

# 大気中硝酸、アンモニアガス濃度特性

古明地 哲人 早福 正孝 門井 守夫\*  
(\*日本大学)

## 要 旨

降水の酸性化に寄与し、また、酸性物質の乾性沈着に直接関係する酸性ガスのうち硝酸ガスの酸性化への影響は大きい。また、大気中のほとんど唯一のアルカリ性ガスであるアンモニアは硝酸のカウンターカチオンとして重要である。これらの化学成分は大気汚染物質のうちの二次生成物質であり、大気中を移流拡散する間に反応、変質等の変化を受けて生成する。本報告では複数の測定法により大気中のこれらの物質を測定し、大気中の粒子状硝酸塩 ( $\text{NO}_3^-$ )、アンモニウム塩 ( $\text{NH}_4^+$ )、硝酸ガス ( $\text{HNO}_3$ )、アンモニアガス ( $\text{NH}_3$ ) の環境濃度特性と相互の関係について検討した。これらの成分の大気中濃度は  $\text{NH}_3$  が最も高く最高約  $800\text{nmol/m}^3$ 、ついで粒子状  $\text{NH}_4^+$  約  $400\text{nmol/m}^3$ 、粒子状  $\text{NO}_3^-$  約  $200\text{nmol/m}^3$ 、 $\text{HNO}_3$  約  $150\text{nmol/m}^3$  であった。年間の高濃度の出現時期は夏期が多い傾向であり、特に  $\text{HNO}_3$  はその傾向が顕著であった。

キーワード: 硝酸、アンモニア、硝酸塩、アンモニウム塩、大気

## 1 はじめに

大気中の  $\text{HNO}_3$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{NH}_4^+$  は濃度も低く、またサンプリングに際しても変質し易く、正確な環境濃度を測定するには難点が多い<sup>1)</sup>。また、 $\text{NH}_3$ - $\text{HNO}_3$ - $\text{NH}_4\text{NO}_3$  系の大気中での平衡関係も未解明の部分が多く、精度の高い乾性沈着量の評価に至っていない<sup>2)</sup>。全公研(全国公害研協議会)、東アジア酸性雨モニタリングネットワークではこれらのサンプリングを4段ろ紙法によって実施している<sup>3)</sup>。パッシブサンプラーによる測定もいくつか試みられてきた<sup>4),5)</sup>。しかし、標準法はまだ確立されておらず、いずれの方法も発展途上の段階である。本調査では4段ろ紙法、当研究所独自のパッシブサンプラーによるサンプリングを実施し、環境濃度の検討を行うと共に、サンプリング方法の比較も行った。

## 2 実験方法

### (1) 試料のサンプリング法

#### ア 4段ろ紙法によるサンプリング

サンプリング法、ろ紙の作成、サンプリング後の試

料の分析法は全公研酸性雨調査研究部会の方法により行った<sup>3)</sup>。サンプリングの概要を図1に示す。使用ろ紙は上流より口径47mm粒子捕集ろ紙(テフロンろ紙: PTEF, ADVANTEC)、 $\text{HNO}_3$ (ナイロンろ紙: PALL, ULTIPOR N66)、酸性ガス(ADVANTEC N51A、含浸液6%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ +2%グリセリン水溶液)、 $\text{NH}_3$ (ADVANTEC N51A、含浸液5%リン酸+2%グリセリン水溶液)を用いた。採取は流速2~3 l/min、1週間、採取後は20mlの純水で抽出しイオン成分をイオンクロマトグラフで分析。

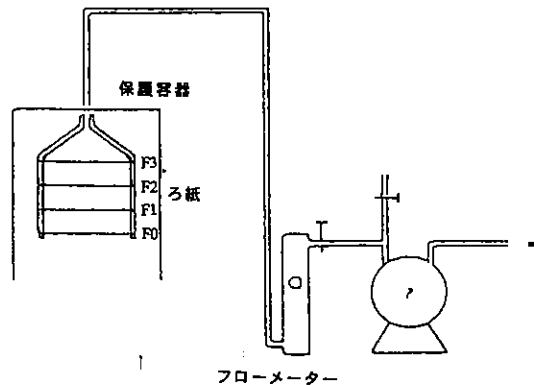


図1 4段ろ紙法

(2) 簡易法

パッシブサンプラーとして褐色サンプルビンを使用。ろ紙の装着法を図2に示す。使用ろ紙は口径47mm、HNO<sub>3</sub>（ナイロンろ紙：SARTORIUS SARTOLON POLYAMID 0.45 μm）、酸性ガス（石英ろ紙ADVANTEC 100R、含浸液2%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液）、NH<sub>3</sub>（石英ろ紙ADVANTEC 100R、含浸液2%シュウ酸水溶液）を用いた。サンプリングは粒子の影響を排除するため開口部を下にし、百葉箱内に垂直に設置した（図2参照）。暴露期間は1ヶ月。

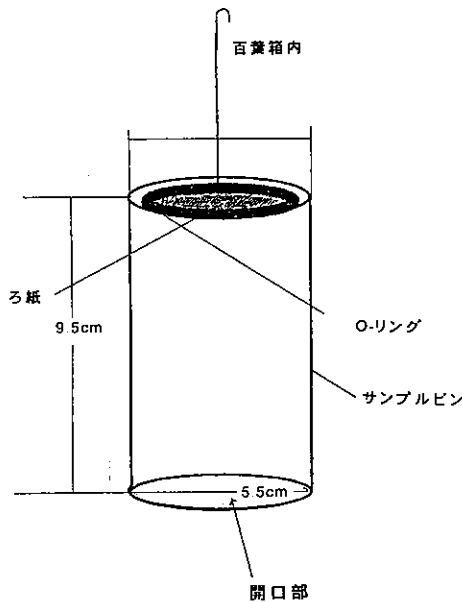


図2 簡易法サンプラー及び百葉箱内設置法

(3) 期間、地点

当研究所（江東区新砂1丁目）屋上で1999年4月から2000年3月まで

3 結果と考察

(1) ガス、粒子状物質濃度の年変化

図3に4段ろ紙法で測定した1999年度の粒子状物質NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、ガス状物質HNO<sub>3</sub>、NH<sub>3</sub>濃度の年度内変化を示す。NH<sub>3</sub>濃度は5月から7月にかけて高濃度の出現が多く、12月から3月にかけて低濃度の傾向を示した。NH<sub>3</sub>と比較的類似した変化を示したのはNH<sub>4</sub><sup>+</sup>、HNO<sub>3</sub>であった。過去のデータとの比較では1987年の千代田のNH<sub>3</sub>濃度の最高値は28.9ppbであり<sup>6)</sup>、本調査の最高値800nmol/m<sup>3</sup>（18ppb）より高濃度であった。

図4に4段ろ紙法、簡易測定法の月単位のガス、粒子状物質の年度内変化を示す。明確な月変化を示す物質

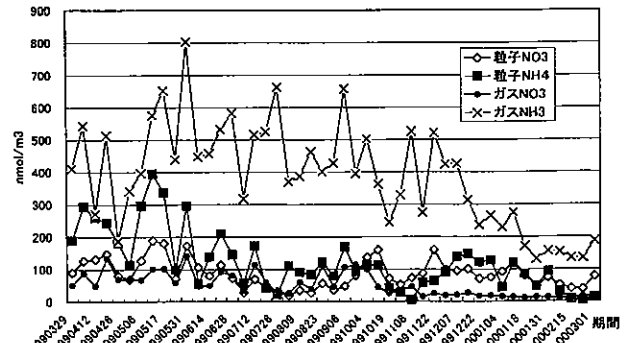


図3 粒子、ガス状NO<sub>3</sub>、NH<sub>3</sub>濃度の年変化

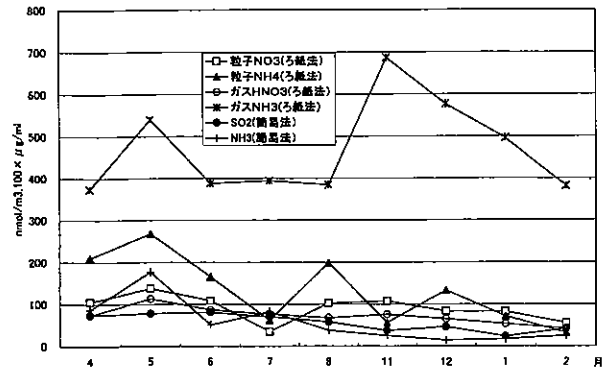


図4 4段ろ紙法と簡易法の比較

はNH<sub>4</sub><sup>+</sup>、HNO<sub>3</sub>、簡易法のHNO<sub>3</sub>、NH<sub>3</sub>であった。逆に4段ろ紙法のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NH<sub>3</sub>の月変化は不明確であった。

物理化学的な性質から見るとガス状物質濃度は次式のような解離によって夏期に高くなるのが推測される<sup>2)</sup>。



しかし、湿度が高くなると液滴となるので一義的な評価は難しい。そこでこれらの化学成分の相互の関係を以下に検討した。

(2) 4段ろ紙法と簡易法の比較

NH<sub>3</sub>、HNO<sub>3</sub>について4段ろ紙法と簡易法との比較を図5、6に示す。図5から両法のNH<sub>3</sub>の関係はほとんど相関が認められなかった。HNO<sub>3</sub>はかなり良い相

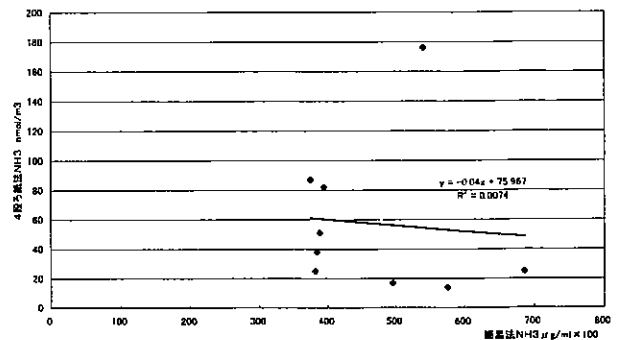


図5 4段ろ紙法と簡易法の比較 (NH<sub>3</sub>)

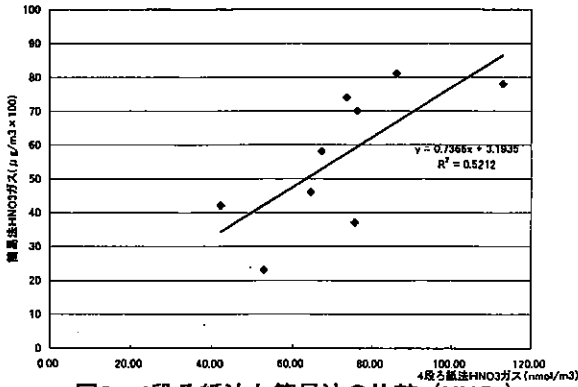


図6 4段階紙法と簡易法の比較 (HNO<sub>3</sub>)

関を示した。

NH<sub>3</sub>については条件を限定した検討が必要であると考えられる。

(3) NH<sub>3</sub>-HNO<sub>3</sub>

4段階紙法のNH<sub>3</sub>とHNO<sub>3</sub>との関係を図7に示す。両成分の相関は低い。しかし、図を見るとNH<sub>3</sub>濃度が比較的高く、HNO<sub>3</sub>濃度の比較的低い部分は相関が良いといえる。そこでこの部分だけの相関を見ると図8となる。測定数は少ないが相関は非常に高い。このデータのブロックは(1)式からみると平衡が左にすすむ11、12、1、2月の冬期と冬期に近い月であった。このようにデータのブロックを気象条件等によって選定し、検討するとよい関係が得られる場合も認められる。しかし、本報告ではデータ数が少ないため基本的には全データを対象に検討した。

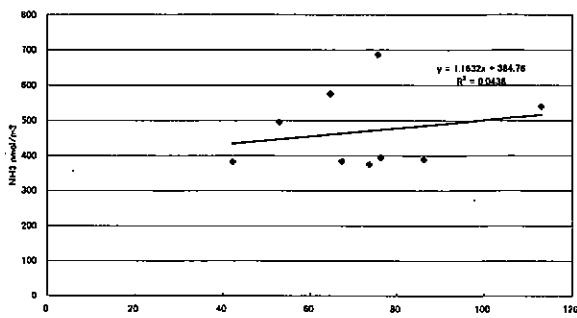


図7 ガス状HNO<sub>3</sub>とNH<sub>3</sub>の比較 (4段階紙法)

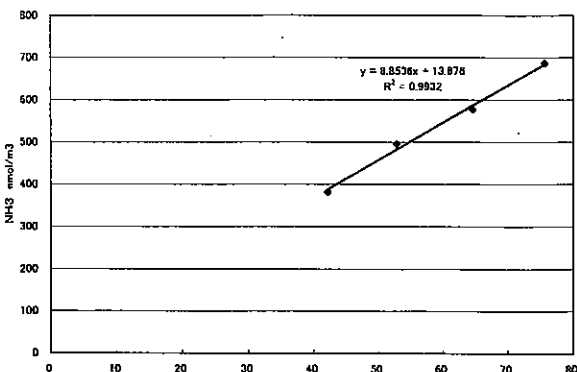


図8 冬期のガス状HNO<sub>3</sub>とNH<sub>3</sub>の比較 (4段階紙法)

(4) NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-NH<sub>3</sub>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-HNO<sub>3</sub>

4段階紙法の粒子状物質とガス状物質との関係を見るためにNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-NH<sub>3</sub>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-HNO<sub>3</sub>の関係を図9、図10に示す。図9からNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-NH<sub>3</sub>はほとんど相関を示さなかった。図10からNO<sub>3</sub><sup>-</sup>-HNO<sub>3</sub>は比較的良好な相関を示した。

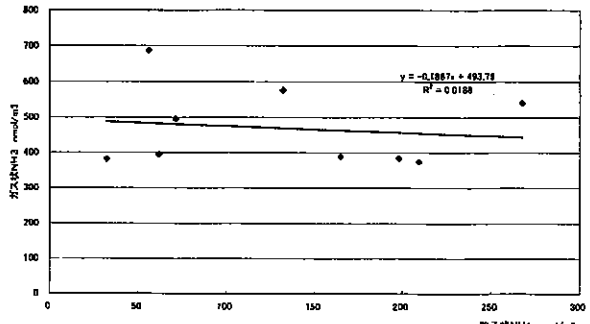


図9 粒子状NH<sub>4</sub>とガス状NH<sub>3</sub>の比較 (4段階紙法)

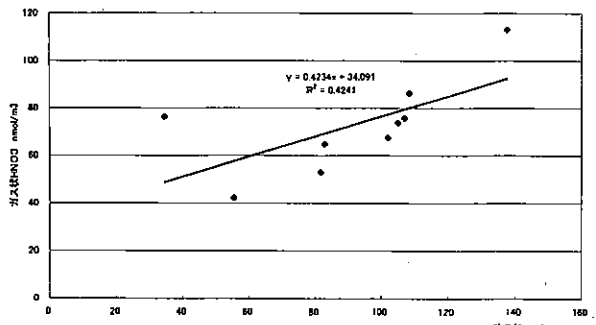


図10 ガス状HNO<sub>3</sub>と粒子状NO<sub>3</sub>の比較 (4段階紙法)

5) 簡易法NH<sub>3</sub>-HNO<sub>3</sub>

簡易法は捕集の際、粒子との相互作用がほとんどないため4段階紙法で常に問題となるアーティファクトの影響をほとんど考慮する必要がない。図11にNH<sub>3</sub>-HNO<sub>3</sub>の関係を示す。両成分の相関はかなり良いことがわかる。

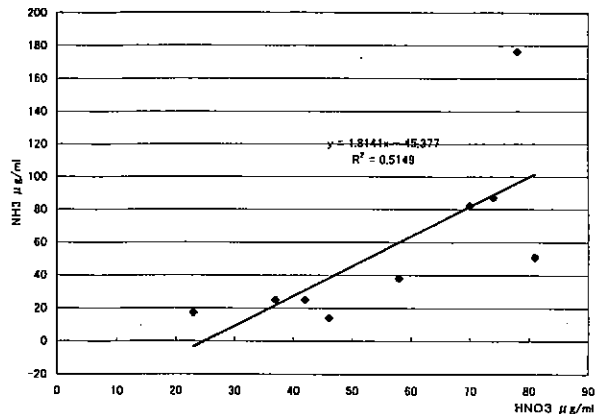


図11 ガス状HNO<sub>3</sub>とNH<sub>3</sub>の比較 (簡易法)

6) 捕集ろ紙の比較

4段階紙、簡易法とも大気中の物質捕集のためいく

つかのろ紙を使用している。そこでアンモニア捕集ろ紙である蓼酸含浸ろ紙とナイロンろ紙のNH<sub>3</sub>の捕集量の比較をし、図12に示した。HNO<sub>3</sub>についても同様に図13に示した。図12、13から捕集量相互の相関は高かったがHNO<sub>3</sub>捕集量はアルカリろ紙>ナイロンろ紙であり、差が認められた。

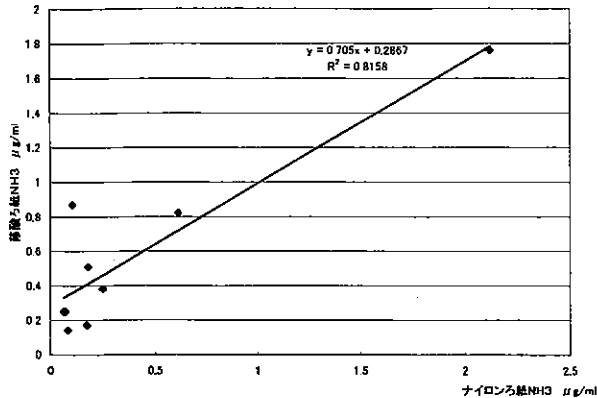


図12 ナイロンろ紙と蓼酸ろ紙のガス状NH<sub>3</sub>捕集量の比較 (簡易法)

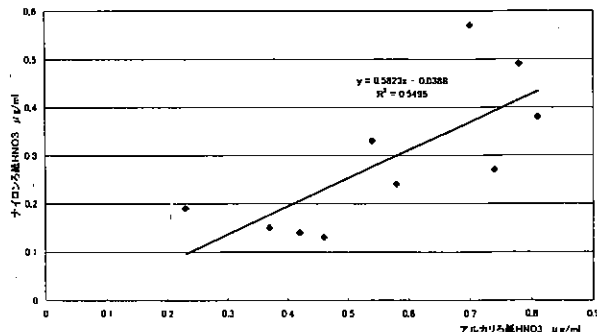


図13 アルカリろ紙とナイロンろ紙のガス状HNO<sub>3</sub>捕集量の比較 (簡易法)

(7) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>との関係

NH<sub>3</sub>はHNO<sub>3</sub>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>と粒子を生成することが多い。そこで気体-固体平衡が起こりやすいNH<sub>3</sub>-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>系を検討するため(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)とNH<sub>3</sub>、HNO<sub>3</sub>との関係を図14、15に示す。図14からNH<sub>3</sub>と(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>以外の塩は相関をほとんど示さなかった。同様の検討をHNO<sub>3</sub>でみると両物質はかなり良い相関を示した。

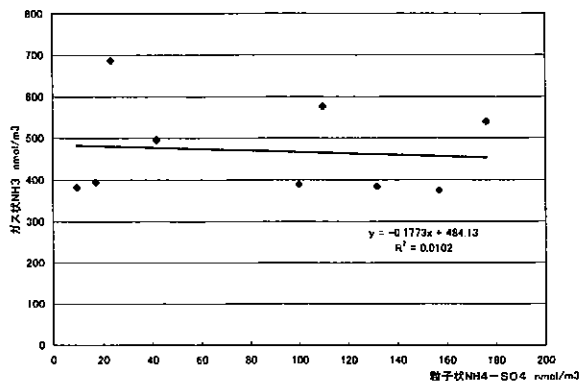


図14 ガス状NH<sub>3</sub>と粒子状NH<sub>4</sub>-SO<sub>4</sub>の比較 (4段ろ紙法)

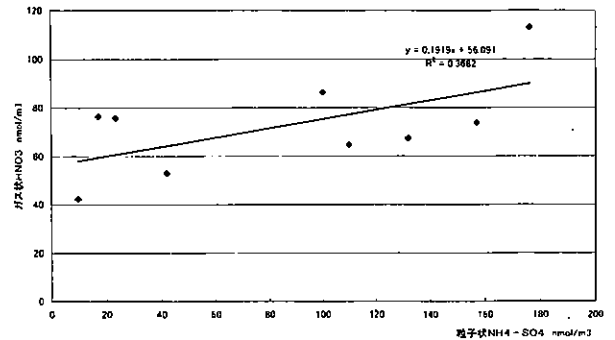


図15 粒子状NH<sub>4</sub>-SO<sub>4</sub>とガス状HNO<sub>3</sub>の比較 (4段ろ紙法)

(8) NH<sub>3</sub>とHNO<sub>3</sub>の差異

ア ガス-ガス

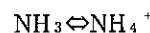
図7に示したようにNH<sub>3</sub>-HNO<sub>3</sub>は相関をほとんど示さなかったが気象条件を条件化すると図8のように良い相関となる例もあった。

簡易法との比較ではNH<sub>3</sub>は相関を示さず、HNO<sub>3</sub>は高い相関を示した。

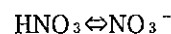
イ 粒子とガス

図9、10に示したようにNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-NH<sub>3</sub>は相関をほとんど示さず、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-HNO<sub>3</sub>は相関が高かった。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>を差し引いても同様の傾向であった。

ア、イから大気中での



の平衡は上記の式のように一義的には定まらずかなり複雑であると考えられる。



の平衡はかなり上式に近い形で支配されていると考えられる。

結論

アンモニア系、硝酸系の化学物質の大気中濃度は全体的にはNH<sub>3</sub>濃度が最も高く次いでNH<sub>4</sub><sup>+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>そしてHNO<sub>3</sub>であった。年間の月濃度変化ではアンモニア系は高濃度が夏期に出現しやすい傾向であり硝酸系はHNO<sub>3</sub>濃度が夏期に高くなる傾向であった。

NH<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、NH<sub>3</sub>-HNO<sub>3</sub>の相関はほとんど認められなかった。HNO<sub>3</sub>-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-HNO<sub>3</sub>は比較的高い相関を示した。

簡易法と4段ろ紙法の比較ではHNO<sub>3</sub>は相関が高く、NH<sub>3</sub>は低かった。

参考文献

- 1) 玉置元則ら：4段ろ紙法による乾性沈着測定の間

- 題点、第40回大気環境学会講演要旨集、p.262 (1999) .
- 2) Zhang, Y., Brink, H., Slanina, S. and Wyers: The influence of ammonium nitrate equilibrium on the measurement of exchange fluxes of ammonia and nitric acid, In Acid Rain Research : Do We Have Enough Answers?, ed. Heij, G.J. and Erisman, J.W., Elsevier, Amsterdam, pp.103-112.
- 3) 全国公害研協議会酸性雨調査研究部会：第3次酸性雨共同調査実施要領 (1999) .
- 4) Interim Network Center: Acid Deposition Monitoring Network in East Asia. Guideline for Monitoring Acid Deposition in East Asia(2000).
- 5) 松本光弘：環境大気中の塩化水素、硝酸ガス測定用のパッシブサンプラーの開発、第40回大気環境学会講演要旨集、p.259 (1999).
- 6) 古明地ら：分子拡散法による大気中NO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>の測定、東京都環境科学研究所年報1988、pp.75-78 (1988) .
- 7) 藁科ら：東アジアにおける拡散サンプラーによるNO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>濃度測定、第45回材料と環境討論会講演集、p.367(1998).

## Characteristics of Gaseous HNO<sub>3</sub> and NH<sub>3</sub> Concentrations in the Atmosphere.

Tetsuhito Komeiji, Masataka Soufuku and Morio Kadoi\*  
\*Nihon University

### Summary

The contribution of nitric acid to acidification of wet and dry depositions is significantly large among acidic gaseous substances. Ammonia, which is almost only alkaline gas in the atmosphere, is important to counter cation against acidic gases. These substances are produced and transformed from original emission materials by secondary sources through atmospheric transport and transformation.

We focus on our measurement of concentrations in the environment, using several means, of particulate nitrate (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), particulate ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), gaseous nitric acid (HNO<sub>3</sub>), gaseous ammonia (NH<sub>3</sub>) and, analysis of these results.

The concentrations, from highest to lowest, were: NH<sub>3</sub>, at nearly 800 nmol/m<sup>3</sup>; NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, at 400 nmol/m<sup>3</sup>; NO<sub>3</sub>, at 200 nmol/m<sup>3</sup>; and HNO<sub>3</sub>, at 150 nmol/m<sup>3</sup>. The highest concentrations of each tended to appear in summer, above all, HNO<sub>3</sub>.

**Keywords:** nitric acid, ammonia, nitrate, ammonium, atmosphere