

大阪 - 都市域におけるガス状亜硝酸の挙動

岡 憲司

Measurement of Gaseous Nitrous Acid at Osaka Urban Site

Kenji OKA

Summary

Measurements of 2 hour concentration of nitrous acid gas (HONO) have been performed by means of a developed differential high speed bubbling to the Sulfanilamide/HCl solution during five days each month, from October 2003 to September 2004 at Osaka urban site. The concentrations of HONO exhibit obviously diurnal variation with a midnight maximum, a day-time minimum and a temporary moderate peak in morning and evening. The highest HONO concentration was observed up to $14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (7ppb) during 21:30~23:30 19 February 2004. Geometrical average concentrations of HONO during the period were 1.6ppb (night time) and 1.1ppd (day time). HONO and NO_x or CO concentrations showed a significant positive correlation in night ($r=0.85$ or 0.83 , respectively). And the correlation between HONO and NO₂ are slightly worse than the case of NO ($r=0.71$ and 0.81 , respectively). The strong correlations were obtained between the night-time HONO concentrations and the products of NO, NO₂ and H₂O vapor concentration at high NO/NO_x. These suggest that reaction, $\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HONO}$, is a major formation reaction of nitrous acid in urban air

はじめに

亜硝酸は希薄な溶液状態でのみ存在し、弱酸性 ($\text{pK}_a = 3.35$) で、酸化、還元の両作用を示す化合物として知られている。ガス状亜硝酸は亜硝酸ガスと呼ばれる場合も多いが、農学や生物学の分野では一酸化窒素や二酸化窒素を亜硝酸ガスと呼んでいる報告も多いので、混同を避けるため、本報ではガス状亜硝酸の名称を用いた。

環境大気中におけるガス状亜硝酸の存在は、差分光吸収スペクトル法 (DOAS法) により確認されている¹⁾、測定法の開発が進められ、ようやくその濃度や挙動等が明らかにされつつある。

大気中のガス状亜硝酸は太陽光により容易に光分解されるため、大気汚染物質としては当初注目されなかった。しかし、その光分解によりOHラジカルが生成され、それがオゾンやアルデヒド、PAN等の有害成分を生成する事から、光化学スモッグ反応を解明するための重要な成分として注目されてきた²⁾。



例えばAlicke³⁾は早朝のOHラジカルのほとんど、日中でもその30%がガス状亜硝酸に由来するとし、Harris²⁾はガス状亜硝酸の存在によってオゾンドーゼの44%増

加をモデル計算によって示し、Jenkinら⁴⁾は早朝、1ppbの亜硝酸ガスによって、オゾン日最高濃度が14%高まったと報告している。

また、ガス状亜硝酸は他の窒素酸化物測定に干渉し、測定結果に誤差を与える場合がある。例えば環境大気中の二酸化窒素はJIS法であるザルツマン吸光度法やオゾン酸化ケミルミ法によって常時監視測定され、またトリエタノールアミンを用いる種々のパッシブ捕集法による測定も汎用されているが、これらの方法はいずれもガス状亜硝酸も同時に測定する方法であり、ガス状亜硝酸/二酸化窒素濃度比が高い場合には不正確な測定結果となる。

二酸化窒素の有害性は暴露実験や疫学調査によって明らかにされ、環境基準も設定されているが、過去の二酸化窒素による健康影響調査や植物等への生態影響調査等はガス状亜硝酸も含めて測定された結果であり、二酸化窒素のみの影響を示すものではない。たとえば、二酸化窒素の健康影響疫学調査では、濃度と発症との関係は必ずしも一致していない。これには喫煙、調理コンロや石油ストーブ等からの発生による屋内二酸化窒素濃度の影響や浮遊粉塵の影響等が指摘されているが、ガス状亜硝酸による二酸化窒素濃度測定値の不正確さもその一因で

あろう。二酸化窒素の水への溶解度はそのヘンリー定数が $0.01\text{mol/L}\cdot\text{atm}$ と低いのに対し、ガス状亜硝酸のそれは $48.6\text{mol/L}\cdot\text{atm}$ と非常に高いから、同濃度であれば一千倍以上の健康影響を及ぼす可能性がある。さらに二酸化窒素による健康影響の一部はそのオキシダント性に由来するから、同様な酸化性を有するガス状亜硝酸による健康影響も危惧される。また、亜硝酸は食肉中の第4級アミンと反応して、発がん性のニトロソアミンを生成するが、大気中での同様な反応⁵⁾⁶⁾も報告されている。ガス状亜硝酸による健康影響は実験的にも、 395ppb のガス状亜硝酸の3.5時間暴露により健康な成人の粘膜に炎症⁷⁾、 650ppb のガス状亜硝酸を3時間暴露した喘息患者に中程度の肺機能低下や肺炎症状⁸⁾が報告されている。また、一般家庭の屋内外においてガス状亜硝酸を炭酸ナトリウム含浸ろ紙にパッシブ捕集測定し、呼吸器疾患との関係を調査した結果では、ぜい鳴などの呼吸器症状との有意の関係は認められなかったが、肺機能低下を認めている⁹⁾。しかし、その関係は不明瞭とする報告¹⁰⁾もある。環境濃度のガス状亜硝酸による健康影響評価がこのように異なった結果となったのは、使用した測定法である炭酸ナトリウム含浸ろ紙法が二酸化窒素の一部も捕集し、ガス状亜硝酸のみを測定する方法ではない事そのひとつの理由であろう。

また、PM_{2.5}や酸性雨、光化学スモッグ等の調査には、ガス状硝酸の測定が不可欠であり、そのハンディな方法としてポリアミドフィルター捕集法が広く用いられている。しかし、ポリアミドフィルターはガス状亜硝酸も一部捕集¹¹⁾¹²⁾するから、硝酸ガス濃度を実際より高く示す場合がある。

ガス状亜硝酸の発生源としてはディーゼル車¹³⁾やガソリン車¹⁴⁾¹⁵⁾、屋内でのストーブ¹⁶⁾、台所コンロ¹⁷⁾等からの一次発生も報告されているが、大気におけるガス状亜硝酸の測定濃度を説明するには不十分であり、大気中の二次生成が主な発生源と考えられているが、その過程はなお十分明らかにされていない。

このように窒素酸化物測定や健康影響、光化学スモッグやP.M_{2.5}、酸性雨等にも関連する重要な成分であるガス状亜硝酸の大気中での挙動を長期間継続的に調査した報告はほとんどない。本報では2時間サンプリングを連続24時間、毎月5日間ずつ1年間、行い、都市大気中における濃度レベルや径時変動、月変動、他成分との相関等の挙動を解明し、興味ある結果を得たので報告する。

．調 査 方 法

1．捕集，分析

スルファニルアミド高速バブリング捕集法¹⁸⁾によった。吸収液：1%スルファニルアミド/3.6%塩酸
バブラー：全容積200mL、全高25cm、上部は7cm径の球状で、内部にアーチ状にたわませたテフロン板を装着した。バブリング部の管径2.6cm、管長17cm、ノズル径0.6cmであり、天満理化製を改造した。装着したテフロン板は高速バブリングによって跳ね上がってくる吸収液を遮って還流させるためである。

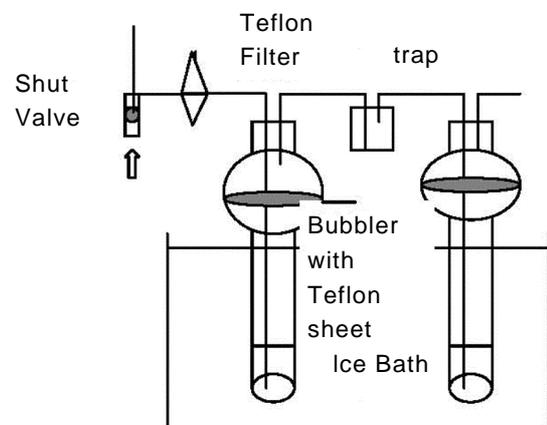


Fig.1 Schematic diagram for the sampling of ambient HONO. Absorbing solution:1% Sulfanil Amide/3.6% HCL, 20mL. Air sampling rate:20 L/min.

用いたサンプリング系をFig.1に示した。前段のテフロンフィルター（住友電工、フロロポアAF07P）によって粉じん除去後、吸収液20mLを入れたバブラー2段に大気を20L/分で各々2時間捕集した。なお、バブラーは氷水浴に浸し、サンプリング中の吸収液の蒸発を抑制した。なお、サンプリングはタイマーによる連続自動サンプリングであり、各サンプリング入口部には開閉弁を装着した。

サンプリング終了後、吸収液量を（サンプリング後のバブラー+吸収液の重量）-空バブラー重量より求めた。本サンプリング条件では最大5mLの吸収液減量があったが、夏期には大気中水分の凝縮捕集があり、最大20mLの増量があった。その吸収液8mLを分取し、1%スルファニルアミド/10%塩酸1mLを加え、5分放置後、0.1%ナフチルエチレンジアミン塩酸塩1mLを加え、540nmにおける吸光度を測定した。本法における亜硝酸ガス捕集率は95%、二酸化窒素捕集率は0.4%であった

から¹⁸⁾，2 段目バブラー検出NO₂⁻量は二酸化窒素やPAN 等による干渉量を示すものと考えられ，それを1 段目バブラー検出NO₂⁻量より差し引く差分法により，二酸化窒素やPAN等による干渉を補正した．なお，本調査における2 段目バブラー検出NO₂⁻量は1 段目のその約2 割あった．

2. 調査地点，期間

試料の採取は2003年10月より2004年9月まで，2 時間サンプリングを24時間連続で，各月5 日間ずつ府環境情報センター屋上（当時，大阪市東成区中道1-3-62）で行った．当センター付近には交通量の多い阪神高速道路等が2 本走っており，金属加工や印刷等の小工場が散在する準工業地区である．また，北方1 kmには大規模なごみ焼却場があり，北西200mには大阪城公園（107ha）が広がっている．

結果および考察

測定結果を付表に示した．なお，ガス状亜硝酸以外の大気汚染ガスと気象のデータは当センター常時監視測定データである．

1. 濃度

測定されたガス状亜硝酸濃度を夜間と日中にわけて，その濃度頻度分布をFig. 2，Fig. 3 に，また，主要な大気汚染物質の平均濃度もTable 1に示した．なお，9月～3月は5:30～17:30，4月～8月は5:30～19:30を日中とし，他の時間を夜間とした．

ガス状亜硝酸は夜間，日中いずれも0.5～1.0ppbに最多分布を有する対数正規分布を示し，多くの大気汚染物質について報告されているのと同様な分布を示した．

その幾何平均濃度は夜間1.2ppb（算術平均1.6±1.2ppb，最高7.5ppb），日中0.9ppb（同 1.1±0.9ppb，最高6.3ppb）であり，夜間高濃度，日中低濃度を示したが，その差は著しく大きいものではない．ガス状亜硝酸は容易に光分解されるから，その日中濃度はほぼゼロと予想されたが，ガス状亜硝酸の光分解によるライフタイムは典型的な日中においては約15分¹⁹⁾とされており，一方OHラジカル濃度が高い日中においては，



による亜硝酸生成も大きいからであろう．また，次項に示すように早朝に濃度の高まりが見られるが，日の出時の試料を日中に含めたのも，昼夜の差を小さく見せている．

1979年に大気中におけるガス状亜硝酸が検出¹⁾されて以来，短期間調査における大気中濃度はかなり報告されている．例えばLammelら²⁰⁾は汚染の激しい都市の夜間

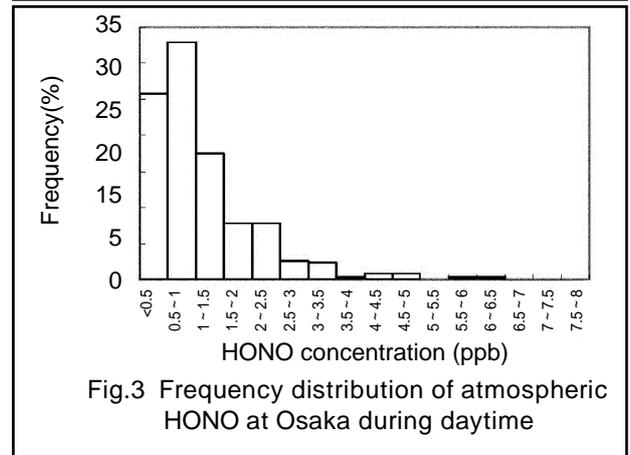
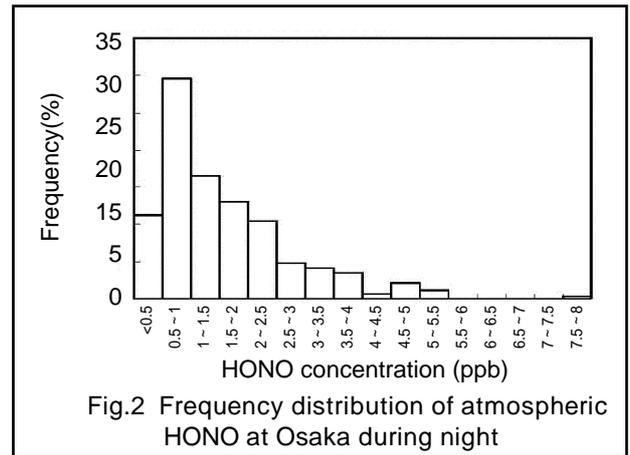
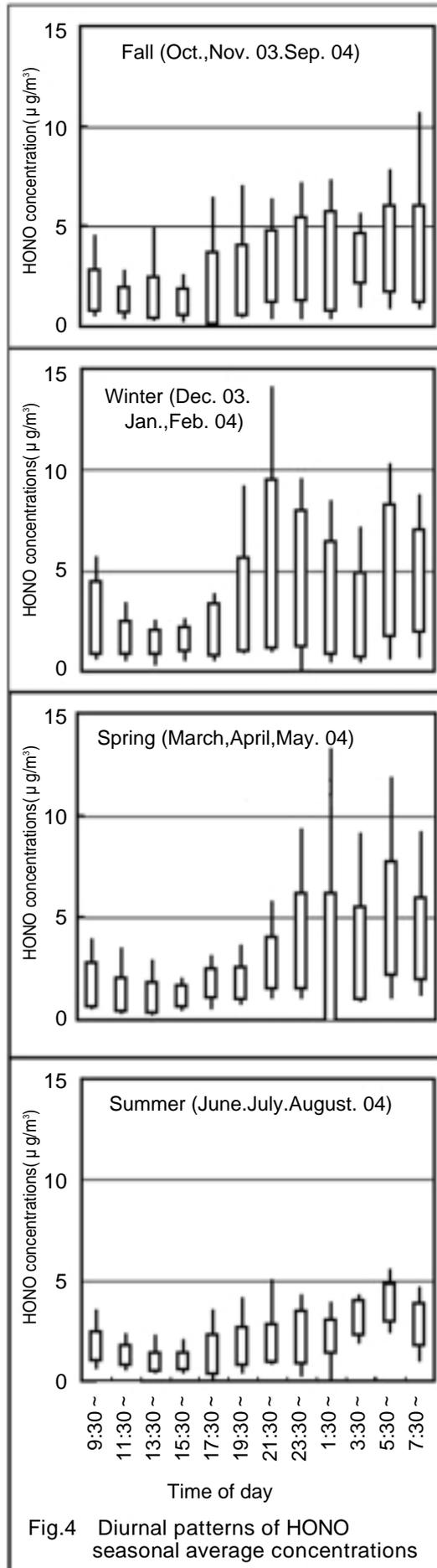


Table 1 Mean air concentrations during the study

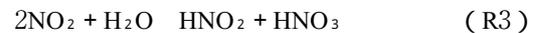
	day time	night time
HONO (ppb)	1.1 ± 0.9	1.6 ± 1.2
NO (ppb)	20 ± 31	21 ± 36
NO ₂ (ppb)	33 ± 13	34 ± 15
CO (ppm)	0.6 ± 0.3	0.7 ± 0.4
SPM (μg/m ³)	32 ± 20	34 ± 22

大気中で1～15ppb，小都市の夜間で約1 ppbとレビューしている．最近では瞬間値測定法も各種開発され，それぞれの方法によりニュージーランドのクリストチャーチで0.05～2.9ppb（NO₂は5～30ppb）²¹⁾，堺市0.1～1.7ppb²²⁾，また清浄な環境と思われるニューヨーク，ホワイトフェース山頂で0.01～0.04ppb（NO_xは0.01～0.3ppb）²³⁾，ドイツのメルピッツで0.05～0.3ppb（NO₂は1～7ppb）²⁴⁾が報告されている．さらに国内ではデニューダー法によって奈良市²⁵⁾で0.8～2.6 μg/m³（～1.4ppb），札幌市²⁶⁾で20～100nmol/m³（～2.2ppb）が報告されている．これらの測定例に比較して，本センターにおけるガス状亜硝酸濃度はかなり高い汚染状況に位置している．



2. 時間変動

季節ごとの時間別平均濃度変動をFig.4に示した。図中、白箱は平均濃度±標準偏差範囲を示し、上下への飛び出し線は最大値と最小値を示す。各季節とも、ガス状亜硝酸は朝から白昼にかけて濃度が低下していき、その後、夕刻より濃度が上昇しだして、深夜24時ごろに最高濃度に至った後、早朝に再び、濃度上昇するパターンが見られた。また、冬に高濃度、夏に低濃度となる季節変化を示した。日中濃度は各季節ほぼ同レベルの低濃度であるが、夜間濃度は冬季に特に高く、夏季に低い。ガス状亜硝酸の日中の低濃度は前述したようにガス状亜硝酸の光分解によるものである。夜間の高濃度は大気中で反応R2またはR3により、



窒素酸化物と水から二次的に生成された²⁷⁾ものと推定され、さらに冬季には大気逆転層が形成されやすく、拡散が妨げられて滞留時間が長くなり、高濃度が出現したのであろう。

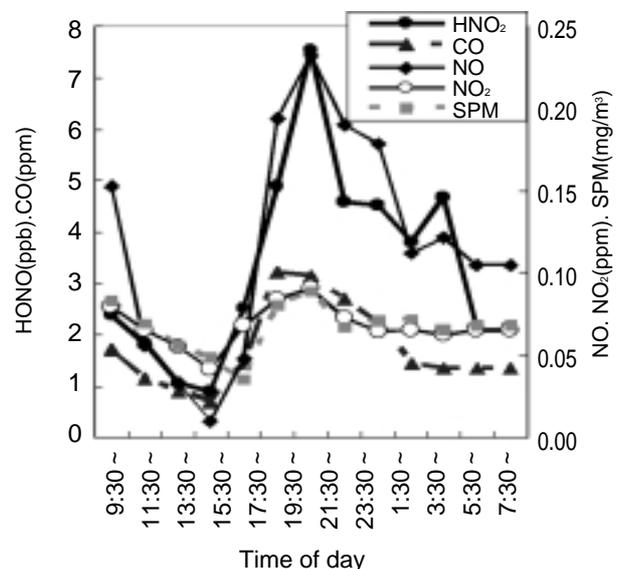
3. 主要な大気汚染物質との関係

1) 最高濃度出現日のケーススタディ

調査期間中でガス状亜硝酸が最高濃度を記録した2004年2月19~20日を一例として、幾つかの大気汚染物質の時間変動との関係をFig.5に示した。

この日は西南西、2mの風であったのが、夕刻より南東寄り、1mの風になり、翌早朝には北寄りの風に変わった。

ガス状亜硝酸は一酸化窒素(NO)や二酸化窒素(NO₂)、一酸化炭素(CO)、浮遊粒子状物質(SPM)濃度とほぼ同様な濃度変動を示し、朝から昼にかけて濃度低下して



いき、夕刻から濃度上昇、そしてガス状亜硝酸が最高濃度(7.5ppb)を示した時に、他の大気汚染物質も最高濃度(NO:232ppb, NO₂:91ppb, CO:3.2ppm, SPM:89 μg/m³)を示した。特にNOは著しい高濃度を示し、ガス状亜硝酸とよく一致した変動パターンを示した。都市大気中におけるNOやNO₂, CO, さらに SPMの主発生源は自動車排気であるが、ガス状亜硝酸の挙動がそれらとよく一致したことは、その主発生源も自動車(一次発生と二次生成)と推定させる。

2) ガス状亜硝酸との相関

年間データを日中と夜間にわけて、ガス状亜硝酸と大気汚染物質との相関係数をTable 2に、また夜間におけるガス状亜硝酸と窒素酸化物濃度の散布図をFig. 6に示した。夜間におけるガス状亜硝酸は自動車が主汚染源と考えられているNO, NO_x, COとは良い相関を示したが、

Table 2 Correlation Coefficients (n = 350)

	HONO		HONO/NO _x	
	day	night	day	night
NO	0.68	0.81	-0.06	-0.19
NO ₂	0.58	0.71	-0.10	-0.21
NO _x	0.71	0.85	-0.08	-0.22
CO	0.70	0.83	-0.04	-0.15
Ox	-0.54	-0.43	-0.35	-0.07
SPM	0.43	0.48	0.18	0.20

NO₂との相関係数はやや低かった。また、日中におけるそれぞれの相関係数は夜間よりいずれも約0.1低下した。これはガス状亜硝酸が光分解されやすいためと推定されるが、なお、中程度の相関を維持しており、自動車等の一次発生源の関与の強さを示した。また、ガス状亜硝酸はSPMとも中程度の相関を示し、ガス状亜硝酸が粒子表面における不均一相反応R₂またはR₃によって生成されるのを示している。ガス状亜硝酸の窒素酸化物濃度比(転換率)はSPMとの相関係数が0.2と低いものの、危険率0.1%でも無相関といえず、SPM濃度が高いほど、NO_x ガス状亜硝酸への転換が進んでいることを示した。また、この転換率はNO, NO₂, COとはそれぞれ弱い逆相関を示した。Parkら²⁸⁾は韓国Kwangju市の調査において、この転換率とPM2.5 濃度の変動(数時間単位)との間に良く似た変動パターンを認めている。

以下、ガス状亜硝酸の光分解が無視できる夜間データについてその挙動を検討した。

夜間におけるガス状亜硝酸とNOとの相関をFig. 6(左)に示した。ガス状亜硝酸はNOと相関係数0.81の非常に強い相関を示し、NOと同一発生源あるいはNOも加わったR₂反応によって生成されると推定された。しかし、NOがゼロであってもガス状亜硝酸は高濃度(1~3ppb)を示す場合も多く、NOが0.02ppm以下でのガス状亜硝酸との相関は全く認められないから、NOを必要としないNO₂の水和反応(R₃反応)による生成も否定できない。一方、ガス状亜硝酸はNO₂ともFig. 6(中)に示すように、相関係数0.71の良い相関を示し、R₃反応によるガス状亜硝酸生成を示唆した。しかし、ガス状亜硝酸はNO₂の平

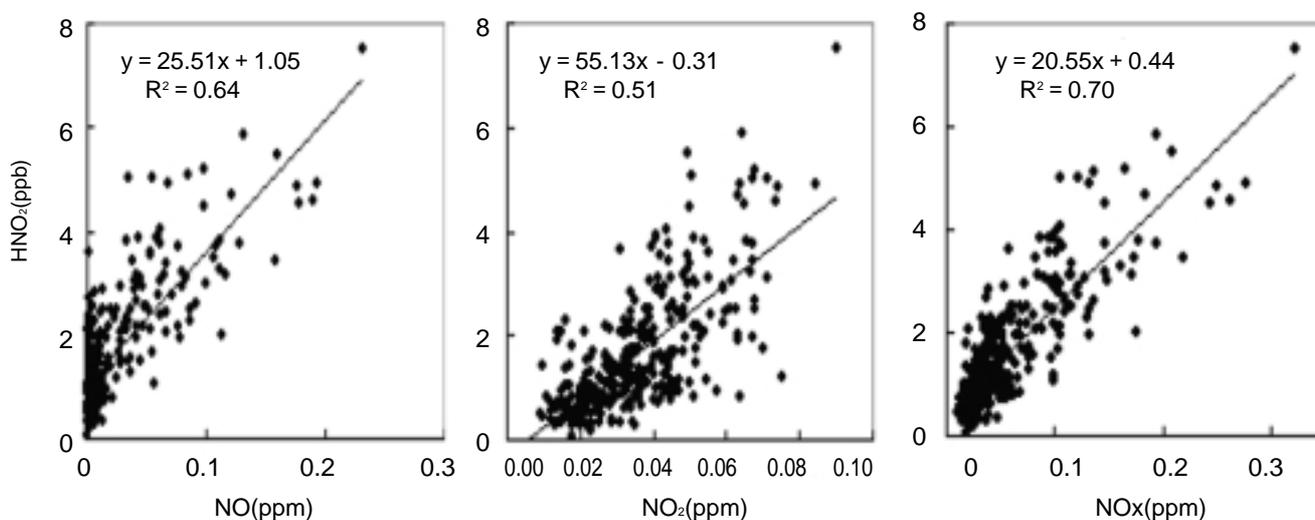


Fig.6 Correlation of HONO to NO, NO₂ or NO_x at night from Oct. 2003 to Sep. 2004

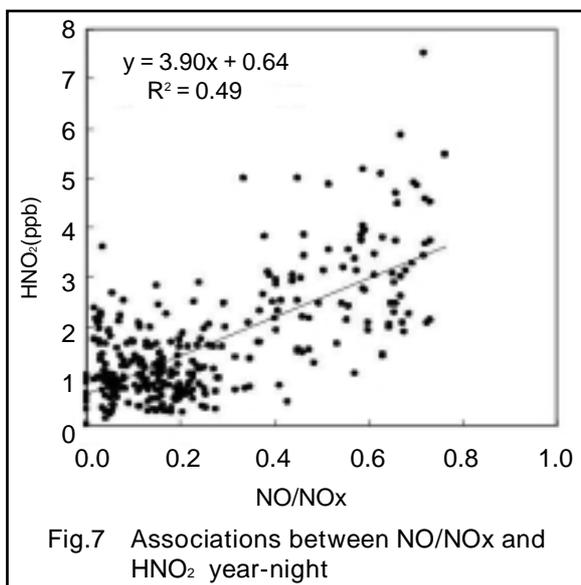
均 $4.4 \pm 2.4\%$ 存在したが、0%から最大15%までの広範囲にばらつき、R2反応による生成寄与を推定させた。なお、都市や近郊でのこの比は0.5~5%であるとレビューされており²¹⁾、本調査の結果はそれらの中で、高いグループに属する。

なお、ここで使用しているNO₂濃度はモリブデンコンバーターによりチッソ酸化物をNOに還元後、オゾン酸化して励起状態にしたNO₂からのケミルミを測定している常時監視のための自動測定器によるデータであり、ガス状亜硝酸もNO₂として同時に加算測定された濃度である²⁷⁾。都市大気中におけるこの存在比は10%をしばしば超えているから、窒素酸化物の常時監視測定、評価には注意を要する。

Fig.6(右)に示すように、環境大気中のガス状亜硝酸はNO_xと相関係数0.85の強い相関を有した。これはNO低濃度域における低相関を、NO₂との相関がカバーした結果、高い相関係数を示したのである。また、ガス状亜硝酸はNO_xの $3.0 \pm 1.3\%$ (最大8.8%)存在したが、自動車排気中にはNO_xの0.1~1%¹⁵⁾または0.3%³⁰⁾しか含まれておらず、本環境調査はその約10倍も高い存在率を示した。このように、ガス状亜硝酸はNO_xと強い相関を有するが、NO_xの主発生源である自動車排気中には少ない事から、大気中のガス状亜硝酸は自動車排気からの直接発生では説明できず、大気中に放出されたNO_xから二次生成されるのが主であろうと推定される。

3) ガス状亜硝酸の理論濃度と観測濃度

燃焼により発生した窒素酸化物のほとんどはNOとして放出され、その後、大気中でオキシダント等によりNO₂に酸化される。夜間のNO/NO_x比とガス状亜硝酸濃度との関係をFig.7に示した。発生源に近いなどNO/NO_x比が大きいほど高濃度が出現している。データ数がほぼ



同数となるように、窒素酸化物の酸化が進んだ状態(NO/NO_x < 0.2, 試料数: 約150)と進んでいない状態(NO/NO_x > 0.2)に二分割してみると、NO/NO_x比0.2以下の範囲では相関が全く認められないが、0.2以上の範囲では相関係数0.69, $Y = 5.27X - 0.03$ の関係を示し、NOによるガス状亜硝酸生成加速を示した。

反応R2およびR3の反応系の濃度積とガス状亜硝酸濃度との関係をFig.8に示した。なお、水濃度(絶対湿度)は星岳彦氏作成ソフト

<http://www.fb.u-tokai.ac.jp/WWW/hoshi/env/humid-j.html>を用いて求めた。

Fig.8上欄のNO/NO_x > 0.2の場合には、NOとNO₂および水の濃度積はガス状亜硝酸測定濃度と相関係数0.84の強い相関を示し、R2反応による生成が主であることを示した(左図)。しかし、x軸がほぼゼロであっても相当量のガス状亜硝酸濃度(切片1.2ppb)を示した。また、(中図)に示すようにNO₂濃度の2乗と水濃度の積もガス状亜硝酸濃度と有意の相関を有し、R3反応による生成を示したが、その相関係数0.62はR2反応の場合よりやや低く、主たる生成反応はR₂反応と推定される。

Fig.8下欄のNO/NO_x < 0.2の場合には、NOとNO₂および水の濃度積とガス状亜硝酸濃度との相関は相関係数0.4とやや低かったが、NO₂濃度の2乗と水濃度の積とガス状亜硝酸濃度とは0.54の相関係数を示し、R3反応による生成が主と推定された。

NO, NO₂および水からのガス状亜硝酸生成反応R2は平衡反応であり、Chanら³⁰⁾はその解離平衡定数

$$K = \frac{[\text{HNO}_2]^2}{[\text{NO}][\text{NO}_2][\text{H}_2\text{O}]}$$

$$= 1.43 \times 10^{-11} T \exp(4730/T) \text{ m}^3\text{mol}^{-1}$$

を報告している。Chanらの解離平衡定数を用いたガス状亜硝酸の平衡濃度は $[\text{HNO}_2]_{\text{eq}}$

$$= 0.0321 ([\text{NO}][\text{NO}_2][\text{H}_2\text{O}] T \exp(4730/T))^{1/2}$$

より算出される。但し、Tは気温(°K)、 $[\text{HNO}_2]_{\text{eq}}$:ppb, $[\text{NO}]$, $[\text{NO}_2]$:ppm, $[\text{H}_2\text{O}]$:kg H₂O/kg air である。

上式によるガス状亜硝酸の平衡濃度と測定濃度との関係をFig.8(右)に示した。NO/NO_x > 0.2の場合には相関係数0.85の強い相関があつて、R2反応による生成を示し、また測定されたガス状亜硝酸濃度も比較的高濃度である。しかし、測定濃度は平衡濃度の約1/3(0.36 ± 0.12 (最大0.83))しか説明できず、ほとんどのプロットは未飽和状態にあつた。一方、NO/NO_x < 0.2の場合には弱い相関であり、測定された濃度も低いが、平衡濃度の平均 0.75 ± 0.53 であり、平衡濃度以上のプロットが42ヶ(22%)あつて、R3反応による生成が主であると推定された。これらの結果はスウェーデン ゴーツェンブルグ市におけるガス状亜硝酸(夜間12時間値)についてのSjodinら

の報告²⁷⁾とほぼ一致した。ただし、彼らはNO/NO₂比0.5以上、以下とに分割しているが、その比が0.5以下の場合のガス状亜硝酸と窒素酸化物・水との濃度積や平衡濃度との相関係数は本報よりそれぞれ0.2~0.3高い値であり、NOが相対的に低濃度の場合であっても、NOの関与するR2反応の寄与を否定していない。

4) ガス状亜硝酸生成反応の推定

大気中におけるガス状亜硝酸の生成反応としては、上述の反応R1, R2およびR3が提案されているが、R1反応ではOH・濃度が低い夜間におけるガス状亜硝酸の高濃度を説明できず、またガス相ではR2反応もR3反応も非常に遅い反応³²⁾である。たとえばSjodinら²⁷⁾はR2反応によって観測濃度を説明するには80時間または550時間を要するとしている。現在、大気中のガス状亜硝酸は窒素酸化物が粉塵や地表等の表面上で水分とR2またはR3による反応をして生成する不均一相反応によって生成されると考えられている。そして、Sjodinら²⁷⁾はR2反応が主要な生成反応であると提唱したが、スモッグチャンバー実験では、NOが存在しない状態でもガス状亜硝酸がNO₂濃度に一次に依存して生成される事³³⁾、この時、ガス状硝酸は検出されないが、チャンパー器壁よ

りNO₃⁻が検出された事、環境大気においてはガス状亜硝酸の平衡濃度以上の濃度が測定される事から、Atkinsonら³⁴⁾はNO₂の水和反応である反応R3が主要な亜硝酸生成機構であり、R2反応は無視できるとした。しかし、このチャンパー実験結果はNOも加わる反応R2の寄与を否定するものではない。

当調査では、NOとの相関：非常に良い(特に、NO/NO_x比が低い場合)、反応系の濃度積と観測濃度：NOとNO₂および水蒸気の濃度積と観測濃度との相関がもっとも良い、ガス状亜硝酸の平衡濃度と観測濃度：良い相関といずれもR2反応が主な生成反応であることを支持し、特にNO/NO_xが大きい場合に顕著である。そして、NOが低濃度の場合にはR3反応の寄与も大きくなると推定された。

・ 摘要

スルファニルアミド/塩酸溶液への高速バブリング法により、ガス状亜硝酸の2時間値を当センター屋上で24時間、各月5日間ずつ1カ年間、測定した。

1) 夜間の幾何平均濃度は1.2ppb、日中のそれは0.9ppb

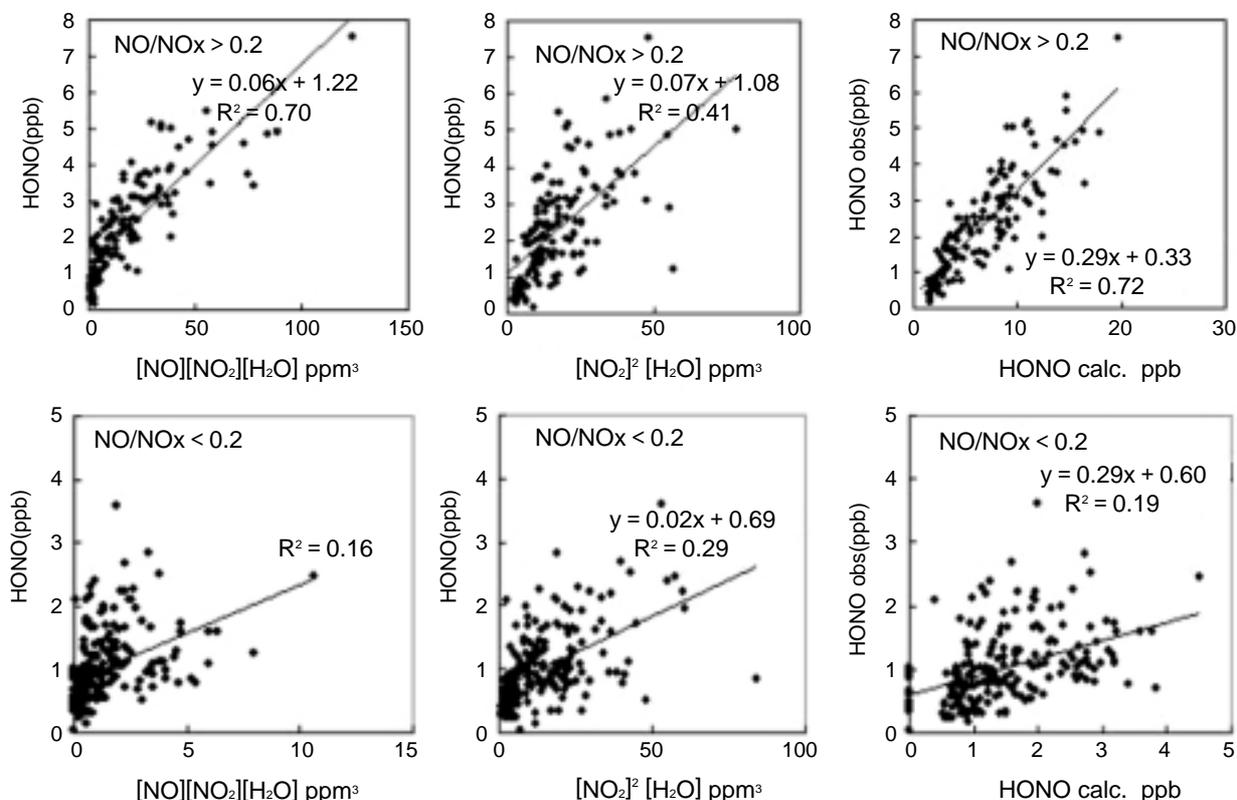


Fig.8 Observed and calculated HONO concentrations by equilibria and rate expressions at different NO/NO_x

であり、夜間に高濃度であるが、日中においてもかなりの濃度が検出された。

- 2) 朝から白昼にかけて濃度が低下していき、その後、夕刻より濃度が上昇して、深夜24時ごろに最高濃度に至った後、低下し、早朝に再び濃度上昇する日変動パターンが多く見られた。
- 3) この日変動パターンは他の大気汚染物質の中でNOの濃度変動パターンにもっとも類似した。
- 4) ガス状亜硝酸はCOやNO_xと非常に良い相関があり、ついでNOとも良い相関が認められた。NO₂との相関も良いが、NOよりはやや悪い。
- 5) NOとNO₂および水蒸気の濃度積と観測濃度との関係、および平衡濃度と観測濃度との関係から、環境大気中でのガス状亜硝酸は主としてNOとNO₂および水蒸気が粒子等の表面で不均一相反応して生成されていると推定された。また、NOが少ない場合にはNO₂の水和反応による生成も寄与すると推定された。

引用文献

- 1) Perner D. and Platt U. (1979); Detection of nitrous acid in the atmosphere by differential optical absorption, *Geophys. Res. Lett.*, 6: 917 ~ 920
- 2) Harris G.W., Carter W.P.L., Winer A.M., Pitts J.N., Platts U. and Perner D. (1982); Observations of nitrous acid in the Los Angeles atmosphere and implications for the predictions of ozone-precursor relationships, *Environ. Sci. Technol.*, 16: 414 ~ 419
- 3) Aliche B., Geyer A., Hofzumahaus F., Holland S., Konrad J., Schfer J., Stutz A., Volz-Thomas and Platt U. (2003); OH formation by HONO photolysis during the BERLIOZ experiment, *J. Geophys. Res.*, 108: 8247.
- 4) Jenkin M.L., Cox R.A. and Williams D.J. (1988); Laboratory studies of the kinetics of formation of nitrous acid from the thermal reaction of nitrogen dioxide and water vapour; *Atmos. Environ.*, 22: 487 ~ 498
- 5) Grosjean D. (1991); Atmospheric chemistry of toxic contaminants. 6 Nitrosamines, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 41: 306 ~ 311
- 6) Pitts J.N. Jr., Grosjean D., Cauwenberghe K.V., Schmid J.P. and Fitz D.R. (1978); Photooxidation of Aliphatic Amines under simulated atmospheric conditions, *Environ. Sci. Tech.*, 12: 946 ~ 964
- 7) Rasmussen T.R., Brauer M. and Kjargaad S. (1995); Effects of Nitrous Acid Exposure on human mucous membranes, *Amer. J. Respir. Crit. Care Med.*, 151: 1504 ~ 1511
- 8) Beckett W.S., Russi M.B. and Haber A.D. (1995); Effect of Nitrous acid on lung function in asthmatics, *Environmental Health Perspectives*, 103: 372 ~ 375
- 9) Jarvis D.L., Leaderer B.P., Chinn S., Burney P.G. (2005); Indoor nitrous acid and respiratory symptoms and lung function in adults, *Thorax*, 60: 474 ~ 479
- 10) van Strien R.T., Gent J.F., Belanger K., Triche E., Bracken M.B., and Leaderer B.P. (2004); Exposure to NO₂ and Nitrous acid and respiratory symptoms in the first year of life, *Epidemiology*, 15: 471 ~ 478
- 11) 岡 憲司; ポリアミドフィルターによるガス状亜硝酸捕集 ガス状硝酸測定への干渉(2006). 大阪府環境情報センター所報. 25: 103 ~ 106
- 12) Perrino C., De Santis F. and Febo A. (1988); Uptake of nitrous acid and nitrogen oxides by Nylon surfaces. Implications for nitric acid measurement. *Atmos. Environ.*, 22: 1925 ~ 1930
- 13) Pitts J.N., Biermann H.W., Winer A.M. and Tuazon E.C. (1984); Spectroscopic identification and measurement of gaseous nitrous acid in dilute auto exhaust. *Atmos. Environ.*, 18: 847 ~ 854
- 14) Kirchstetter T.W., Harler R.A. and Littlejohn D. (1996); Measurement of nitrous acid in motor vehicle exhaust, *Environ. Sci. Technol.*, 30: 2843 ~ 2849
- 15) Kurtenbach R., Becker K.H., Gomes J.A.G., Kleffman J., Lorzer J.C., Spittler M., Wiesen P., Ackermann R., Geyer A. and Platt U. (2001); Investigations of emissions and heterogeneous formation of HONO in a road traffic tunnel, *Atmos. Environ.*, 35: 3385 ~ 3394
- 16) Pitts J.N., Wallington T.J., Biermann H.W. and Winer A.M. (1985); Identification and measurement of nitrous acid in an indoor environment. *Atmos. Environ.*, 19: 763 ~ 767
- 17) Willers S.M., Brunekreef B., Oldenwening M., Smit H.A., Kerkhof M. and De Vries H. (2006); Gascooking, kitchen ventilation, and exposure to combustion products, *Indoor air*, 16: 65 ~ 73
- 18) 岡憲司・竹中規訓・坂東博(2005) 大気中ガス状亜硝酸濃度の簡便な測定法. 大阪府環境情報センター所報. 24: 65 ~ 71
- 19) Shutz J., Kim E.S., Platt U., Bruno P., Perrino C., and Febo A. (2000); U.V-visible absorption cross section of nitrous acid, *J. Geophys. Res.*, 105: 585 ~ 592
- 20) Lammel G. and Cape J.N. (1996); Nitrous acid and nitrite

- in the atmosphere, *Chem.Soc.Rev.*,25:361
- 21) Reisinger A.R. (2000); Observations HNO_2 in the polluted winter atmosphere: possible heterogeneous production on aerosols, *Atmos. Environ.*,34:3865 ~ 3874
- 22) Takenaka N., Terada H., Oro Y., Hiroi M., Yoshikawa H., Okitsu K. and Bandow H. (2004); A new method for the measurement of trace amounts of HONO in the atmosphere using an air dragged aquamembrane-type denuder and fluorescence detection, *Analyst*,129:1130 ~ 1136
- 23) Huang G., Zhou X., Deng G., Quio H. and Civerolo K. (2002); Measurements of atmospheric nitrous acid and nitric acid, *Atmos. Environ.*,36:2225 ~ 2235
- 24) Acker K., Spindler G. and Brüggemann E. (2004); Nitrous and nitric acid measurements during the INTERCOMP 2000 Campaign in Melpitz, *Atmos. Environ.*,38:6497 ~ 6505
- 25) 松本 光弘 (1997) . 二重管拡散デニューダー法による大気中のガスとエアロゾルの測定 . 環境技術. 26:826 ~ 837
- 26) 野口泉・加藤拓紀・秋山雅行 (2003) . 亜硝酸ガスの測定法と札幌における季節別濃度変動 - 拡散デニューダーおよびフィルターパックによる. 第44回大気環境学会年会講演要旨集:p402
- 27) Park S.S., Hong S.B., Jung Y.G. and Lee J.H. (2004); Measurements of PM10 aerosol and gasphase nitrous acid during fall season in a semiurban atmosphere, *Atmos. Environ.*,38:293 ~ 304
- 28) 鈴木崇彦・竹中規訓・坂東博・前田泰昭 (1998) . 窒素酸化物自動測定装置に対する亜硝酸の影響. 第39回大気環境学会年会講演要旨集:p521
- 29) Kirchstetter T.W. and Harley R.A. (1996); Measurement of Nitrous acid in motor vehicle exhaust, *Environ.Sci. Technol.*,30:2843 ~ 2849
- 30) Chan W.H., Nordstrom R.J., Calvert J.G. and Shaw J.H. (1976); Kinetic study of HONO-formation and decay reactions in gaseous mixtures of HONO, NO, NO_2 , H_2O and N_2 . *Environ.Sci.Technol.*10:674 ~ 682
- 31) Sjödin A. and Ferm M. (1985); Measurements of Nitrous acid in an urban area, *Atmos. Environ.*,19:985 ~ 992
- 32) Kaiser E.W. and Wu C.H. (1977); A kinetic study of gas phase formation and decomposition reactions of nitrous acid, *J.Phys.Chem.*,81:1701 ~ 1706
- 33) Kieffmann J., Becker K.H., and Wiesen P. (1998); Heterogeneous NO_2 conversion processes on acid surfaces. Possible atmospheric implications, *Atmos. Environ.*,32: 2721 ~ 2729
- 34) Atkinson R., Carter W.P.L., Pitts J.N. and Winter A. M. (1986); Measurements of Nitrous acid in an urban area, *Atmos. Environ.*,20:408 ~ 409