

大気汚染物質の簡易測定法開発 と環境動態に関する研究

— 京都における NO_x , SO_2 及び
 O_3 の環境動態解析 —

環境科学センター 山田 悦, 布施 泰朗

1. はじめに

大気汚染物質は森林衰退や酸性雨などと密接な関係があり、その測定や動態解析は環境を守る上で重要である。日本では大気汚染物質の自動監視測定局が全国に広く設置されているが、費用が高い上に都市部に集中しており、都市から離れた山間部などでの大気汚染物質の動態はほとんどわかっていない。そこで、種々の大気汚染物質を精度良く、安価かつ簡便に測定できる方法が望まれている。労働衛生分野では、パーソナルモニタリング法が開発されている。サンプラーは、小型ポンプと電源を付属したアクティブタイプと、電源を必要とせず汚染物質の捕集剤への拡散、浸透に基づくパッシブタイプに大別される。アクティブタイプは長期間のモニターには不向きでメンテナンスが必要であるのに対し、パッシブタイプは安価で装置が簡便であるため近年利用が活発になっている。しかし、これらのサンプラーは作業環境など高濃度の汚染物質測定用であり、山間部など比較的低濃度の大気汚染物質測定への適用は困難であった。

そこで本研究では、大気中 NO_x (NO , NO_2), SO_2 及び O_3 の低濃度測定ができるパッシブサンプラーを開発し、京都の山間部におけるこれら微量大気汚染物質の測定に適用し、その挙動や起源を解析し、降水の酸性化への影響を求めた¹⁻⁶⁾。これらのパッシブサンプラーを用いる大気汚染物質の簡易測定法が、高価な自動測定装置に匹敵する精度や感度をもつことは、風洞実験や自動測定装置とのデータ比較などから明らかにした¹⁻³⁾。

2. パッシブサンプラーの原理と大気汚染物質の測定法

2. 1 パッシブサンプラーの原理

大気中気体物質の捕集液への吸収は、ガスが捕集液に単に溶解するだけである物理吸収と、ガスが溶解した後捕集液中の化学物質との化学反応を伴う化学吸収の2種類に区別され、本研究での NO_x (NO , NO_2), SO_2 及び O_3 のガスサンプリングは後者に分類される。この吸収過程は拡散に関する基本法則である Fick の法則、気液に関する Henry の法則及びガス吸収に関する理論により説明できる。

気相中のガス成分が液相へ定常状態で吸収される過程の概念図を図1に示す。分子拡散は濃度勾配に起因するため、拡散に関する基本法則である Fick の法則により説明される。

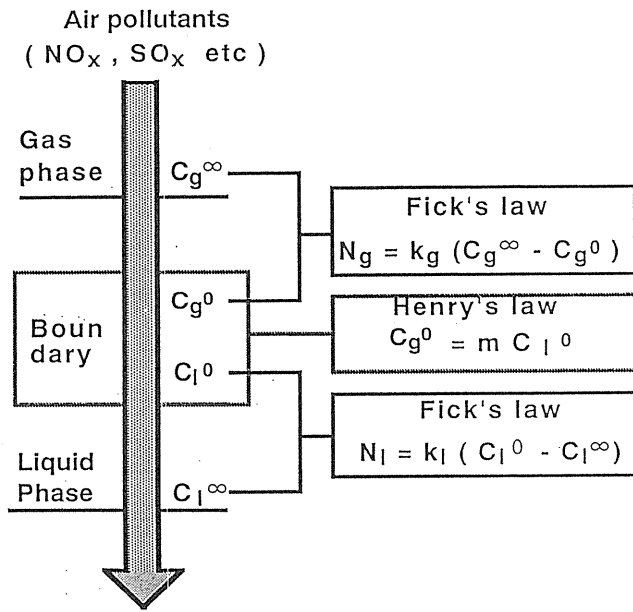


図1 パッシブサンプラーの原理図

対象成分の単位面積の断面を単位時間に通過する物質質量であるフラックス N の x 成分は(1)式のように表される。

$$N = -Ddc/dx \quad (1)$$

ここで、 D (cm^2/s)、 C (mol/cm^3) はそれぞれ拡散係数、気体のモル濃度を表す。

気相の物質移動係数 k_g を $k_g = D_g/dx$ とすると、気相フラックス N_g は(2)式となる。

$$N_g = k_g (C_g^\infty - C_g^0) \quad (2)$$

ここで、 ∞ と 0 はそれぞれ境界相の外側と界面を表している。

液相で対象物質が化学反応しない場合は、液相の物質移動係数 k_l を $k_l = D_l/dx$ とすると、液相フラックス N_l も(3)式となる。

$$N_l = k_l (C_l^0 - C_l^\infty) \quad (3)$$

液相で対象物質が化学反応により吸収される場合、反応が迅速で反応次数が対象ガス濃度に関して1次反応であると仮定すると、フラックスは(4)式ようになる。

$$N_l = C_l^\infty k^{1/2} D_l^{1/2} \quad (4)$$

サンプラー内の吸収相は液相であるので、気相、液相の境界相では Henry の法則が成り立つ。

$$C_g^0 = m C_l^0 \quad (5)$$

ここで m は Henry 定数である。

液相での濃度 C_l^∞ はゼロと見なせるので、気相から液相へのフラックス N (6)式となる。

$$N = N_g = N_l = K_{OG} C_g^\infty \quad (6)$$

ここで、 K_{OG} は(7)式のように定義される総括物質移動定数である。

$$1/K_{OG} = 1/k_g + m/k_l \quad (7)$$

気液の界面面積を A (cm²)、対象ガスの濃度を f (ppb) とすると、暴露時間 τ (s) の対象ガスの吸収量 M (mol) は(8)式として表せる。

$$M = K_{OG} A \tau C_g^\infty = K_{OG} A \tau (1/RT) f \times 10^{-9} \quad (8)$$

以上のように、大気中の NO₂ など対象ガス濃度は(8)式から求めることができる。

2. 2 大気汚染物質 (NO_x, SO₂ 及び O₃) 濃度の測定法

NO₂ 測定用パッシブサンプラーには、柳沢式フィルターバッチを用いた。NO₂ はトリエタノールアミン含浸ろ紙に捕集され、ろ紙を取り出しザルツマン試薬を加え波長545nmで吸光度測定を行った。柳沢式サンプラーは短期暴露用に開発されたものだが、30日間の長期暴露にも十分使用可能であり、気温による急激な低下はなく冬季の山間部でも十分使用できる。NO_x 測定には平野式パッシブサンプラーを用いた。SO₂ 測定用サンプラーは、自作したものを用いた (図2)。吸収ろ紙には、炭酸ナトリウム水溶液を含浸している。SO₂ 測定用サンプラーは一定時間暴露後吸収ろ紙を取り出し、蒸留水と過酸化水素水を添加した後、イオンクロマトグラフ法で硫酸イオンを測定した。自作サンプラーの吸収効率率は温度、風速、湿度など気象条件の影響が小さい上に感度も良く、現在まで開発されている SO₂ パッシブサンプラーの中で最も優れたものである。O₃ 測定用サンプラーの吸収ろ紙は、NaNO₂ 及び K₂CO₃ を溶解したグリセリン、水及びメタノール混合溶液を含浸している。サンプラーは一定期間暴露後吸収ろ紙を取り出し、蒸留水を加え超音波照射を行い

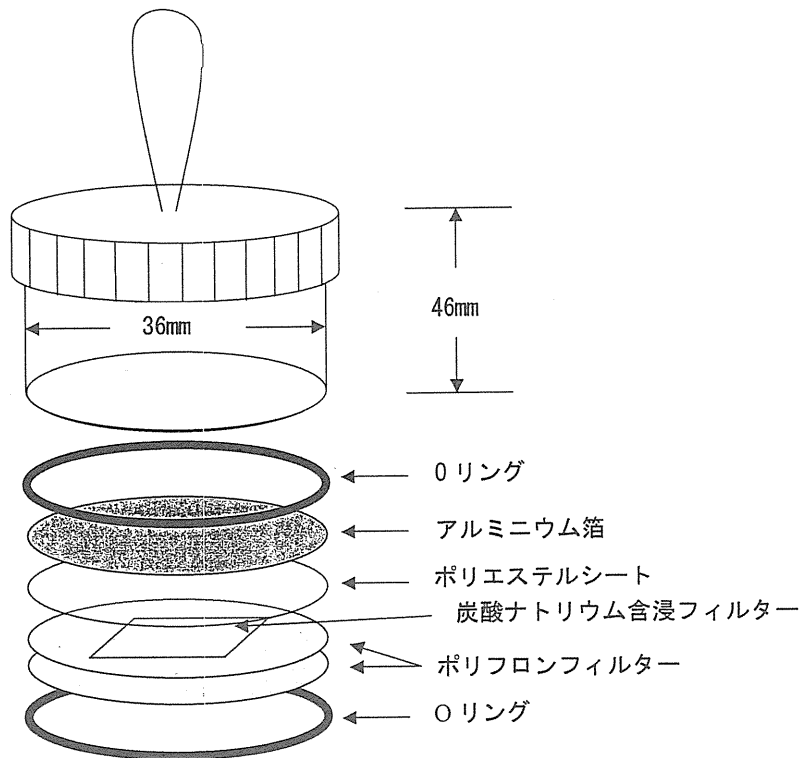


図2 SO₂ 測定用パッシブサンプラー

硝酸イオンを抽出してイオンクロマトグラフ法で測定した。この O₃ 測定用サンプラーは気象条件の影響が少なく、10日以上での測定で山間部での O₃ 測定にも十分精度良く使用できる。

2. 3 京都盆地周辺の山における大気汚染物質の測定

比叡山では1996年から標高170mから700mまで、高度差約30~70m間隔の13ヶ所でサンプリングを行った。比叡山の他に京都盆地を囲む大文字山など7つの山と京都市から20~30km北に位置する人為的汚染の少ない芦生などを含めた、計34ヶ所にサンプラーを設置して測定を行った(図3)。サンプリング地点は、比較的風通しがよい場所を選び、高さ1.5~2mの所にサンプラーを設置し、暴露時間は約1ヶ月とした。さらに、1999年11月からは京都府北部の宮津、久美浜など5ヶ所にもサンプラーを設置して測定を行った(図3)。

3. 京都における大気汚染物質の動態と起源

3. 1 NO_x の動態と起源

比叡山だけでなく他の山にもサンプラーを設置し、標高分布や地域的な影響を調べた。比叡山における大気 NO₂ 濃度は、標高が高くなるにつれて低くなるという傾向を示すが、標高300m付近で極大が見られ、特に冬季にこの傾向が顕著になる(図4)。大気 NO 濃

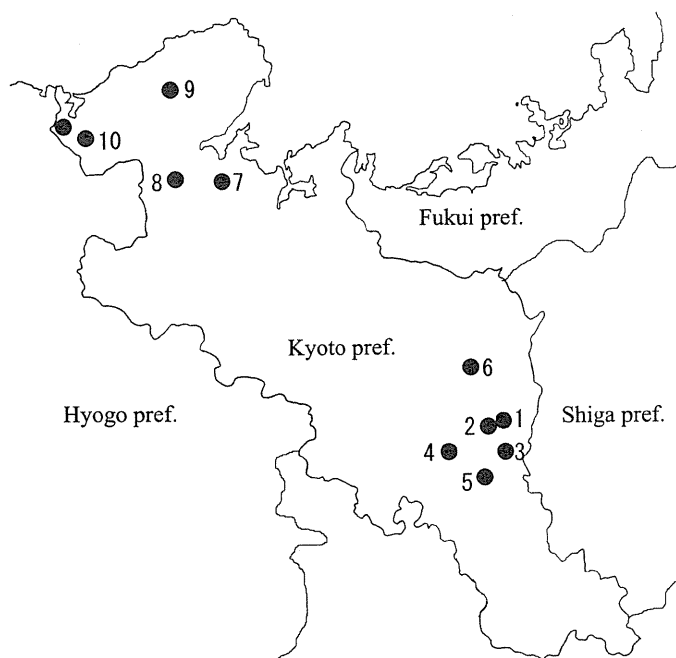


図3 京都における大気汚染物質のサンプリング地点
1：比叡山，2：東山，3：大文字山，4：小倉山，
5：清水山，6：京北黒田，7：宮津，8：加悦谷，
9：弥栄，10：久美浜

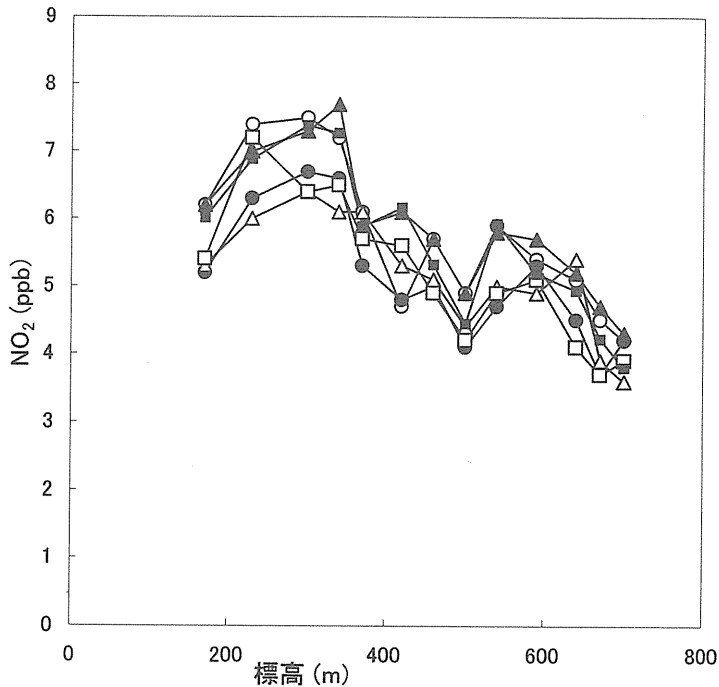


図4 比叡山における大気中NO₂濃度の標高分布
 ○：1997, ●：1998, △：1999, ▲：2000,
 □：2001, ■：2002

度も同様の挙動を示した。左京測定局での大気NO₂濃度は8.9–26ppbで、常に比叡山の約3倍の高濃度であった。大文字山(340m)、小倉山(300m)及び京北黒田(310m)など標高300–400m地点でのNO₂濃度は、大文字山4.2–13.8ppb、小倉山2.2–8.2ppb、京北黒田は1.0–2.6ppbであった。京北黒田よりさらに北の芦生では0.6–1.2ppbで、京都盆地を囲む山におけるNO₂値の約10分の1であった。京都盆地を囲む山では季節変化がはっきりしており夏に低く冬に高いという傾向を示した。冬にNO₂濃度が高くなるのは気温の逆転層形成のためであり、夏にNO₂濃度が低くなるのは光化学反応により二次汚染物質が生成するためである。しかし、NO₂濃度は2000年以降夏にも高いという傾向が見られ(図5)、これは都市環境の変化のためと考えられる。

京都盆地を三方から囲む山におけるNO₂濃度は同じ標高、同じ季節では、同程度の濃度であった。これらの山における平均NO₂濃度は8月では5.1ppb、12月は8.6ppbであった。NO₂濃度は標高が高くなるにつれて低下し、標高300m付近で最も高い値となった。これは、京都盆地での標高300m付近における気温の逆転層形成と地域的な汚染物質移流の二つの要因によるものと考えられる。市の東南に位置し、幹線道路近くの阿弥陀が峰や清水山における大気中NO₂濃度は、市の北に位置する山の値よりも高く、自動車排ガスや南側にある工業地域の影響が推測できる。市内から離れている芦生など4地点におけるNO₂濃度は低く、NO₂の主な発生源は自動車や工場など人為起源で、発生源から遠く離れた芦生などでは拡散によりNO₂濃度が低下することがわかった。

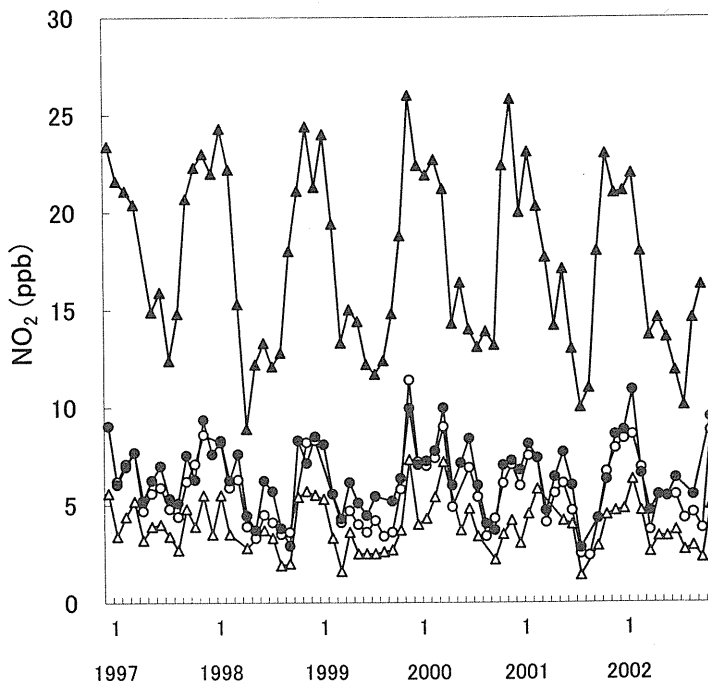


図5 比叡山及び京都市大気自動測定局（左京区）における大気中NO₂濃度の季節変化
 比叡山：標高 ○：170m，●：300-400m，
 △：700m，▲：京都市測定局（左京区）

3. 2 SO₂の動態と起源

1997年5月～2000年6月における京都山間部の標高300～400mにおけるSO₂の濃度範囲は大文字山，小倉山，比叡山，京北黒田及び芦生で，それぞれ2.0～4.1，1.5～3.4，1.8～3.8，1.1～2.5，1.1～2.5ppbと低い濃度であった。日本における大気中SO₂のバックグラウンド値及び平均値はそれぞれ1～2ppb，3～3.2ppbと報告されており，京北黒田と芦生のSO₂値は日本のバックグラウンド値に相当する低濃度であった。京都盆地を囲む山でははっきりとした季節変化は見られなかったが，北に位置する芦生など4地点では春に高くなる傾向が見られた。春にSO₂濃度が高くなるのは，春期の移動性高気圧の通過による中国大陸からの長距離輸送のためと推測できる。京都の清浄地域でSO₂濃度が春最も高くなるのは，中国大陸からの長距離輸送あるいは桜島（鹿児島県）からの火山起源によるものと考えられる。SO₂濃度の標高や地域による相違は，SO₂が低濃度であるためにNO₂ほど大きいものではなかった。また，2000年7月以降のSO₂濃度は，大文字山，比叡山及び芦生で，それぞれ3.1～5.2，3.3～5.3，1.5～4.6ppbとこれまでの最高値の1.3～1.8倍の高い値を示した（図6）。京都府北部の宮津，加悦谷，弥栄及び久美浜においても京都市と同様2000年9月以降大気中SO₂濃度が高い値を示す頻度が多くなった。

京都における大気中SO₂濃度は特に2000年9-11月と2001年4-7月に高い値を示し，この原因は三宅島からの火山性SO₂であることが，SO₂放出量のデータ，三宅島火山性ガ

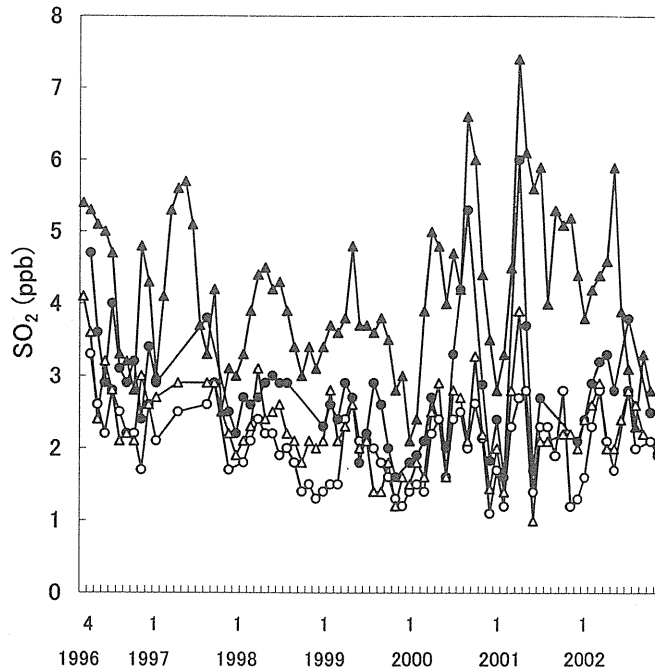


図6 比叡山及び京都市大気自動測定局（左京区）における大気中SO₂濃度の季節変化
 比叡山：標高 ○：170m，●：300-400m，
 △：700m，▲：京都市測定局（左京区）

ス拡散シミュレーション（SPEEDI）及び流跡線解析により確認できた。例えば京都市左京区測定局でSO₂濃度が130-136ppbと特に高かった4月8日の19-20時，及び202ppbの4月18日の15時は，SPEEDIで三宅島の火山性ガスの特に濃い部分が京都市上空に達していた時刻と完全に一致した。これらの結果より，京都で大気中SO₂濃度の増加は，この時期に活発化した三宅島の火山活動と気象条件の影響と推定できる。

3. 3 O₃の動態と起源

1997年から2002年までの，比叡山の大气中O₃濃度は，標高の高い地点の方が高いという傾向を示した。大文字山（340m），小倉山（300m）及び京北黒田（310m）など標高300~400mでのO₃の濃度範囲は，大文字山17.7~46.3ppb，小倉山16.6~41.0ppb，比叡山14.0~39.0ppb，京北黒田7.8~30.8ppb及び芦生7.5~35.5ppbであった。標高700mでのO₃濃度範囲は，比叡山11.0~38.8ppb，芦生11.0~37.6ppb及び佐々里15.0~43.2ppbであった。すべての地点で春に高く，秋から冬にかけて低いという傾向を示した（図7）。また標高300~400mでの京都盆地を囲む大文字山，小倉山及び比叡山では秋にもO₃のピークが見られた。O₃の地域的変動はNO₂と比べると小さかった。比叡山と同様，他の地点においてもO₃濃度は標高が高い方が高濃度であった。標高300~400mでは市内から離れるほどO₃濃度が低くなっており，芦生では8.8ppbと大文字山におけるO₃濃度の約3分の1であった。しかし標高700mにおいては，3地点でO₃濃度にほとんど差はなく距離に

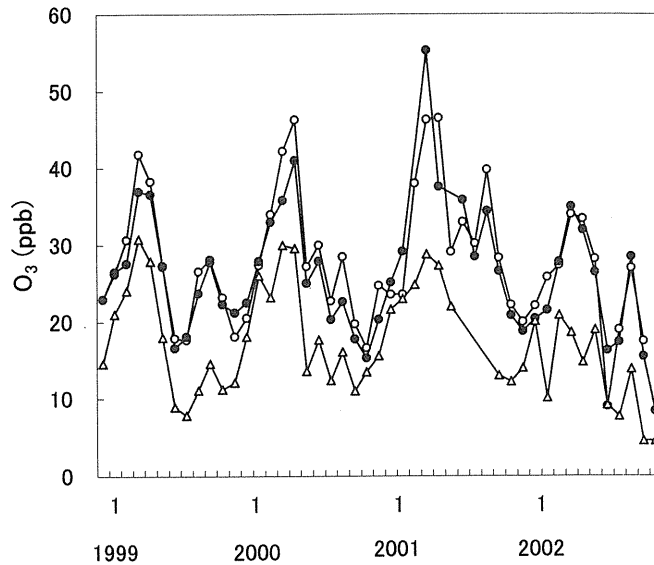


図7 大文字山，小倉山及び京北黒田における大気中
 O_3 濃度の季節変化
 ○：大文字山（340m），●：小倉山（300m），
 △：京北黒田（310m）

よる変化はみられなかった。標高300～400mで市内から離れるほど O_3 濃度が低下するのは，人為起源の O_3 が少なくなるためだと考えられる。標高700mで O_3 濃度が市街地からの距離にほとんど無関係なのは，地表から離れたこの標高では人為起源の O_3 よりも自然起源の O_3 の寄与が大きいと推測できる。

4. 雨の酸性化に及ぼす大気汚染物質の影響

京都における大気中 SO_2 濃度と雨水中 SO_4^{2-} の加重平均濃度の年平均値及び9～12月の平均値を表1に示す。大気中 SO_2 の平均濃度は，1999年の3.4ppbと比較すると2000年は4.3ppbと高くなり，9月以降は5.1ppbとさらに増加し，雨水中 SO_4^{2-} の加重平均濃度も同様に増加した。大気中 SO_2 濃度と雨水中 SO_4^{2-} 濃度には正の相関関係が見られ，大気中 SO_2 濃度が高くなった2000年9～12月の大気中 SO_2 濃度及び雨水中 SO_4^{2-} 濃度と，その前年の同時期である1999年9～12月の値を比較すると，それぞれ1.5倍，1.7倍の増加であった。このように大気中 SO_2 濃度が高くなるとそれに比例して雨水中 SO_4^{2-} 濃度も高くなるのは， SO_2 は水への溶解性が高く容易に酸化されるためと考えられる。大気中 SO_2 濃度が5ppb以上の高濃度を示した月において，大気中 H_2O_2 濃度は，2001年6月が1.98ppb，2001年7月が2.69ppbと他の年の同じ月と比較すると1/3～1/2の低い値となった。これらの月における気温，湿度及び日射量の気象条件はほぼ同程度なので，このような大気中 H_2O_2 濃度の低下は，大気中 H_2O_2 が高濃度の大気中 SO_2 と反応し SO_2 を酸化するためと推測でき，雨水中 SO_4^{2-} が大気中 SO_2 の増加に比例して増加することとも一致す

表 1 京都市における大気中SO₂濃度及び雨水中硫酸イオン濃度の平均値(1996-2002年)

年	大気中SO ₂ 濃度 (ppb)		雨水中SO ₄ ²⁻ の加重平均濃度(μM)	
	年平均	9-12月平均	年平均	9-12月平均
1996	4.4	3.5	15.6	12.3
1997	4.2	3.3	13.7	7.7
1998	3.4	3.2	10.2	8.1
1999	3.4	3.3	10.8	9.7
2000	4.3	5.1	13.0	16.1
2001	4.8	4.8	15.3	14.7
2002	3.8	3.0	14.4	14.1

る。一方、大気中NO₂濃度と雨水中NO₃⁻濃度にはこのような相関関係は認められなかった。これは、SO₂と異なりNO₂は水に溶解しにくいいため、大気中NO₂濃度そのまま雨水中NO₃⁻濃度に反映しないと推測できる。これらの結果より三宅島噴火による大量のSO₂放出は、京都における大気中SO₂濃度の増加だけでなく雨水中SO₄²⁻濃度の増加にも大きな影響を与えたことが明らかである。

5. 終わりに

パッシブサンプラーは簡便で安価な上に高価な自動測定装置に匹敵する感度を有し、多地点同時測定が可能のため、この方法を適用することにより、これまでほとんど測定されていなかった京都の山間部でのNO_x、SO₂及びO₃などの大気汚染物質の挙動や起源を明らかにすることができた。さらに、これら大気汚染物質が土壌生態系や水系に及ぼす直接あるいは間接的な影響もわかってきた。また、ベンゼンなど有害な揮発性有機物質の大気環境中での挙動を求めるにもパッシブサンプラーは有用である⁷⁾。このような簡便な測定技術と気象条件などを考慮した汚染物質拡散の解析法を組み合わせることにより、さらに環境中での汚染物質の挙動や環境影響を明らかにすることができると考えている。

参考文献

- 1) 山田 悦, 吉田大作, 胡 連春, 山田 武, 分析化学, 45, 1083-1088 (1996).
- 2) E. Yamada, M. Kimura, K. Tomozawa and Y. Fuse, *Environ. Sci. Technol.*, 33, 4141-4145 (1999).
- 3) E. Yamada, M. Kimura, K. Tomozawa and Y. Fuse, and T. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 73, 1291-1297 (2000).
- 4) E. Yamada, K. Tomozawa, Y. Nakanishi and Y. Fuse, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 75, 1385-1391 (2002).

- 5) 山田 悦, 海洋化学研究, **16**, 62-72 (2003).
- 6) E. Yamada, Y. Nishimura, Y. Furuya, S.-N. Huang, and Yasuro Fuse, Bull. Chem. Soc. Jpn, **77**, 497-503 (2004).
- 7) E. Yamada, Y. Hosokawa, Y. Furuya, K. Matsushita, and Y. Fuse, Anal. Sci., **20**, 107-112 (2004).