

III 調査・研究報告要

大気汚染常時監視の測定結果について

成田 理・清水 匠

1. 大気汚染常時監視体制の概要

本県における自動測定機による大気汚染常時監視は、昭和45年10月に秋田市茨島一丁目の秋田県公害技術センター（現、秋田県環境センター）に二酸化硫黄自動測定機を設置して測定を開始した。その後、測定局の拡充、再編を行い、平成元年度から現在の15測定局で大気汚染の常時監視を行っている。また、昭和48年度にはテレメータシステムを導入し、昭和63年度と平成11年度にテレメータシステムを更新して常時監視体制の充実を図っている。

大気測定局は、平成15年3月末現在で県内8市町に一般環境大気測定局11局と自動車排出ガス測定局4局の計15測定局を設置して全局でテレメータシステムによる常時監視を行っている。

以下、平成14年度の測定結果を報告する。

2. 測定結果

2.1 一般環境大気測定局

2.1.1 二酸化硫黄

二酸化硫黄は11局で測定しており、全ての測定局が有効測定局（年間測定時間が6,000時間以上の測定局）であった。

各測定局における測定結果は、表1に示すとおりである。環境基準の長期的評価では、日平均値の2%除外値が0.002～0.008 ppmと評価基準の0.04 ppmを下回り、日平均値が0.04 ppmを2日以上連続して超えておらず、また、短期的評価でも1時間値及び日平均値が評価基準（1時間値が0.1 ppm、日平均値が0.04 ppm）を下回っており、全ての測定局で長期的評価及び短期的評価による環境基準を達成していた。

図1に主要測定局の年平均値の推移、図2に日平均値の2%除外値の推移、図3に月平均値の変化を示した。年平均値は横ばいから減少傾向、また、日平均値の2%除外値は横ばいで推移しており、月平均値については月別による大きな変化はみられなかった。

表1 二酸化硫黄測定結果

市町名	測定局	用途 地域	有効 測定 日数 (日)	測定 時間 (時間)	年平 均値 (ppm)	1時間値が0.1 ppmを超えた時 間数とその割 合		日平均値が 0.04ppmを超え た日数とその 割合		1時間 値の最 高値 (ppm)	日平均 値の2% 除外値 (ppm)	日平均値が0.04 ppmを超えた日が 2日以上連続した ことの有無 (有×・無○)	環境基準の長期的 評価による日平均値 が0.04ppmを超えた 日数(日)
						(時間)	(%)	(日)	(%)				
大館市	大館	住	361	8632	0.000	0	0	0	0	0.011	0.002	○	0
能代市	能代東	〃	360	8658	0.002	0	0	0	0	0.010	0.005	○	0
	能代西	〃	363	8713	0.002	0	0	0	0	0.011	0.004	○	0
	檜山	未	338	8132	0.002	0	0	0	0	0.013	0.005	○	0
	浅内	住	365	8727	0.002	0	0	0	0	0.012	0.004	○	0
昭和町	昭和	〃	361	8702	0.002	0	0	0	0	0.014	0.004	○	0
男鹿市	船川	〃	361	8660	0.001	0	0	0	0	0.011	0.002	○	0
	船越	〃	361	8662	0.001	0	0	0	0	0.042	0.002	○	0
本荘市	本荘	〃	364	8725	0.002	0	0	0	0	0.010	0.005	○	0
大曲市	大曲	〃	361	8683	0.003	0	0	0	0	0.028	0.008	○	0
横手市	横手	商	361	8685	0.002	0	0	0	0	0.017	0.004	○	0

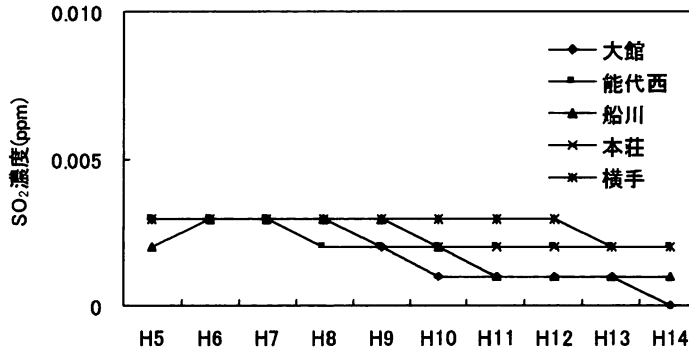


図1 主要測定局の二酸化硫黄年平均値の推移

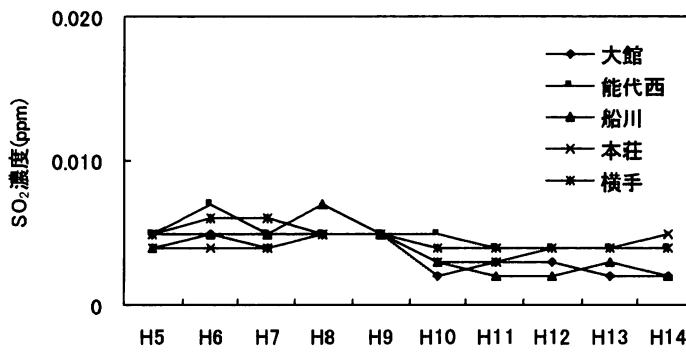


図2 主要測定局の二酸化硫黄日平均値の2%除外値の推移

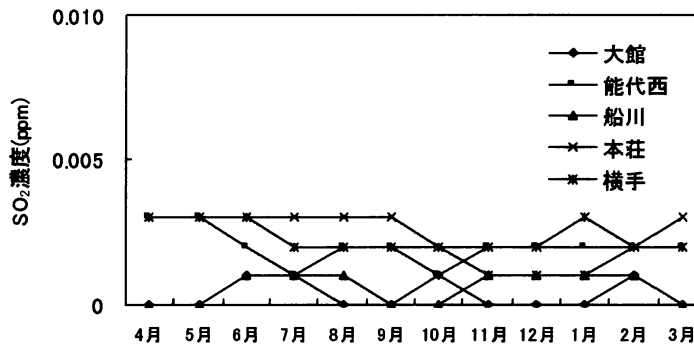


図3 主要測定局の二酸化硫黄月平均値の変化

2.1.2 窒素酸化物

窒素酸化物は 8 局で測定しており、全ての測定局が有効測定局であった。

二酸化窒素及び窒素酸化物の測定結果は、表 2 及び表 3 に示すとおりである。二酸化窒素での環境基準の長期的評価では、日平均値の年間 98 % 値が 0.003 ~ 0.030 ppm と評価基準の 0.04 ppm から 0.06 ppm までのゾーンを下回り、全ての測定局で長期的評価による環境基準を達成していた。また、一酸化

窒素及び窒素酸化物の年平均値は、一酸化窒素が 0.000 ~ 0.007 ppm、窒素酸化物が 0.003 ~ 0.019 ppm であった。

図 4 に二酸化窒素の主要測定局での年平均値の推移、図 5 に日平均値の年間 98 % 値の推移、図 6 に月平均値の変化を示した。年平均値及び日平均値の年間 98 % 値は、いずれの測定局も横ばいで推移しており、月平均値は月別による大きな変化はみられなかった。

表2 二酸化窒素測定結果

市町名	測定局	用途 地域	有効 測定 日数 (日)	測定 時間 (時間)	年平均 値 (ppm)	1時間値 の最高値		1時間値が0.2 ppmを超えた		1時間値が0.1 ppm以上0.2 ppm以下の時 間数とその割合		日平均値が 0.06ppmを 超えた日数と その割合		日平均値が0.04 ppm以上0.06 ppm以下の日数 とその割合		日平均値の 年間98%値 (ppm)	98%値評価によ る日平均値が 0.06ppmを超 えた日数(日)
						(時間)	(%)	(時間)	(%)	(日)	(%)	(日)	(%)				
能代市	能代東	住	360	8663	0.006	0.106	0	0	3	0.0	0	0	0	0	0	0.016	0
〃	能代西	〃	358	8661	0.004	0.046	0	0	0	0	0	0	0	0	0.010	0	
〃	檜山	未	358	8653	0.002	0.022	0	0	0	0	0	0	0	0	0.003	0	
〃	浅内	住	364	8603	0.003	0.032	0	0	0	0	0	0	0	0	0.007	0	
昭和町	昭和	〃	354	8632	0.004	0.048	0	0	0	0	0	0	0	0	0.010	0	
男鹿市	船川	〃	362	8666	0.003	0.148	0	0	1	0.0	0	0	0	0	0.009	0	
〃	船越	〃	365	8607	0.005	0.046	0	0	0	0	0	0	0	0	0.012	0	
大曲市	大曲	〃	355	8573	0.012	0.108	0	0	1	0.0	0	0	0	0	0.030	0	

表3 一酸化窒素及び窒素酸化物測定結果

市町名	測定局	用途 地域	一酸化窒素					窒素酸化物					
			有効 測定 日数 (日)	測定 時間 (時間)	年平均 値 (ppm)	1時間 値の最 高値 (ppm)	日平均 値の年 間98% 値 (ppm)	有効 測定 日数 (日)	測定 時間 (時間)	年平均 値 (ppm)	1時間 値の最 高値 (ppm)	日平均 値の年 間98% 値 (ppm)	年平均 値 NO ₂ (NO+NO ₂) (%)
能代市	能代東	住	360	8663	0.005	0.245	0.020	360	8663	0.011	0.351	0.036	55.4
〃	能代西	〃	358	8662	0.002	0.052	0.005	358	8662	0.005	0.077	0.014	70.5
〃	檜山	未	358	8653	0.001	0.034	0.002	358	8653	0.003	0.056	0.005	60.5
〃	浅内	住	364	8603	0.000	0.014	0.001	364	8603	0.004	0.044	0.008	95.8
昭和町	昭和	〃	354	8632	0.003	0.100	0.011	354	8632	0.007	0.148	0.018	61.2
男鹿市	船川	〃	362	8666	0.000	0.273	0.002	362	8666	0.004	0.421	0.010	88.8
〃	船越	〃	365	8607	0.000	0.053	0.002	365	8607	0.005	0.091	0.014	93.5
大曲市	大曲	〃	355	8573	0.007	0.192	0.037	355	8573	0.019	0.300	0.064	60.9

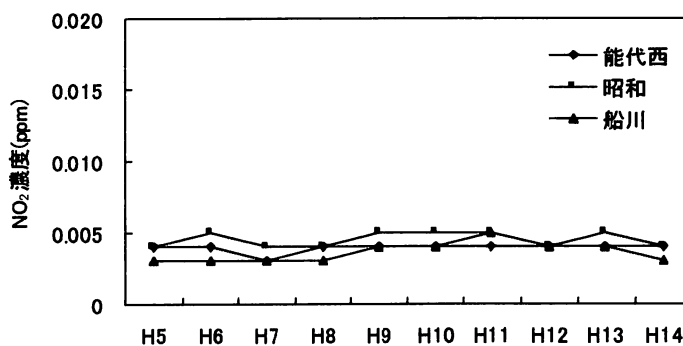


図4 主要測定局の二酸化窒素年平均値の推移

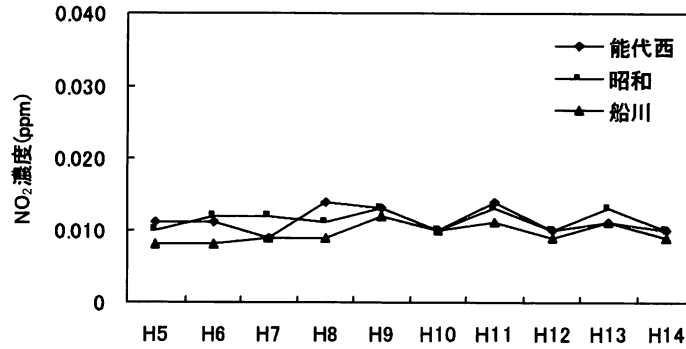


図5 主要測定局の二酸化窒素日平均値の年間98%値の推移

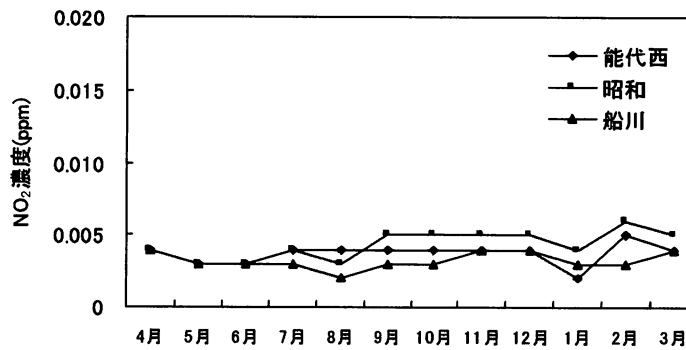


図6 主要測定局の二酸化窒素月平均値の変化

2.1.3 光化学オキシダント

光化学オキシダントの測定結果は、表4に示すとおりである。環境基準である1時間値0.06 ppmを全ての測定局で超えているが、注意報の発令基準である0.12 ppmを超えた測定局はなかった。濃度別の1時間値の割合で見ると、0.06 ppm以下の割合は96.4%、0.06 ppmを超え0.12 ppm未満の割合は3.6%、0.12 ppm以上の割合は0%で、ほとんどの

測定時間において環境基準値以下となっていた。

図7に昼間の1時間値の年平均値の推移、図8に昼間の1時間値の月平均値の変化、図9に昼間の1時間値が0.06 ppmを超えた時間数の推移を示した。年平均値はほぼ横ばいで推移し、月平均値はいずれの測定局とも3～5月に上昇する傾向がみられた。また、0.06 ppmを超えた時間数は、いずれの測定局とも前年度に比べて減少していた。

表4 光化学オキシダント測定結果

市町名	測定局	用途 地域	昼間 測定 日数 (日)	昼間 測定 時間 (時間)	昼間の1 時間値の 年平均値 (ppm)	昼間の1時間値が 0.06ppmを超えた 日数と時間数 (日) (時間)	昼間の1時間値が 0.12ppm以上の日 数と時間数 (日) (時間)	昼間の1時 間値の最高 値(ppm)	昼間の日最高 1時間値の年平 均値(ppm)
能代市	能代西	住	365	5440	0.037	22 140	0 0	0.079	0.046
男鹿市	船川	"	365	5452	0.037	36 201	0 0	0.089	0.046
"	船越	"	365	5442	0.037	41 242	0 0	0.094	0.046

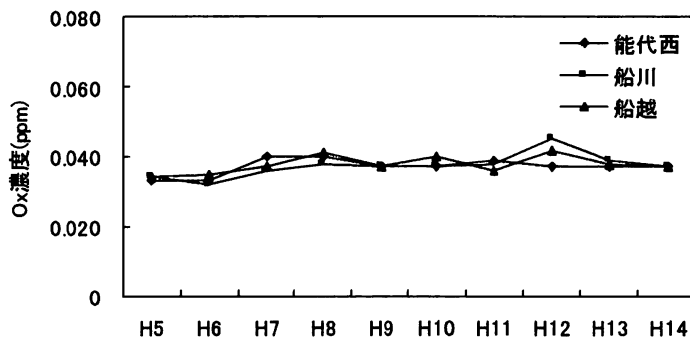


図7 光化学オキシダント昼間の1時間値の年平均値の推移

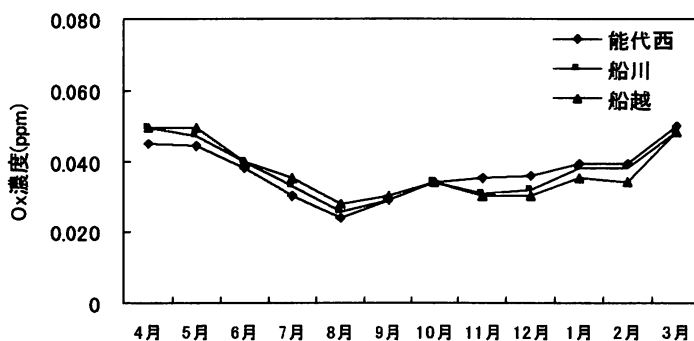


図8 光化学オキシダント昼間の1時間値の月平均値の変化

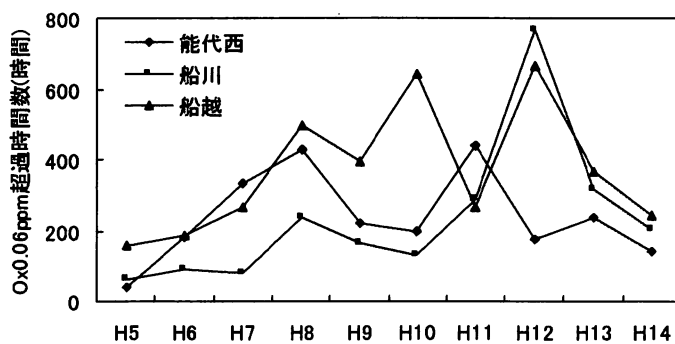


図9 光化学オキシダント昼間の1時間値が0.06ppmを超えた時間数の推移

2.1.4 炭化水素

非メタン炭化水素及びメタンの測定結果は、表5及び表6に示すとおりである。非メタン炭化水素については、光化学オキシダントの生成防止のための

指針値（6～9時までの3時間平均値が0.20～0.31 ppmC）が示されており、船川局では6～9時までの3時間平均値が0.20 ppmCを1日だけ超えていたが、0.31 ppmCは超えていなかった。

表5 非メタン炭化水素測定結果

市町名	測定局	用途 地域	測定 時間 (時間)	年平 均値 (ppmC)	6～9時に おける年 おける測 定日数 (ppmC)		6～9時3時間 平均値 最高値 最低値 (ppmC) (ppmC)		6～9時3時間平均 値が0.20ppmCを 超えた日数とその 割合 (日) (%)		6～9時3時間平均 値が0.31ppmCを 超えた日数とその 割合 (日) (%)	
					6～9時に おける年 おける測 定日数 (ppmC)	6～9時に おける測 定日数 (日)	最高値 (ppmC)	最低値 (ppmC)	日	割合 (%)	日	割合 (%)
男鹿市	船川	住	8694	0.05	0.06	364	0.23	0.00	1	0.3	0	0

表6 メタン及び全炭化水素測定結果

市町名	測定局	用途 地域	メタン					全炭化水素						
			測定 時間 (時間)	年平 均値 (ppmC)	6～9時に おける年 おける測 定日数 (ppmC)	6～9時に おける測 定日数 (日)	6～9時3時間 平均値 最高値 最低値 (ppmC) (ppmC)	測定 時間 (時間)	年平 均値 (ppmC)	6～9時に おける年 おける測 定日数 (ppmC)	6～9時に おける測 定日数 (日)	6～9時3時間 平均値 最高値 最低値 (ppmC) (ppmC)		
男鹿市	船川	住	8694	1.85	1.86	364	2.20	1.73	8694	1.90	1.92	364	2.32	1.78

2.1.5 浮遊粒子状物質

浮遊粒子状物質は11局で測定しており、全ての測定局が有効測定局であった。

各測定局における測定結果は、表7に示すとおりである。環境基準の長期的評価では、日平均値の2%除外値が0.029～0.051 mg/m³と評価基準の0.10 mg/m³を下回っているが、平成14年4月に発生した黄砂の影響で日平均値が0.10 mg/m³を2日以上連続して超えており、7局で長期的評価による環境基準を達成できなかった。また、短期的評価では、横手

局を除く10局で1時間値が0.20 mg/m³及び日平均値が0.10 mg/m³を超えていた。

図10に主要測定局での年平均値の推移、図11に日平均値の2%除外値の推移、図12に月平均値の変化を示した。年平均値は、横ばいから緩やかな減少傾向にあるが、日平均値の2%除外値は前年度に比べ上昇している局と減少している局が見られた。月平均値については、黄砂の影響のあった4月と7月に濃度のピークがみられた。

表7 浮遊粒子状物質測定結果

市町名	測定局	用途 地域	有効 測定 日数 (日)	測定 時間 (時間)	年平 均値 (mg/m ³)	1時間値が0.20 mg/m ³ を超えた 日数とその 割合		日平均値が 0.10mg/m ³ を超 えた日数とその 割合		1時間 値の最 高値 (mg/m ³)	日平均 値の2% 除外値 (mg/m ³)	日平均値が 0.10mg/m ³ を 超えた日数が2 日以上連続し たことの有無 (有×・無○)	環境基準の 長期評価によ る日平均値が 0.10mg/m ³ を 超えた日数 (日)
						(時間)	(%)	(日)	(%)				
大館市	大館	住	365	8732	0.015	11	0.1	2	0.5	0.378	0.044	×	2
能代市	能代東	〃	362	8689	0.015	11	0.1	1	0.3	0.406	0.044	○	0
	能代西	〃	365	8740	0.019	13	0.1	2	0.5	0.463	0.051	×	2
	檜山	未	364	8727	0.013	5	0.1	1	0.3	0.302	0.039	○	0
	浅内	住	360	8684	0.015	10	0.1	2	0.6	0.412	0.041	×	2
昭和町	昭和	〃	359	8657	0.010	8	0.1	2	0.6	0.282	0.038	×	2
男鹿市	船川	〃	365	8741	0.015	10	0.1	2	0.5	0.379	0.047	×	2
	船越	〃	365	8741	0.015	16	0.2	2	0.5	0.874	0.047	×	2
本荘市	本荘	〃	365	8745	0.013	8	0.1	2	0.5	0.366	0.044	×	2
大曲市	大曲	〃	363	8724	0.014	5	0.1	1	0.3	0.265	0.048	○	0
横手市	横手	商	352	8570	0.012	0	0	0	0	0.113	0.029	○	0

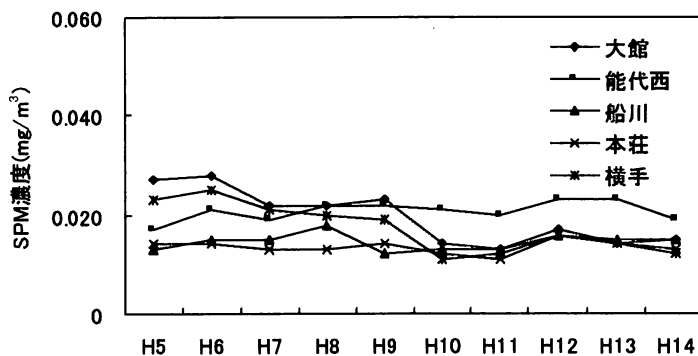


図10 主要測定局での浮遊粒子状物質年平均値の推移

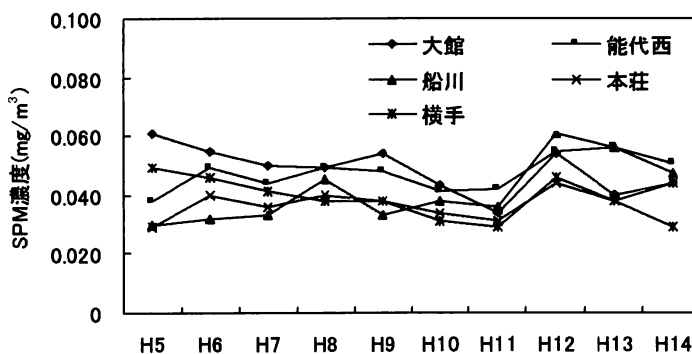


図11 主要測定局での浮遊粒子状物質日平均値の2%除外値の推移

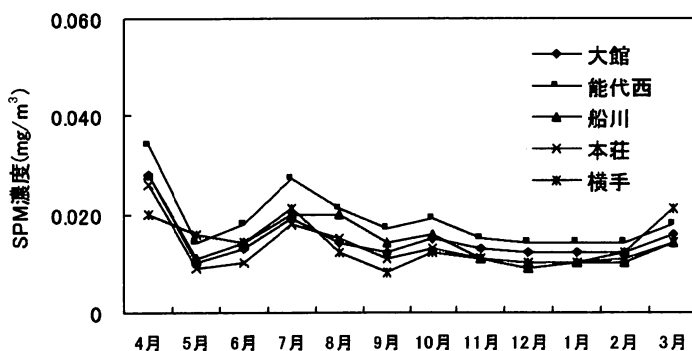


図12 主要測定局での浮遊粒子状物質月平均値の変化

2.2 自動車排出ガス測定局

2.2.1 窒素酸化物

窒素酸化物は4局で測定しており、全ての測定局が有効測定局であった。

二酸化窒素及び窒素酸化物の測定結果は、表8及び表9に示すとおりである。二酸化窒素での環境基準の長期的評価では、日平均値の年間98%値が0.021～0.035 ppmと評価基準の0.04 ppmから0.06 ppmまでのゾーンを下回り、全ての測定局で長期的評価による環境基準を達成していた。また、一酸化

窒素及び窒素酸化物の年平均値は、一酸化窒素が0.004～0.015 ppm、窒素酸化物が0.017～0.034 ppmであった。

図13に二酸化窒素の年平均値の推移、図14に日平均値の年間98%値の推移、図15に月平均値の変化を示した。年平均値及び日平均値の年間98%値では、いずれの測定局も横ばいで推移しており、年度による大きな違いはみられなかった。また、月平均値の変化は、冬季に濃度が上昇する傾向がみられた。

表8 二酸化窒素測定結果

市町名	測定局	用途	有効 測定 地域 日数 (日)	測定 時間 (時間)	年平 均値 (ppm)	1時間 値の 最高 値 (ppm)	1時間値が0.2 ppmを 超えた 時間数 とその 割合		1時間値が0.1 ppm以上 0.2ppm 以下の 時間数 とその 割合		日平均値が 0.06ppm を超え た日数 とその 割合		日平均値が0.04 ppm以上 0.06ppm 以下の 日数と その 割合		日平均値の 年間98% 値 (ppm)	98%値評 価によ る日平 均値が 0.06ppm を超 えた日 数(日)
							(時間)	(%)	(時間)	(%)	(日)	(%)	(日)	(%)		
鹿角市	鹿角自排	準工	353	8572	0.017	0.058	0	0	0	0	0	0	0	0	0.029	0
大館市	大館自排	商	362	8664	0.019	0.064	0	0	0	0	0	0	0	0.032	0	
能代市	能代自排	〃	364	8571	0.013	0.066	0	0	0	0	0	0	0	0.021	0	
横手市	横手自排	準工	363	8588	0.018	0.066	0	0	0	0	0	0	2	0.6	0.035	0

表9 一酸化窒素及び窒素酸化物測定結果

市町名	測定局	用途 地域	一酸化窒素					窒素酸化物					
			有効測 定日数 (日)	測定 時間 (時間)	年平 均値 (ppm)	1時間 値の最 高値 (ppm)	日平均 値の年 間98% 値 (ppm)	有効測 定日数 (日)	測定 時間 (時間)	年平 均値 (ppm)	1時間 値の最 高値 (ppm)	日平均 値の年 間98% 値 (ppm)	年平均 値 NO ₂ (NO+NO ₂) (%)
鹿角市	鹿角自排	準工	353	8572	0.013	0.128	0.038	353	8572	0.030	0.169	0.059	55.8
大館市	大館自排	商	362	8664	0.015	0.163	0.045	362	8664	0.034	0.201	0.069	57.2
能代市	能代自排	〃	364	8571	0.004	0.314	0.011	364	8571	0.017	0.335	0.030	77.9
横手市	横手自排	準工	363	8588	0.011	0.214	0.049	363	8588	0.029	0.269	0.083	62.2

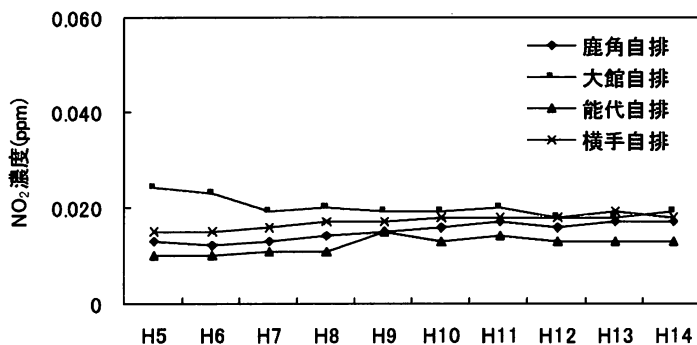


図13 二酸化窒素年平均値の推移

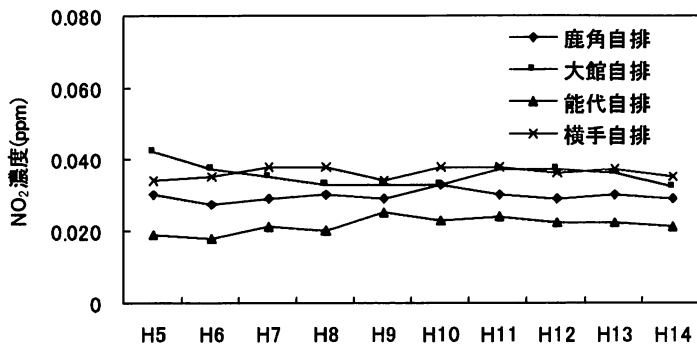


図14 二酸化窒素日平均値の年間98%値の推移

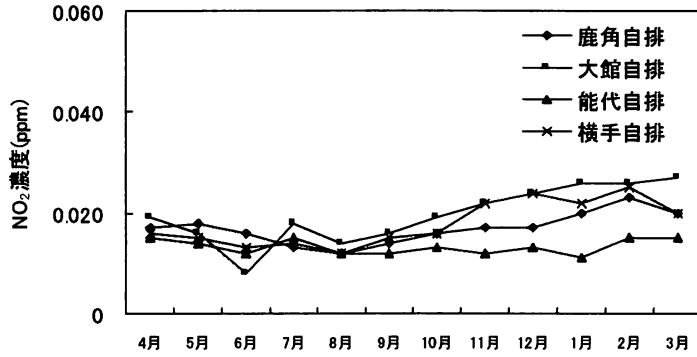


図15 二酸化窒素月平均値の変化

2.2.2 一酸化炭素

一酸化炭素は4局で測定しており、全ての測定局が有効測定局であった。

各測定局における測定結果は、表10に示すとおりである。環境基準の長期的評価では、日平均値の2%除外値が0.7～1.1 ppmと評価基準の10 ppmを大きく下回り、日平均値が10 ppmを2日以上連続して超えなかったことから、全ての測定局で長期的評

価による環境基準を達成していた。また、短期的評価でも、全ての測定局が日平均値10 ppmと1時間値の8時間平均値20 ppmを超えていなかった。

図16に年平均値の推移、図17に月平均値の変化を示している。年平均値は年度による大きな違いはなく、月平均値では11月～1月に濃度が上昇する傾向がみられた。

表10 一酸化炭素測定結果

市町名	測定局	用途	有効地域	測定日数(日)	測定時間(時間)	年平均値(ppm)		8時間値が20ppmを超えた回数とその割合		日平均値が10ppmを超えた回数とその割合		1時間値が30ppm以上となったことのある日数とその割合	1時間値の最高値(ppm)	日平均値の2%除外値(ppm)	日平均値が10ppmを超えた日数が2日以上連続したことの有無(×・無○)	環境基準の長期的評価による日平均値が10ppmを超えた日数(日)
						年平	均値	(回)	(%)	(日)	(%)					
鹿角市	鹿角自排	準工		359	8592	0.5	0	0	0	0	0	0	2.4	0.8	○	0
大館市	大館自排	商		335	8270	0.6	0	0	0	0	0	0	2.8	1.1	○	0
能代市	能代自排	〃		365	8693	0.4	0	0	0	0	0	0	3.5	0.7	○	0
横手市	横手自排	準工		364	8689	0.4	0	0	0	0	0	0	4.2	0.9	○	0

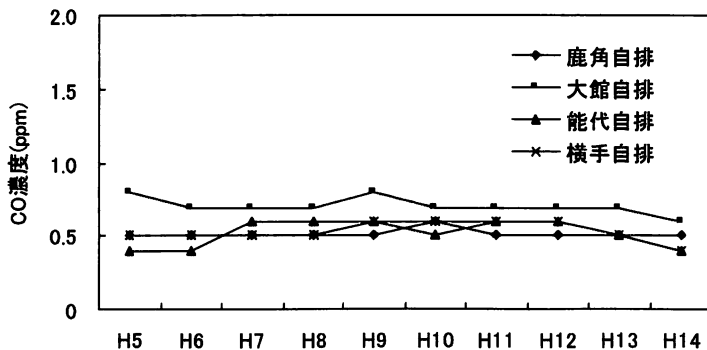


図16 一酸化炭素年平均値の推移

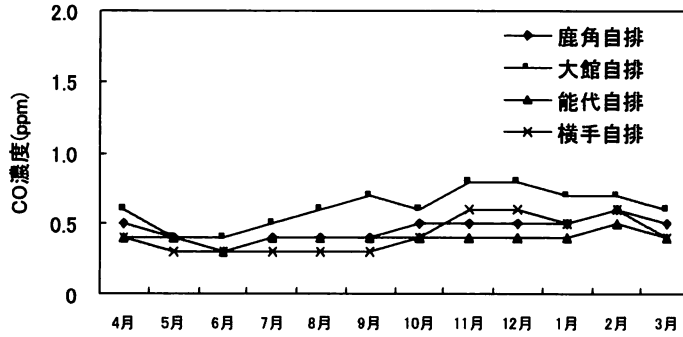


図17 一酸化炭素月平均値の変化

2.2.3 浮遊粒子状物質

自動車排出ガス測定局の浮遊粒子状物質の測定は、能代自排局で平成9年4月、横手自排局で平成11年2月、鹿角自排局で平成12年2月、大館自排局は平成14年4月から測定を開始しており、4局とも有効測定局であった。

浮遊粒子状物質の測定結果は表11に示すとおりである。環境基準の長期的評価では、日平均値の2%除外値が0.040～0.063 mg/m³と評価基準の0.10

mg/m³を全局で下回っていたが、平成14年4月に発生した黄砂の影響で鹿角自排局、大館自排局、横手自排局の3局で日平均値が0.10 mg/m³を2日以上連続して超えており長期的評価による環境基準を達成できなかった。また、短期的評価では、全ての測定局で1時間値が0.20 mg/m³を、日平均値が0.10 mg/m³を上回っていた。

図18に月平均値の変化を示したが、一般環境局と同様に4月と7月に濃度のピークがみられた。

表11 浮遊粒子状物質測定結果

市町名	測定局	用途	有効地域	測定日数(日)	測定時間(時間)	年平均値(mg/m ³)	1時間値が0.20 mg/m ³ を超えた		日平均値が0.10 mg/m ³ を超えた		1時間値の最高値(mg/m ³)	日平均値の2%除外値(mg/m ³)	日平均値が0.10 mg/m ³ を超えた日数が2日以上連続したことの有無(有×無○)	環境基準の長期的評価による日平均値が0.10mg/m ³ を超えた日数(日)
							時間数とその割合(時間)(%)	日数とその割合(日)(%)						
鹿角市	鹿角自排	準工		365	8738	0.020	11	0.1	2	0.5	0.377	0.049	×	2
大館市	大館自排	商		361	8704	0.028	16	0.2	2	0.6	0.472	0.063	×	2
能代市	能代自排	商		365	8738	0.016	8	0.1	1	0.3	0.365	0.040	○	0
横手市	横手自排	準工		363	8712	0.016	9	0.1	2	0.6	0.606	0.047	×	2

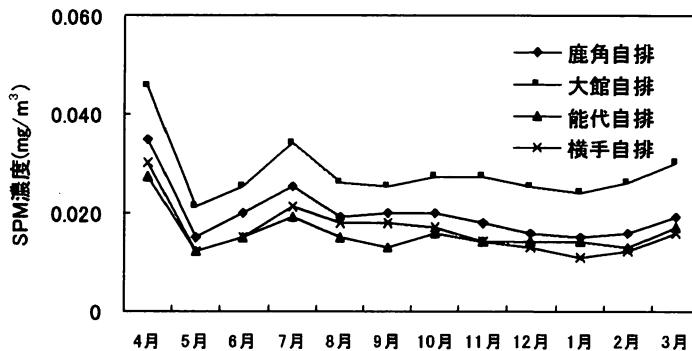
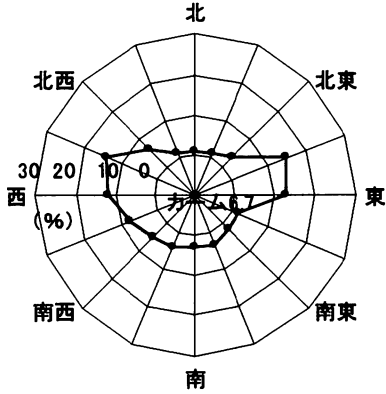


図18 浮遊粒子状物質月平均値の変化

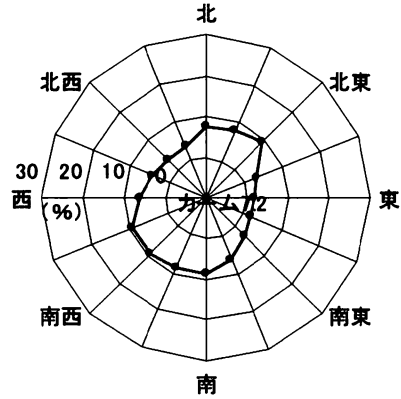
2.3 風配図

風向風速を測定している一般環境大気測定局のうち、主要な測定局の風配図は図19のとおりであった。

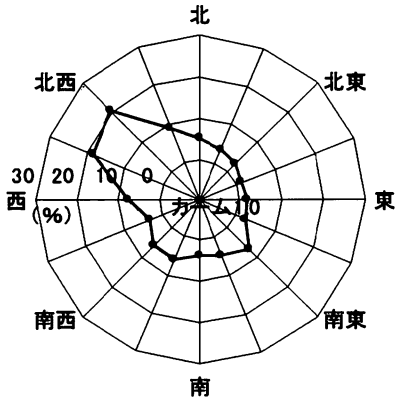
能代西



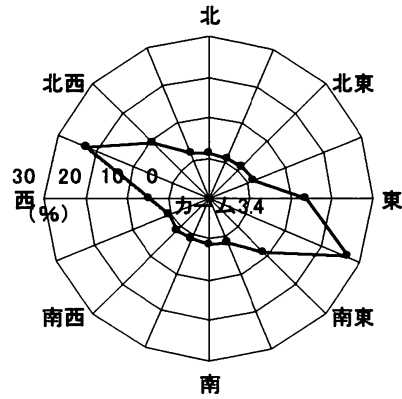
大館



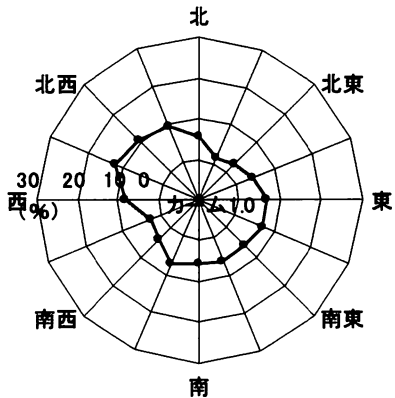
船川



檜山



本荘



横手

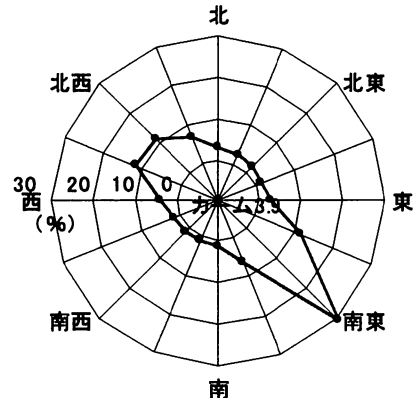


図19 主要測定局における風配図

平成14年度大気中揮発性有機化合物（VOCs）モニタリング調査

佐藤 昌則・和田 佳久・斉藤 勝美

1. モニタリング調査の概要

平成8年5月の大気汚染防止法の一部改正により、地方公共団体では有害大気汚染物質による大気汚染の状況を把握することが義務付けられた。本県では、平成9年10月から優先取組物質22物質のうち、ベンゼン、トリクロロエチレンおよびテトラクロロエチレンなど9種の揮発性有機化合物（VOCs）のモニタリング調査を県内4地点で開始した。さらに、平成10年4月からは、米国でのVOCsの分析法TO-14A¹⁾に定められている化合物も追加し、44種のVOCsについて測定を行っている。

モニタリング調査は図1に示した地点で行っている。一般環境調査地点としては大館市と本荘市の一般環境大気測定局の2地点、沿道の調査地点としては横手市の自動車排出ガス測定局（国道13号線沿い）、固定発生源周辺の調査地点としては秋田石油備蓄基地に近接した男鹿市船川の一般環境大気測定局である。モニタリング調査地点における空気試料は、毎月1回、高真空化したステンレス製容器（キャニスター）に、加圧ポンプとマスフローコントローラーを用いて24時間一定流量で加圧採取した。キャニスターに加圧採取した空気試料中のVOCsは、大気試料自動濃縮導入装置（Tekmar-Dohrmann社製、AUTOCAN）で濃縮し、ガスクロマトグラフ質量分析計（島津製作所製、GCMS-QP5050A）に導入して測定した。

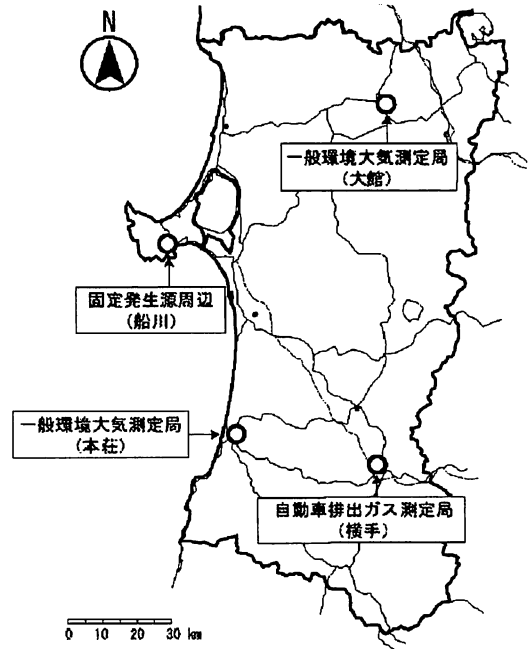


図1 モニタリング調査地点

2. 調査結果

モニタリング調査を行っている優先取組物質9化合物のうち、ジクロロメタン、ベンゼン、トリクロロエチレンおよびテトラクロロエチレンの4化合物については大気環境基準が定められているが、その他の5化合物については濃度評価のための参考値が有害大気汚染物質測定方法マニュアル²⁾に示されている。優先取組物質9化合物の大気環境基準または濃度評価のための参考値は、表1のとおりである。

表1 優先取組物質9化合物の大気環境基準または濃度評価のための参考値

化合物名	基準値または参考値	備考
塩化ビニルモノマー	1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.38 ppbv)*	オレンジ大気環境目標濃度
1,3-ブタジエン	0.04 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.018 ppbv)*	
アクリロニトリル	0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.045 ppbv)*	
クロロホルム	0.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.081 ppbv)*	
1,2-ジクロロエタン	0.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.097 ppbv)*	
ジクロロメタン	年平均値 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (42 ppbv)	大気環境基準
ベンゼン	年平均値 3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.92 ppbv)	
トリクロロエチレン	年平均値 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (37 ppbv)	
テトラクロロエチレン	年平均値 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (29 ppbv)	

*濃度評価のための参考値。基準値および参考値は、気温20°C、1気圧における値である。

平成14年度のモニタリング調査結果を、年平均濃度と濃度変動幅(最小値,最大値)で表2に示した。優先取組物質9化合物のうち、大気環境基準が定められている4化合物については、全ての調査地点において年平均値が環境基準を満たしていた。その他の5化合物については、一般環境の2地点および沿道の1地点で1,3-ブタジエンの年平均値が濃度評価のための参考値を上回ったが、その他の化合物の年平均値は参考値以内であった。

測定した44種のVOCsそれぞれについて、調査地点間の年平均濃度の差や濃度変動幅をみると、CFC-12,CFC-114,クロロメタン,CFC-11,CFC-113,1,1,1-トリクロロエタンおよび四塩化炭素は、調査地点間で年平均濃度の差が小さく、濃度変動幅も小さかった。また、プロモメタンは、固定発生源周辺の船川局以外では年平均濃度が同じ程度で、濃度変動幅も比較的小さかった。これに対して、1,3-ブタジエン、ジクロロメタン、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、4-エチルトルエンおよび1,2,4-トリメチルベンゼンは、調査地点間の年平均濃度の差が大きく、濃度変動幅も大きかった。ジクロロメタンは溶剤や洗浄剤に、トルエン、エチルベンゼンおよびキシレンは溶剤や塗料に含まれている。また、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、4-エチルトルエンおよび1,2,4-トリメチルベンゼンはガソリンにも含まれており³⁾、1,3-ブタジエン、ベンゼン、トルエンおよび1,2,4-トリメチルベンゼンは自動車排出ガスからも多く検出されている⁴⁾。したがって、これら化合物の年平均濃度の高いモニタリング調査地点では、溶剤や塗料を使用している事業所や、自動車排出ガスなど発生源の影響を受けていることが考えられる。

モニタリング調査地点別の特徴をみると、一般環境調査地点の大館局と本荘局では、1,4-ジクロロベンゼンの年平均濃度が他の調査地点に比べて2倍以上高かった。1,4-ジクロロベンゼンは防虫剤や殺虫

剤に含まれており、一般環境調査地点では、日常生活で使われている化合物の影響が顕著に表れたものと考えられる。また、本荘局では、テトラクロロエチレンの年平均濃度が他の調査地点に比べて3倍程度高かった。テトラクロロエチレンはドライクリーニング洗浄剤として使われているので、クリーニング所からの影響を受けている可能性が考えられる。沿道の調査地点の横手局では、トルエン、エチルベンゼン、キシレンおよび1,2,4-トリメチルベンゼンの年平均濃度が他の調査地点に比べて1.3倍以上高かった。これらの化合物はガソリンに含まれるほか、溶剤や塗料に広く使われていることから、自動車走行や、溶剤、塗料関係の発生源の影響を受けている可能性が高いと考えられる。固定発生源周辺の船川局では、ベンゼンやトルエンなど芳香族化合物の年平均濃度が他の調査地点に比べて半分程度もしくはそれ以下であった。船川局の近くには秋田石油備蓄基地が立地しているが、調査結果にはそれからの影響は特に表れていない。

参考文献

- 1) U. S. EPA: Determination of volatile organic compounds (VOCs) in ambient air using specially prepared canisters with subsequent analysis by gas chromatography (TO-14A), 1997.
- 2) 環境庁大気保全局大気規制課編: 有害大気汚染物質測定マニュアル, p.116, 環境庁大気保全局大気規制課, 1997.
- 3) 金子タカシ: ガソリン品質の市場調査結果, 日石レビュー, 40, 100-126, 1998.
- 4) 吉野昇ら: 自動車からの微量化学物質の排出状況と環境濃度への影響について—自動車排出ガスに係る化学物質総合調査結果—, 東京都環境科学研究所年報, 141-152, 1998.

表2 平成14年度の大気中揮発性有機化合物 (VOCs) の調査結果

No.	化合物名	単位: ppbv															
		大 館				本 荘				横 手				船 川			
		平均値 ^{*1}	最小値	最大値	検出下限値	平均値	最小値	最大値	検出下限値	平均値	最小値	最大値	検出下限値	平均値	最小値	最大値	検出下限値
1	CFC-12	0.576	0.541	-0.652	0.566	0.530	-0.607	0.600	0.569	-0.653	0.561	0.527	-0.591	0.001	0.001	0.001	
2	CFC-114	0.018	0.017	-0.019	0.018	0.016	-0.019	0.017	0.017	-0.019	0.017	0.016	-0.018	0.001	0.001	0.001	
3	クロロメタン	0.530	0.451	-0.640	0.529	0.428	-0.678	0.503	0.399	-0.664	0.515	0.431	-0.659	0.005	0.001	0.001	
4	塩化ビニルモノマー	<0.005	ND ^{*2}	-0.017	<0.005	ND	-0.011	<0.005	ND	-0.008	<0.005	ND	-0.016	0.005	0.001	0.001	
5	1,3-ブタジエン	0.087	0.014	-0.215	0.038	0.012	-0.086	0.077	0.029	-0.145	0.014	<0.005	-0.025	0.005	0.001	0.001	
6	プロモメタン	0.011	0.009	-0.014	0.011	0.009	-0.014	0.011	0.009	-0.017	0.016	0.009	-0.034	0.005	0.001	0.001	
7	クロロエタン	0.012	0.006	-0.016	0.012	0.005	-0.024	0.010	0.005	-0.016	0.008	<0.005	-0.020	0.005	0.001	0.001	
8	CFC-11	0.258	0.233	-0.280	0.252	0.229	-0.274	0.263	0.226	-0.284	0.260	0.212	-0.280	0.005	0.001	0.001	
9	CFC-113	0.083	0.074	-0.095	0.081	0.075	-0.089	0.086	0.077	-0.099	0.081	-0.069	-0.090	0.005	0.001	0.001	
10	1,1-ジクロロエチレン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.005	0.001	0.001	
11	3-クロロ-1-プロペン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.005	0.005	0.005	
12	ジクロロメタン	0.109	0.045	-0.219	0.083	0.040	-0.162	0.112	0.059	-0.244	0.069	0.040	-0.135	0.005	0.001	0.001	
13	アクリロニトリル	0.007	ND	-0.016	0.005	ND	-0.013	0.006	ND	-0.014	ND	ND	-0.010	0.005	0.005	0.005	
14	1,1-ジクロロエタン	ND	ND	-0.001	ND	ND	-0.001	ND	ND	-0.001	ND	ND	-0.001	0.001	0.001	0.001	
15	シス-1,2-ジクロロエチレン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.005	0.001	0.001	
16	クロロホルム	0.020	0.012	-0.028	0.018	0.013	-0.024	0.018	0.011	-0.028	0.020	0.013	-0.043	0.005	0.001	0.001	
17	1,1,1-トリクロロエタン	0.033	0.028	-0.036	0.035	0.028	-0.051	0.033	0.027	-0.037	0.031	0.028	-0.035	0.005	0.001	0.001	
18	四塩化炭素	0.09	0.08	-0.11	0.09	0.08	-0.10	0.09	0.08	-0.11	0.09	0.08	-0.11	0.05	0.001	0.001	
19	1,2-ジクロロエタン	0.010	0.005	-0.013	0.009	<0.005	-0.014	0.008	<0.005	-0.012	0.009	0.005	-0.014	0.005	0.001	0.001	
20	ベンゼン	0.46	0.11	-0.84	0.35	0.14	-0.50	0.47	0.22	-0.85	0.27	0.12	-0.38	0.05	0.001	0.001	
21	トリクロロエチレン	0.007	0.002	-0.020	0.015	0.003	-0.043	0.012	0.002	-0.029	0.006	0.001	-0.020	0.001	0.001	0.001	
22	1,2-ジクロロプロパン	0.004	0.001	-0.012	0.003	ND	-0.007	0.003	0.001	-0.010	0.003	ND	-0.007	0.001	0.001	0.001	
23	シス-1,3-ジクロロプロペン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.005	0.001	0.001	

*1: 平均値の算出にあたっては、分析値が検出下限値以上で定量下限値未満の場合にはその値とし、分析値が検出下限値未満(ND)の場合には検出下限値の1/2として計算した。
 *2: Not Detectable (検出下限値未満)

表2のつづき

単位: ppbv

No.	化合物名	大 館			本 荘			横 手			船 川			検出下限値
		平均値 ^{*1}	最小値 - 最大値		平均値	最小値 - 最大値		平均値	最小値 - 最大値		平均値	最小値 - 最大値		
24	トルエン	1.11	0.21 - 2.35	0.79	0.21 - 1.14	2.38	0.95 - 4.84	0.32	0.09 - 0.74	0.01	0.001	0.01	0.001	
25	トランス-1,3-ジクロロプロペン	ND ^{*2}												
26	1,1,2-トリクロロエタン	<0.005	ND - <0.005	<0.005	ND - <0.005	<0.005	ND - <0.005	ND	ND - <0.005	0.005	0.001	0.005	0.001	
27	テトラクロロエチレン	0.008	0.003 - 0.015	0.023	0.006 - 0.056	0.007	0.004 - 0.014	0.007	0.003 - 0.012	0.001	0.001	0.001	0.001	
28	1,2-ジブromoエタン	ND												
29	クロロベンゼン	0.005	0.001 - 0.023	0.011	0.001 - 0.052	0.003	ND - 0.019	0.005	0.001 - 0.026	0.001	0.001	0.001	0.001	
30	エチルベンゼン	0.183	0.031 - 0.385	0.146	0.025 - 0.364	0.267	0.105 - 0.590	0.072	0.009 - 0.349	0.005	0.001	0.005	0.001	
31,32	m/p-キシレン	0.34	0.05 - 0.75	0.25	0.05 - 0.50	0.51	0.20 - 1.11	0.09	0.01 - 0.35	0.01	0.002	0.01	0.002	
33	o-キシレン	0.154	0.027 - 0.338	0.120	0.028 - 0.216	0.224	0.098 - 0.454	0.046	0.009 - 0.149	0.005	0.001	0.005	0.001	
34	スチレン	0.08	<0.01 - 0.16	0.01	<0.01 - 0.03	0.03	0.01 - 0.06	<0.01	ND - <0.01	0.01	0.001	0.01	0.001	
35	1,1,2,2-テトラクロロエタン	ND												
36	4-エチルトルエン	0.193	0.027 - 0.472	0.130	0.022 - 0.289	0.248	0.106 - 0.485	0.093	<0.005 - 0.689	0.005	0.001	0.005	0.001	
37	1,3,5-トリメチルベンゼン	0.054	0.008 - 0.131	0.037	0.005 - 0.086	0.071	0.029 - 0.142	0.031	0.001 - 0.244	0.001	0.001	0.001	0.001	
38	1,2,4-トリメチルベンゼン	0.206	0.028 - 0.490	0.140	0.020 - 0.312	0.272	0.112 - 0.565	0.129	0.004 - 1.08	0.001	0.001	0.001	0.001	
39	1,3-ジクロロベンゼン	ND	ND - 0.001											
40	1,4-ジクロロベンゼン	0.125	0.022 - 0.303	0.135	0.005 - 0.630	0.054	0.014 - 0.178	0.021	0.002 - 0.055	0.001	0.001	0.001	0.001	
41	ベンジルクロライド	ND												
42	1,2-ジクロロベンゼン	0.003	0.001 - 0.007	0.004	ND - 0.016	0.002	ND - 0.006	0.002	ND - 0.006	0.001	0.001	0.001	0.001	
43	1,2,4-トリクロロベンゼン	<0.01	<0.01	<0.01	ND - <0.01	ND	ND - <0.01	ND	ND - <0.01	0.01	0.001	0.01	0.001	
44	ヘキサクロロ1,3,5-ブタジエン	ND												

*1: 平均値の算出にあたっては、分析値が検出下限値以上で定量下限値未満の場合にはその値とし、分析値が検出下限値未満(ND)の場合には検出下限値の1/2として計算した。

*2: Not Detectable (検出下限値未満)

短期暴露用拡散型サンプラーの長期間暴露に対する適応性と測定値の信頼性

斉藤 勝美

1. はじめに

環境大気中の汚染物質の測定は、地方自治体が中心となって国内に広く設置している常時監視測定局で、自動測定機により行われている。自動測定機による測定では、1時間ごとの連続的な大気汚染物質の濃度は得られるが、電源確保や費用などの問題から任意の場所で広域的に、しかも面的な測定および山間部での測定は困難である。一方、パッシブサンプラーによる大気汚染物質の測定では、時間分解能の高い測定値は得られないが、パッシブサンプラーは測定のために電源を必要とせず、取り扱いが比較的簡便で安価なため、数多くの任意の場所に設置でき、面的な測定を可能にするばかりか、山間部での測定も容易である。また、パッシブサンプラーによる大気汚染物質の測定値は、その装置特性を十分に理解した上で測定に用いれば、自動測定機による測定値と比較して、測定精度は遜色のないものである。パッシブサンプラーとして数種のサンプラー¹⁾⁵⁾はあるが、ここでは世界中で使用され、高い測定精度を持つ横浜環境科学研究所方式の短期暴露用拡散型サンプラー⁴⁾について、その長期間暴露に対する適応性と測定値の信頼性を述べる。

2. 検討方法

短期暴露用拡散型サンプラー (The OGAWA Passive Sampler) の構造は図1に示すとおりで、測定対象とするガス状物質を2物質同時に測定できる利点があり、また捕集エレメントに捕集された量 (分析値; ng) から大気中の濃度 (ppbv) への換算方法と換算係数が明らかにされている (表1)。

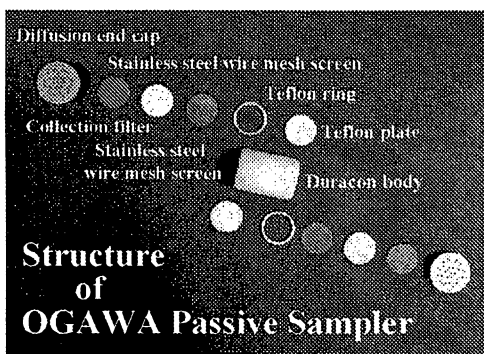


図1 短期暴露用拡散型サンプラー

表1 捕集量から大気中濃度への換算方法と換算係数

$SO_2 \text{ (ppbv)} = \alpha SO_2 \times WSO_2 / t$ $NO \text{ (ppbv)} = \alpha NO \times (WNO_x - WNO_2) / t$ $NO_2 \text{ (ppbv)} = \alpha NO_2 \times WNO_2 / t$ $O_3 \text{ (ppbv)} = \alpha O_3 \times WO_3 / t$
$WSO_2, WNO, WNO_2, WO_3; \text{ Collection volume (ng)}$
$\alpha SO_2, \alpha NO, \alpha NO_2, \alpha O_3; \text{ Conversion factor (ppbv} \cdot \text{min/ng)}$
$\alpha SO_2 = 39.4, \alpha NO = 56, \alpha NO_2 = 57$
$\alpha O_3 = 46.2 \times 10^2 / (9.94 \times \ln(t) - 6.53)$
$t; \text{ Exposed time (min)}$

山間部でパッシブサンプラーを用いてガス状物質の測定を行なう場合、山間部でのガス状物質濃度が低濃度であること、また入山するには困難が予想されることから、捕集エレメントの暴露時間を1週間以上の長期にする必要があると考えられる。短期暴露用拡散型サンプラーは暴露期間が長くても1週間以内とされていることから、このサンプラーの長期間暴露に対する適応性と測定値の信頼性を評価するには、1ヶ月程度の長期間、捕集エレメントが確実にガス状物質を捕集可能かという点と、サンプラーによる測定値が自動測定機による値と比較して遜色ない測定精度であるかを確認することが重要である。

表1に示す SO_2 , NO_2 , NO_x および O_3 それぞれの捕集エレメントに捕集された量 (分析値; ng) から大気中の濃度 (ppbv) への換算係数は、 SO_2 については Ogawa & Company, USA, Inc.⁶⁾, NO (NO_x マイナス NO_2 で求められる) と NO_2 については平野⁴⁾, O_3 については Koutrakis ら⁷⁾ による換算係数を長期間暴露と気温・湿度の補正に対応できるように見直したものである。

短期暴露用拡散型サンプラーの長期間暴露に対する適応性と測定値の信頼性の試験は、男鹿市船越に設置されている一般大気常時測定局 (船越局) で、夏季として平成11年7月から8月、冬季として平成12年1月から2月に行った。試験では捕集エレメントを装着したサンプラーを、1, 2, 3, 4 および5週間ごとの暴露捕集量を検討するため、最初に1~5週間分を特性のステンレスシェルターにセットし、地上3~4mの範囲で

船越局の風向・風速器設置ポールに取り付けた(図2)。捕集エレメントは、SO₂、NO₂およびO₃については市販(小川商会製)のものを用いたが、NO_xについては長期暴露を考慮して有機酸化剤(PTIO: 2-Phenyl-4,4,5,5-tetramethylimidazoline-3-oxide-1-oxyl)を市販の1.3倍(0.4g/TEA10%-10mL, 50μL担持)にした他、界面活性剤(Triton 10%添加)も加えた。市販のSO₂とNO₂にはトリエタノールアミン(TEA)10%溶液が50μL担持、O₃には亜硝酸ナトリウム100μgが担持されている他、炭酸カリウムとグリセリンが添加されている。なお、このサンプラーは、同一物質、同一暴

露期間に対して3個とした。捕集エレメントに捕集されたSO₂とO₃の定量分析はイオンクロマトグラフィー法、NO₂とNO_xは波長545nm付近の最大吸収波長で、吸光度を分光光度計により測定して定量分析をした。捕集エレメントからSO₂などを蒸留水に抽出する操作および抽出操作後の手順は筆者ら⁸⁾が行なった方法と同じであるが、イオンクロマトグラフへの試料注入量は50μLである。短期暴露用拡散型サンプラーの長期暴露に対する適応性と測定値の信頼性の検討は、船越局に設置されている自動測定機の測定値と短期暴露用拡散型サンプラーの測定値との比較によって行った。

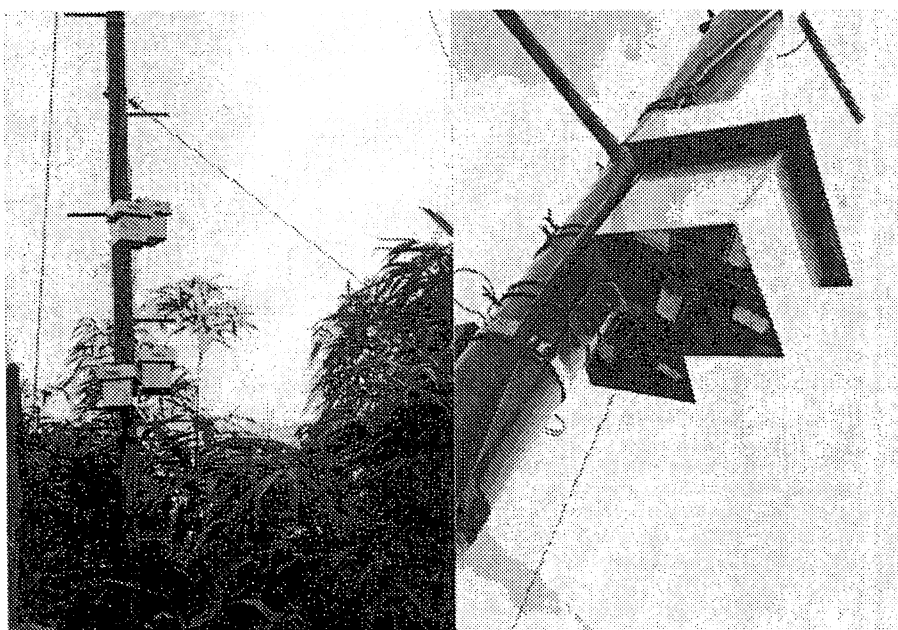


図2 短期暴露用拡散型サンプラーの試験様子

3. 検討結果

3.1 長期暴露に対する適応性

夏季、冬季の試験とも図3のとおり、SO₂、NO₂、NO_x、O₃の捕集量は自動測定機の積算値とは直線関係にあり、相関係数も0.95以上で、短期暴露用拡散型サンプラーの長期暴露に対する適応性は確認された。ただ、夏季試験では、NO_xは暴露時間の増大とともに捕集量が低下する傾向があり、2週間暴露でNO₂の捕集量を下回っていた。この原因は、NO_xの捕集エレメントの捕集力が暴露時間とともに減少したのではなく、NOをNO₂に酸化するPTIOが太陽光線によって分解されたことによると考えられる。PTIOは紫色で、波長345nm付近での吸光度に大きく影響し、PTIOが暴露中に分解さ

れると、ブランクエレメントよりも吸光度に対する影響力が低下してみかけじょう捕集量が低下することとなる。PTIOが暴露中に分解される現象は、夏季試験にしかみられないことから、PTIOの分解には気温と太陽光線が影響していると考えられる。

短期暴露用拡散型サンプラーの長期暴露に対する適応性の夏季試験において、NO_xは暴露時間の増大とともに捕集量が低下する傾向があり、2週間暴露でNO₂の捕集量を下回っていた。このため、PTIOの紫色が吸光度に対して影響を及ぼさない処理法の検討とPTIOの紫色に影響されないフローインジェクション分析法⁹⁾による分析を行った。検討した処理法は、L-アスコルビン酸、チオ硫酸ナトリウムによるPTIOの還元とエー

テルによる PTIO の抽出で、これらの試験条件を表 2 に示す。各試験に用いた NO₂ と NO_x の捕集エレメントは、2000 年 4 月 24 日から 5 月 29 日までの 5 週間、一

般大気常時測定局の船越局において暴露させたものである。

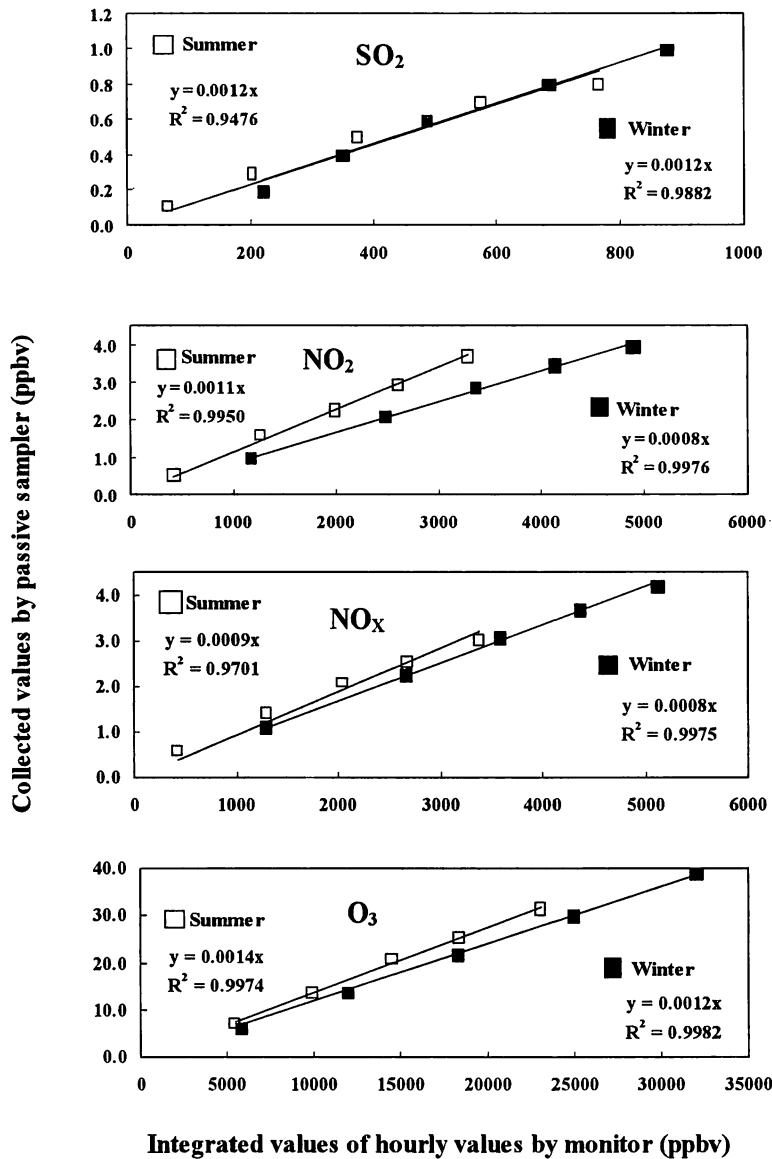


図3 SO₂, NO₂, NO_x, O₃の暴露時間ごとの捕集量と自動測定機の積算値

5 週間暴露させた NO_x 捕集エレメントについて、表 2 に示した処理法およびその試験条件で行った結果とフローインジェクション分析法による分析結果を表 3 に示す。5 週間暴露させた NO_x 捕集エレメントは、暴露中に PTIO が分解される現象はみられず、NO_x の捕集エレメントについて処理を行わずに吸光光度法により定量分析し、表 1 に示した換算係数を用いて求めた NO 濃度 (ppbv) は、捕集エレメント暴露期間中の自動測定機の平均濃度 (ppbv) とほぼ同じであった。したがって、NO_x 捕集エレメントの処理法とフローインジェクション分析法による分析結果の評価は、処理を行

わない吸光光度法による分析結果 (以下、吸光度法による値) に基づいて行った。

L-アスコルビン酸による PTIO の還元処理では、NO_x 捕集エレメントの PTIO 担持量 (0.4 g/TEA10%-10mL を 50 μL) と等量を添加した場合には含有量 (μg) が吸光光度法による値に対して 65.3%と低く、添加する濃度が低くなるにしたがって吸光光度法による値に近づいた。一方、チオ硫酸ナトリウムによる PTIO の還元処理では、L-アスコルビン酸とは逆に添加する濃度が高くなるにしたがって吸光光度法による値に近づいた。このように、L-アスコルビン酸およびチオ硫酸ナトリ

ウムによる PTIO の還元処理は、添加する濃度によって分析値が異なることから、PTIO が暴露中に分解する量を想定して、これらの添加する濃度を定めることは難しく、処理法としては適切でないと考えられる。エーテルによる PTIO の抽出では、1 mL のエーテルで抽出した場合には吸光光度法による値に対して 112.1%、2

mL のエーテルで抽出した場合には 101.7%と PTIO を 2 mL のエーテルで抽出した方が良かった。これは、PTIO が 1 mL のエーテルでは十分に抽出されないことを意味している。また、フローインジェクション分析法による分析値は、吸光光度法による値とほぼ同じであった。

表 2 NO_x捕集エレメントの処理方法とその試験条件

Reducing treatment by L(+)-ascorbic acid	Addition amount: 50 µL, Concentration: 0.1, 0.2, 0.4 g/10mL
Reducing treatment by sodium thiosulfate	Addition amount: 50 µL, Concentration: 0.1, 0.2, 0.4 g/10mL
Extraction treatment by ethyl ether	Extraction amount: 1, 2 mL

表 3 NO_x捕集エレメントの試験結果とフローインジェクション分析法による分析結果

Treatment	Condition	Analytical method	Content (µg) *	Ratio (%) **
Non-treatment		Absorptimetry	4.06 (A)	-
		Flow injection analysis	4.03	99.3
Reducing treatment by L(+)-ascorbic acid	0.1 mg/10 mL	Absorptimetry	3.72	91.6
	0.2 mg/10 mL	Absorptimetry	3.55	87.4
	0.4 mg/10 mL	Absorptimetry	2.65	65.3
Reducing treatment by sodium thiosulfate	0.1 mg/10 mL	Absorptimetry	3.39	83.5
	0.2 mg/10 mL	Absorptimetry	3.40	83.7
	0.4 mg/10 mL	Absorptimetry	3.68	90.6
Extraction treatment by ethyl ether	1 mL	Absorptimetry	4.55	112.1
	2 mL	Absorptimetry	4.13	101.7

*: Content is mean of three measurements.

**: Calculation of ratio was based on A.

3.2 測定値の信頼性

1, 2, 3, 4 および 5 週間ごとの短期暴露用拡散型サンプラーと自動測定機による測定値の比較結果を、表 4～表 7 に示した。短期暴露用拡散型サンプラーの測定値は自動測定機の測定値に対して、SO₂ は夏季試験では 67～100%、冬季試験では 69～90%であった。NO (NO_x マイナス NO₂ で求められる) は、夏季試験では 2 週間暴露で NO_x の捕集量が NO₂ のそれを下回ったので、自動測定機の測定値との比較は行っていないが、冬季試験では 100～125%であった。NO₂ は夏季試験では 95～116%、冬季試験では 98～103%、O₃ は夏季試験では 100～112%、冬季試験では 105～107%であった。こうした結果から、短期暴露用拡散型サンプラーは長期間暴露にも適応でき、測定値は自動測定機と同等の測定精度を持つことが明らかとなった。

参考文献

- 1) 天谷和夫：小型捕集管を用いた種々の大気汚染物質の簡易測定法，大気汚染研究，9，192，1974.
- 2) 柳沢幸雄，西村 肇：生活環境中濃度測定用 NO₂ パーソナル・サンプラー，大気汚染学会誌，15，316-323，1980.
- 3) 森川多津子，太田幸雄，村尾直人，溝口 勲：SO₂ 及び寒冷地 NO₂ 測定用分子拡散型サンプラーの開発，環境科学会誌，3，223-229，1990.
- 4) 平野耕一郎：拡散型曝露サンプラーについて，労働衛生工学，30，1-9，1991.
- 5) 松本光弘，溝口次夫：多孔性テフロンチューブを用いた分子拡散型サンプラー，日本化学会誌，5，404-409，1991.
- 6) Ogawa & Company, USA, Inc.: Simultaneous sampling protocol using Ogawa sampler, Ogawa & Company, USA, Inc, 1989.
- 7) Koutrakis P., Wolfson J. M., Bunyaviroch A., Froehlich S. E., Hirano K. and Mulik J. D: Measurement of ambient

ozone using a Nitrite-coated filter, Analytical Chemistry, 65, 209-214, 1993.

る大気環境中ガス状物質濃度とその特徴, 大気環境学会誌, 32, 315-322, 1997.

8) 齊藤勝美, 平野耕一郎, 児玉 仁: 白神山地におけ

表4 SO₂の試験結果

Field testing period ^a	Concentration (ppbv) ^b		a/b (%)	
	Passive sampler (a)	Continuous monitor (b)		
[Summer]				
19/Jul.-26/Jul., 1999	1 week	0.4	0.4	100.0
19/Jul.-2/Aug., 1999	2 weeks	0.6	0.6	100.0
19/Jul.-9/Aug., 1999	3 weeks	0.6	0.8	75.0
19/Jul.-16/Aug., 1999	4 weeks	0.7	0.9	77.8
19/Jul.-23/Aug., 1999	5 weeks	0.6	0.9	66.7
[Winter]				
24/Jan.-31/Jan., 2000	1 week	0.9	1.3	69.2
24/Jan.-07/Feb., 2000	2 weeks	0.9	1.0	90.0
24/Jan.-14/Feb., 2000	3 weeks	0.9	1.0	90.0
21/Jan.-21/Feb., 2000	4 weeks	0.9	1.0	90.0
24/Jan.-28/Feb., 2000	5 weeks	0.9	1.0	90.0

a. Testing was performed at the Funakoshi (Akita) general environmental air monitoring station.

b. Passive sampler is average of three samples. Continuous monitor is average of hourly values.

表5 NOの試験結果

Field testing period ^a	Concentration (ppbv) ^b		a/b (%)	
	Passive sampler (a)	Continuous monitor (b)		
[Winter]				
24/Jan.-31/Jan., 2000	1 week	0.7	0.7	100.0
24/Jan.-07/Feb., 2000	2 weeks	0.5	0.5	100.0
24/Jan.-14/Feb., 2000	3 weeks	0.5	0.4	125.0
21/Jan.-21/Feb., 2000	4 weeks	0.3	0.3	100.0
24/Jan.-28/Feb., 2000	5 weeks	0.3	0.3	100.0

a. Testing was performed at the Funakoshi (Akita) general environmental air monitoring station.

b. Passive sampler is average of three samples. Continuous monitor is average of hourly values.

表6 NO₂の試験結果

Field testing period ^a	Concentration (ppbv) ^b		a/b (%)	
	Passive sampler (a)	Continuous monitor (b)		
[Summer]				
19/Jul.-26/Jul., 1999	1 week	2.9	2.5	116.0
19/Jul.-2/Aug., 1999	2 weeks	4.0	3.8	105.3
19/Jul.-9/Aug., 1999	3 weeks	3.9	4.0	97.5
19/Jul.-16/Aug., 1999	4 weeks	3.8	4.0	95.0
19/Jul.-23/Aug., 1999	5 weeks	3.8	4.0	95.0
[Winter]				
24/Jan.-31/Jan., 2000	1 week	7.2	7.0	102.9
24/Jan.-07/Feb., 2000	2 weeks	7.4	7.5	98.7
24/Jan.-14/Feb., 2000	3 weeks	6.9	6.8	101.5
21/Jan.-21/Feb., 2000	4 weeks	6.4	6.2	103.2
24/Jan.-28/Feb., 2000	5 weeks	5.8	5.9	98.3

a. Testing was performed at the Funakoshi (Akita) general environmental air monitoring station.

b. Passive sampler is average of three samples. Continuous monitor is average of hourly values.

表7 O₃の試験結果

Field testing period ^a	Concentration (ppbv) ^b		a/b (%)	
	Passive sampler (a)	Continuous monitor (b)		
[Summer]				
19/Jul.-26/Jul., 1999	1 week	36.1	32.3	111.7
19/Jul.-2/Aug., 1999	2 weeks	32.6	29.5	110.5
19/Jul.-9/Aug., 1999	3 weeks	31.3	28.7	109.1
19/Jul.-16/Aug., 1999	4 weeks	28.1	27.4	102.7
19/Jul.-23/Aug., 1999	5 weeks	27.5	27.5	99.9
[Winter]				
24/Jan.-31/Jan., 2000	1 week	37.9	35.5	106.8
24/Jan.-07/Feb., 2000	2 weeks	38.7	36.7	105.4
24/Jan.-14/Feb., 2000	3 weeks	40.0	37.4	107.0
21/Jan.-21/Feb., 2000	4 weeks	40.0	37.7	106.0
24/Jan.-28/Feb., 2000	5 weeks	40.6	38.6	105.1

a. Testing was performed at the Funakoshi (Akita) general environmental air monitoring station.

b. Passive sampler is average of three samples. Continuous monitor is average of hourly values.

秋田県の森林地帯における酸性成分の乾性沈着に関する調査研究

児玉 仁 ・ 大畑 博正 ・ 高嶋 司*

要 旨

森林地帯における乾性沈着量の把握を目的として、八森町の森林地帯で、粒子状およびガス状の酸性成分濃度を測定し、インファレンシャル法を用いて乾性沈着量の推定を行った。また、市街地として秋田市についても同様の調査を行い、森林地帯の乾性沈着量との比較を行った。

大気中の硫酸塩および SO_2 の乾性沈着後の形態である SO_4^{2-} の年間乾性沈着量は、八森町では $3.7 \text{ m-mol/m}^2/\text{年}$ 、秋田市では $7.3 \text{ m-mol/m}^2/\text{年}$ と推定された。一方、大気中の硝酸塩および HNO_3 の乾性沈着後の形態である NO_3^- の年間乾性沈着量は、八森町では $6.8 \text{ m-mol/m}^2/\text{年}$ 、秋田市では $25 \text{ m-mol/m}^2/\text{年}$ であった。これら酸性成分のうち、八森町では硫酸塩および HNO_3 ガスとして沈着する割合が大きく、秋田市では SO_2 および HNO_3 ガスとして沈着する割合が大きかった。両地点の年間乾性沈着量に、 HNO_3 ガスが大きく寄与している原因は、 HNO_3 ガスの乾性沈着速度が他の成分に比べ著しく大きいためであると考えられた。さらに、秋田市では、人為的な発生源の影響と考えられる SO_2 ガスの年間乾性沈着量が八森町より約7倍高い値として推定された。

1. はじめに

大気中の粒子状やガス状の酸性成分が土壤に沈着し、土壤中から植物の栄養素(Ca, Mg, K)を溶出させることが知られており¹⁾、その結果、樹木の生長を阻害し、「森林の衰退」を引き起こすと考えられている¹⁾。酸性成分の土壤沈着過程は、大きく2つに分けられる。一つは、降水として沈着するもの、もう一つは大気中の粒子あるいはガスとして直接沈着するものであり、それぞれ「湿性沈着」、「乾性沈着」と呼ばれている¹⁾。

これまで、森林地帯における湿性沈着について数多くの研究が行われてきたが、近年、乾性沈着の影響が無視できないとの指摘があり²⁾、その影響を調べるための調査が行われ始めている^{2,4)}。

本県においても、湿性沈着の観点から森林地帯で、雨、雪および霧に関する酸性雨調査を行ってきたが、乾性沈着に関する調査は行っておらず、その実態を把握できていないのが現状である。そこで、本調査では森林地帯における大気中の粒子状およびガス状の酸性成分として SO_4^{2-} 、 SO_2 、 NO_3^- および HNO_3 の濃度を測定し、森林地帯に沈着する乾性沈着量の推定を行った。また、市街地での乾性沈着量を推定して、

森林地帯での乾性沈着量と比較した。

2. 調査方法

2.1 調査期間および地点

調査は、平成11年6月～平成14年3月の期間に、毎年6月(春期)、8月(夏季)、11月(秋季)、2月(冬季)の1ヶ月間行った。調査地点は、森林地帯としては白神山地の麓にある八森ぶなっこランド(八森町)、市街地としては秋田市の臨海部に位置する秋田県環境センター八橋分室である。八森ぶなっこランドは、白神山地遺産地域の麓に位置し、西側約2 kmに国道101号(交通量:約3,337台/日)⁵⁾があり、海岸までの距離は約3 kmである。秋田県環境センター八橋分室は、国道7号(交通量:約44,870台/日)⁵⁾に面し、海岸までの距離は約5 kmで、周囲には工場事業所が多く、住宅地も隣接している。

2.2 大気中における酸性成分の捕集方法

大気中の粒子状およびガス状の酸性成分は、フィルターパック法⁶⁾(図1)により、NILE社製フィルターホルダーの各ステージ(図1に示すF0, F1, F2, F3)に装着したろ紙に捕集した。各ステージに捕集される成分の性状および捕集対象物質を表1に示す。

* 現秋田地域振興局福祉環境部

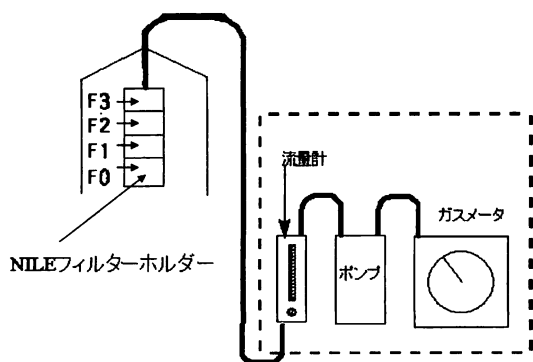


図1 フィルターパック法の装置構成

表1 各ステージに捕集される粒子およびガスとその測定イオン種

ステージ	性状	捕集対象物質	測定イオン種
F0	粒子状	SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ (Cl ⁻ , NH ₄ ⁺ , Na ⁺ Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , K ⁺)	SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻
F1	ガス状 (ミストを含む)	SO ₂ , HNO ₃ (HCl, NH ₃)	SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻
F2	ガス状	SO ₂ (NO _x , HCl)	SO ₄ ²⁻
F3	ガス状	(NH ₃)	

()内は、ろ紙に捕集されるが本調査では定量しない物質

2.3 大気中の酸性成分の定量

大気中の粒子状およびガスを捕集したステージ F0 ~ F3 のろ紙を水または H₂O₂ に浸し、酸性成分を振とう器を用いて抽出した後、イオンクロマトグラフ(DIONEX 社製 IC-100)で定量した。定量下限値は、SO₄²⁻: 0.05 µg/ml, NO₃⁻: 0.01 µg/ml である。

2.4 乾性沈着量の推定方法

乾性沈着量の推定は、インファレンシャル法⁶⁾により(1)式⁷⁾を用いて行った。ただし、F2 のろ紙は、NO₂ ガスの一部しか捕集されないため定量性がないといわれている⁸⁾ことから、F2 ろ紙で捕集される NO_x の分については、乾性沈着量の推定計算から除いた。

$$F = C \times Vd \times 0.02592 \quad (1)$$

F: 乾性沈着量 (m-mol/m²/月)

C: 大気中のガスまたは粒子状成分の濃度(µ-mol/m³)

Vd: 沈着速度(cm/sec)

一般に、沈着速度の算出方法は複雑であると言われている⁹⁾が、野口らは、汎用性を高めるため、

条件カテゴリーを簡便化し、沈着速度の計算を自動化したプログラム¹⁰⁾(「乾性沈着量推計ファイル(ver.1-1)」)を作成した。本調査では、野口らが作成したプログラムを用い、ガス状の SO₂ および HNO₃ の沈着速度を算出した。粒子状の SO₄²⁻と NO₃⁻ の沈着速度^{7,11)}については、世界気象機構(WMO)が示す値を用い、粒子およびガスからなる酸性成分の乾性沈着量の推定を行った。

また、年間の乾性沈着量については、(2)式により推定した。季節の月数は、気温や積雪等の気象状況を考慮し、春期を4月~6月の3ヶ月、夏期を7月と8月の2ヶ月、秋期を9月~11月の3ヶ月、冬期を12月~3月の4ヶ月とした。

年間乾性沈着量(m-mol/m²/年)

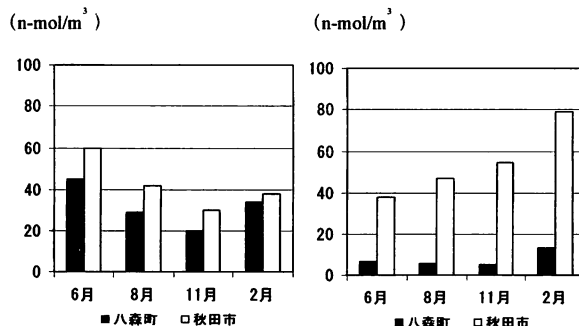
$$= \sum [\text{季節の月数(月)} \times F(\text{m-mol/m}^2/\text{月})] \quad (2)$$

3. 調査結果と考察

3.1 酸性成分の大気中濃度

SO₄²⁻, SO₂, NO₃および HNO₃ について、6月, 8月, 11月, 2月の酸性成分濃度を図2および図3に示した。なお、各調査月の酸性成分濃度および年間平均濃度は、それぞれ3年間の平均値である。

SO₄²⁻の年間平均濃度は、八森町が 32 n-mol/m³で、秋田市が 43 n-mol/m³であった。両地点における SO₄²⁻濃度の季節変動パターン(図2(a))は、冬期~春期に比較的高くなる傾向があり、類似していたが、八森町の SO₄²⁻濃度は秋田市と比較して低めに推移していた。SO₂の年間平均濃度は、八森町が 7.7 n-mol/m³, 秋田市が 55 n-mol/m³であり、八森町は秋田市の約 1/7 であった。SO₂濃度の季節変動パターン(図2(b))は、両地点とも冬期に顕著な濃度上昇がみられ、八森町では春期~秋期にかけて、季節変動がほとんどないのに対し、秋田市では春期から冬期にかけて濃度が上昇する傾向にあった。



(a) SO₄²⁻濃度 (b) SO₂濃度
図2 SO₄²⁻, SO₂の月別濃度

NO₃⁻の年間平均濃度は、八森町が7.5 n-mol/m³、秋田市が19 n-mol/m³であった。NO₃⁻濃度の季節変動パターン(図3(a))は、両地点とも8月(夏期)が最も低く、冬期~春期に高くなる傾向があり類似の挙動を示していたが、八森町の濃度は、秋田市の約1/2で推移していた。HNO₃の年間平均濃度は、八森町が5.7 n-mol/m³、秋田市が12 n-mol/m³であった。春期~秋期の濃度(図3(b))は、八森町が秋田市の約1/2であったが、冬期の濃度は秋田市を上回っていた。しかし、季節変動パターンは両地点とも春期と夏期が高く、秋期と冬期に著しく低くなる傾向があり、類似した挙動を示していた。

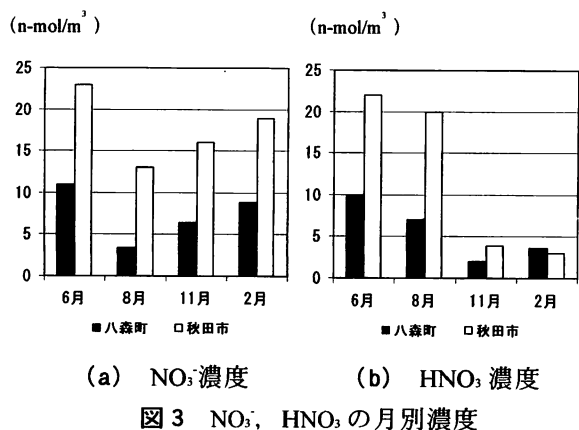


図3 NO₃⁻、HNO₃の月別濃度

3.2 沈着速度の算出および乾性沈着量の推定結果

八森町と秋田市におけるガス状成分のSO₂とHNO₃の沈着速度を表3に示す。八森町および秋田市におけるSO₂の沈着速度は、それぞれ0.25~0.36 cm/sec、0.20~0.46 cm/secの範囲にあり、八森町では夏期に最も大きく、秋田市では春期と冬期に大きくなる特徴を持っていた。また、HNO₃の沈着速度は八森町および秋田市において、それぞれ2.4~5.4 cm/sec、6.3~9.4 cm/secの範囲にあり、両地点とも夏期に最も小さく、冬期~春期にかけて大きくなる傾向があった。両地点のHNO₃の沈着速度は、SO₂の沈着速度に比べ10~30倍ほど大きかった。

表3 SO₂とHNO₃の季節別沈着速度(cm/sec)

	八森町		秋田市	
	SO ₂	HNO ₃	SO ₂	HNO ₃
春期	0.28	3.2	0.46	7.5
夏期	0.36	2.4	0.20	6.3
秋期	0.25	3.7	0.20	7.0
冬期	0.26	5.4	0.40	9.4

世界気象機構(WMO)では、針葉樹における粒子状成分のSO₄²⁻とNO₃⁻の沈着速度を0.3~0.4 cm/sec、裸地における沈着速度を0.1 cm/secと示している¹⁾が、本調査では、八森町のSO₄²⁻とNO₃⁻の沈着速度を0.3 cm/sec、秋田市におけるSO₄²⁻とNO₃⁻の沈着速度を0.1 cm/secとして乾性沈着量を推定した。

WMOが示すSO₄²⁻およびNO₃⁻の沈着速度と表3のSO₂およびHNO₃の沈着速度を基に算出した粒子状成分およびガス状成分の乾性沈着量を表4と表5に示す。大気中における酸性成分は、粒子とガスの異なる存在形態をとっているが、乾性沈着量としては粒子とガスの合計量として表すことができる¹⁷⁾。ここでは、大気中の粒子状化合物である硫酸塩と硝酸塩については、SO₄²⁻(p)、NO₃⁻(p)、ガス状のSO₄²⁻とHNO₃については、それぞれSO₄²⁻(g)、NO₃⁻(g)と表記した。表4に示す八森町のSO₄²⁻(p+g)の年間乾性沈着量は3.7 m-mol/m²/年で、秋田市の年間乾性沈着量7.3 m-mol/m²/年の約1/2であった。八森町のSO₄²⁻(p)の年間乾性沈着量は、秋田市の約3倍であったが、SO₄²⁻(g)については、秋田市の約1/8であった。このように、秋田市におけるSO₄²⁻(p)の年間乾性沈着量が八森町より少ないにも関わらず、SO₄²⁻(p+g)の年間乾性沈着量が八森町の約2倍であることを考えると、秋田市における年間乾性沈着量に、SO₄²⁻(g)が大きく寄与していることが分かった。

表4 SO₄²⁻(p)およびSO₄²⁻(g)の乾性沈着量

	八森町の沈着量 (m-mol/m ² /月)			秋田市の沈着量 (m-mol/m ² /月)		
	SO ₄ ²⁻ (p)	SO ₄ ²⁻ (g)	SO ₄ ²⁻ (p+g)	SO ₄ ²⁻ (p)	SO ₄ ²⁻ (g)	SO ₄ ²⁻ (p+g)
春期 (4~6月)	0.35	0.048	0.40	0.16	0.45	0.61
夏期 (7月,8月)	0.23	0.054	0.28	0.11	0.24	0.35
秋期 (9~11月)	0.16	0.033	0.19	0.078	0.28	0.36
冬期 (12~3月)	0.26	0.090	0.35	0.098	0.82	0.92
年間* (m-mol/m ² /年)	3.0	0.71	3.7	1.3	6.0	7.3

* (2)式を用いた推定値

八森町と秋田市におけるNO₃⁻(p+g)の年間乾性沈着量(表5)は、それぞれ6.8 m-mol/m²/年、25 m-mol/m²/年であり、八森町は秋田市の約1/4の値として推定された。さらに、両地点における乾性沈着量の構成成分の中でNO₃⁻(g)が約90%以上沈着していることも分かった。また、両地点において推定されたNO₃⁻(g)の乾性沈着量が、他の成分の沈着量と比較して大きい理由は、NO₃⁻(g)の沈着速度が他の成分の沈着速度より著しく大きいことによるものと考えられた。

表5 NO₃⁻(p)およびNO₃⁻(g)の乾性沈着量

	八森町の沈着量 (m-mol/m ² /月)			秋田市の沈着量 (m-mol/m ² /月)		
	NO ₃ ⁻ (p)	NO ₃ ⁻ (g)	NO ₃ ⁻ (p+g)	NO ₃ ⁻ (p)	NO ₃ ⁻ (g)	NO ₃ ⁻ (p+g)
春期 (4~6月)	0.086	0.84	0.93	0.060	4.3	4.4
夏期 (7月,8月)	0.026	0.44	0.47	0.035	3.2	3.2
秋期 (9~11月)	0.051	0.19	0.24	0.041	0.71	0.75
冬期 (12~3月)	0.068	0.52	0.59	0.050	0.74	0.79
年間* (m-mol/m ² /年)	0.74	6.1	6.8	0.57	24	25

* (2)式を用いた推定値

こうしたことから、SO₄²⁻(p+g)およびNO₃⁻(p+g)の年間乾性沈着量において、八森町ではそれぞれSO₄²⁻(p)、NO₃⁻(g)として沈着する割合が大きく、秋田市ではSO₄²⁻(g)およびNO₃⁻(g)として沈着する割合が大きいと推定される。両地点におけるNO₃⁻(g)は、他の成分の沈着速度に比べ著しく大きいことから、年間乾性沈着量への寄与が大きいと考えられる。また、秋田市においてSO₄²⁻(g)濃度が高い原因は、工場やディーゼル車排ガスによる汚染と推察される。

4. まとめ

八森町と秋田市における大気中の酸性成分濃度を測定し、乾性沈着量を推定した結果、八森町におけるSO₄²⁻(p+g)およびNO₃⁻(p+g)の年間乾性沈着量は、それぞれ3.7 m-mol/m²/年、6.8 m-mol/m²/年、秋田市では、それぞれ7.3 m-mol/m²/年、25 m-mol/m²/年と見積もられた。

八森町におけるSO₄²⁻(p+g)の年間乾性沈着量では、SO₄²⁻(p)の寄与が大きく、NO₃⁻(p+g)の年間乾性沈着量では、NO₃⁻(g)の寄与が大きいことが推定された。

一方、秋田市におけるSO₄²⁻(p+g)の年間乾性沈着量では、SO₄²⁻(g)の寄与が大きく、NO₃⁻(p+g)の年間乾性沈着量では、NO₃⁻(g)の寄与が大きいと考えられた。さらに、秋田市におけるSO₄²⁻(g)濃度が八森町の7倍であることから、人為的な発生源の影響が推察された。

謝辞

本報告における酸性成分沈着速度の算出に用いた「乾性沈着量推計ファイル(ver.1-1)」の使用に当たって、快く承諾をくださった北海道環境科学センター野口泉研究員にお礼を申し上げます。

参考文献

- 1) 村野健太郎：酸性雨と酸性霧，pp. 56-73, 裳華房, 1993.
- 2) 全国環境研協議会酸性雨調査研究部会：第3次酸性雨全国調査報告書(12年度)，全国環境研会誌，27, 68-101, 2002.
- 3) 下原孝章他：代理表面を用いた乾性沈着機構の研究，大気環境学会誌，32, 253-266, 1997.
- 4) 玉置元則：日本の酸性雨調査研究の現状と今後の課題，大気環境学会誌，35(1), A1-11, 2000.
- 5) 秋田県建設交通部道路建設課：平成11年度全国道路交通情勢調査(道路交通センサス)一般交通量調査表，2001.
- 6) 全国環境研協議会酸性雨調査研究部会：第3次酸性雨全国調査報告書(平成11~13年度のまとめ)，全国環境研会誌，28, 165-174, 2003.
- 7) 松本光弘：インファレンシャル法による樹木等への乾性沈着量の評価と樹木衰退の一考察，日本化学会誌，7, 495-505, 1998.
- 8) Hicks B. B. et al.: A preliminary multiple resistance routine for deriving dry deposition velocities from measured quantities, Water Air Soil Pollut., 36, 311-330, 1987.
- 9) 松本光弘：4段ろ紙法による奈良市と大台ヶ原におけるガス成分およびエアロゾルの水溶性イオン成分の挙動，エアロゾル研究，12, 197-208, 1997.
- 10) 北海道環境科学研究センターホームページ：
http://www.hokkaido-ies.go.jp/seisakuka/acid_rain/kanseichinchaku/kanseichinchaku.htm.
- 11) B. B. Hicks: WMO/ ADA Draft.