

【調査報告】

EANETにおける大気中ガス濃度測定法の検討 Comparative study of gas concentration measurement methods in EANET

遠藤朋美*、渡辺一郎**、平野祐人**、家合浩明*
Tomomi ENDO, Ichiro WATANABE, Masato HIRANO, Hiroaki YAGOH

【要 約】 東アジア地域における急速な経済発展に伴う大気汚染や酸性雨問題に対処するため「東アジア酸性雨モニタリングネットワーク(EANET)」が創設され、SO₂、O₃、NO_xなどの大気汚染ガスの濃度モニタリングが実施されている。本研究では、多様な気象条件の東南アジアを対象に、信頼性の高いとされる自動測定法とEANETが推奨するフィルターパック法や拡散サンプラーを用いるパッシブ法のような簡易測定法との並行調査を通じて、大気中ガス濃度測定法の有効性を検討した。まず、新潟巻測定所で実施された事前調査により、自動測定法とフィルターパック法によるSO₂濃度は非常に良く一致すること、自動測定法とパッシブ法によるSO₂、O₃、NO_x、NO₂濃度も一部課題はあるが良く一致することが分かった。つぎに、タイ Bangkok EANET測定所において並行調査を実施し、フィルターパック法と自動測定法によるSO₂濃度は比較的良い相関を示し、パッシブ法によるSO₂、O₃、NO_x、NO₂濃度も一部課題はあるが比較的良い相関を示すことを確認した。

キーワード：EANET、フィルターパック法、パッシブ法、二酸化硫黄、オゾン、窒素酸化物

1. はじめに

東アジア地域は急速な工業化により経済成長を遂げているが、それに伴って発生する大気汚染や酸性雨問題が今後一層深刻化し、これらに対する対策を講じなければ近い将来当該地域の持続可能な開発に弊害をもたらすことが予想されている。「東アジア酸性雨モニタリングネットワーク(EANET)」は東アジア地域における参加国の地域協力の推進、酸性雨問題の現状についての共通理解の形成及び様々なレベルでの政策決定に有益な情報提供のためのイニシアチブとして2001年に創設された。EANETでは、東アジア地域の酸性物質の濃度と地上への沈着量を推計するために湿性沈着と乾性沈着のモニタリングを実施している。

*(財) 日本環境衛生センター

酸性雨研究センター 大気圏研究部

Dept. of Atmospheric research, Acid Deposition and Oxidant Research Center (ADORC), JESC

**(財) 日本環境衛生センター

東日本支局環境科学部

Dept. of Environmental Science, East Branch,

このうち、乾性沈着モニタリングでは大気中のガス状物質や粒子状物質の濃度を自動測定装置やフィルターパックなどを用いて測定している。自動測定装置による測定(自動測定法)は、ガス成分毎に高価な装置が必要で、さらに、定期的なメンテナンスが必要なため維持管理の体制が要求される。しかし、フィルターパックを用いた方法(フィルターパック法)は、自動測定法のような煩雑なメンテナンスが不要かつ非常に安価で、さらにガス状物質と粒子状物質を同時に採取できることが利点であり、日本国内では全国規模でこれを用いたモニタリングが行われている^①。

一方、EANETでも2003年からフィルターパック法による乾性沈着モニタリングを開始したが、東アジア地域では寒冷地、乾燥地域、熱帯地域など気象条件が多様であるため、欧米や日本で開発・検証されたフィルターパック法^{②,③}がそのまま適用できるかどうかの検討は、ほとんどなされていない。フィルターパック法の欠点としては、採取された粒子状物質が温度、湿度や他のガスの影響によりガス化したり、逆にガス状物質が粒子に吸着したりする現象^④が報告されている。また、自動測定法とフィルターパック法による濃度に差が生じることも指摘されて

いるなど、まだ課題が多い。また、対流圈オゾンやその前駆物質と言われる窒素酸化物については、現在フィルターパック法では測定することができないため、東アジア地域全域を把握するモニタリング網は構築されていない。そこで EANET ではフィルターパック法で測定できない窒素酸化物をはじめとするオゾン等を測定するために今後、拡散サンプラーを用いた方法(パッシブ法)の採用を考えている。この方法はフィルターパック法よりさらに安価で電源を必要とせず、遠隔地のモニタリングに適しているが、この方法についてもフィルターパック法と同様に解決すべき課題が多い。

しかし、途上国を多く抱える東アジア地域において、ガス状及び粒子状物質の濃度を把握するためには、フィルターパック法及びパッシブ法のような簡易測定法が有効であり、今後は、さらにこれらの方の精度を高めていくことが必要とされている。

本研究では、我が国及び東アジアの亜熱帯地域において自動測定法と簡易測定法(フィルターパック法及びパッシブ法)との並行調査を行い、同地域における簡易測定法の有効性を検証、評価することを目的とした。本報では、日本で実施された調査結果とこれまでに得られた亜熱帯地域での調査結果について報告する。調査は酸性雨研究センター (Acid Deposition and Oxidant Research Center: ADORC)、タイ公害規制局 (Pollution Control Department: PCD) 及び明星大学アジア環境研究センターが共同で実施した。

2. 方法

2.1 日本における事前調査

2006 年 6 月から 2007 年 8 月まで、新潟県酸性雨測定所において自動測定法、フィルターパック法、パッシブ法による並行調査を実施した。対象としたガス成分は二酸化硫黄 (SO_2)、オゾン (O_3)、窒素酸化物 ($\text{NO}_x = \text{NO}_2 + \text{NO}$) 及びアンモニア (NH_3) とした。フィルターパック及びパッシブサンプラーは、屋上から約 1.0m (地上から約 5m) の高さに、雨の影響を

避けるためのシェルターを用いて主風向 (北西) に対し垂直に設置した。試料採取は 10 日間毎とした。

自動測定装置は、 SO_2 、 O_3 及び NO_x 自動測定装置 (株 堀場製作所製: APSA-365、APOA-360、APNA-365) である。

フィルターパック法は、NIU 製のオープンフェイス 4 段フィルターホルダーを用い、約 1L min^{-1} で大気を吸引した。ろ紙は、技術マニュアル^④に従い、1 段目 (F0) に粒子状物質捕集用ろ紙 (ADVANTEC 社製、T080A047A、孔径 $0.80\text{ }\mu\text{m}$)、2 段目 (F1) にガス状物質 (SO_2 、 HCl 、 HNO_3 、 NH_3) 捕集用ろ紙 (PALL 社製、ULTIPOR、孔径 $0.40\text{ }\mu\text{m}$)、3 段目 (F2) に酸性ガス状物質 (SO_2 、 HCl) 捕集用 K_2CO_3 含浸ろ紙 (ADVANTEC 社製、51A)、4 段目 (F3) にアルカリ性ガス状物質 (NH_3) 捕集用 H_3PO_4 含浸ろ紙 (ADVANTEC 社製、51A) をセットした。

パッシブ法は、Ogawa 式短期暴露用拡散型サンプラー (OG-SN-S) を用いた^⑤。 SO_2 、 O_3 、 NO_2 、 NO_x 及び NH_3 測定用ろ紙は、Ogawa 式短期暴露用捕集液含浸ろ紙を使用し、1 つのサンプラーに 2 枚取り付けた。このサンプラーは、1 週間以内の暴露を想定して設計されているが、1 ヶ月間程度の暴露でも精度良く測定できることが確認されている^{⑥⑦}。

2.2 タイにおける並行測定

2006 年 12 月 1 日より、タイの Bangkok EANET 測定所において、自動測定法、フィルターパック法、パッシブ法による並行調査を開始した。対象としたガス成分は SO_2 、 O_3 及び $\text{NO}_x = \text{NO}_2 + \text{NO}$ とした。自動測定装置の大気採取口と同じ高さになるようにフィルターパック及びパッシブサンプラーを測定所屋上から約 1.6m (地上から約 5m) に設置し、10 日間毎に交換した。表に、各ガス成分において比較される測定法を示した。

自動測定装置は、ADORC 所有の SO_2 及び O_3 自動測定装置 (日本サーイモー製: MODEL43C-TL、MODEL49C)、PCD 所有の NO_x 自動測定装置 (Monitor Labs 製: 19841A) である。自動測定装置の通常メンテナンスは 2 週間毎に PCD のスタッフにより実施され、ゼロ

ガス、スパンガス校正及びろ紙交換が実施された。フィルターパック法及びパッシブ法の仕様は、日本における事前調査と同様である。

表 各ガス成分濃度における比較測定法

	SO ₂			O ₃		NO _x , NO ₂		NH ₃	
	AT	FP	PS	AT	PS	AT	PS	FP	PS
PCD	○	○	○		○	○	○		
ADORC	○			○				○	○

AT:自動測定法、FP:フィルターパック法、

PS:パッシブ法

2.3 分析

日本における事前調査において、捕集されたフィルターパック法の分析は、技術マニュアル⁴⁾に従い F0、F1、F3 ろ紙は純水 20ml、F2 ろ紙は 0.05% 過酸化水素水 20ml で抽出し、孔径 0.45 μm のメンブランフィルターでろ過後、イオンクロマトで分析した。パッシブ法の分析は、横浜市環境科学研究所作成のマニュアル⁶⁾に従い、SO₂、O₃ 及び NH₃ 捕集用ろ紙は純水で抽出後、イオンクロマトグラフで、NO_x、NO₂ 捕集用ろ紙は純水で抽出後、比色法を用いて分析した。また、NO_x 濃度捕集用ろ紙は純水で抽出すると着色し、吸光度測定の妨害となるため⁷⁾、ジエチルエーテル 4ml を用いて脱色後、比色法の操作を行った。分析は 1 か月毎に、また、ブランクは 5 枚のブランクろ紙の中央値を用いた。

タイにおける並行測定では、フィルターパック法及びパッシブ法で捕集されたろ紙は、PCD によって日本の事前調査と同様に前処理し、試料分析された。

3. 結果と考察

3.1 事前調査の結果

新潟卷測定所において 2006 年 6 月 19 日～2007 年 8 月 3 日まで実施された事前調査の期間を、夏季(2006 年 6-8 月、2007 年 6-8 月)、秋季(2006 年 9-11 月)、冬季(2006 年 12 月-2007 年 2 月)、春季(2007 年 3-5 月)に分類し、それぞれの測定法による濃度を比較した。

(1) SO₂

自動測定装置による SO₂ 濃度中央値は 0.30 ppb であり、冬季に高くなる傾向がみられた。自動測定法とフィルターパック法による SO₂ 濃度の相関を図 1 に示す。手法間の相関関係には、低濃度域においてばらつきが見られたが、非常に良い一致(回帰式 $y=0.97x$ 、相関係数 0.96 ($n=30$)) を示した。夏季の低濃度期間(平均 0.30 ppb)においてもよい一致を示していることから、当該地域でのフィルターパック法による SO₂ 濃度測定は、自動測定法と同等のデータが得られていることが分かった。

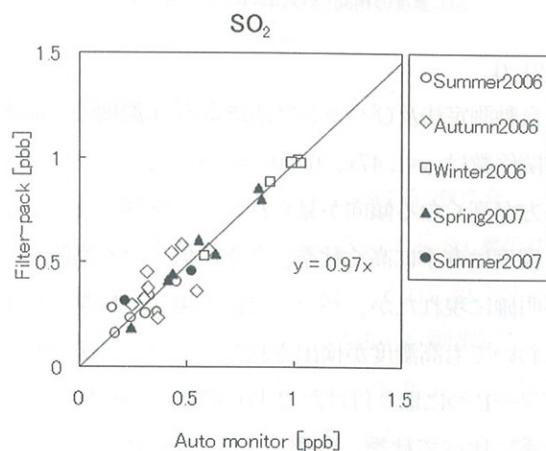


図1 自動測定法とフィルターパック法による SO₂ 濃度の相関(2006 年 6 月-2007 年 8 月)

図 2 に、自動測定法及びパッシブ法による SO₂ 濃度の相関を示す。両測定法による相関は低く、概ねパッシブ法による SO₂ 濃度が自動測定法に比べ高くなる傾向がみられた。一方、夏季、秋季のパッシブ法によるサンプルには、分析値が検出されない、または自動測定法に比べ低濃度になる傾向がみられた。当該地域は EANET の湿性沈着モニタリング手引書⁸⁾より 20km 以内に大排出源が見られないルーラルサイトに分類され、月平均 SO₂ 濃度は 1.0 ppb 以下と低い。本調査のように低濃度域でパッシブ法による短期間のサンプリングを実施する場合は、サンプル数を増やしてデータの信頼性を確保することや、1 枚のろ紙を 1 サンプルとして分析していたところをろ紙枚数を増やして捕集量を確保するなどの対策が必要と考えられた。

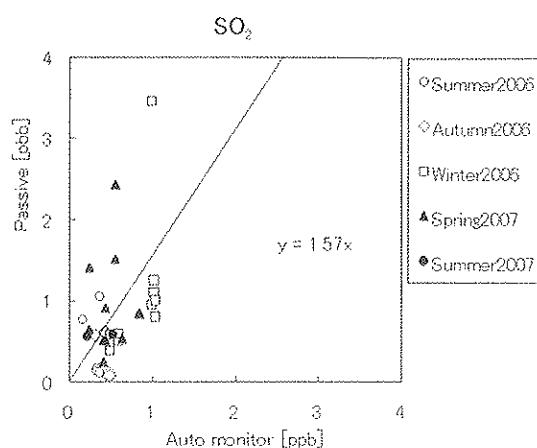


図2 自動測定法とパッシブ法による
SO₂濃度の相関(2006年6月~2007年8月)

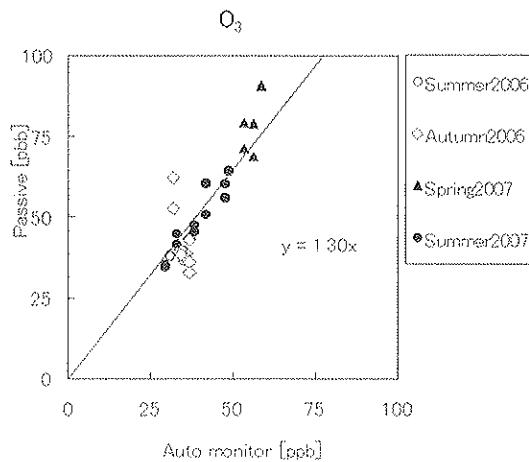


図3 自動測定法とパッシブ法によるO₃濃度の相関
(強風(>10m s⁻¹)時のサンプルを除く、2006年6月~2007年8月)

(2) O₃

自動測定法及びパッシブ法によるO₃濃度の回帰式、相関係数はy=1.47x、0.50 (n=58)で、パッシブ法の方が高くなる傾向が見られた。自動測定法によるO₃濃度は春季に高く秋季、冬季に低くなる季節変化が明確に現れたが、パッシブ法の場合、秋季、冬季においても高濃度が検出された。パッシブ法のサンプラー1つに取り付けた2枚のろ紙の分析値には、春季に比べて秋季、冬季に大きな差が見られた。2枚のろ紙は、円筒型サンプラーの2つある底面にそれぞれ取り付けられており、サンプラーの設置位置で分析値に差が生じる可能性がある。秋季、冬季における風速10m s⁻¹以上の出現割合は5%~50%程度と、春季の平均0.5%に比べて高くなっていた。このことから、秋季、冬季における風速が拡散に影響して、2枚のろ紙の捕集効率に差が生じたと考えられた。強風(10m s⁻¹以上)が観測された期間のサンプルを除く、両測定法によるO₃濃度の相関を図3に示す。回帰式はy=1.30x、相関係数は0.90 (n=32)となり、パッシブ法によるO₃濃度が若干高くなる傾向があるが、良い相関を示した。このことから、パッシブサンプラーを風速の影響を直接受けないように設置する等の工夫を施すことで、パッシブ法によるO₃濃度のモニタリングは可能であることが示唆された。

(3) NO₂、NO_x

調査期間中のNO₂及びNO_x濃度中央値は概ね2.00 ppbであり、冬季に高くなる傾向が見られた。図4、5に、自動測定法及びパッシブ法によるNO₂及びNO_x濃度の相関を示す。NO₂濃度について、両測定法は非常に良い一致をみせ(回帰式y=1.02x、相関係数0.94 (n=68))、季節変動もよくとらえていた。NO_x濃度については、回帰式y=1.47x、相関係数0.83 (n=68)となり、パッシブ法によるNO_x濃度が高くなった。両測定法によるNO_x濃度の差と、気象要素に相関は見られず、パッシブ法によるNO_x濃度が高くなる原因は他にあると思われるが、概ねパッシブ法によるNO₂及びNO_x濃度の観測は実施可能であることが示唆された。

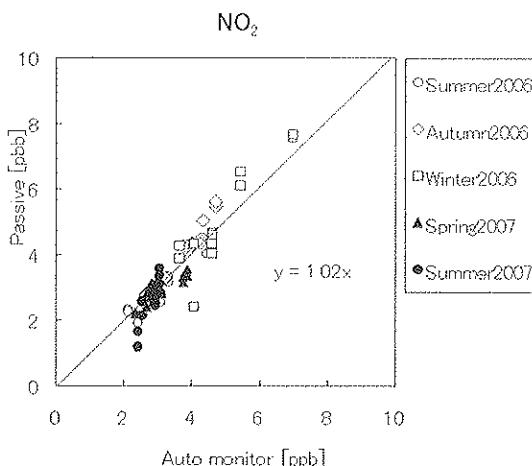


図4 自動測定法とパッシブ法による
NO₂濃度の相関(2006年6月~2007年8月)

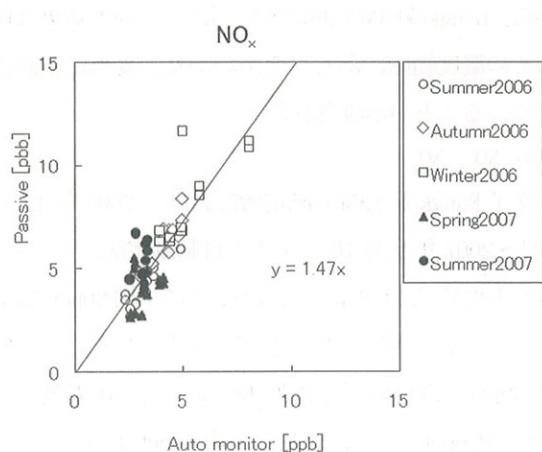


図5 自動測定法とパッシブ法による
NO_x濃度の相関(2006年6月-2007年8月)

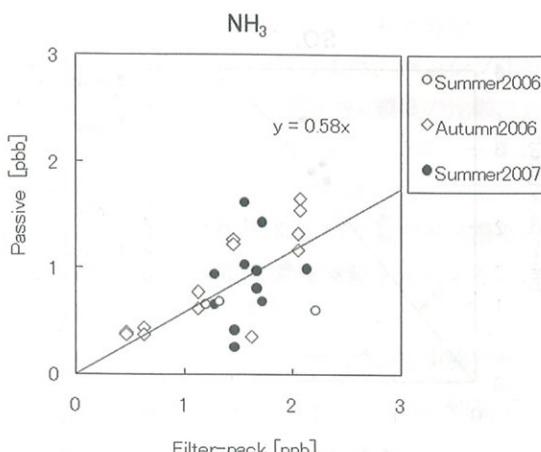


図6 フィルターパック法とパッシブ法による
NH₃濃度の相関(2006年6月-2007年8月)

(4) NH₃

調査期間中のフィルターパック法による NH₃ 濃度中央値は 1.20 ppb であり、6-9 月に高く 11-3 月に低くなかった。フィルターパック法とパッシブ法による NH₃ 濃度の相関は低く(回帰式 $y=0.66x$ 、相関係数 0.23 ($n=49$))、全体的にフィルターパック法による NH₃ 濃度が高くなる傾向が見られた。2006 年 12 月-2007 年 3 月にかけて両測定法による濃度の不一致が顕著なこと、フィルターパック法とパッシブ法の NH₃ 濃度差と気温、相対湿度に弱い負の相関 (-0.52, -0.61 ($n=49$)) がみられることから、NH₃ 濃度が低くなる冬季-春季(12-5 月)では、データの信頼度を上げるためにサンプル数を増やす等の対策が必要と考えられた。図 6 に示した通り、冬季-春季を除いた両測定法の相関は比較的良好一致を示した(相関係数 0.60 ($n=27$)))。しかしながら、回帰式は $y=0.58x$ とフィルターパック法の方が高くなり、最大で概ね 6 倍も両測定法による濃度に差が見られ、粒子状アンモニウム塩からの揮発による正の誤差が示唆された²⁾。今後、他の測定法を用いた並行測定を行い、NH₃ 濃度の測定について検討を行う予定である。

3.2 並行調査の結果

(1) SO₂

タイ Bangkok EANET 測定所における 2007 年 2 月 9 日～6 月 22 日までの自動測定法による SO₂ 濃度中央値は 1.40 ppb で、2、3 月に高く、6 月に低下する傾向を示した。フィルターパック法と自動測定法による SO₂ 濃度の相関は、図 7 に示したように回帰式 $y=1.31x$ 、相関係数 0.73 ($n=9$) となり、フィルターパック法による SO₂ 濃度が自動測定法より高くなる傾向が認められた。両測定法による SO₂ 濃度の差と気象要素との間には相関は認められず、フィルターパック法による SO₂ 濃度が高くなる原因是気象要素以外にあることが示唆された。フィルターパック法について、サンプルの分析、含浸ろ紙の作成は PCD により実施されているため、日本における事前調査との相違点は多くある。今後より詳細な検討を行う予定である。

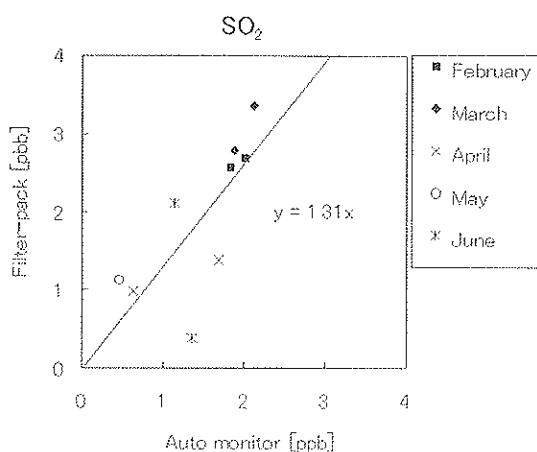


図7 自動測定法とフィルターバック法によるSO₂濃度の相関(2007年2月~6月)

図8に、2007年2月9日～6月22日の自動測定法及びパッシブ法によるSO₂濃度を示す。パッシブ法によるはずれ値を除くと、緩い相関(回帰式 $y=1.06x$ 、相関係数0.65(n=8))がみられた。当該期間のSO₂濃度は比較的低かったため、日本における事前調査と同様に捕集量を増やす対策が必要と考えられた。

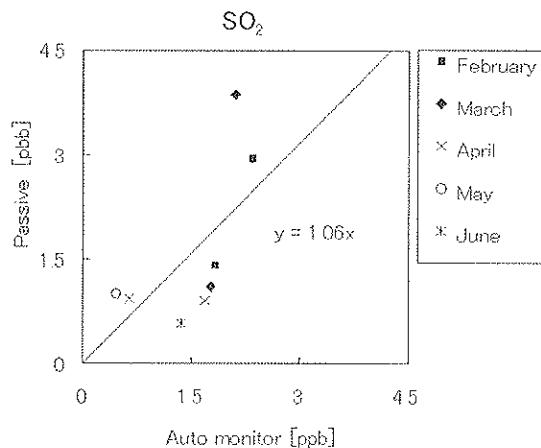


図8 自動測定法とパッシブ法によるSO₂濃度の相関(2007年2月~6月)

(2) O₃

タイ Bangkok EANET 測定所における、2006年12月1日～2007年6月22日のパッシブ法によるO₃濃度中央値は23.2ppbとなり、5~6月にかけて比較的低濃度で推移した。ここで、自動測定装置は当該期間中正常に稼働できていなかった可能性があるため言及しない。Bangkokに近いSamutprakarn EANET測定所における月平均O₃濃度⁹⁾は5~20ppbであり、3~4月に高く6~9月にかけて低濃度で推移していること

から、Bangkok EANET 測定所における今回の結果は概ねその濃度範囲にあることがわかり、妥当に観測されていることが示唆された。

(3) NO₂, NO_x

タイ Bangkok EANET 測定所における2006年12月1日～2007年9月10日までの自動測定法によるNO₂濃度中央値は14.0ppbで、12~1月に平均30ppb以上と高く、その後低下し、本測定期間(4~9月)には10~20ppbで推移した。同時期におけるNO_x濃度中央値は20.0ppbで、12~1月に平均40ppb以上と高く、3月まで平均16ppb程度まで減少した後、4~9月は20~35ppb程度で推移した。

図9、10に、パッシブ法と自動測定法によるNO₂濃度及びNO_x濃度の相関を示した。2007年4月10日～9月10日までのNO₂濃度及びNO_x濃度の回帰式は、y=1.26x、y=1.09x、相関係数は0.68、0.49(n=32)となった。NO₂濃度について、日本での事前調査では両測定法は良い一致を示したが、Bangkok EANET 測定所においてはパッシブ法によるNO₂濃度が自動測定法よりも高くなる傾向が認められた。自動測定法及びパッシブ法によるNO₂濃度の差と気象要素には、相関が殆どみられず、気象要素以外に原因があることが示唆された。

一方、パッシブ法によるNO₂及びNO_x濃度と相対湿度との間には弱い正の相関が認められ、自動測定法によるNO₂及びNO_x濃度にも同じ傾向が認められた。当該測定所における観測期間中の平均相対湿度は約80%で、新潟巻測定所における事前調査期間中の平均約75%に比べて若干高いだけであったが、この期間はタイの雨季にあたりこの時期の高湿度がNO₂及びNO_x濃度の測定に影響する可能性がある。今後、湿度の影響を受けないサンプラーの設置方法を検討し、より信頼性の高いデータの構築が必要と思われる。

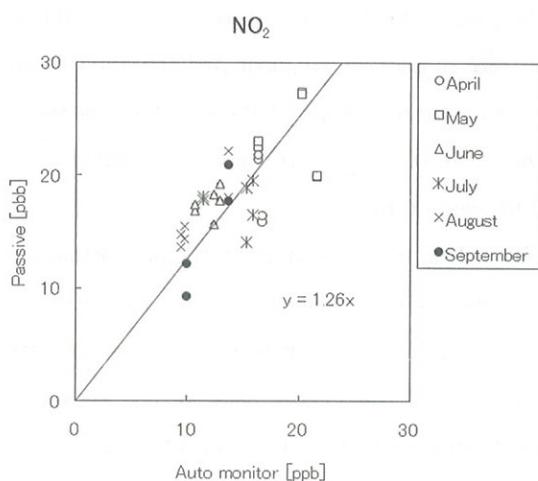


図9 自動測定法とパッシブ法によるNO₂濃度の相関
(2007年4月-2007年9月)

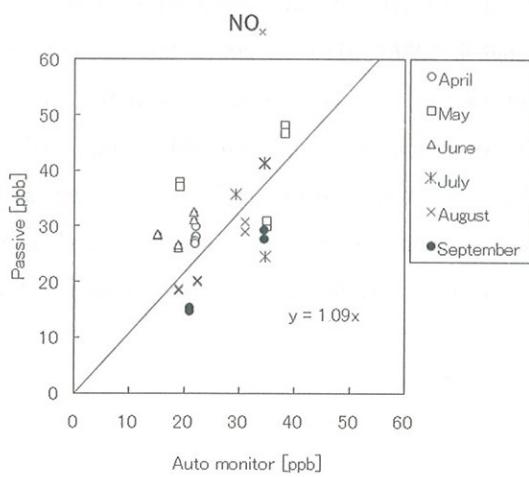


図10 自動測定法とパッシブ法によるNO_x濃度の相関
(2007年4月-2007年9月)

4.まとめ

東アジア地域における急速な経済発展に伴う大気汚染や酸性雨問題に対処するため「東アジア酸性雨モニタリングネットワーク(EANET)」が創設され、SO₂、O₃、NO_x、NO₂のような大気汚染物質のモニタリングが行われている。多様な気象条件の東南アジアで、信頼性の高いとされる自動測定法とEANETが推奨するフィルターパック法及び拡散サンプラーを用いたパッシブ法による並行調査を通じて、大気中ガス濃度測定法の有効性を検討した。

新潟巻測定所において実施された事前調査の結果、自動測定法とフィルターパック法によるSO₂濃度は非常に良い相関を示され、フィルターパック法によ

るSO₂濃度は低濃度地域においても十分なデータが得られることが示唆された。また、パッシブ法及び自動測定法によるO₃、NO_x及びNO₂濃度の比較においても、いくつかの検討事項はあるものの、ともに良い相関が得られた。これらの結果から、フィルターパック法及びパッシブ法による大気中ガス濃度のモニタリングは、相対的な濃度変動をとらえるには有効であることが示唆された。

タイ EANET Bangkok 測定所において実施された並行調査の結果、フィルターパック法と自動測定法によるSO₂濃度は、高濃度においてフィルターパック法の結果が高くなる傾向が見られたが、比較的良い相関を示した。パッシブ法と自動測定法によるSO₂、NO₂、NO_x濃度の比較については、一部過大評価されている可能性が示唆されたが、概ね良い相関を示した。今後さらに良い一致を目指し、検討を進める。

謝辞

本研究を進めるにあたり、明星大学の松田和秀准教授、新潟県保健環境科学研究所の大泉毅氏、武直子氏、高橋雅昭氏に多大なご協力をいただきましたので、ここで深く謝意を示します。

参考文献

- 1) 酸性雨調査研究部会 (2006) : 酸性雨部会第4次酸性雨全国調査報告書, 全国環境研会誌, Vol. 31, No. 4
- 2) Sickles J.E., Hodson L.L., Vorburger L.M. (1999) : Evaluation of the filter pack for long-duration sampling of ambient air, Atmospheric Environment, 33, pp2187-2202
- 3) 玉置ら (2001) : 乾性沈着モニタリングにおける4段ろ紙法の技術的評価, 大気環境学会誌, 36(5), pp308-317
- 4) Acid Deposition and Oxidant Research Center (2002) : Technical document for Filter Pack Method in East Asia
- 5) Ogawa&Company, USA, Inc. (1998) : NO, NO₂, NO_x and SO₂ sampling protocol using the Ogawa sampler
- 6) 横浜市環境科学研究所 (2002) : 短期暴露用拡散型サンプラーを用いた環境大気中の

- NO, NO₂, SO₂, O₃およびNH₃濃度の測定方法、環境科学研究所発行資料, PDF-1
- 7) 斎藤勝美 (2003) : 世界遺産白神山地における大気環境の調査研究、大気環境学会誌, 38 (3) pp145-161
- 8) 環境省地球環境局環境保全対策課・酸性雨研究センター (2000) : 濡性沈着モニタリング手引書(第2版), pp3-5
- 9) Network Center for EANET (2006) : Data Report on the Acid Deposition in the East Asian Region 2005, pp133

Summary

The Acid Deposition Monitoring Network in East Asia (EANET) has been established to prevent or reduce the adverse impact on the environment caused by deposition of air pollutants and acidic species, and air-pollutant concentrations are monitored by EANET. Gas concentration measurement methods (the filter pack method and

the passive method) were compared in a study with automatic monitor in Japan and Thailand in order to scrutinize the application of these methods in the various meteorological conditions of Southeast Asia.

According to the results of the preliminary test at the Niigata-Maki station in 2006, SO₂ concentration determined by the automatic monitor and the filter pack method showed very good agreement. O₃, NO₂, and NO_x concentrations determined by the automatic monitor and the passive method showed good agreement. According to the results of the comparative study at the Bangkok EANET site in 2007, SO₂ concentration determined by the automatic monitor and the filter pack method, and SO₂, NO₂, and NO_x concentrations determined by the automatic monitor and the passive method, showed a good correlation, although some issues were involved.