

# 地球環境影響物質に関する調査研究 (第3報)

## — 東京都における大気中の亜酸化窒素 ( $N_2O$ ) のモニタリング結果 —

早 福 正 孝   吉 岡 秀 俊   秋 山   薫  
泉 川 碩 雄   杉 山 孝 一   岩 崎 好 陽

### 要 旨

ECD付きガスクロマトグラフを用いた大気中の $N_2O$ の連続測定機を作成し、これにより大気中の $N_2O$ を1年間測定した。年間の平均値は336ppb、月別変化は10~11月に高濃度、1~2月に低濃度を示した。1時間値の全データの頻度分布はほぼ正規分布である。日変化は14時頃に最低値を示すパターンであった。

A study on Monitoring of Global Environmental Pollutants (III)

— Measurements of Atmospheric Nitrous Oxide ( $N_2O$ ) in Tokyo —

Masataka Soufuku, Hidetoshi Yoshioka, Kaoru Akiyama,  
Sekio Izumikawa, Kouichi Sugiyama and Yoshiharu Iwasaki

### Summary

Continuous measurement of  $N_2O$  present in the atmosphere was made using gas chromatograph with ECD, for a period of one year. The average yearly concentration was 336ppb. The monthly variation showed that the lower concentration occurred from January to February, while the higher concentration from October to November. The frequency distribution of almost all the data showed a normal distribution for the hourly variation. The diurnal variation pattern showed that the minimum value occurred at about 14 hours.

#### 1 はじめに

地球温暖化は、オゾン層破壊の問題と並んで地球環境問題で最大の問題と言える。東京都では平成4年に「東京都地球環境保全行動計画」を策定し、この中に盛り込まれた地球温暖化対策をさらに具体化するために、平成7年に「東京都地球温暖化防止対策地域推進計画」を策定した。各種の対策に対する施策の効果を判定するためには、環境濃度の測定は不可欠である。そこで、東京都では平成5年から環境のフロンと二酸化炭素についてモニタリングを開始した。このフロンと二酸化炭素の測定結果については、既に報告してある<sup>1)</sup>。本報告は、地球温暖化物質の一つである亜酸化窒素の測定用として作成した連続測定機の内容と、それを用いて平成6年度に測

定した結果をまとめたものである。

#### 2 自動測定機の概要

##### (1) 測定方式

測定機の仕様は、基本的には前報で述べたフロン測定機に類似した構成になっている。流路構成図は図1に示してある。

装置は、電子捕獲型検出器 ( $Ni^{63}$ ) 付きガスクロマトグラフ (ヤナコ応技製 YON-1 S 型) 方式である。流路の構成は試料の濃縮回路、プレカットカラム、分離カラムから成り立っている。

##### A 試料分析

連続的に吸引された大気試料を 300ml の計量管に採取

し、この試料を冷却（0℃）された濃縮管で濃縮する。その後、この濃縮管を急速加熱し、試料をカラムに導入して分析を行う。試料は、30分または60分周期で繰り返し測定できるようにプログラミングされている。本報で扱っているデータは30分周期で採取分析し、その2試料の平均濃度値を1時間値としている。

なお、試料採取に当たっては、脱水剤として過塩素酸マグネシウム、脱炭酸剤としてソーダアスベストを使用している。

カラムに導入された試料の内、不要な高沸点成分はプレカットカラムで、自動的に除去できるシステムとなっている。

データは、ハードディスクに約2か月分の生データのクロマトグラムが収録可能で、フロッピーディスクには日報及び月報が収録可能である。月報は、MS-DOS対応の処理が可能である。

停電対策は、停電時の前のデータまでハードディスクに保存され、通電後分析は自動復帰する。

(3) 分析条件

本装置による亜酸化窒素の分析条件を表1に示す。

表1 分析条件

カラム	ステンレス製 内3mm ×長 2m
カラム充填剤	PORAPAK Q 80/100mesh
キャリアーガス	N <sub>2</sub> 30 ml/min
温度	カラム:58℃、検出器:270℃ 試料濃縮:0℃、試料加熱:120℃
試料濃縮量	300 ml

(4) 分析精度等

ア 冷却捕集効率：液体酸素と電子クーラーによる冷却捕集効率の比較結果では、液体酸素方式を100とすると、電子クーラー方式の捕集効率は99.89%である。

イ 再現性：標準ガスによる10回の繰り返し実験では標準偏差=1.576ppb、変動係数=0.559%である。

3 測定場所

測定場所は当研究所屋上（江東区；工業地域；試料採取高約33m）である。当研究所は、北約180mに幹線道路である永代通り、東約100mにはトラック類が多く走行している明治通りがある。研究所南東約1.5kmの所に下水処理センター（煙突高約 150m）、南南東約2.4kmの所に清掃工場（煙突高約 100m）がある。

4 測定結果と考察

大気を測定したクロマトグラムの一例を図2に示す。他の成分とは明瞭に分離できていることがわかる。

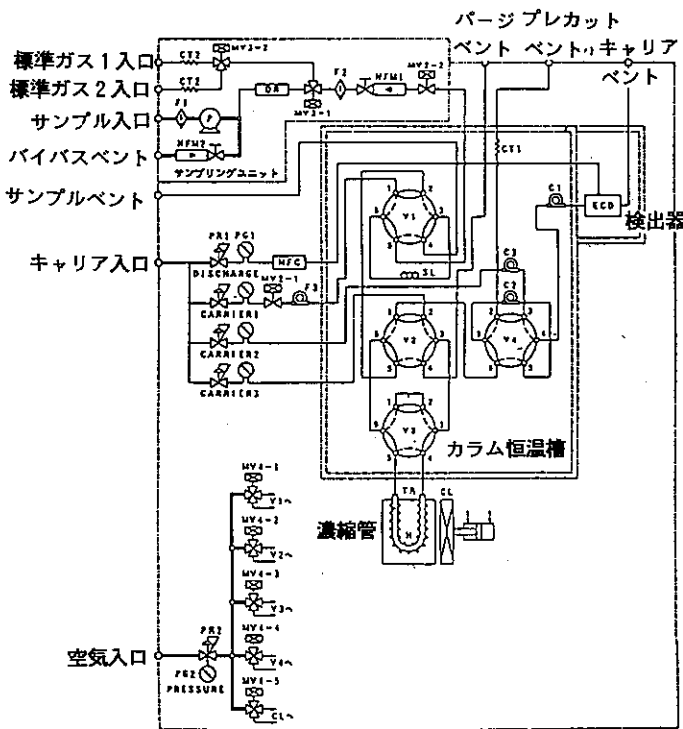


図1 流路構成図

イ データ処理

検出器からの信号は、パソコンのデータ処理装置に伝送され、ピーク面積値又はピーク高さ値より濃度を算出し、プリントアウトする。

定量計算は、既知濃度の標準ガス1本を用いて校正する1点検量線方式か異なる既知濃度の標準ガス2本を用いて校正する2点検量線方式のいずれかが選択できる。本報で扱っているデータは2点検量線方式で校正したものである。校正は自動校正方式である。

表2 1994年度亜酸化窒素の調査結果

単位 ppb

月	平均値	最高値	最低値
4	338	370	299
5	338	377	298
6	340	382	299
7	334	385	299
8	343	390	299
9	327	373	295
10	346	396	295
11	350	402	314
12	333	381	295
1	322	364	295
2	327	369	295
3	337	407	295
通年	336	407	295

響の差とも言える。月別にみると10、11月頃に高濃度で、1、2月に低濃度になっている。秋季の大気の安定する気象条件のときに連続して平均値以上の高い濃度を示し、冬季の卓越した季節風が濃度を下げている結果となっている。1時間値の全データの出現頻度を図4に示す。ほぼ正規分布といえる。NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>といった環境基準物質が対数正規分布であるのに対し、N<sub>2</sub>Oの正規分布は人為汚染の影響が占める割合が少ないことを表していると言える。

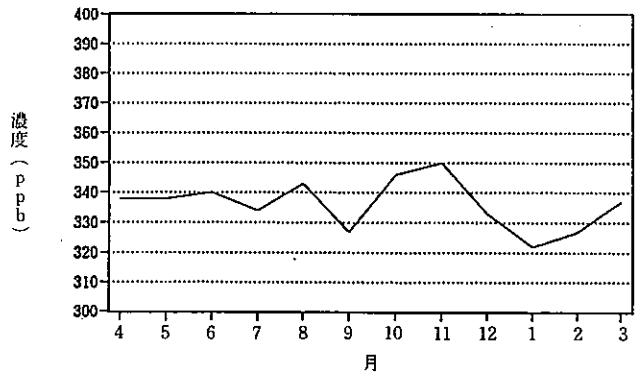
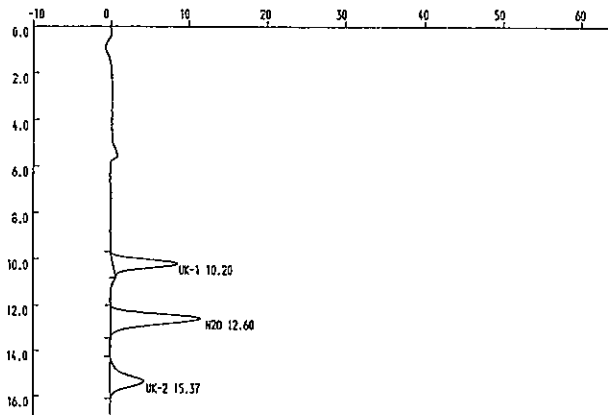


図3 1994年度N<sub>2</sub>O調査結果

UNK  
日時 1994/06/09 18:02:15  
場所 東京都環境科学研究所



No.	成分名	RT	面積	高さ	濃度ppb
1	UK-1	10.20	207834.7	8.35	
2	N <sub>2</sub> O	12.60	365992.6	11.50	330.706
3	UK-2	15.37	162796.7	4.36	

図2 大気試料の分析例

平成6年度の月平均値、1時間値の最大値及び最小値を表2に示す。この内、月別平均値の変化をみたのが図3である。年平均値は336ppbであるが、気象庁が1994年に岩手県の綾里で測定した結果307ppbに比べて約1.1倍高い結果となっている<sup>2)</sup>。これは、低汚染地域の綾里に比べ、各種の発生源を抱えている東京の工場地域の影

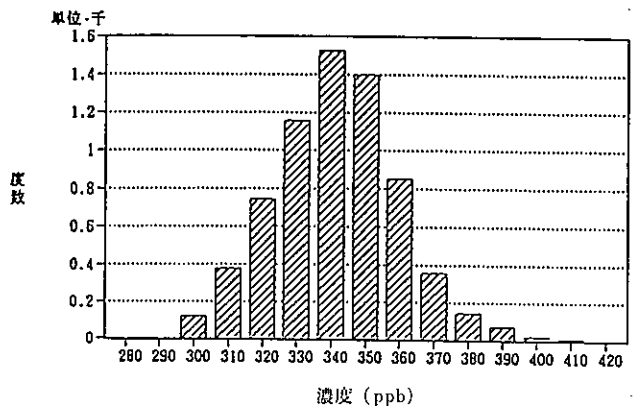


図4 N<sub>2</sub>Oの頻度分布  
1994年度(環境研)

月別の変動係数の変動を図5に示す。秋季の高濃度、冬季の低濃度も月間内の濃度のばらつきは他の月と大きな差はない。例外的に3月が高い変動係数を示している。3月は400ppb前後の高濃度が多く出現し、低濃度の出現回数も多かったため、変動係数は高かったが、月間平均値としては年間平均値程度の濃度におさまった。この特異的な3月の濃度変動が季節的なものか、地域的なものであるのかを検討するには、さらにデータの蓄積が必

要である。1時間値の全データの変動係数は4.65%（測定率77.3%）で、一般にいわれている値（1%前後）に比べかなり高い結果となっている。

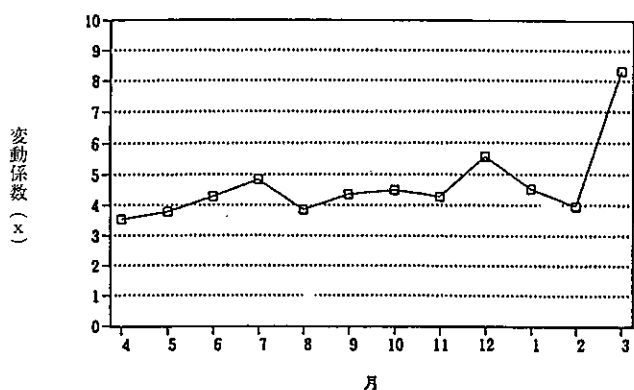


図5 N<sub>2</sub>Oの月別変動係数  
1994年度（環境研）

N<sub>2</sub>Oの全データの日変化を図6に示す。社会活動の始まる8時前後が最も濃度が高く、14時前後を底辺にして、次第に夜に向かって濃度が高くなっていくV字形のパターンを示している。日変化については、過去に午前が高く、午後到低いパターン<sup>3,4)</sup>やその逆のパターン<sup>5)</sup>、不明確な変化<sup>6)</sup>等が言われてきたが、図6のようなパターンは見当たらない。通常環境基準物質とは異なるパターンであり、これだけ午後に濃度が低下すると何らかのN<sub>2</sub>Oの吸収源が必要になる。

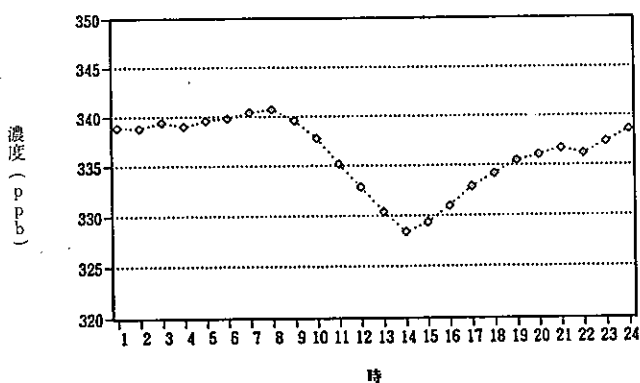


図6 N<sub>2</sub>Oの日変化  
1994年度（環境研）

このパターンを当研究所の1994年度の気温の日変化と比較してみる。一般的には気温は図7のように14時に最高温度を示す。採取管に大気が採取される際に、同一容量であっても、高温であれば大気は希薄になり、逆に低温であれば大気は濃密になる。図6の最高最低値は平均値336ppb からみると約±1.5%の差である。一方、図

7からの試料容積の最高最低値は平均気温の容積からみると約±1%である。したがって、試料採取時の気温誤差が1%とすると、今後さらに0.5%の誤差についてなんらかの解釈が必要となる。Terry ら<sup>3)</sup>は、N<sub>2</sub>Oの日変化はECDの感度変化の影響によるものとしているが、これらの点について今後検討を加えていきたい。

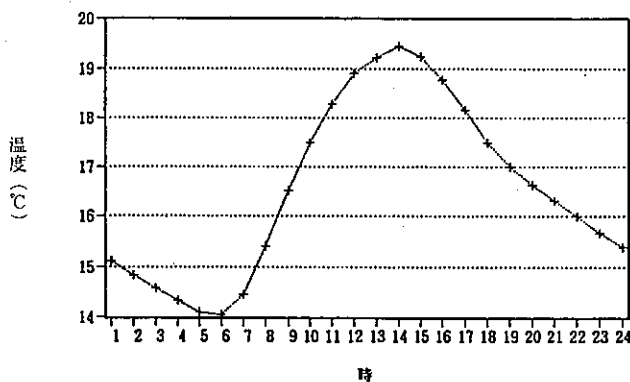


図7 温度の日変化  
1994年度（環境研）

### 5 まとめ

- ① ECD付きガスクロマトグラフによるN<sub>2</sub>Oの連続測定機を作成した。電子クーラー式の冷却捕集効率は液体酸素方式に比べ99.89%である。
- ② 標準ガスによる繰り返し実験による標準偏差は1.576 ppb、変動係数は0.559%である。
- ③ 1年間の測定結果の平均値は336ppbであった。これは、陵里の結果に比べ約1.1倍高濃度である。
- ④ 月別の濃度変化は、10~11月に高く、1~2月に低いパターンであった。
- ⑤ 1時間値の全データの頻度分布は、ほぼ正規分布で、N<sub>2</sub>Oの人為汚染の割合が少ないことを示している。
- ⑥ 月間内の濃度の変動幅は、各月とも大きな変動はないが、3月の大きな変動の要因は不明である。全データの変動係数は4.65%であった。
- ⑦ 日変化は、14時頃に最低濃度となるV字形のパターンを示した。このパターンは気温変化のパターンと逆の形を示し、気温の高低による試料大気濃度の変動や、ECDの感度変化等が推測できるが、今後さらに検討を加えていきたい。

### 参考文献

1) 泉川 碩雄ら：地球環境影響物質に関する調査研究

——東京都における大気中二酸化炭素及びフロン類の  
モニタリング結果——：東京都環境科学研究所年報，  
1994，P.185.

- 2) 気象庁：地球温暖化レポート(1994)：P.31(1995).
- 3) R.E.Terry：Nitrous Oxide Emission from Drained,  
Cultivated Organic Soils of South Florida：J.Air Poll.  
Control Assoc.，31,11,1173-1176(1981).
- 4) R.J.Cicerone et al：Atmospheric N<sub>2</sub>O；Measure-  
ments to Determine Its Source,Sink,and Variations：J.  
Geophys.Res.，83,3042-3050(1978).
- 5) K.A.Brice et al：An Important Ground Surface  
Sink for Atmospheric Nitrous Oxide：Nature,Vol.  
268,14 July (1977).
- 6) K.Schutz et al：Studies of Atmospheric N<sub>2</sub>O：J.  
Geophys.Res.，75,12,2230-2246(1970).