

パッシブサンプリング法を用いた霜降岳及び十種ヶ峰 における大気中酸性ガス及びアンモニアガスの測定

山口県環境保健研究センター
梅本雅之・渡邊朋之・松田義彦・光井常人

Atmospheric Acid and Ammonium Gas Concentrations in Mt. Shimofuri-dake and Mt. Tokusaga-mine
that are measured by Passive Sampling Method

Masayuki UMEMOTO・Tomoyuki WATANABE・Yoshihiko MATSUDA・Tsuneto MITSUI
Yamaguchi Prefectural Research Institute of Public Health

はじめに

パッシブサンプリング法は、電源で作動するポンプが不要なことから、山間部など電源の確保が困難な地点で、大気中汚染物質を長期間にわたって観測する目的に適している。ガス捕集媒体をテフロンシートで包み込むN式パッシブ法を用いて、大気中汚染物質濃度を約2年間にわたり、霜降岳（宇部市）及び十種ヶ峰（阿東町）で測定した。

方法

1 調査地点及び調査期間

霜降岳（標高 250m）の中腹（宇部市大字川上字男山 755-95, 755-96；男山駐車場付近の二次林内、標高 211m 地点）、及び十種ヶ峰（標高 989m）の中腹（阿武郡阿東町大字嘉年下字方丈清水浴 615-1；山道沿いのヒノキ人工林内、標高 818m 地点）で実施した。霜降岳は都市部汚染源の影響を比較的受けやすい調査地点、十種ヶ峰は汚染源から十分離れた調査地点として選定した。なお、対照地点として山口県環境保健研究センター大歳庁舎（山口市朝田 535；玄関ピロティ屋上、標高 18m）でも実施した。2004年7月から2006年3月まで、約一ヶ月毎にろ紙を交換した。

2 パッシブサンプリング法

現在パッシブサンプリング法としては、拡散長抵抗を利用したO式パッシブ法と、西川ら^{1),2)}によるPTFE膜抵抗を利用したN式パッシブ法があるが、感度や測定対象物質数に優れている後者を選択した。酸性ガス測定用に、

ポリアミドろ紙、 $(\text{NaNO}_2 + \text{K}_2\text{CO}_3)$ 含浸ろ紙、トリエタノールアミン（TEA）含浸ろ紙、 $(\text{TEA} + \text{PTIO})$ 含浸ろ紙を作成し、アンモニアガス測定用に H_3PO_4 含浸ろ紙を作成し、テフロンろ紙（PF100）で挟みこんでホッチキスで固定した。使用するまでは、ジッパー付ポリ袋に入れ、さらにジッパー付アルミ蒸着袋に入れて、冷蔵庫内で保管した。

暴露シェルターは、全環研東海・近畿・北陸支部仕様のものを作成して使用した³⁾。

3 分析方法

大気に約1ヶ月間暴露した後、Milli-Q水20mLで30分間振とう抽出しイオンクロマトグラフで分析した。陰イオン分析用に、WATERS社製ACTION Analyzer + 431Conductive Detector、分離カラムにDIONEX社製AS14、

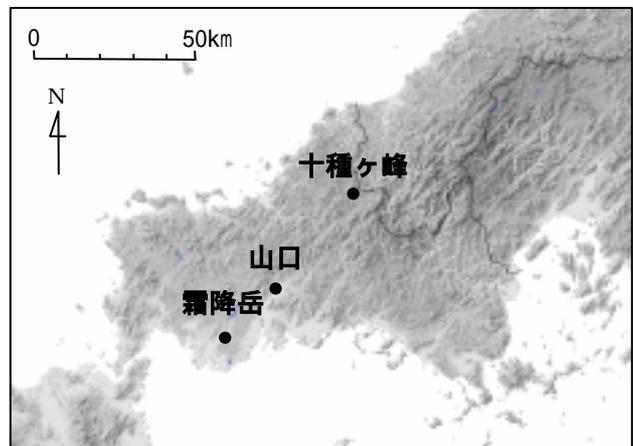


図1 調査地点

ガードカラムに同 AG14, サプレッサカラムに同 ASRS ULTRA を用い,ケミカルサプレッションモードで使用した。溶離液は, 4.9mMNa₂CO₃+1.4mMNaHCO₃ 溶液, サプレッサ再生液は, 0.03(v/v)%H₂SO₄ 溶液で, 流速 1.0mL/min, オープン温度 35 , 注入量 50 μL とした。

陽イオン分析用に, DIONEX 社製 IC25+LC25, 分離カラムに同 CS12A, ガードカラムに同 CG12A, サプレッサカラムに同 CSRS ULTRA を用い, サプレッサ電流 100mA とした。溶離液は, 20mM メタンシルホン酸溶液, 流速 1.0mL/min, オープン温度 35 , 注入量 25 μL とした。

4 大気中濃度への変換

抽出溶液の分析により得られたデータを大気中濃度に変換するため, 次式を用いた^{1),2)}。

$$F=k \cdot A \cdot C \cdot t \quad (1)$$

F: ガス成分捕集量(nmol)

k: サンプリグ速度(m/day)

A: 捕集紙の有効断面積(m²)

C: ガス成分の大気濃度(nmol/m³)

t: 暴露時間(day)

ここでサンプリグ速度は, 全国環境研協議会・第4次酸性雨全国調査報告書(平成15年度)で使用されたデータを用いた⁴⁾。

結果と考察

1 各汚染成分の年平均値

各汚染成分の2005年4月から2006年3月までの1年間の年平均値を表1に示す。

NO_x, NH₃, HNO₃, HCl の4物質の濃度は, 山口>霜降岳>十種ヶ峰の順であった。これは汚染度順として一般に予想される市街地>都市近郊の山間地>都市遠隔の山間地の順に合致していた。

しかしながら, NO₂は霜降岳>山口>十種ヶ峰, SO₂は霜降岳>十種ヶ峰>山口, O₃は十種ヶ峰>霜降岳>山口の順であり, 予想される濃度順とは異なっていた。この原因については, 次項以降で物質ごとに考察する。

表1 汚染物質の年平均値(2005年4月~2006年3月)

地点 汚染物質	山口	霜降岳	十種ヶ峰
NO ₂	8.4	8.9	0.69
NO _x	15	13	3.1
SO ₂	0.82	2.4	1.2
NH ₃	1.2	0.38	0.04
HNO ₃	0.53	0.39	0.21
O ₃	22	38	41
HCl	0.63	0.57	0.34

濃度は ppbv で示す。

2 NO₂ 及び NO_x (図2 - A, B)

NO₂ 及び NO_x の排出源は, 自動車排ガス等の移動発生源と工場等の固定発生源がある。工場や幹線道路の発生源が近隣にない十種ヶ峰では, NO₂ 及び NO_x は年間を通じて極めて低濃度で推移した。

山口では冬季に濃度が高くなる傾向が顕著に表れていた。これは, 冬季に放射冷却による接地逆転層が出現し易いこと, 盆地の地形により汚染物質が蓄積し易いこと, 山口には大規模工場が無く発生源のほとんどが自動車排ガスによるもので, その排出高さが低いこと逆転層の影響を受け易いことが原因と考えられる。

霜降岳では山口ほど季節変化が明確ではないが, 夏季には山口より濃度が高くなる傾向がみられた。霜降岳の約5km南方には, 宇部・小野田コンビナート地区があり, この地域の工場から排出されるNO_x排出量は2004年度に年間約11,000トン⁵⁾で, 自動車から排出されるNO_x排出量(過去の調査による推定値1,000~2,000トン)に比べて寄与が極めて大きい。工場から排出されるNO_xのほとんどの成分はNOであり, 夏季には光化学反応による酸化が促進されるためNO₂(NO_x)として観測される割合が高いことが, 夏季に山口よりNO₂濃度が高くなった原因と考えられる。

3 SO₂ (図2 - C)

SO₂ は, 主として硫黄分を含む重油や石炭の燃焼により大気中に排出されるほか, 火山の噴火ガスとしても排出される。宇部・小野田コンビナート地区のSO₂排出量は2004年度の1年間で約6,700トンと県内総排出量の3割を占めている⁵⁾。霜降岳で年間を通じて, 他地点に比べSO₂濃度が高いのは, これら発生源の影響を受けているものと考えられる。

一方, 十種ヶ峰や山口の周辺にはSO₂の大規模発生源はなく, 十種ヶ峰から県内第一の硫酸化物排出地区である周南コンビナート地区まで南方に約40km, 山口から宇部・小野田コンビナート地区まで南西方向に約30km離れている。十種ヶ峰の季節変化をみると, 11月以降の冬季にかけて濃度が上昇している。この時期の濃度は, 山口よりむしろ十種ヶ峰の方が高い傾向にあった。十種ヶ峰は山口県と島根県の県境にあり, 北~西方向に遮る物はなく, 北西の季節風が卓越するこの時期に, 日本海をわたって大陸から長距離輸送される汚染気塊の影響が出たものと考えられる。

中国から排出される硫酸化物の日本への越境汚染については, 特に酸性雨問題に関連して研究されており, 数値モデル計算によると, 冬季における日本での硫酸化物沈着量の6割が中国からの寄与によるもので, 特に

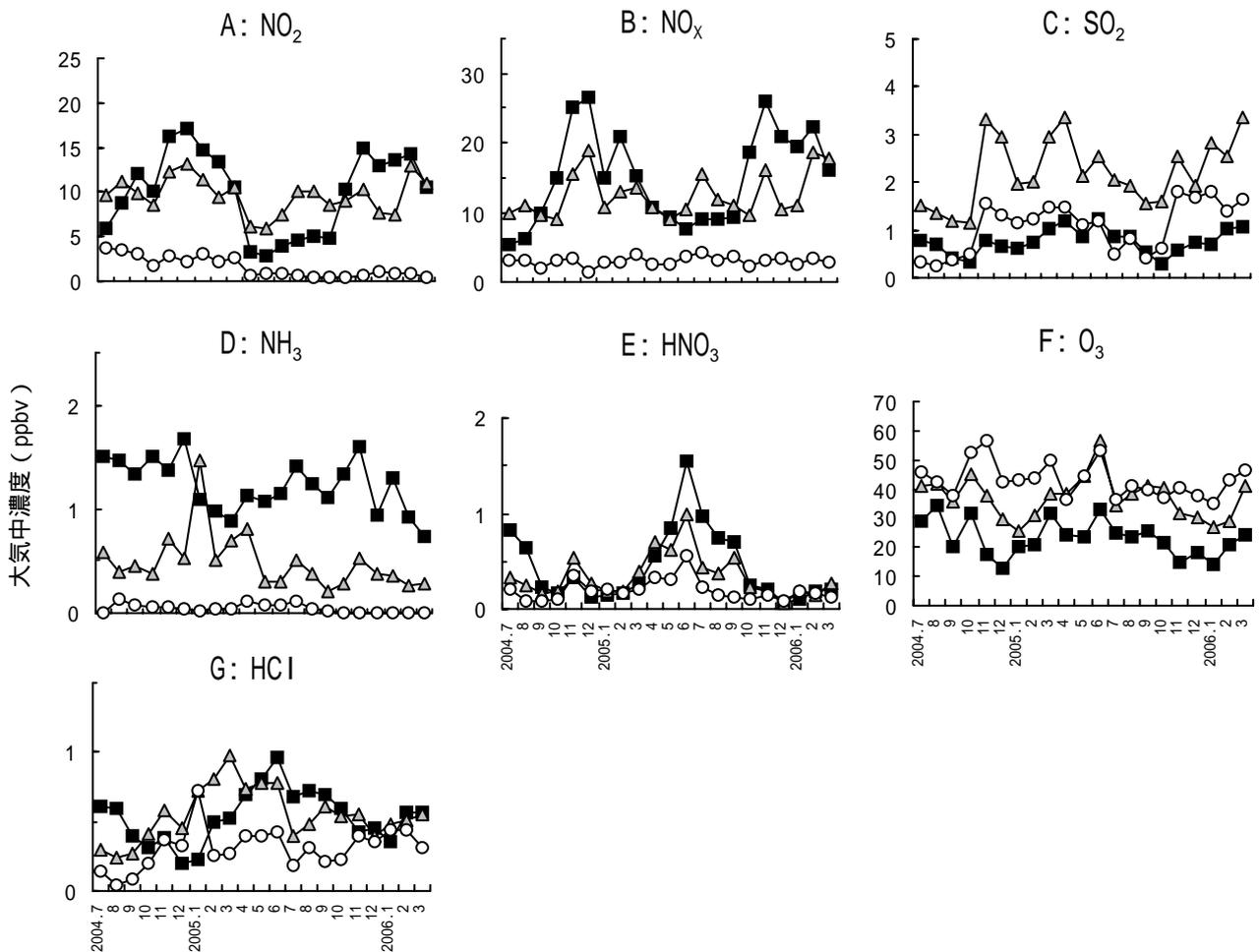


図2 N式パッシブ法による地点別汚染物質濃度の経月変化(2004年7月~2006年3月)

—■— 山口(標高18m地点) —▲— 霜降岳(標高211m地点) —○— 十種ヶ峰(標高818m地点)

日本海側で高いことが示されている⁶⁾。2006年版エネルギー白書によると、中国の硫酸化物排出量は2004年度に約2,250万トンで世界一多く、2002年度の日本全体の硫酸化物排出量約60万トンの30倍以上にのぼる。急速な経済発展により汚染対策が十分に進んでいないことから、今後も硫酸化物排出量の増加が懸念されている。

4 NH₃(図2-D)

NH₃は、地点間の濃度差が最も顕著であり、山口が最も高く、霜降岳が続き、十種ヶ峰は定量下限値付近を推移した。NH₃の発生源は、土壌中のバクテリアによる有機物の分解作用によるものや、動物から排泄される尿などの自然発生源が知られている。人為的発生源からの排出量は少ないと考えられているが、発生量に関するデータは極めて少ない。NH₃は、酸性ガスを中和してNH₄Cl, NH₄NO₃, (NH₄)₂SO₄, NH₄HSO₄などの二次生成粒子を生成するため、浮遊粒子状物質に係る大気汚染で重要な役割を

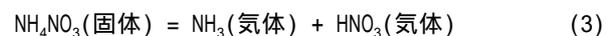
もつ。NH₃濃度が夏季に高くなるという報告もあるが、今回の調査では明確な季節変動は認められなかった。

5 HNO₃(図2-E)

HNO₃濃度はいずれの地点も夏季に高く(6月に極大)、冬季に低かった。最もHNO₃濃度が高かった山口では、夏季の濃度が冬季濃度の約20倍であった。夏季にHNO₃濃度が高くなるのは、2つの理由が考えられる。ひとつは、夏季は光化学反応により生成したOHラジカルによりNO₂からHNO₃への酸化プロセスが促進されるためである。



もうひとつは、二次生成粒子であるNH₄NO₃の解離平衡によるものである。



平衡定数は気温の関数として熱力学的に(4)式のように表すことができ⁷⁾、例えば気温Tが10上がれば平衡定数は1桁大きくなり、平衡は気体側に傾く。

$$\ln K_c = 70.68 - 24090/T - 6.04 \ln(T/298) \quad (4)$$

ここで解離平衡定数 $K_c = [\text{NH}_3][\text{HNO}_3]$ と表される。

山口の観測結果において、 $\ln K_c$ と $1/T$ の間に負の相関関係(1%水準で有意)が認められたので、(4)の理論式とともに図3に示す。その結果、田中ら⁷⁾の観測結果と同様に、解離平衡定数の実測値は冬季には理論値とほぼ一致するが、夏季には理論値より低くなる傾向が認められた。夏季に解離平衡定数の実測値が理論式を下回るのは、湿度の高い夏季には NH_4NO_3 が大気中で潮解して液滴を生成し、解離しにくくなるのが原因である⁷⁾。

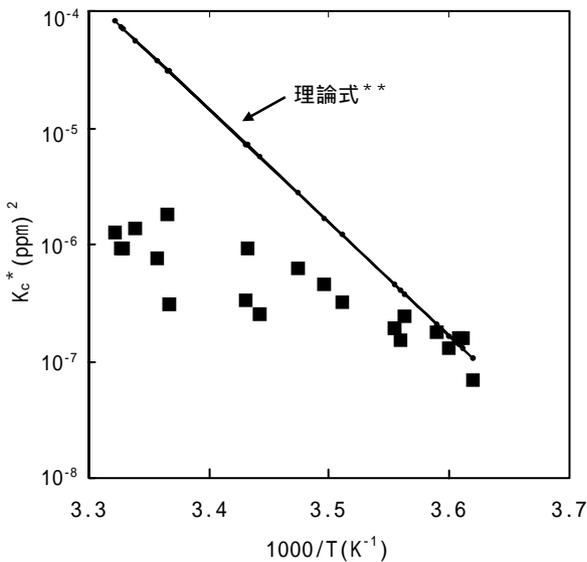


図3 大気中の NH_4NO_3 の気 - 固解離平衡定数(山口)

* $K_c = [\text{NH}_3][\text{HNO}_3]$

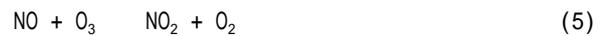
** $\ln K_c = 70.68 - 24090/T - 6.04 \ln(T/298)$

なお、ポンプを用いてフィルター上に大気を吸引するアクティブ法では、大気中の粒子状物質も同時に吸引することになるので、ガス状物質の測定をするには、前段で粒子状物質を取り除く必要がある。したがって、ろ紙上に採取された粒子状の NH_4NO_3 が HNO_3 ガスとして再揮発する現象、いわゆるアーティファクトを避けることができない。しかしながら、パッシブ法では、ガス状物質は拡散によりテフロンろ紙を通過して反応するが、粒子状物質はテフロンろ紙を通過しないため、アーティファクトを回避でき、大気中における実際の HNO_3 濃度を測定できるメリットがある。

6 O_3 (図2 - F)

O_3 濃度は、汚染源のない十種ヶ峰が、ほぼ年間を通じて最も高かった。霜降岳が続き、山口が最も低かった。吉次ら⁸⁾は、1984年から1988年にかけて、十種ヶ峰の

標高 530m 地点でバックグラウンドオゾンの詳細調査を実施している。今回の調査地点より 300m ほど標高が低い地点であるが、 O_3 の年平均値は 1985 年が 33ppbv、1986 年と 1987 年が 38ppbv で、今回調査の年平均値 41ppbv と同程度の高濃度 O_3 を観測している。清浄地域における高濃度 O_3 の原因としては、成層圏から下降侵入してくる O_3 によることが明らかにされている。また、十種ヶ峰のような清浄地域における O_3 濃度の日変化は、都市部での O_3 濃度の変化に比べて非常に小さく、夜間でも比較的高濃度を示すことが特徴である⁸⁾。これは、夜間に起こる NO による O_3 の消失反応(5)が、清浄地域では NO 濃度が極めて低いため起こらないことによる。

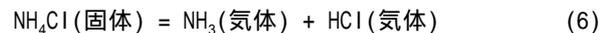


なお、山口では O_3 濃度と NO_2 濃度、 O_3 濃度と NO_x 濃度の間にいずれも負の相関関係(1%水準で有意)が認められ、 O_3 濃度に及ぼす NO 濃度の寄与が大きいことが示唆されたが、霜降岳では O_3 濃度と NO_2 濃度 (NO_x 濃度) の間に有意な相関は認められなかった。

7 HCl (図2 - G)

HCl は、廃棄物焼却炉で Cl を含む廃棄物(食塩や塩化ビニル樹脂など)を焼却することによって排出されるほか、火山から排出されるガスにも含まれている。

NH_4Cl も NH_4NO_3 と同様に二次生成粒子の主要な成分であり、次の解離平衡が温度に依存することが知られている。



山口では HNO_3 と同様に、夏季に HCl 濃度が高くなる傾向がみられた(6月に極大)が、霜降岳では3月に極大、7月に極小となっており、十種ヶ峰では季節変化は明確ではなかった。

まとめ

パッシブサンプリング法を用い、電源の確保が困難な山間部において約2年間にわたり、大気中の酸性ガス及びアンモニアガスを測定した。その結果、山間部における汚染物質の挙動が明らかとなった。 NO_x 、 NH_3 、 HNO_3 、 HCl の大気中濃度は、測定地点周辺における汚染物質の発生状況を反映し、山口 > 霜降岳 > 十種ヶ峰の順に高いことが明らかになった。霜降岳の NO_2 濃度は夏季に山口より高く、 NO から NO_2 への酸化が促進されるためと考えられた。十種ヶ峰の SO_2 濃度は冬季に山口より高く、大陸からの影響が及んでいることが示唆された。月平均の O_3 濃度が最も高いのは十種ヶ峰であり、 NO 濃度が極めて低いため、 O_3 の消失反応が起きないためと考えられた。

文献

- 1) Nishikawa Y.:J.Environ.Chem. 1 4 (2),351 ~ 355 (2004)
- 2) 西川嘉範ほか：環境化学 1 0 (2), 281 ~ 289(2000)
- 3) 全環研東海・近畿・北陸支部：全国環境研会誌. 2 9 (1),25 ~ 35(2004)
- 4) 全国環境研協議会：第 4 次酸性雨全国調査報告書(平成 15 年度),全国環境研会誌. 3 0 (2), 58 ~ 135(2005)
- 5) 平成 1 7 年版山口県環境白書,105 ~ 108(2005)
- 6) 酸性雨対策検討会：酸性雨対策調査総合とりまとめ報告書,31 ~ 33(2004)
- 7) 田中茂ほか：日本化学会誌 1987(12),2338 ~ 2343 (1987)
- 8) 吉次清ほか：国立公害研究所研究報告第 123 号 (R-123- ' 89),165 ~ 190(1989)