

# 分子拡散法による大気中NO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>の測定

古明地 哲人 青木 一幸 石井 康一郎

## 1 はじめに

酸性雨の生成に寄与する化学成分は主にSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>であることは多くのフィールド調査により明らかにされてきた。<sup>1)2)3)</sup> Cogbillらは米国北東部の降水の酸性化に寄与する化学成分は、化学量論的にいえば、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 65%、残りはHNO<sub>3</sub>であると報告している。また、最近では降水の酸性化に寄与する化学成分のうち、特に、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の寄与が年々増加していることも指摘されてきた。<sup>4)</sup> 米国北東部の冬期にNO<sub>3</sub><sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の当量比が、最近、約1になってきたことも報告されている。<sup>4)</sup> わが国では、特に、東京では自動車起源のNO<sub>x</sub>排出量が昭和60年度で全体の68% (41.3千トン) と推定されており、大気環境濃度も1980年代はほぼ横ばいであることから、NO<sub>x</sub>の降水の酸性化への寄与は過去よりも増大していると考えられる。<sup>6)</sup> これらの事実から大気中のNO<sub>2</sub>の測定は非常に重要である。<sup>7)</sup>

一方、大気中のNH<sub>3</sub>の存在の重要性は殆んど唯一の大気中のアルカリ性ガスであり、大気中のH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HNO<sub>3</sub>の中和に重要な役割を果していることである。<sup>8)9)</sup> 特に、JungeはRound Hillの粒子の測定で0.8μ以下の領域ではその構成物は大部分SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>とNH<sub>4</sub><sup>+</sup>であったと報告している。<sup>10)</sup>

大気中NH<sub>3</sub>の主な排出源は生物からであり、ヨーロッパの例では81%に相当すると報告されている。<sup>11)</sup> しかし、都市では自動車排出ガスからの発生、工場や発電所で中和剤や脱硝剤として使用されているNH<sub>3</sub>の排出も<sup>12)</sup> 考えなくてはならない。本報告ではNO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>の大気中での分布量、大気中での酸性ガスの変質移流、降水(酸性雨)による大気中からの除去過程の研究の予備的な調査研究として行っているNO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>の測定結果について報告する。<sup>13)</sup>

## 2 調査方法

### (1) 調査地点

千代田(都庁第二庁舎屋上)、新宿(都立衛生研究所)、舟渡(板橋区立舟渡小学校屋上)、武蔵野(武蔵野市立第5小学校屋上)、高尾(高尾ユースホステル屋上)、福生(福生市役所屋上)、奥多摩(小河内貯水池管理事務所)、一之瀬(水源林事務所落合出張所)。地点の配置を図1に示す。

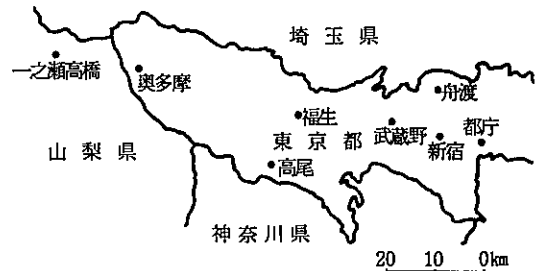


図1 測定地点の位置

### (2) 調査期間

1982年5月~1985年1月

### (3) 測定方法

NO<sub>2</sub>：分子拡散法(長時間測定法)<sup>7)14)</sup>により行った。

NH<sub>3</sub>：分子拡散法<sup>8)</sup>

測定はディフュージョンサンプラーを月はじめに設置し、翌月のはじめに回収する1ヵ月サンプリング方式で行った。

## 3 調査結果

図2にNO<sub>2</sub>の地点別測定値の変化を示す。各地点とも1981から85年の5年間の推移では増減の傾向は認められず夏期に低濃度、冬期に高濃度になる一般的なパターンを示している。<sup>15)</sup> 特に奥多摩、一之瀬のように主な

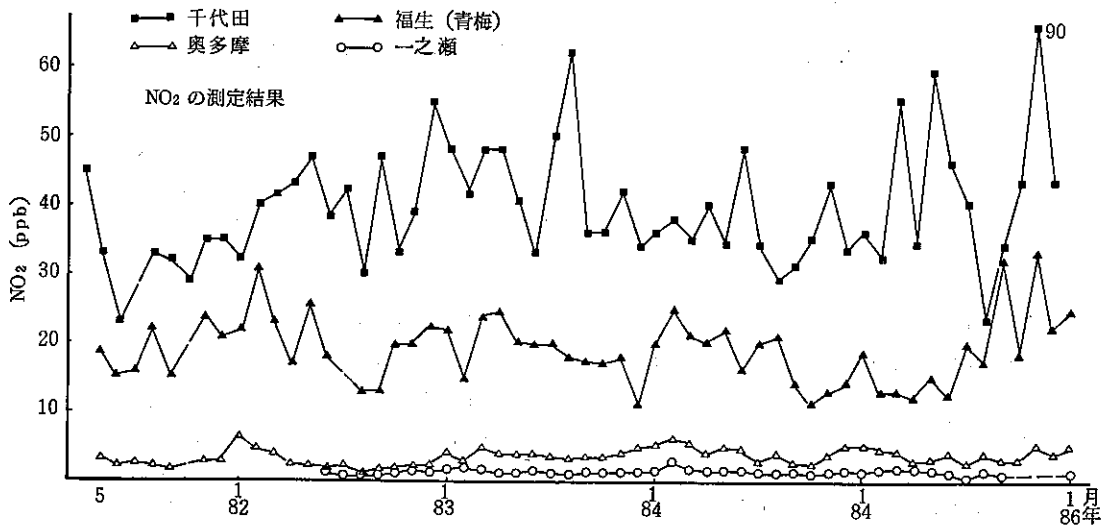


図2 NO<sub>2</sub> 測定結果

発生源から遠く離れている山間地でこの傾向は顕著であり、ローカルなフラクチュエーションのない、平均化時間の長い地点での現象として注目される。これは、夏期のオキシダント等 (OHラジカル等) によるNO<sub>2</sub> → NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の反応の進行が速いことと関係があると考えられる<sup>17)</sup>。

地点間の比較をすると千代田-福生-奥多摩-一之瀬と地点毎に約1/2に濃度が低下していることが認められる。また一之瀬のNO<sub>2</sub>濃度は0.6 ~ 3.0ppbであり、この値はバックグラウンド値に近い値である<sup>17)</sup>。

この各地点間の濃度減衰が拡散によるか、沈着によるか、反応によるか、大気化学的には非常に興味のあるところである。

ころである。

分子拡散法によるNO<sub>2</sub>と自動測定機によるNO<sub>2</sub>の測定値の比較はこの種のデータではこれまでに行われたことがない。ここでは、長期間 (1カ月) 測定における分子拡散法の測定値と自動測定機測定値の比較を行ったが、各地点を含む比較では条件が大きく異なるため、ここでは新宿 (衛研) のみのデータを用い、自動測定機測定値との比較を行った。結果を図3に示す。図3から、各月の濃度、及び濃度変化パターンはよく一致しており、また平均値は分子拡散法29、自動測定機31ppbとよく一致し、分子拡散法によるNO<sub>2</sub>測定が通常のNO<sub>2</sub>のフィールド測定にも適用し得る方法であると考えられる。

図4に分子拡散法によるNH<sub>3</sub>の測定結果を示す。NH<sub>3</sub>の月濃度の変動はNH<sub>3</sub>の大気中での主要な反応生成物NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>の相平衡が気温に大きく依存するため、また、生物活動による発生のため夏期に高く、冬期に低いパターンを示すことがいくつか報告されている<sup>18) 19)</sup>。

本報告の結果では、都市部、山間地ともに、明らかな夏期高濃度、冬期低濃度のパターンを示しており、これまでの調査例と一致した結果を示した。

しかし、地点間の比較では、自然起源の生物の分解等よりの発生量は少ないと考えられる都市部でNH<sub>3</sub>濃度が高く、都市の発生源としては、人間活動に由来する部

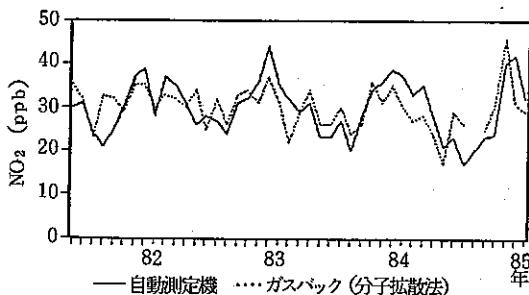


図3 自動測定機と分子拡散法の各月の測定値の比較

分が重要であると考えられる。

NH<sub>3</sub>の分布量が主にどの現象により、もたらされているか、これらのデータをもとにして今後さらに検討を加えたい。

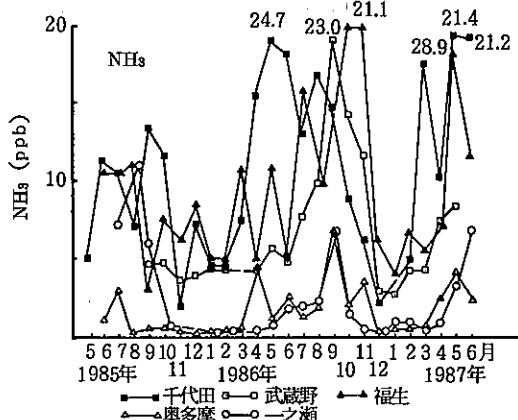


図4 NH<sub>3</sub>の測定結果

#### 4 まとめ

大気中NO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>の測定を1ヵ月単位で分子拡散法を用いて行い、次の結果を得た。

(1) NO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>ともに都市部で高濃度であり、周辺、遠隔地と急減し、その濃度減少幅は1/10から1/30程度であった。

(2) NO<sub>2</sub>の月間値の年変動は夏期に濃度が低く、冬期に高い明確な月変動を示し、逆にNH<sub>3</sub>は夏期に高い変化を示したが、この傾向は山間地である人工発生源より遠隔地で特に明確に認められた。

(3) NO<sub>2</sub>の分子拡散法による測定値と自動測定機による測定値との比較から、両測定法による測定値は相互によく対応した値を示し、長期間のフィールド調査においてもNO<sub>2</sub>の分子拡散法による測定法が適用できることが示された。

#### 参考文献

- 1) 古明地哲人他：雨水の汚染とそのメカニズムに関する研究，東京都公害研究所年報，7，27-37 (1976)
- 2) Galloway, J.N., Likens, G.E. and Edgerton E.S. (1976) Acid precipitation in the

northeastern United States : pH and acidity. Science 194, 721-724

- 3) Coggill, C.V. and Likens, G.E. (1974) Acid precipitation in the northeastern United States, Wat. Resources Res. 10 :1133
- 4) Galloway, J.N. and Likens, G.E. (1981) Acid precipitation : The importance of nitric acid. Atmospheric Environment 15 :1081-1085
- 5) 東京都公害局：自動車公害ハンドブック，42 (1980)
- 6) 古明地哲人他：降水中化学成分濃度の長期的推移とその特性(Ⅱ)，東京都公害研究所年報，94-100 (1985)
- 7) 青木一幸：分子拡散を利用したサンプリング法(Ⅰ)-NO<sub>2</sub>の測定-，大気汚染学会誌，20，394-399 (1985)
- 8) 石井康一郎，青木一幸：ディフュージョンサンブラーを用いた大気中アンモニア濃度の測定，東京都環境科学研究所年報，39-43 (1986)
- 9) Cadle, S.H., Countess, R.J. and Kelly, N.A. (1981) Nitric acid and ammonia in urban and rural location. Atmospheric Environment 16, 2501-2501
- 10) Junge, C.E. (1954) The chemical composition of atmospheric aerosol-1. Measurements at Round Hall field station, June, July 1953. J. Met. 11. 323-333
- 11) Buijsman, E., Maas, H.F.M. and Aswan, W.A.H. (1987) Anthropogenic NH<sub>3</sub> emission in Europe. Atmos. Environ. 21, 1009-1022.
- 12) 舟島正直他：自動車排出ガス排出状況に関する考察(Ⅱ)-NH<sub>3</sub>の排出について-，東京都公害研究所年報，28-31 (1985)
- 13) 大喜多敏一：気体成分，大気汚染物質の動態(大気環境の科学2)，東大出版会，17-48 (1979)
- 14) 青木一幸：二酸化窒素簡易測定法の開発-長時間測定について-，東京都公害研究所年報，38-42 (1980)
- 15) 中野道雄：地域汚染，大気汚染の機構と解析-環境科学特論，鈴木武夫編，232-298，産業図書

- (1980)
- 16) 原 宏：液相における $\text{SO}_2$ および $\text{NO}_x$ の酸化反応，大気汚染研究協会関東支部大気化学部会講演要旨集，18-21，(1987)
- 17) 古明地哲人：バックグラウンドの把握：同上，14-17，(1987)
- 18) T.Okita, S. Kanamori (1971) Determination of trace concentration of ammonia in the atmosphere using pyridine-pyrazolon reagent. *Atmos. Environ.*, 5, 621-627
- 19) Cadle, S.H. (1985) Seasonal variations in nitric acid, nitrate, strong aerosol acidity, and ammonia in an urban area. *Atmos. Environ.*, 19, 181-188