

大気環境物質の地球表層における動態解析と大気圏拡散 Analysis and Evaluation of Atmospheric Pollutants on Geo-Surface and Their Diffusion Phenomena

伊永隆史

Takashi KORENAGA

徳島大学総合科学部・教授

Faculty of Integrated Arts and Sciences, University of Tokushima

Simple and reliable pollution values of atmospheric environment are important parameters to analyze risk assessment problems on hazardous air pollutants. Useful passive sampling devices such as nitrogen dioxide (NO₂), sulfur dioxide (SO₂) and ozone (O₃) for easy measuring human exposure and concentration level were developed for geo-surface diffusion phenomenon studies on the health effects of air pollution. In the international field research, the method established has been applied to the evaluation of air quality in the major cities of China since September 1997. The passive sampler technology is further advancing as a passive sampling device using a droplet interface, and a latest microchip device based on a microfabrication of both flow injection analysis and passive sampled pretreatment parts on quartz glass plate.

1. 研究目的

地球表層から対流圏の一部までの大気圏環境を研究対象とし、東アジア地域含むグローバルな視点で地球表層における窒素酸化物 (NO_x)、硫黄酸化物 (SO_x)、オゾン (O₃) の拡散挙動を解明するため、NO₂、SO₂、O₃ を指標物質として多数地点のデータを測定し、水平・垂直方向の濃度マップを作製することが望まれている。

パッシブサンプラー方式による化学測定器を地表の多数地点モニタリングの計測手段として主に用い、地上におけるアクティブサンプリングなどの手法と比較することにより、大気環境物質の対流拡散挙動を観測しながら、大気圏拡散現象の比較評価を行うことを到達目標とした。

パッシブサンプラーは、動力を必要とせず、持ち運びが容易な小型・軽量の化学計測器で、正確かつ精密に NO₂、SO₂ 等測定を可能にする簡便な新手法であるが、この種のグローバルな視点をもつ大気環境物質解析に適応した研究は従来に無く、先駆性を有する。この研究を基に、大規模化を図れば、地域大気圏環境特性のみならず、地球規模環境特性の把握や大気・海洋・地表面で形成され

る環境のモデリングに有用な知見が得られ、人為的变化を予測し、防止する上で、将来の発展性が高い成果が本研究により得られた。

2. 研究経過

2.1 大気環境物質の測定用サンプラーの開発

パッシブサンプラーは、ケース、拡散層、吸収層、スベーターから構成されている (図 1)。外枠のケースはポリエチレンを用いた。各パッシブサンプラーの構成を表 1 にまとめている。

	NO ₂ サンプラー	SO ₂ サンプラー	O ₃ サンプラー
第1拡散層	四フッ化	ポリエチレン	ポリエチレン
第2拡散層	エチレン	ポリプロピレン	
吸収層	セルロース	ポリエチレン	セルロース
吸収剤	TEA	TEA Na ₂ CO ₃ エチレングリコール	NaNO ₂ Na ₂ CO ₃ エチレングリコール

(TEA: トリエタノールアミン)

表 1 各サンプラーの構成要素

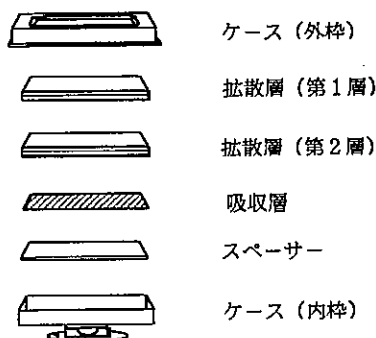
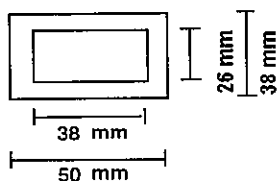


図1 パンプサンプラー

2.2 大気環境中のNO₂・SO₂・O₃分析方法

NO₂サンプラー(東洋濾紙製、フィルターバジ NO₂)は以下の手順で分析した。サンプラーを回収した後、サンプラーより吸収濾紙を取り出しザルツマン試薬を加えて、1時間攪拌混和し、固液抽出した。発色が完了した抽出液をザルツマン発色法により、波長545 nmで吸光度測定しNO₂⁻を定量した。

SO₂サンプラー(SO₂、NO₂同時測定用)は以下の手順で分析した。サンプラー回収後、ケース及び拡散層を取り外した後、容器内に超純水と3% H₂O₂を加え、蓋をしてそのまま室温下で30分攪拌混和し固液抽出した。この過程でサンプラーにより吸収されたSO₂ガスはSO₃²⁻からSO₄²⁻にNO₂ガスはNO₂⁻とNO₃⁻になる。抽出液中のSO₄²⁻、NO₂⁻とNO₃⁻濃度をイオンクロマトグラフィーにて定量した。

O₃サンプラーは、以下の手順で分析した。サンプラー回収後、ケース及び拡散層を取り外した後、容器内で超純水に浸した。その抽出液中のNO₃⁻をイオンクロマトグラフィーにて定量した。

2.3 風洞装置及びフィールドにおける曝露実験

風洞曝露実験によって吸収特性を検討した。使用した風洞はアクリル製で長さ約2 m、直径30 cmである。風洞内の風速をファンにより調節し、サンプラーを設置し、曝露させた。なお、NO₂濃度は島津製 CLAD-1000、SO₂濃度は島津製 FLAD-1000、O₃濃度は島津製 UVAD-1000により監視し濃度を一定に保った。

徳島市でのフィールド実験を主に行ったが、中国(北京、大連、重慶、武漢、蘭州、瀋陽)でもフィールド曝露実験を行った。

2.4 曝露実験による換算式作製(例SO₂の場合)

風洞実験によって吸収したガス濃度により、大気中の濃度を測定出来ることが分かった。吸収した濃度から各ガスの大気濃度に換算するための式を作製した。

$$M = K'og \cdot A \cdot t \cdot (1/RT) \cdot fSO_2$$

このK'ogは簡易測定器の性能を評価する上で重要なファクターとなるものである。ここで、M(mol)はt(sec)曝露後の吸着量である。A(cm²)は気液の界面面積であり、fSO₂(ppb)は風洞内SO₂濃度(フィールド実験では大気濃度)である。

3. 研究成果

3.1 曝露実験によるSO₂サンプラーの評価

吸収剤としてTEAを用いた場合、低濃度と低温状態では吸収量の低下が見られる。そこでその状態でも安定したガス吸収が行えるように吸収剤にNa₂CO₃を添加した。徳島での1週間フィールド実験により新吸収剤は低濃度状態でも測定可能であった(図2)。

中国の瀋陽(冬の平均温度-20°C)でのフィールド実験を行った結果、新吸収剤は低温状態でも測定可能であることがわかった。

よって、本研究により大気中のSO₂及びNO₂を同時定量可能であり、低濃度、低温状態での測定が可能であることが明らかになった。

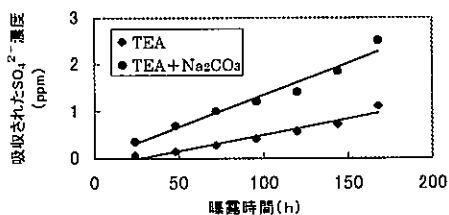


図2 徳島でのフィールド曝露実験

3.2 曝露実験によるO₃サンプラーの評価

風洞内曝露実験を行った結果、表1に記したO₃吸収剤が環境レベルの風速や湿度の影響を最小限に制御するのに最適であることが示唆された。湿度の影響についても検討したが相対湿度30%~40%と70%~80%の間で大きな変化はなかった。これにより分子拡散を制御しながら吸収しているのが分かり、O₃を精度測定可能であることが分かった。その結果を図3に示す。

SO₂同様に徳島での1週間フィールド実験を行った結果を図4に示す。その結果より非常に高精度にO₃濃度を測定可能である事が分かった。

大気中のO₃を環境条件の影響を受けずに定量可能であることが明らかになり、O₃パッシブサンプラーが開発可能であることがわかった。

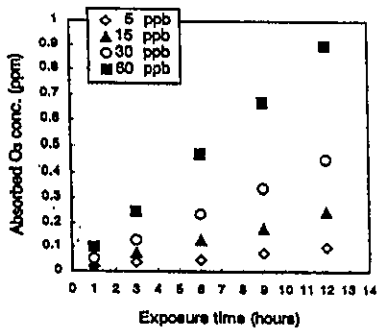


図3 O₃の風洞曝露実験

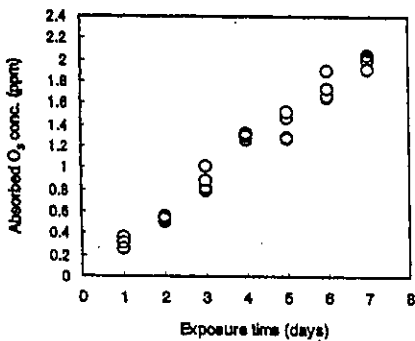


図4 徳島でのフィールド曝露実験

4. 中国のSO₂、NO₂の動態解析

本研究では微量化学物質の動態解析や酸性雨のメカニズム解明の基礎的研究として、大気汚染が深刻化している中国で1997(夏)~2000(冬)の間、動態解析を行った。各都市の年間平均SO₂、NO₂濃度を図5に示す。この結果より、さらに測定地点を増やせば濃度マップを作製できる可能性が示唆された。工業都市として有名な重慶、瀋陽、北京、蘭州では高いSO₂濃度を示し、逆に観光中心に移行中の大連や商業都市の武漢では低い濃度を示した。NO₂はどの都市も特に高い濃度を示さなかった。さらに武漢や大連はそれぞれ近くの都市に高いSO₂濃度を示す都市があるのにも関わらず大気圏拡散の影響を受けていないことが分かった。また、1997年4月の環境庁第三次酸性雨対策調査中間報告でも、中国大陸からのNO₂、SO₂の影響を受けやすい日本海側の離島の雨水は本州なみのpHを示し、冬にSO₂の影響を僅かに受ける程度であることが報告されている。これらより酸性雨はNO₂の関与が主であるが、SO₂の発生源周辺地域における関与も大きく、さらに大陸間輸送における大気圏拡散の影響はある程度の地域範囲に限定されるものであることが分かった。

また、冬のSO₂の影響は中国北部で暖を取るのに脱硫を行っていない石炭を多量に使用するためである。各都市の夏期と冬期の測定値を表2に示す。

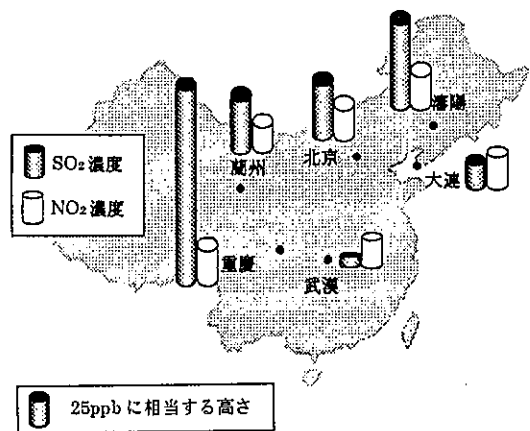


図5 各都市のSO₂、NO₂の年間平均濃度

	北京	蘭州	瀋陽	重慶
冬期SO ₂ 濃度	97	76	144	152
夏期SO ₂ 濃度	1.6	5	1.2	101

表2 中国各都市での夏期と冬期のSO₂濃度 (ppb)

5. まとめと今後の課題と発展

酸性雨の生成源であるSO₂、NO_x、およびO₃を指標物質とし、地球表層から大気圏への拡散現象を各々のパッシブサンプラーを開発しながら解析を進めた結果、中国の都市をモデルに水平方向拡散の一部を解析できた。しかしながら、垂直拡散現象の解析は大規模シミュレーションを行う設備が十分でなく本格的な解析には至らなかった。

今後はパッシブサンプラー機能のみならず化学反応から光学検出機能までをガラスチップ上に搭載したLab-on-a-chip技術による環境チップへ発展させ、環境負荷・エネルギー負荷・資源負荷をシナジーに削減可能なマイクロシステム化を目指した研究へ継続発展させる予定である。

本研究の最終年度(平成11年度)に、環境庁所管の財団法人環境調査センターが主催する第26回環境賞において、パッシブサンプラー技術の正確・簡便な測定機能、および開発途上国の国民が受ける環境リスク低減への寄与が評価され、その国際貢献度は計り知れないとして、本研究の共同研究者である東京大学・柳澤幸雄教授をはじめとする「パッシブサンプラー方式有害大気物質簡易測定器」に関する研究開発と普及活動に対し優良賞が授与された。記して、あらためて日産科学振興財団に謝意を表する。

発表論文リスト

- [1] Y. Yang, X. Zhang, T. Korenaga, K. Higuchi, Determination of Passive Sampled Sulphur Dioxide in Ambient Air as Sulphate Ion by Flow Injection Analysis with an In-line Reaction Column, *Talanta*, 45(2), 445/450 (1997).
- [2] Y. Yang, X. Zhang, T. Korenaga, Determination of Sulfur Dioxide in Southeast Asia by Flow Injection Analysis with On-line Reaction Column, *Analytical Sciences*, 13(s), 397/400 (1997).
- [3] T. Korenaga, Passive Sampler as Simple Indoor/Outdoor Air Pollution and Personal Exposure Monitoring Device, *Proc. 4th Asian Symposium on Academic Activities for Waste Management*, 27/31 (1998).
- [4] Y. Yang, X. Zhang, T. Korenaga, Y. Shintani, Monitoring of SO₂ and NO_x by Passive Samplers in China Cities, *Proc. Atmospheric Sciences and Applications to Air Quality 6th International Conference*, 6, 36 (1998).
- [5] T. Korenaga, Simultaneous SO₂, NO₂ Monitoring with Passive Sampling and Advanced Micro-Sensing Devices in China, *Proc. Intern. Forum on the Measurement and Evaluation of Environment*, 2, 1/10 (1998).
- [6] 伊永隆史, 山内孝郎, 原千陽: 液滴界面を利用する二酸化窒素のパッシブサンプリング法, *分析化学*, 47(12), 1107/1110 (1998).
- [7] T. Korenaga, T. Yamauchi, C. Hara, Development of Passive Sampling/Atmospheric Analysis Device Using Droplet Method and Its Microfabrication, *Proc. 4th Asian Symposium on Academic Activities for Waste Management*, 4, 63/64 (1998).
- [8] 伊永隆史: 室内外環境汚染とモニタリング, *日本学術会議環境工学連合講演会講演論文集*, 14, 25/32 (1999).
- [9] T. Korenaga, Y. Shintani, Y. Yang, X. Zhang, Development of Passive Technology for Simultaneous Sulfur Dioxide and Nitrogen Dioxide Monitoring, *Air Quality and Atmospheric Science*, 6, 40/46 (1999).
- [10] T. Korenaga, Simple Determination of SO₂, NO₂ Using Passive Samplers in Air Pollution Monitoring, *Waste Management*, 3, 631/636 (1999).
- [11] T. Korenaga, Evaluation of the Passive Sampler Method for NO₂ Measurement in Atmospheric Environment, *Proc. Co-Operation on Intern. Traceability in Analytical Chemistry*, 1, 119 (1999).
- [12] T. Odake, R. Long, M. Tabuchi, T. Korenaga, Development of Microchip Device for Measurement of Atmospheric Pollutants, *Proc. Intern. Symposium on Capillary Chromatography*, 22, 137 (1999).
- [13] 柳澤幸雄, 伊永隆史, 他: パッシブサンプラー方式有害大気物質簡易測定器, *環境研究*, 115, 8/11 (1999).
- [14] M. Helalch, T. Korenaga, Spectrophotometric Determination of Nitrite in Human Saliva, Rain Water and Atmosphere, *AOAC International*, 83, accepted (2000).
- [15] Z. Huang, T. Korenaga, M. Helalch, Kinetic Spectrophotometric Determination of NO₂ Sampled by Liquid Droplet Method in Atmosphere, *Microchim. Acta*, (I), accepted (2000).