

多成分同時サンプラーによる大気汚染物質調査(II)

林 修三

The survey of air pollution at urban area in Tokushima city with the versatile atmospheric pollutant sampler (II).

Shuzo HAYASHI,

Tokushima Prefectural Institute of Public Health and Environmental Sciences

要 旨

日中ならびに夜間において多成分同時エアサンプラーを使用し、採取された大気中のガス成分および粒子状物質の成分濃度の測定を行った。またオキシダント発生時における気象事象とそれら物質との比較を行った。結果、オキシダント濃度が比較的高い日においては大気中の HNO_3 、 HCl ならびに H_2O_2 ガスの増加が見られ、また粒子状物質ではSPM濃度と $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ と相関が見られた。このことはこれまでに解明されたオキシダント発生機構と同様なもので、徳島県においてもその対策として汚染物質(NO_x および炭化水素など)の量規制が有効であると考えられる。

Key words : 多成分同時エアサンプラー Versatile atmospheric pollutant sampler,
酸性降下物 Acid deposition, 酸性ガス Acid gas, 粒子状物質 Particle matters

I 結 言

前回の報告¹⁾において多成分同時エアサンプラーによる徳島市における一般的都市大気に含まれるガス状物質及び粒子状物質の動態について報告を行ったが、オキシダントとの関係において新たな知見が得られたので報告する。

徳島市におけるオキシダント濃度は、最近増加傾向とともに発生動態において長時間濃度の高い状態が続くことがある。その地域的、特異的発生状況から、近畿圏からの汚染物の流入および気象条件並びに地形的影響が考えられている。

徳島県は、大阪並びにその周辺の大都市に比べれば大気汚染物質、特にオキシダントに関係する原因物質の排出の少ない地域にもかかわらず他の四国三県にくらべるとオキシダント注意報の発令件数は多く、その地理的な位置関係から近畿圏に含まれる広域なオキシダント発生地域として認識されつつある。一方で県内のオキシダント注意報及び濃度の動態を時間解析するとその分布は近畿圏でのその発生状況と同期化するものでなく特異的であり地理的要因ならびに気象条件が大きく影響しているものと思われる。

今回の報告は昼間および夜間のガス状物質ならびに粒子状物質を採取し、その成分を比較することによってオキシダント発生時におけるそれらとの関連についてまとめた。

II 調査方法

1 測定装置

URG社製多目的型サンプラー²⁾を使用し粒子状物質ならびにガス状物質を各々同時に採取した。

- (1) ガス状物質：デニューダー；URG-2000-30×242-3CSS
(酸性、塩基性ガス用)
URG-2000-30×150-3CSS
(過酸化水素用)
- (2) 粒子状物質：フィルター；PALL PALLFLEX Membrane
Filter Type TK15-G3M,47mm
PALL ULTIPOR N66 NX047100
Membrane Filter, 47mm

2 調査条件

- (1) ガス状物質²⁾
 - ① 酸性ガス (SO_2 , HNO_3 , HNO_2 , HCl)
242mmのデニューダーに炭酸ナトリウム1% +グリセリン1%溶液(超純水50% +メタノール50%)で塗布後、純窒素気流下乾燥し採取器とした。
 - ② 塩基性ガス (NH_3)
242mmのデニューダーに1%リン酸溶液(超純水10% +メタノール90%)で塗布後、純窒素気流下乾燥し採取器とした。
 - ③ 過酸化水素²⁾
150mmのデニューダーに1000ppmチタン標準溶液($\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$)

in 1.0mol/l H₂SO₄ 1 ml=1000 μg Ti)で塗布後、純窒素気流下乾燥し採取器とした。

(2) 粒子状物質

サンプリングされた大気は多目的型サンプラー中で三系統に分流し、デニューダー管を通過後、フィルターホルダーにて粒径ごとに分別採取(粒子<2.5 μmと2.5 μm<粒子<10 μm)した。

(3) サンプリング期間と調査地点¹⁾

徳島保健所屋上において一日1時間、一週間の蓄積サンプリングで、日中と夜中を一週間ごと交互にサンプリングを行った。サンプリング時刻は日中の場合、14時から15時、また夜間の場合は2時から3時(2005年5月9日から12月の5日)とした。

調査期間は2004年11月30日から2005年12月5日の一年間だった。

3 分析操作及び条件

(1) ガス状物質

酸性ガス、塩基性ガスを採取したデニューダー管は10mlの超純水で抽出した後分析試料としイオンクロマトグラフで分析を行った。

(2) 粒子状物質

ろ紙ホルダーから回収したろ紙は、各々20mlのポリプロピレン製の試験管に入れ、10mlの超純水を注ぎ20分間振とうを行った後イオンクロマトグラフで分析を行った。

(3) 過酸化水素³⁾

デニューダー管を超純水10mlで抽出した後、(NH₄)₂Fe(SO₄)₂・6 H₂O硫酸溶液 1 mlとKCNS水溶液 1 mlを加え吸光度(475nm)を測定し濃度を求めた。

(4) 精度管理

粒子状物質はイオンバランスでカチオン(C)とアニオン(A)が1:1になることが既知であるため、分析値におけるR1値(=(C-A)/(C+A))を±0.1範囲内とし、その分析結果を採用した。

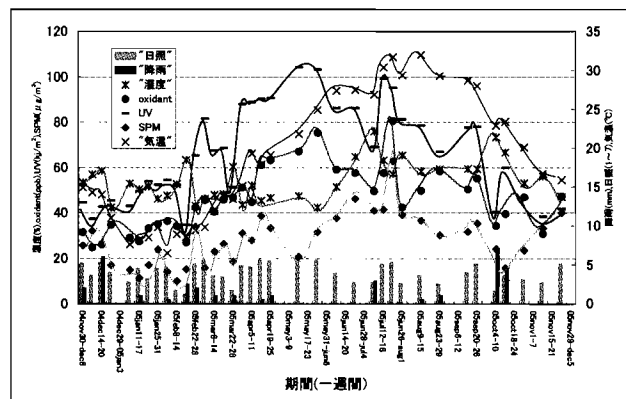


図-1 期間中の気象データ(日中14時)

4 その他のデータ

気象データについては徳島気象台の「徳島の気象」、またSPM、紫外線(UV-B)は徳島保健所にある大気環境局舎のデータを参考にした。

III 結果および考察

1 サンプリング期間中の気象事象と徳島大気環境局舎データ結果(図-1, 2)

(1) 気象事象

当調査期間中の天候は冬季においては平均的な年であったが夏季は猛暑の年であった。降水量については春季から夏季にかけて記録的少雨の年であった。

徳島県は梅雨時期から9月初旬まで南東の風が、それ以外は北よりの季節風が吹く。また紀伊水道に面する沿岸部は夜になると海陸風による風向の逆転が起こる。

(2) 徳島大気環境局舎データ結果

① オキシダント

サンプリングが行われていた日中(14時から15時にかけて)のオキシダント濃度は例年と同様に4月頃からの紫外線強度の増加と気温の上昇とともに増加し、10月初めまで比較的濃度の高い日が続いた。

夜間においては濃度の増減はあるが春季から秋季にかけて40ppb程度の値で推移していた。

2 ガス状物質(図-3, 4)

(1) SO₂

年間を通して降水による洗い流し効果などによる大気中の濃度の変動はあるが経年的に季節変動はなかった。また日中と夜間との比較では若干の濃度の差がみられた。

(2) NH₃

春先から夏場にかけて気温の上昇とともに大気中のアンモニアガス濃度の上昇がみられた。夜間の濃度については昼間と比べ差は無かった。

(3) HNO₂

梅雨時期から9月の終わりにかけて高くなるがそれ以外の

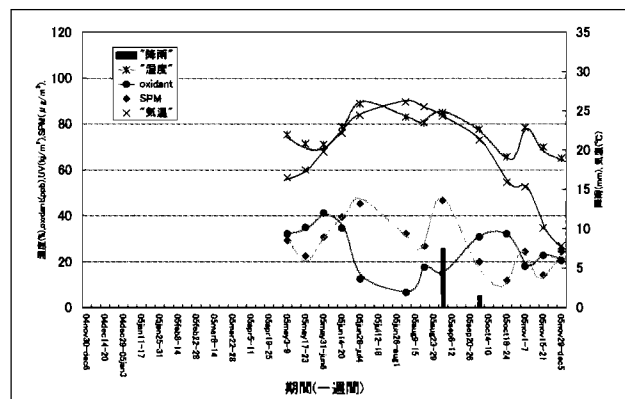


図-1 期間中の気象データ(夜間2時)

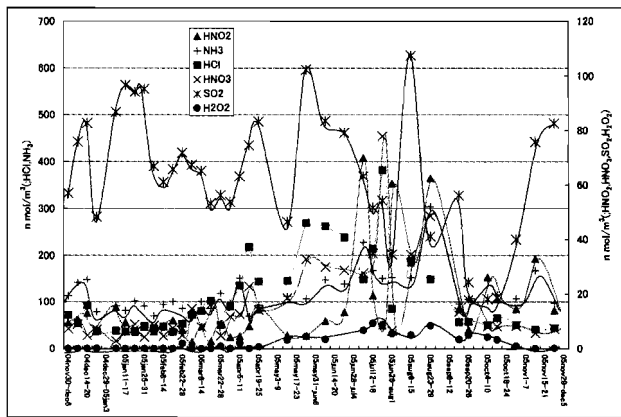


図-3 ガス状成分の経年変化（日中）

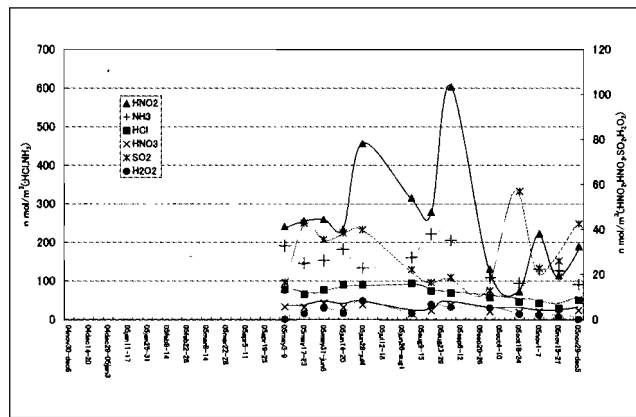


図-4 ガス状成分の経年変化（夜間）

時期では低濃度で推移していた。また夜間の濃度が昼間より高かった。

(4) HNO₃

日中において春先から紫外線の増加および気温の上昇とともに濃度が高くなった。夜間中の濃度においては季節変動がみられなかった。

(5) HCl

HNO₃と同様な変化を示した結果が得られた。

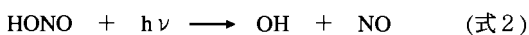
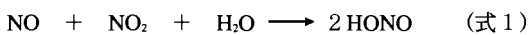
(6) H₂O₂

5月から10月にかけてH₂O₂の生成がみられた。またその日中および夜間の濃度の差は無かった。

3 ガス状物質とオキシダントについて (図-5) ⁴⁾

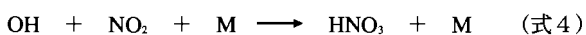
HNO₃とHClは、日中のオキシダントの上昇にあわせて濃度の増加がみられた。H₂O₂に関しても図-6に示すように若干の相関がみられた。しかしHNO₃に関しては逆相関であった。

HNO₃は次の反応(式1)により自動車などの排出源から排出されたNOから生成すると考えられるが、一方で日中においては地上に達する光によって(λ<400nm)分解する(式2)。



よって日中の紫外線増加は式2を進行させオキシダント濃度と逆相関になると考えられる。

生成したNOはオキシダントの発生時の一連のNO_x反応の式3でNO₂を生成しNO₂の増加に寄与するとともに消失反応(式4)により大気中から沈着する。



また生成したHNO₃ガス状物質はHCl生成に関与する。比較的沿岸部に近い徳島市においては、強風で海面上において飛沫し大気中に多く存在すると思われる海塩粒子のNaCl粒子と反応しHClを生成したものと考えられる(式5)。



また、粗大粒子(2.5μm<粒子(p)<10μm)においてNO₃

とNa⁺が相関をもつことから式5が裏付けられる。(図-7)

4 粒子状物質とオキシダントについて

粒子<2.5μmと2.5μm<粒子<10μmに分別採取された粒子中のにSO₄²⁻とNH₄⁺は良い相関があり(図-8)、またSPM濃度と両イオンも相関があることからオキシダント発生時におけるSPM濃度上昇とそれのともなう視野不良は主に(NH₄)₂SO₄粒子と考えられる。(図-9)

IV 結 語

前報¹⁾ならびに今回得られた結果は1970年代から始まったオキシダント研究および大気科学研究結果とよく一致するものであった。よって今後の徳島県におけるオキシダント発生の解明については汚染物質(NO_xおよび炭化水素など)の物質収支の算定、すなわち県内からの排出および近畿圏からの流入量などを算定し、上記に記した物質の発生量との相関ならびに詳細な気象データとの比較が必要と思われる。

また、その対策については汚染物質の量規制が有効と思われる。

V 参考文献

- 1) 林修三:徳島県保健環境センター年報, 22, 11-16 (2004)
- 2) <http://www.urgcorp.com/denuders/>
- 3) M.Possazini,V.DI.Palo and A.Liberti,The Science of the Total Environment, 77, 203-214 (1988)
- 4) Richard P.Wayne , Chemistry of Atmospherres (3rd) , Oxford University Press (2000)

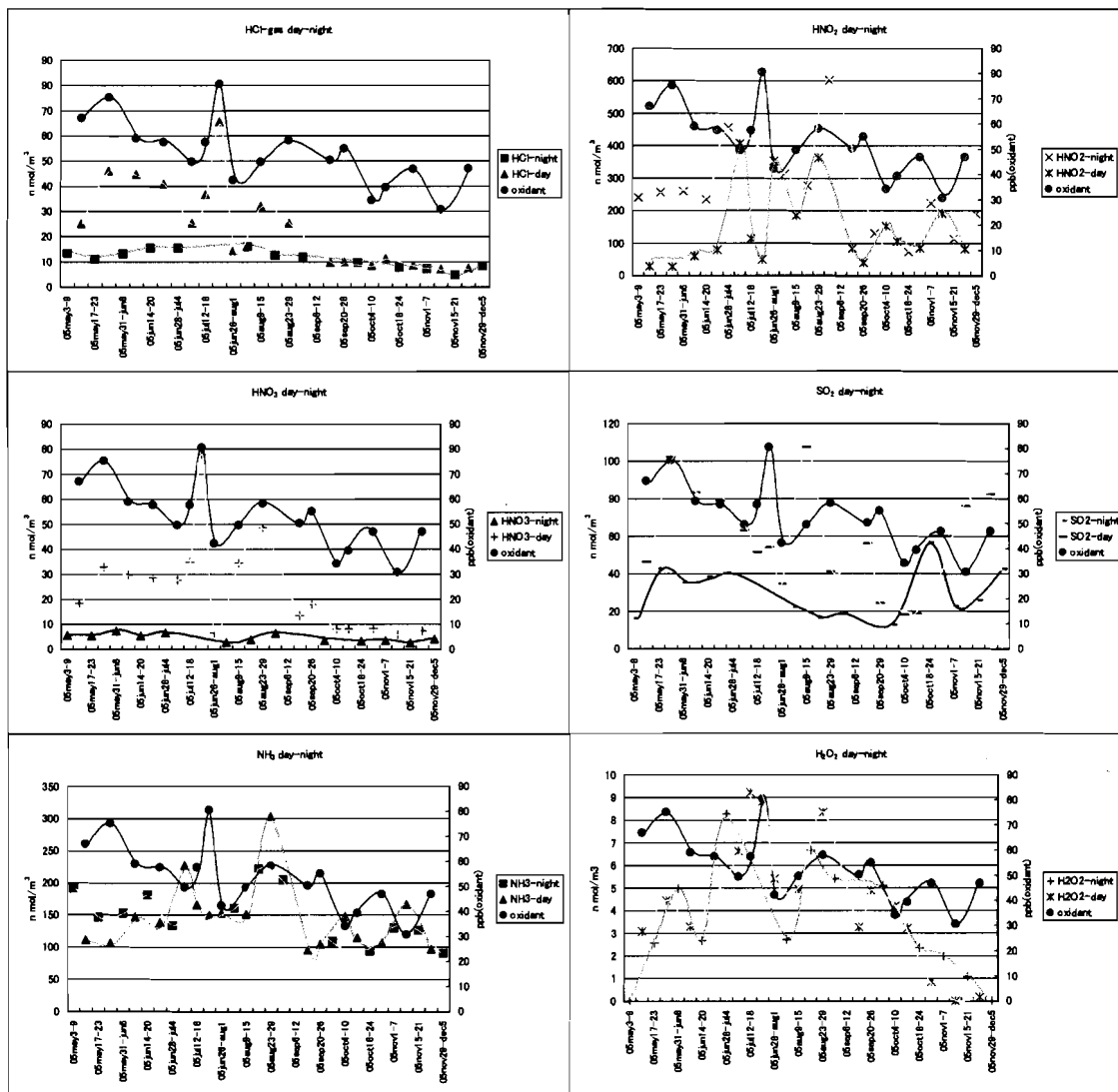


図-5 オキシダントとガス状物質との関係

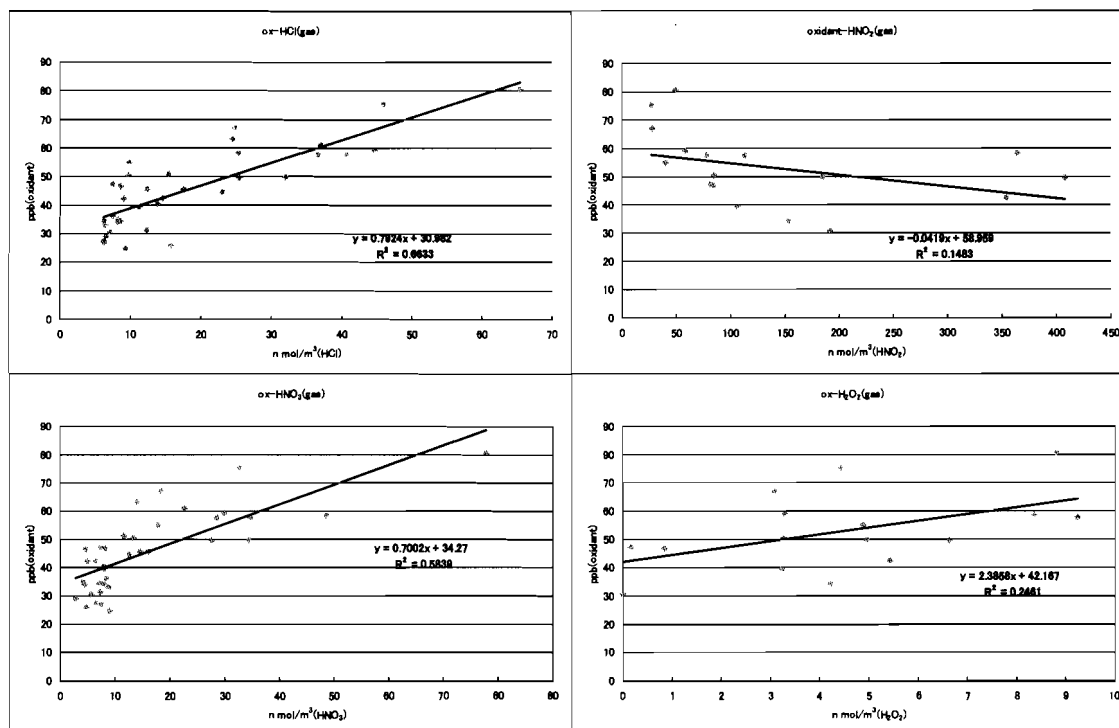


図-6 オキシダントとガス状成分の相関図

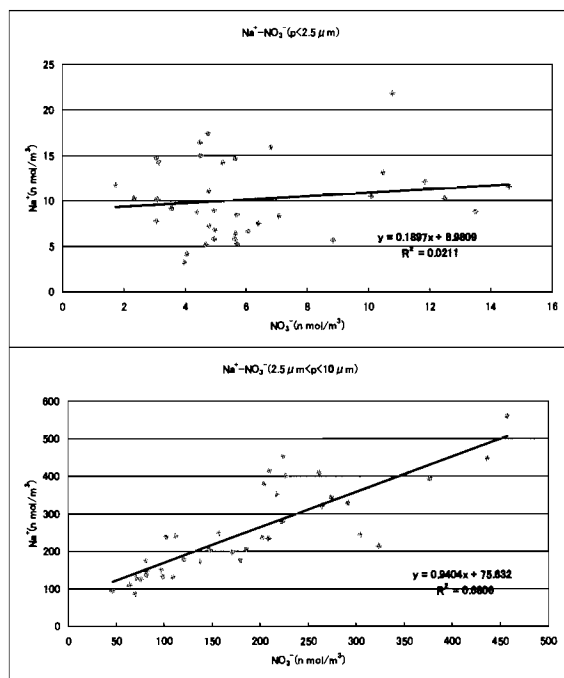


図-7 粒子中の Na^+ と NO_3^- との関係

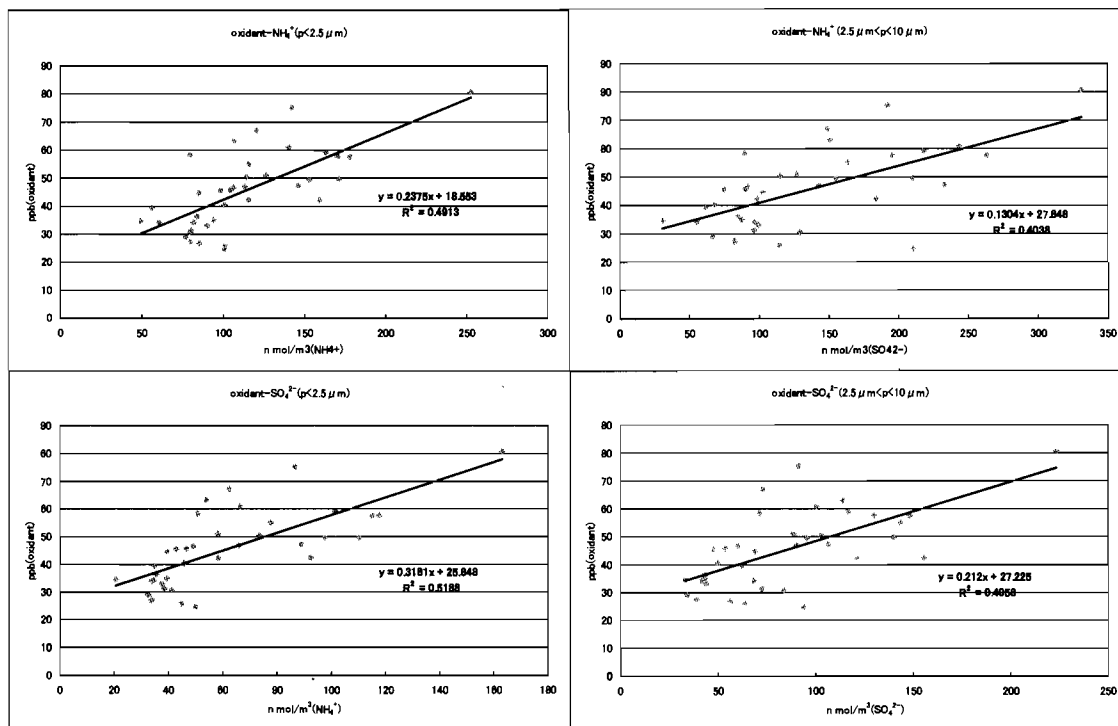


図-8 粒子状物質とオキシダント

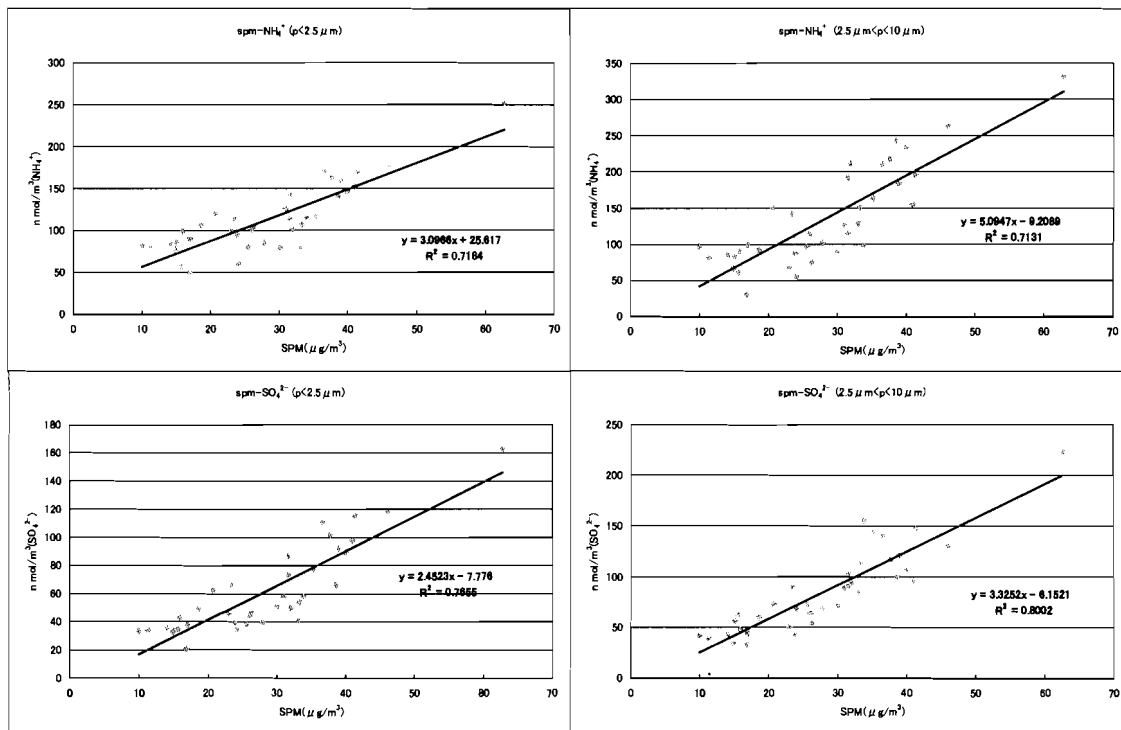


図-9 SPM濃度と $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ との関係