

田子 博 木村真也 一条美和子* 齊藤由倫 熊谷貴美代

Monitoring of Atmospheric Inorganic Gases in Gunma

Hiroshi TAGO, Shin-ya KIMURA, Miwako ICHIJO, Yoshinori SAITOH, Kimiyo KUMAGAI

前橋（2014、2015年度）、富岡（2014年度）および館林（2015年度）における無機ガスの測定結果をとりまとめた。各季節、2週間のサンプリング期間を設け、そこから季節別の濃度を求めた。二酸化硫黄は春～夏に高く、秋～冬は低く、首都圏からの移流が濃度に影響していると考えられた。一方、硝酸ガスは濃度の季節変動は二酸化硫黄と同様であるが、移流よりもその場での生成が濃度の支配要因と推察された。アンモニアガスは畜産の盛んな前橋で高濃度であった。前橋において、本調査結果と通年での調査結果を比較したところ、一部乖離がみられたが、年平均値を含め概ね両者は一致した。

Key words：二酸化硫黄 Sulfur dioxide, 窒素酸化物 Nitrogen oxides, アンモニア Ammonia, PM2.5

1. はじめに

大気中に存在する二酸化硫黄、硝酸ガス、塩化水素およびアンモニアガス（以下、これらをまとめて無機ガスとする）は、日本においては主として酸性沈着という観点から、降水とセットで長年にわたり測定されてきた。一方、20世紀後半にはSPM（浮遊粒子状物質）の環境基準達成率が悪く、これに伴ってその主要な前駆物質の一つである無機ガスに関する研究が盛んに行われてきた（例えば、唐沢、2000、Shimohara et al., 2001）。

現在では無機ガスから粒子の生成についての基礎的なメカニズムはある程度解明されていることもあり、粒子状物質の挙動解明という観点から日単位などで無機ガスが測定されることは、少なくとも地方環境研究所レベルでは多くはないと思われる。これは、週単位での測定でも目的がある程度は達成できる酸性沈着調査と異なり、より高時間分解能での測定が必要になるため、予算やマンパワーと

いった別の要因も関係しているかも知れない。群馬県でも前橋において無機ガスを継続的に調査している（田子と一条、2014）他、散発的に山岳部等での測定実績（田子ら、2002、下田ら、2011）があるが、いずれも酸性沈着調査の一環として行われたものであり、日単位での測定は行っていないのが現状である。

2009年にPM2.5の環境基準が設定され、その質量濃度だけでなく、成分分析も常時監視されることになった。無機ガスはPM2.5低減のためのシナリオを描く上でも重要な項目である(Watson et al., 1994, Erisman and Schaap, 2004)。環境省が示した成分分析ガイドライン中にも、測定するのが望ましい物質として無機ガス成分が挙げられており、2014年7月に測定マニュアルにこれらの項目が追加（暫定版）され、その後2016年4月に正式版となったところである。このように、今後は二次生成粒子の前駆物質という観点から、日単位での無機ガス測定が地方環境研究所でも行われるようになると予想される。

群馬県では2013年度からPM2.5の成分分析を常時監視として開始した。さらに当研究所

*現 国税庁

ではこの常時監視に合わせて、2014 年度からガス状物質のモニタリングを開始した。本報では 2014 および 2015 年度の無機ガスの測定結果について報告する。

2. 調査方法

無機ガスの採取は PM2.5 の成分分析常時監視と同一地点、期間とした（表 1）。いずれの地点も群馬県大気汚染常時監視局（一般局）である。測定地点の状況については別報（田子と梅田、2016）を参照のこと。

PM2.5 の成分および無機ガスのモニタリングに対する群馬県の基本的な考え方は、前橋は固定地点として経年的な変化を見る一方、他の地点は県内の水平的な分布状況を把握するというものであり、これは PM2.5 成分分析ガイドラインの考え方とも一致している。同一地点、時期でも測定した年の気象条件等の違いにより PM2.5 の成分濃度、構成比や無機ガスの濃度は異なると考えられる。しかしながら、前橋以外の測定地点においては、前橋との相対的な比較をすることで、測定年度が異なってもそれらの地点の測定値をある程度同一条件で評価できると考え、群馬県のモニタリング計画は立てられている。

試料採取は濾紙を 4 段に重ねたフィルターパック法（FP 法）（全国環境研協議会、2003）を用いて行った。また、サンプリングは PM2.5 と同様に午前 10 時を基準時刻とした。ただし、大気の吸引流速は 3 ~ 10 L/min であった。表 1 に示したとおり、各地点において 1 シーズンあたり 2 週間の測定を行った。サンプリング

表 1 サンプリング期間と地点
()はサンプル数

年度	期間	地点
2014	春 2014/5/7-22	前橋(2)・富岡(2)
	夏 2014/7/23-8/6	前橋(9)・富岡(4)
	秋 2014/10/22-11/5	前橋(9)・富岡(5)
	冬 2015/1/20-2/4	前橋(6)・富岡(6)
2015	春 2015/5/7-21	前橋(5)・館林(5)
	夏 2015/7/22-8/5	前橋(9)・館林(3)
	秋 2015/10/21-11/4	前橋(5)・館林(5)
	冬 2016/1/20-2/3	前橋(5)・館林(5)

間隔は 1 ~ 7 日で、各季節のサンプル数は表 1 に示すように 2 ~ 9 となっている。

PM2.5 と無機ガスの関係を考察するには、少なくとも 24 時間の時間分解能が必要と考えられるが、本測定では前述した時間分解能が限界であった。しかし、本調査の主目的は PM2.5 採取地点における大気中無機ガス濃度概況を把握することであるので、この時間分解能でもそれは達成できると考えた。なお、別の観測（田子ら、2015）において、PM2.5 と無機ガス濃度を 24 時間の時間分解能で観測しており、今後解析を行う予定である。

サンプリング後の濾紙は既報（田子と一条、2014）に従って分析し、濃度計算は全国環境研協議会が行っている第 5 次酸性雨全国調査用に提供されている表計算ファイル（2014 年度版）を使用した。

なお、本報告では無機ガスのうち塩化水素を除いた二酸化硫黄、硝酸ガスおよびアンモニアガスについて記述する。また、アーティファクトについては特段の考慮はしていない。

3. 結果

3.1. 二酸化硫黄

各地点における濃度を季節別に図 1 に示した。季節および年平均値はそれぞれの大気吸引量を加重平均して求めた。館林において夏季が高濃度になっている他は、地点間の濃度差が小さかった。館林の夏季については、とくに調査期間後半において連日注意報レベルを越えるオキシダント濃度（最高で 169 ppb）となっており、同時期に 100 ppb に届かなかった前橋よりも汚染された気塊に覆われ、二酸化硫黄濃度が高くなった可能性が考えられた。しかしながら、次節に記述する硝酸ガス濃度は前橋も館林も同レベルであった。また、2014 年と 2015 年の比較では冬季を除いてはその差が小さく、地点、年度による濃度差が出にくいのが特徴であった。

季節別に見るとどの地点においても春夏（暖候期）が秋冬（寒候期）より高くなっている。大気が安定し、暖房等で燃料の消費量が増える寒候期に二酸化硫黄の濃度上昇が見られる場合

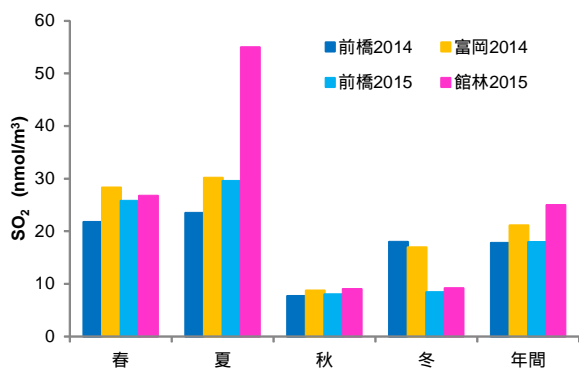


図1 季節別二酸化硫黄濃度

がとくに北日本を中心に多い（恵花ら、2004、全国環境研協議会、2015）が、群馬県では逆の結果になっている。暖候期の海陸風により、東京湾岸からの二酸化硫黄の移流の影響があると思われる（とくに夏季の館林）。大気中の二酸化硫黄濃度はある程度地域の間活動と関連する（全国環境研協議会、2015）が、群馬県には大規模な二酸化硫黄の発生源が少ないこともあり、群馬県の範囲ではその地域の間活動とは関連が薄かった。すなわち、群馬県においては地域汚染より広域汚染の影響を強く受けている成分と言える。

3.2. 硝酸ガス

二酸化硫黄と同様に結果を図2に示した。2014年夏および2015年秋で地点差が大きくなっているが、それ以外は地点差はそれほど小さくなく、むしろ年による違いが大きい。二酸化硫黄と異なり大気中で生成する硝酸は、気象の影響をより受けやすいためと思われる。

前節で述べたように、2015年度の夏季の調査期間は二酸化硫黄とオゾン濃度（該当期間）に関しては前橋<館林であったのに対し、硝酸

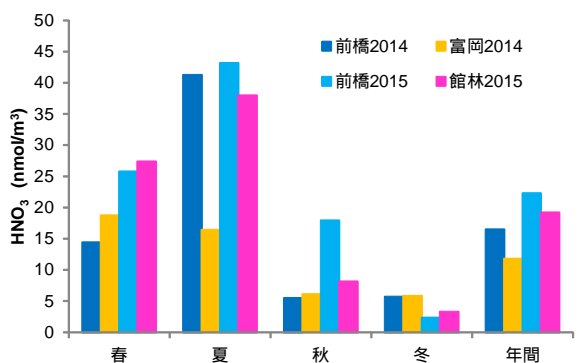


図2 季節別硝酸ガス濃度

ガス濃度は前橋 館林であった。館林における高濃度のオゾンはピークの時刻が連日 17 時前後と典型的な関東南部からの移流のパターンを示す日が多かった。この移流の影響は前橋には及ばず、その結果が二酸化硫黄（図1）とオキシダント濃度に反映されていたと考えられた。

一方、沈着速度の速い硝酸ガスの濃度は移流よりもその場での生成の影響を大きく受けると考えられる。夏季においては日中の硝酸ガス生成が硝酸ガス濃度の支配的要因であり、これに最も寄与するのは OH ラジカルである。OH ラジカルを直接測定することは困難であるため、三田村（2014）は OH ラジカル濃度の指標としてオゾン変化量 $O_{x\ max-min}$ （=オゾンの日最大値 - 日最小値）を用い、これと硝酸ガス濃度が良い相関（ $r = 0.87$ ）があることを示した。しかしながら、OH ラジカルは大気中の寿命が短い物質であるから、移流の過程で消失しやすく、三田村（2014）も指摘しているように、移流によって高濃度オゾンがもたらされた場合には $O_{x\ max-min}$ は OH ラジカルの指標にはならないだろう。

このことを確認するため、 $O_{x\ max-min}$ に加え移流の影響をある程度排除した「13時のオゾン濃度と6時のオゾン濃度の差」（= $O_{x\ 13-6}$ ）に対して硝酸ガス濃度をプロットしたのが図3である。このプロットでは24時間採取を行うことのできた前橋の夏季データのみを使用した。また、年度による差が見られなかったため、2014年と2015年を区別なく示している。明らかに $O_{x\ 13-6}$ （ $r = 0.48$ ）の方が $O_{x\ max-min}$ （ $r = 0.02$ ）より硝酸ガス濃度と良い相関を示しており、移流が考えられる場合には $O_{x\ 13-6}$ の方が、OH ラジカルの良い指標となると考えられた。なお、図3では時間分解能が24時間であり、昼間とは硝酸の生成メカニズムが異なる夜間のデータも含まれているため、昼間のみの硝酸データを用いた三田村（2014）の結果より相関が悪かったと思われる。

以上から、夏季の硝酸ガス濃度は移流よりもその場で生成される硝酸ガスに大きく影響を受けることが支持された。2015年夏において、前橋と館林で $O_{x\ 13-6}$ はほぼ同じであったことから、OH ラジカル濃度も両地点で同レベルと推

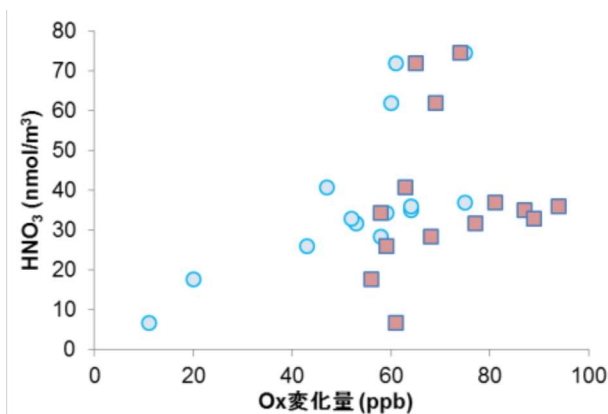


図3 硝酸ガスとオゾン変化量の関係
 : Ox 変化量 = 日最大値-日最小値
 : Ox 変化量 = 13時の値-6時の値

測され、その結果、硝酸ガス濃度も同レベルだったと考えられる。

しかしながら、2014年夏季における前橋と富岡では前駆物質のNO_xならびにO_xの変化量はほぼ同じであるのに対し、硝酸ガス濃度は前橋が約2倍となっており、OHラジカルによる硝酸の生成だけではこれを合理的に説明することができない。今回の測定データからではこれ以上の考察は困難であり、硝酸生成メカニズムの詳細な考察にはリアルタイムに近い高時間分解能での観測が必要となるであろう。

季節変動としては暖候期に高く寒候期に低いという一般的な挙動を示している。暖候期には光化学反応の活性化により硝酸の生成が進むことに加え、ガス-粒子平衡が気温の上昇によりガス側に大きく傾くことがその原因であろう。したがって、硝酸ガスをPM2.5の前駆物質として考えた場合は、暖候期よりむしろ寒候期における硝酸生成メカニズムが重要になると考えられる。

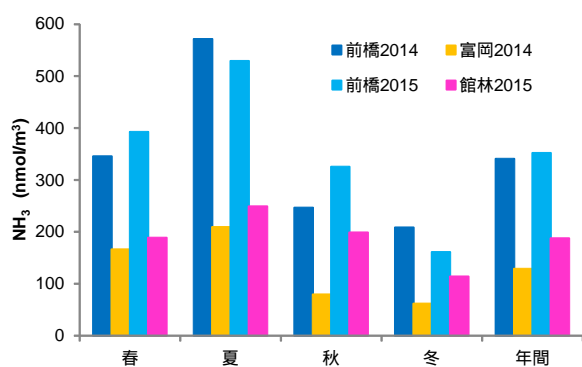


図4 季節別アンモニアガス濃度

3.3. アンモニア

同様にアンモニアガス濃度を図4に示した。地点差が大きく年度の差が小さい。これは直接大気に排出されることが多く、局所的な発生源の影響（排出源の状況は年度毎に大きくは変わらないという条件下）を受けやすいというアンモニアの特徴を良く反映している。前橋の採取地点がある赤城山南麓は県内で最大の畜産地帯であり、それに伴う家畜排泄物の農地還元も多く行われており、これら農業活動が前橋におけるアンモニアの主要発生源となっている。富岡においても同様の傾向が見られるが、畜産の規模はずっと小さいため、濃度も前橋の半分以下である。

暖候期には農地からのアンモニアの揮発が増大する（Mulvaney et al., 2008）一方、寒候期には気温の低下に伴いガス-粒子平衡が粒子側に傾き、硝酸との粒子生成が促進されるため、ガス濃度は低下する。館林においては前橋や富岡と比較して暖候期と寒候期の濃度差が小さい。これは市街地の館林においては自動車等、季節に左右されにくい発生源から放出されるアンモニアの割合が多いためと考えられる。これらの観測結果は過去に桜井ら（2002）が関東地方の4地点で行ったものとよく一致していた。

3.4. 通年調査との比較

PM2.5成分分析におけるサンプリングの時期、期間については、環境省のガイドライン（環境省、2011）に基本的な考え方が示されている。これによると、各季節におけるPM2.5成分組成の特徴を把握するとともに、年間の平均的な組成についても情報が得られるよう配慮が必要とされている。PM2.5と同時に測定が推奨されている無機ガス測定もこのガイドラインの考え方に準じると考えるのが自然である。

群馬県では本調査とは別に前橋において通年で無機ガスの測定（通年調査）を行っている（田子と一条、2014）ので、本調査の結果と通年調査の結果を比較すれば、本調査におけるサンプリング時期、期間の妥当性がある程度評価できる。ただし、通年調査における無機ガスのサンプリング時間は1回あたり1~2週間と本調査より長いため、アーティファクトの影響の

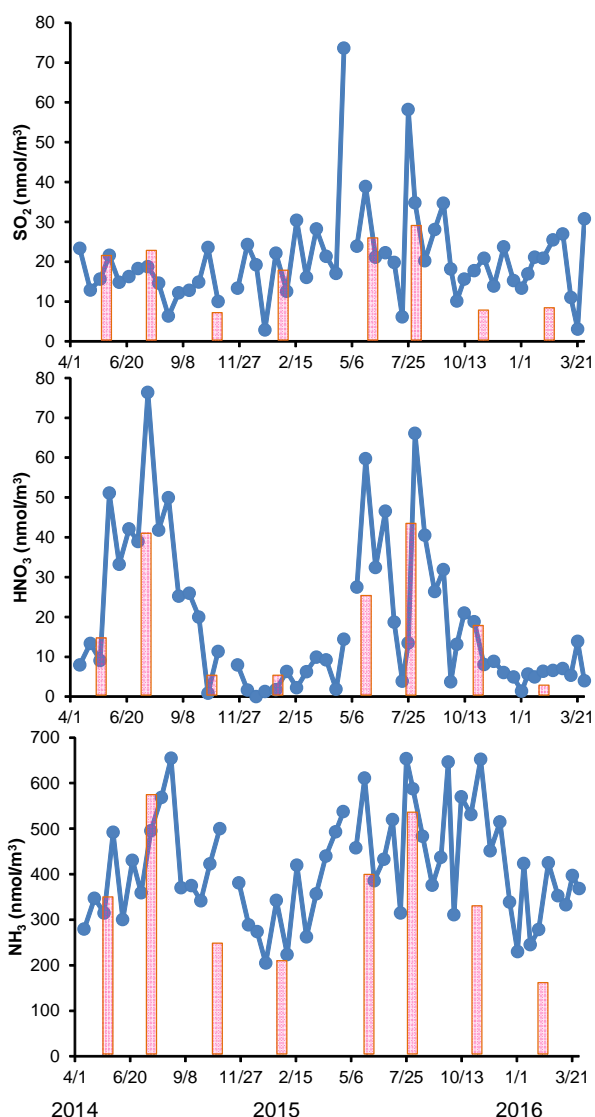


図 5 通年調査結果（折れ線グラフ）と本調査結果（棒グラフ）の比較
上：二酸化硫黄、中：硝酸ガス、下：アンモニアガス

違い、もともとのフィルターパック法の精度の限界等の理由により、厳密な評価はできない。

図 5 は通年調査と本調査の結果を比較したものである。二酸化硫黄およびアンモニアの 2015 年度秋、冬には両調査間の乖離が見られるが、少なくとも本調査と通年調査で季節変動の傾向は一致していた。また、図には示していないが、これら 3 種のガスについて、年間の平均値は 2014、2015 年度とも両調査でほぼ一致していた。後述する留意点はあるが、本調査の方法であっても年間の季節変動や年平均値をある程度把握できそうであることが確認された。

図 5 の通年調査結果から、どの成分においても短期間で濃度が大きく変動する場合がある。

例えば硝酸ガスは 2015 年 7 月は低濃度で 8 月に濃度が急上昇している。仮に本調査期間がこの低濃度時期に当たれば、2015 年夏季の硝酸ガス濃度は同年秋並みに低く、さらには年平均値を引き下げるであろう。したがって、参考となるデータの蓄積がない状態で本研究結果を評価すると、間違った結果を導き出す危険性を含んでいる。その点には留意が必要である。

4. まとめ

前橋、館林、富岡において無機ガスの測定を行った。また、前橋においては通年調査との比較も行った。限られた期間の調査である点、必ずしもサンプリング条件が一致しない点等、厳密な比較はできないものの、定性的には以下のことが分かった。

二酸化硫黄は地点間の濃度差が小さく、春、夏に高く秋、冬に低いという季節変動を示す。ただし、高濃度の気塊が移流してくると、その影響により濃度差が生じる。

硝酸ガスは季節による濃度変化が大きく、暖候期に高く、寒候期には低い。夏季における高濃度は、移流よりその場での生成が主因である。

アンモニアガスは前橋で高濃度である。発生源が農業由来かその他の人為由来（自動車排ガス等）かにより、季節変動が異なる。

文 献

- 恵花孝昭、立野英嗣、五十嵐正次、中村孝臣、藤田晃三、2004: 札幌市における大気中の酸性ガスの挙動について、札幌市衛研年報 31、48-53.
- Erisman J. W. and Schaap M., 2004: The need for ammonia abatement with respect to secondary PM reductions in Europe, *Environ. Pollu.* **129**, 159-163.
- 環境省、2011: 微小粒子状物質（PM2.5）の成分分析ガイドライン、<http://www.env.go.jp/air/osen/pm/ca.html>
- 唐沢正宣、2000: SPM の挙動解析、豊田中央研

- 研究所 R&D レビュー、**35 (1)**、21-30.
- 三田村徳子、2014: 窒素の乾性沈着量変動要因、*全国環境研会誌*、**39**、193-198.
- Mulvaney, M. J., Cummins, K. A., Wood, C. W., Wood, B. H., Tyler, P. J. 2003: Ammonia Emissions from Field-Simulated Cattle Defecation and Urination, *J. Environ. Qual.*, **37**, 2022-2027.
- 桜井達也、清野能弘、中江茂、藤田慎一、2002: 関東地方におけるアンモニアの動態解析、*大気環境学会誌*、**37**、155-165.
- 下田美里、田子博、熊谷貴美代、齊藤由倫、小澤邦壽、飯島明宏、2011: 群馬県における地下水窒素汚染に対する大気沈着の寄与の推計、*大気環境学会誌* **46**、209-216.
- Shimohara T., Oishi O., Utsunomiya A., Mukai H., Hatakeyama S., Eun-Suk J., Uno I., Murano K., 2001: Characterization of atmospheric air pollutants at two sites in northern Kyushu, Japan - chemical form, and chemical reaction, *Atmos. Environ.*, **35**, 667-681.
- 田子博、梶塚義則、今井克江、大谷仁己、嶋田好孝、2002: 群馬県平野部と山岳部におけるガス/エアロゾルの測定、*群馬県衛生環境研究所年報*、**34**、109-112.
- 田子博、一条美和子、2014: 前橋における酸性雨調査、*群馬県衛生環境研究所年報*、**46**、33-37.
- 田子博、熊谷貴美代、齊藤由倫、飯島明宏、工藤慎司、2015: 群馬県における PM2.5 と無機ガスの同時測定、第 56 回大気環境学会年会講演要旨集、285.
- 田子博、梅田真希、2016: 群馬県における粒子状物質質量濃度測定結果と測定値の品質管理、*群馬県衛生環境研究所年報*、**48**、印刷中.
- Watson J. G., Chow J. C., Lurmann F. W., Musarra S. P., 1994: Ammonium Nitrate, Nitric Acid, and Ammonia Equilibrium in Wintertime Phoenix, Arizona, *J. Air & Waste Manage. Assoc.* **44**, 405-412.
- 全国環境研協議会、2003: 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**、2-196.
- 全国環境研協議会、2015: 第 5 次酸性雨全国調査報告書 (平成 25 年度)、*全国環境研会誌*、**40**、98-142.