

多成分同時サンプラーによる大気汚染物質調査

徳島県保健環境センター

林 修三

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

Shuzo HAYASHI

Tokushima Prefectural Institute of Public Health and Environmental Sciences

Key words : 多成分同時サンプラー 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

大気中には多量に存在する窒素および酸素の他、ごく微量ながらさまざまな物質が存在する。大気環境化学ではそれらを物質概念で分けて存在するものとして扱うことはできない。たとえばその大気中に存在する物質は種類、状態、時間、環境および動態までが系に存在するものとして認識されるべきで、その系中に存在する人・生物に大きく影響を与える。

産業革命以後、急激な産業および農業の発展は人口の増大とともに需要供給のバランスから都市への人口集中をまねき都市環境を一変させた。大気環境においては産業都市から大気中に排出される汚染物質はそこに暮らす人の健康を損なわせた。一方で現在に至る科学技術の進歩はその原因物質を特定し、種々の反応中間体までもが測定機器によって捕捉されるようになった。また数々の測定法、解析法の進歩・改良から気候変動を含めた地球全体の大気環境の理解へと進んできた。

一般に我々が生活をする都市においては燃料の燃焼やその他活動によって様々な物質（ガス状・粒子状物質）が大気中に放出される。放出された物質はそこに暮らす人々の健康や植生を害する可能性がある。例えば「スモッグ」と呼ばれる人為起源のエアロゾル（粒子状物質）は太陽光散乱による視程の悪化をもたらし、またNO_xやSO_xのガス状物質は大気中において種々の反応で酸性物質へと変化し酸性雨の原因物質にもなる。

本報告はガス状物質および粒子状物質を同時採取できる多

目的型サンプラーを使って一般都市大気、徳島市におけるこれら物質の大気中における動態を明らかにし大気汚染機構について新たな知見等が得られたので報告する。

II 調査方法

1 測定装置

URG社製多目的型サンプラー（図-1）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¹⁾

① 酸性ガス（SO₂, HNO₃, HNO₂, 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（NH₃）

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。

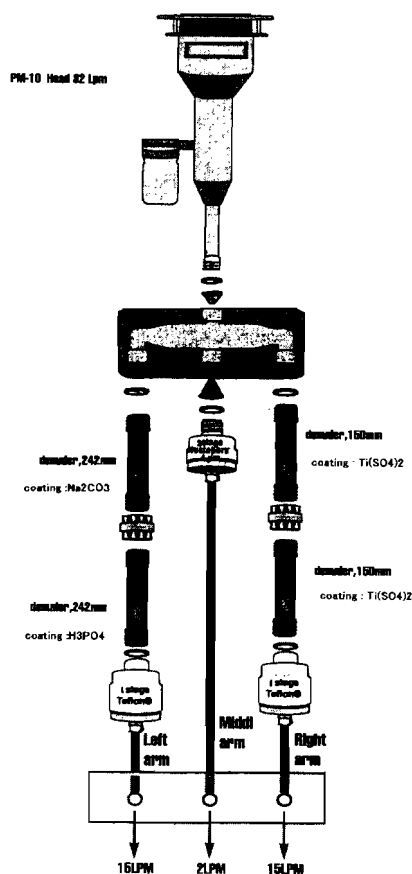


図-1 多成分同時サンプラー

③ 過酸化水素

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 H_2SO_4 1ml=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

URG社製多目的型サンプラーは粒子状物質を流速によって粒径ごとの分別採取 (2.5 μm 以下と2.5 μm 以上10 μm 以下の粒子) が可能で、サンプリング大気は三系統に分流、デニューダー管を通過後、続くフィルターホルダーにて粒子のサンプリングを行った。

(3) サンプリング期間と調査地点 (図-2)

徳島保健所屋上にて一日1時間、14時から15時とし一週間の蓄積サンプリングを行った。調査期間は2003年3月4日から2004年8月30日(ただし過酸化水素に関しては2004年2月17日から同年7月26日)である。

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



図-2 サンプリング地点 (徳島市)

レン製の試験管に入れ、10mlの超純水を注ぎ20分間震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

デニューダー管を超純水10mlで抽出した後、 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 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 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。

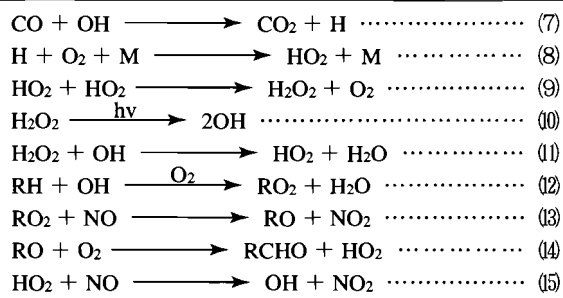
III 結果および考察^{4),5)}

当調査期間中は天候穏やかな平均的な年であった。ガス状成分および粒子状成分の濃度の経時変化を図-3,4および5に示し、図-6には同時期の気象情報とオキシダントおよびSPMの環境大気中の濃度を示した。ガス状物質は春期から夏場にかけてヘンリー則により増加し、また生物由来及び肥料などの人為的に排出されたアンモニアガスの増加がみられた。夏場においては硝酸ガスの増加と秋期ではそれに変わる亜硝酸ガスの増加がみられた。また冬期から春期にかけて SO_2 の増加がみられた。

粒子状物質については冬期から春期の黄砂時期、Ca, Mg, Naなどの自然由来の粗大粒子 (2.5 μm <粒子<10 μm) の濃度の増加がみられた。また夏期および黄砂時期において粗大粒子中の硝酸イオンの増加がみられた。一方、微小粒子 (粒子<2.5 μm) においては年間を通じてアンモニウムイオンと硫酸イオンの割合が大きく、また黄砂時期においてその増加がみられた。

表-1には当調査によって得られた各々の結果値を用いた相関表を示した。

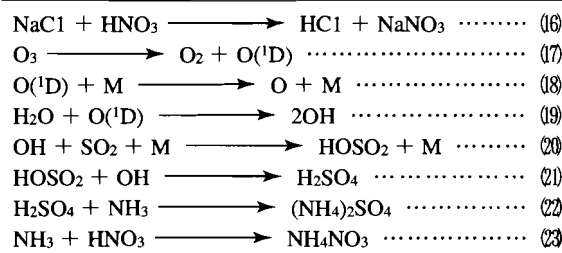
分解促進, それに続く式(7)の OH ラジカルの CO (車などの排出源) への酸化反応と HO₂ の生成 (式(7), (8)), (生成した HO₂ は自己反応により過酸化水素を生成する (式(9)). 以下, 式(10), (11)と反応が起り, オキシダント上昇時には式(2), (6)が支配的に起り, オゾン濃度が増加すると考えられる。また促進要因として炭化水素類 (車などの排出源) が関係した式(12), (13), (14), (15)などが考えられる。



5 紫外線の強度が大きいとき SPM と HCl ガス濃度上昇について (図-3, 6)

一般に環境中では式(16)で示す反応過程で HCl の生成が起こるが, 今回の測定結果の相関表から紫外線強度が強いとき HCl の生成の促進および SPM 濃度 (特に (NH₄)₂SO₄ と良い相関) 上昇があることが分かった。また紫外線強度が強いときオキシダントの濃度も高いことから, 式(17), (18), (19)で OH ラジカルの生成とともに式(4)で示した過程を経て硝酸を生成した後, 式(16)で HCl を生成すると考えられる。また一方で OH

ラジカルは大気中の SO₂ と HOSO₂ を生成し (式(20)), 続いて硫酸へと直ちに酸化される (式(21)) が, 生成した硫酸は, 気温上昇とともに大気中へ放出された自然由来, または人為的由来 (農業, 車など) の NH₃ と反応し (NH₄)₂SO₄ の二次粒子を生成し (式(22)), また同様に式(4)で生成した硝酸と上記の NH₃ で NH₄NO₃ の生成も起り (式(23))³⁾, SPM 濃度が上昇すると考えられる。



IV 参考文献

- 1) <http://www.urgcorp.com/denuders/>
- 2) M. Possazini, V. DI. Palo and A. Liberti, The Science of the Total Environment, 77, 203-214 (1988)
- 3) 第21回酸性雨問題研究会シンポジウム資料, 1-24 (2004)
- 4) D.J. ジェイコブ, 大気化学入門, 東京大学出版 (2002)
- 5) Guy P Brasseur, Atmospheric Chemistry and Global Change, Oxford University Press (1999)

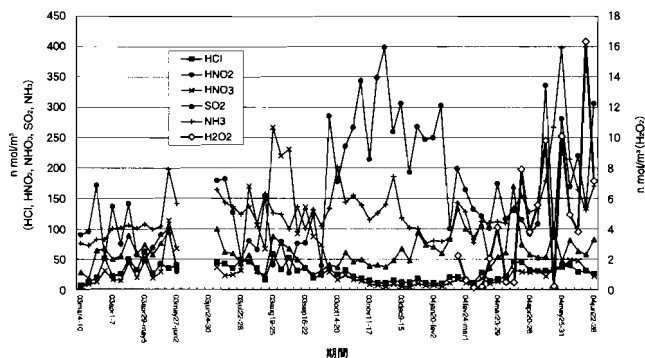


図-3 ガス状物質の濃度の経時変化

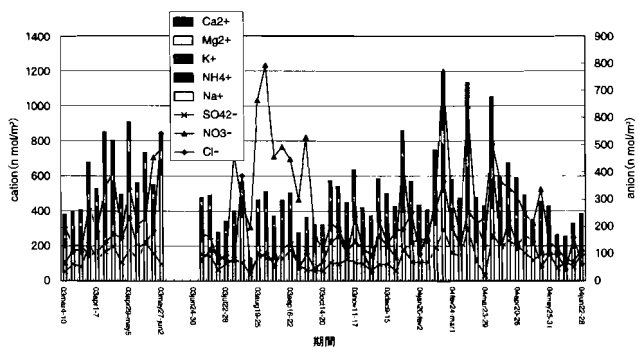


図-4 粒子中のイオン成分濃度の経時変化 (2.5μm<粒子<10μm)

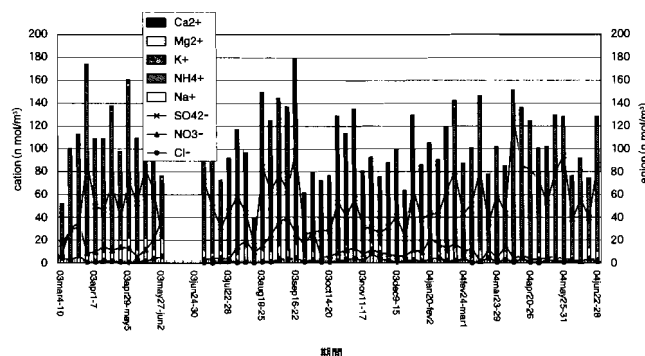


図-5 粒子中のイオン成分濃度の経時変化 (粒子<2.5μm)

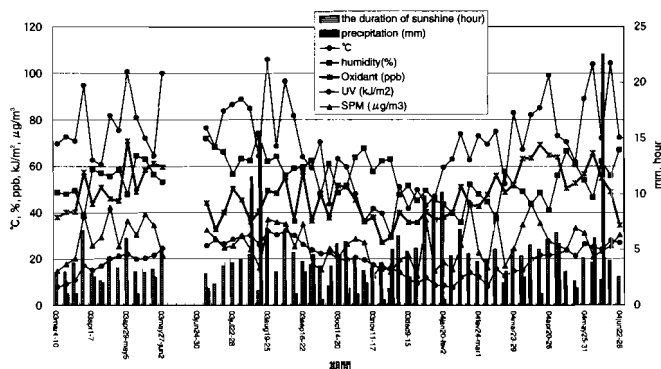
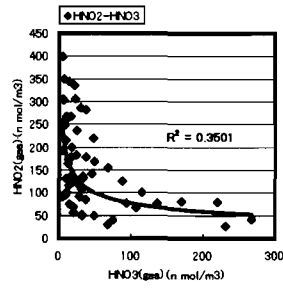
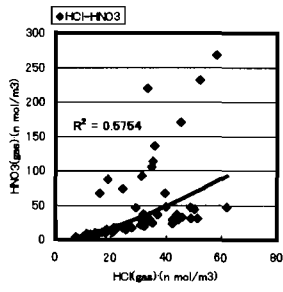
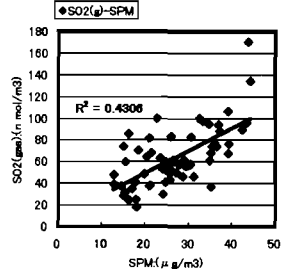
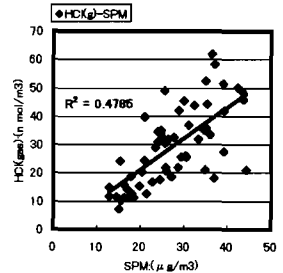
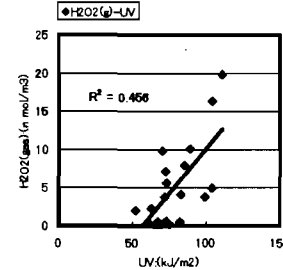
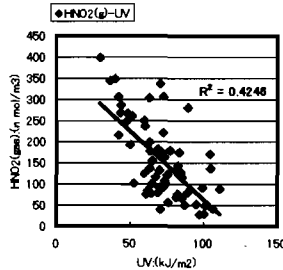
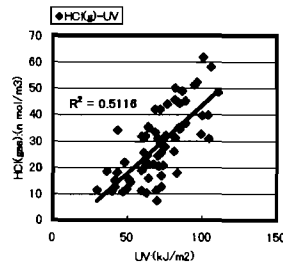
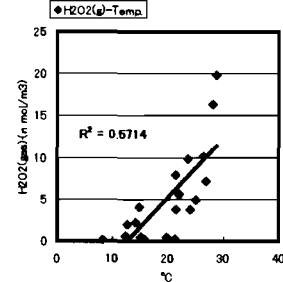
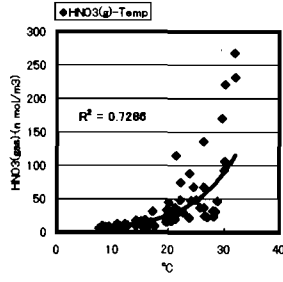
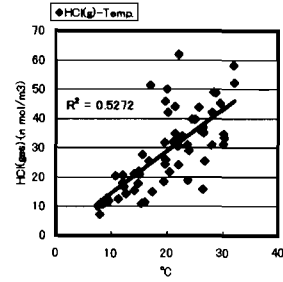


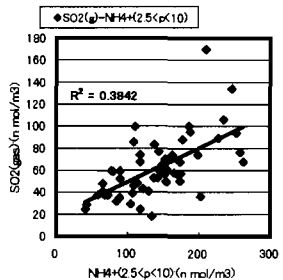
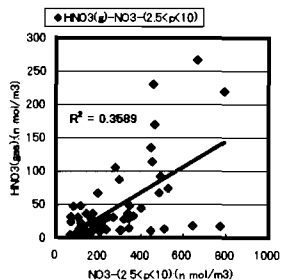
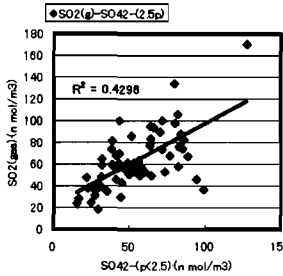
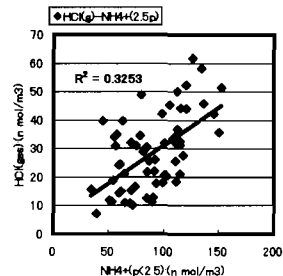
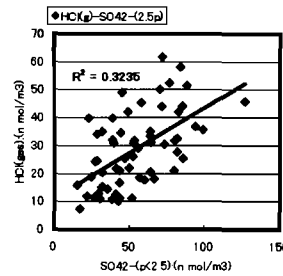
図-6 気象条件と大気環境観測局 (徳島保健所) データー



ガスとガス

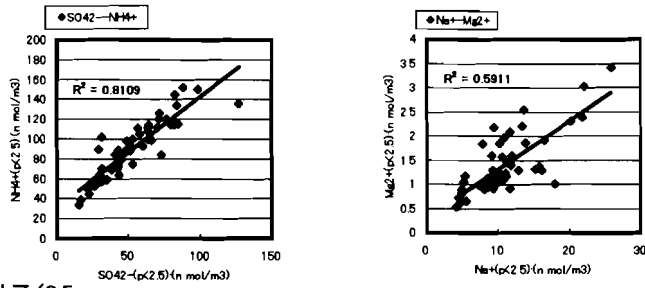


ガスとその他気象条件との関係

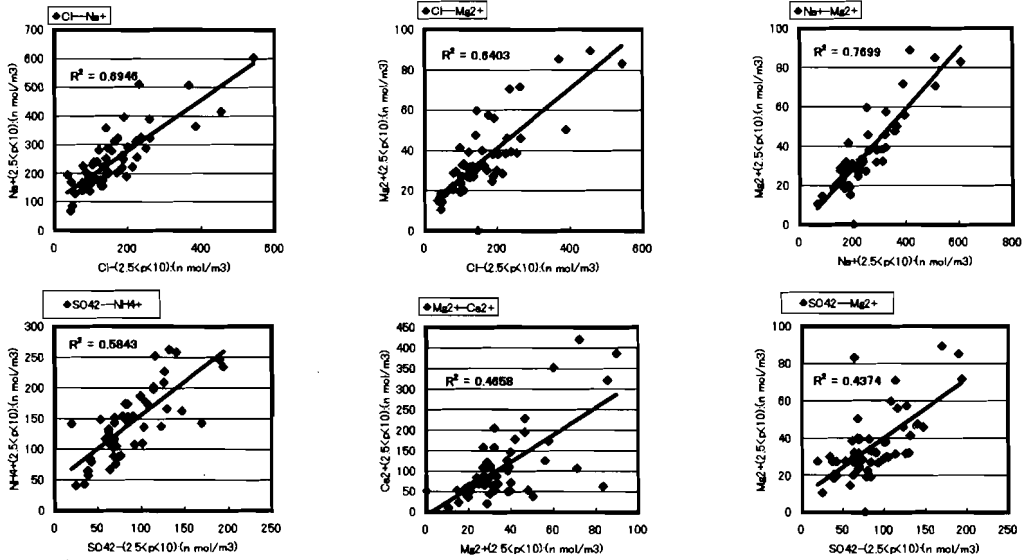


ガスと粒子との関係

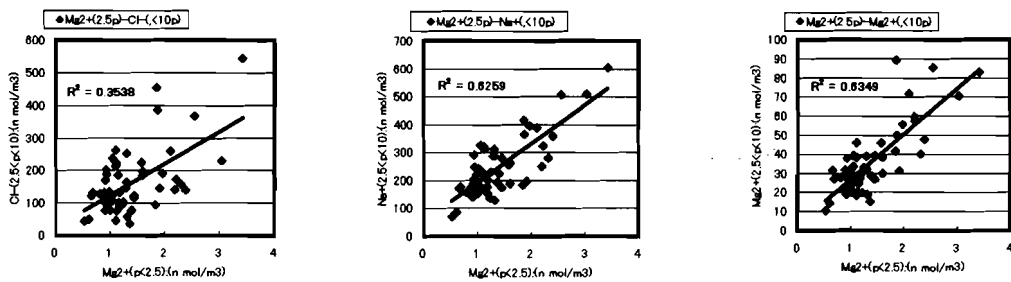
図-7 ガス状物質とガス, 気象条件および粒子状物質濃度との関係



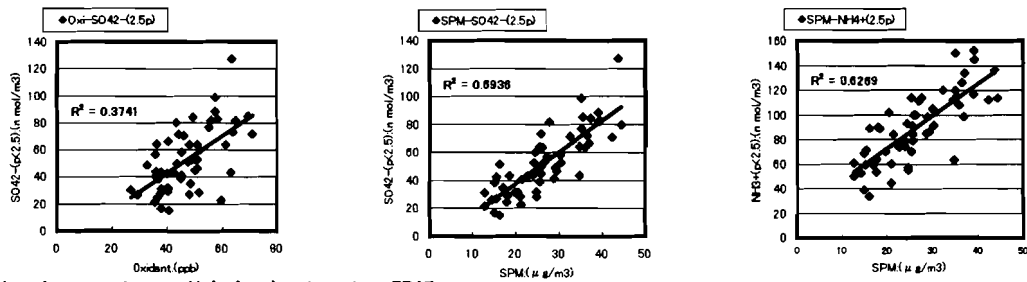
粒子<2.5 μm



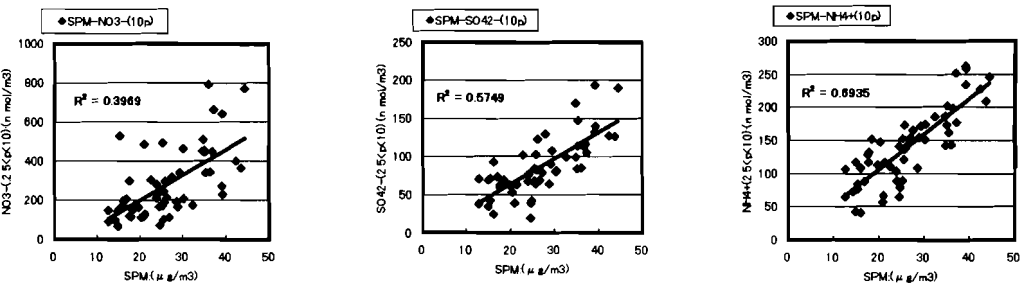
2.5 μm<粒子<10 μm



粒子<2.5 μmと2.5 μm<粒子<10 μmとの関係



粒子<2.5 μmとその他気象データとの関係



2.5 μm<粒子<10 μmとその他気象データとの関係

図-8 粒子物質 (2.5 μm<粒子<10 μm, 粒子<2.5 μm) とその他データ (気象データ) との関係