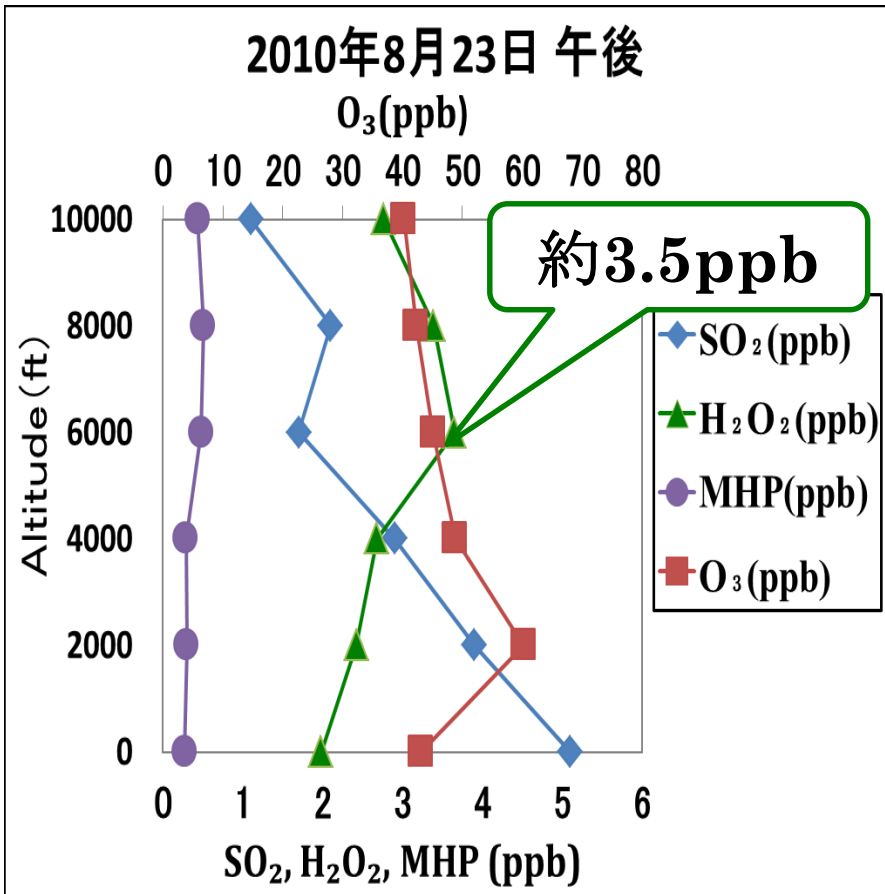
約7ppb

O<sub>3</sub>濃度  
70ppb程度  
↓  
夏季としては  
高濃度

- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>とMHPは地上<大気境界層上部
  - 上空は紫外線が強いため非常に高濃度
  - 越境汚染によりO<sub>3</sub>などが高濃度であるため



# 富山県射水市上空における微量気体成分(O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, MHP)の鉛直プロファイル(2010年および2012年8月の例)



通常の夏季のO<sub>3</sub>濃度  
**40ppb**程度

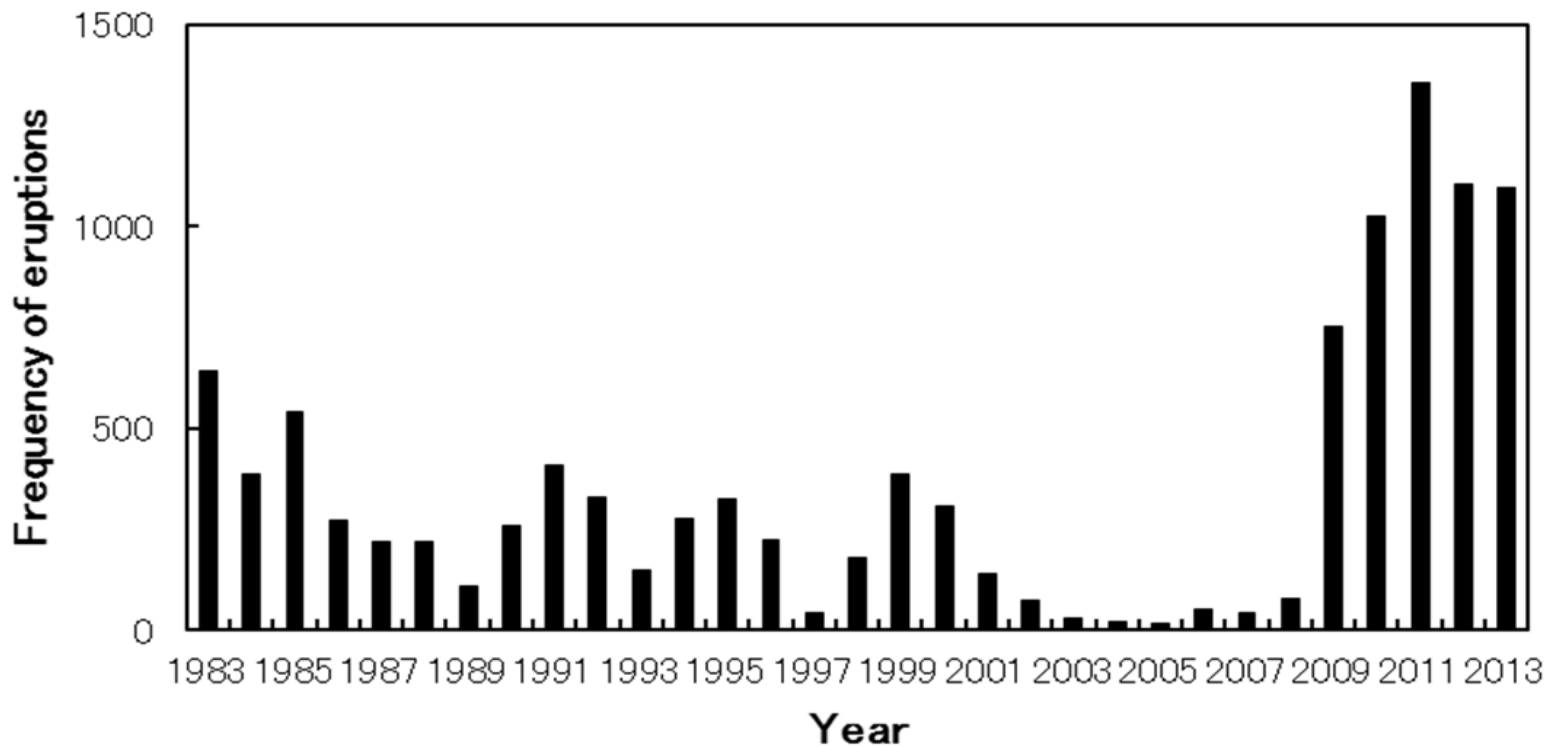
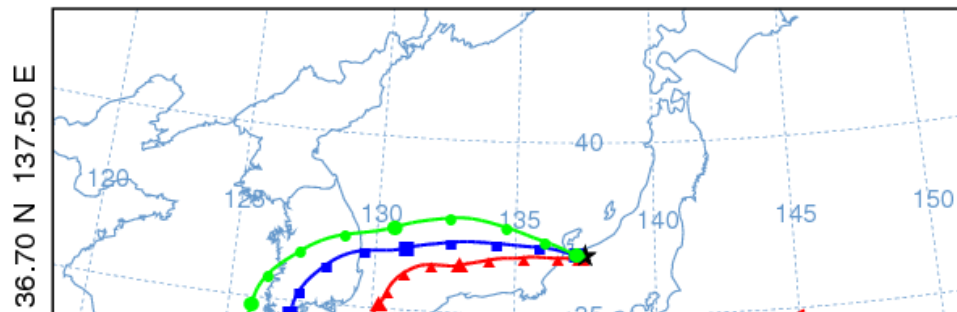
2010年・2012年観測時  
→太平洋高気圧に覆われていた



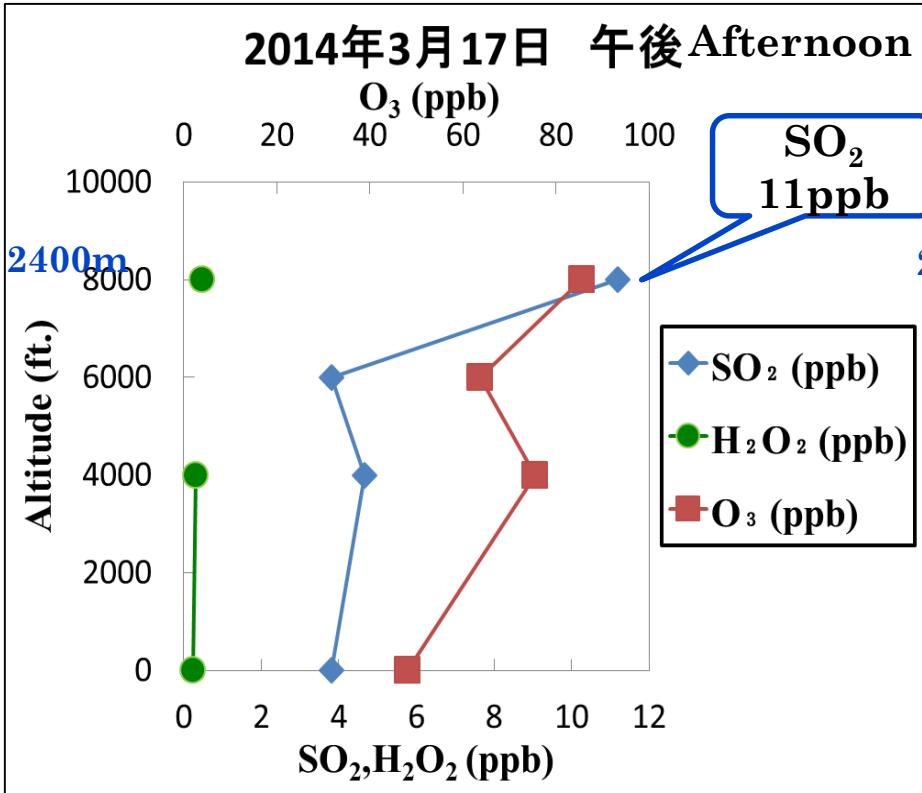
# 高濃度SO<sub>2</sub>事例 (23 Aug. 2010)



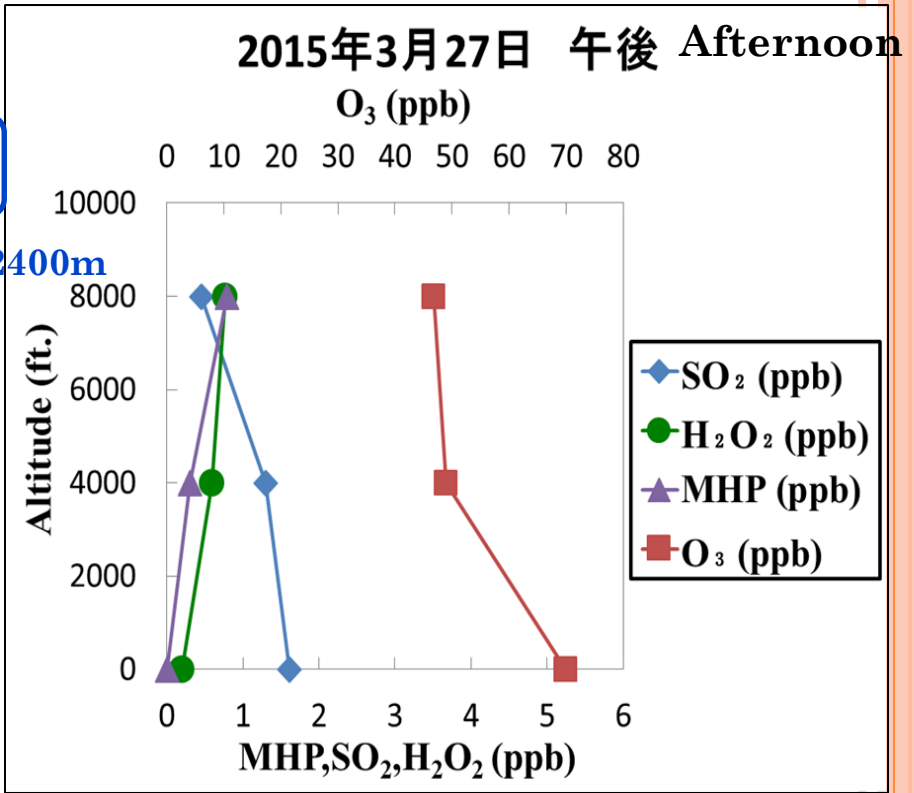
NOAA HYSPLIT MODEL  
Backward trajectories ending at 0200 UTC 23 Aug 10  
GDAS Meteorological Data



# 富山県射水市上空における微量気体成分(O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, MHP)の鉛直プロファイル(2014年および2015年3月の例)



激しい大気汚染(越境汚染)



比較的清浄な大気環境

- **H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Lower concentrations**  
 → [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] < [SO<sub>2</sub>] , Oxidant limitation



# まとめ

## 富山県射水市(立山風上側)における過酸化物の動態

### <季節変化>

$\text{H}_2\text{O}_2$  夏期(7, 8月)に極大、 $\text{O}_3$ の極大(5月)とタイムラグ

### <夏季>

- $\text{H}_2\text{O}_2$  大気境界層上部(2400m)で高濃度(約3ppb)
- 越境汚染により汚染物質が輸送された場合 → 高濃度(約7ppb)
- $\text{H}_2\text{O}_2 > \text{SO}_2$  → 雲消滅による硫酸エアロゾル生成が促進

2014年9月の例  $\Delta\text{SO}_4^{2-} = 7.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$

### <寒候期>

- $\text{H}_2\text{O}_2 < 1\text{ppb}$
- $\text{H}_2\text{O}_2 < \text{SO}_2$ : Oxidant limitation  
→ 酸性化、硫酸エアロゾル生成を抑制

2014年3月の例

$\Delta\text{SO}_4^{2-} = 1.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$

