

## 札幌市における亜硝酸ガスの挙動

恵花孝昭 立野英嗣 三上 篤 水嶋好清 三觜 雄

### 要 旨

大気中の窒素系成分の沈着量として無視できないといわれている亜硝酸ガス(HNO<sub>2</sub>)の安価で簡便な濃度測定が、野口らの開発したフィルターバック法(FP法)により可能となった。本法は、全国環協研協議会・酸性雨広域大気汚染調査研究部会で実施する乾性沈着調査で用いられている4段FP法にNO<sub>2</sub>補正用ろ紙1枚を加えた5段(5段FP法)としたものである。当所も札幌のHNO<sub>2</sub>濃度を把握するため、2008年度から5段FP法を用い測定を開始した。得られたデータからHNO<sub>2</sub>濃度の季節変動、NO<sub>2</sub>、NO濃度等との関係、および窒素系成分の組成比を検討した。

この結果、HNO<sub>2</sub>は夏季の濃度が17~22nmol/m<sup>3</sup>であったが、冬季は29~47nmol/m<sup>3</sup>と夏季に比較し高い値となり、窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)と同様のパターンを示した。HNO<sub>2</sub>の分析イオンのNO<sub>2</sub><sup>-</sup>/(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>+NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)比は冬季が0.60~0.78と高い傾向を示し、冬季の高濃度なNOの影響が一因とも考えられた。また、HNO<sub>2</sub>はNO<sub>x</sub>以外の窒素酸化物を含む5成分の組成比平均で2.5%であり、NO<sub>2</sub>、NOに次ぐ3番目に多い成分であった。

### 1. 緒 言

当所も参加している全国環協研協議会・酸性雨広域大気汚染調査研究部会で実施する乾性沈着調査において、4段FP法で多成分同時測定可能な大気中の窒素系成分は、ガス状成分の二酸化窒素(NO<sub>2</sub>)、一酸化窒素(NO)で示される窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)の他、硝酸(HNO<sub>3</sub>)、アンモニア(NH<sub>3</sub>)、粒子状成分の硝酸塩(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)、アンモニウム塩(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)である。

この他に、大気中の窒素系成分として、ガス状のHNO<sub>2</sub>があり、自動車<sup>1)</sup>やストーブ<sup>2)</sup>などの排ガス、草地等<sup>3)</sup>の地表面から発生し、窒素系成分の沈着量として無視できないといわれているが、安価で簡便な濃度測定法がなかった。4段FP法によるHNO<sub>2</sub>の測定は検討されていなかったが、野口らにより4段FP法を基にNO<sub>2</sub>補正用ろ紙1枚を加えた5段FP法が開発された<sup>1)</sup>。

5段FP法で用いるろ紙材や捕集成分を表1に示す。HNO<sub>2</sub>はNO<sub>2</sub><sup>-</sup>とNO<sub>3</sub><sup>-</sup>としてF1とF2-1で捕集される。しかし、F2-1では式1に示されるように、NO<sub>2</sub>から発生したNO<sub>2</sub><sup>-</sup>とNO<sub>3</sub><sup>-</sup>も同時に捕集されるため、F2-1によるNO<sub>2</sub>の捕集効率が低いことを利用して、同種のろ紙のF2-2を後段に配置し、F2-1で生じるNO<sub>2</sub>由来のNO<sub>2</sub><sup>-</sup>とNO<sub>3</sub><sup>-</sup>を補正して、式2よりHNO<sub>2</sub>濃度を求めている。

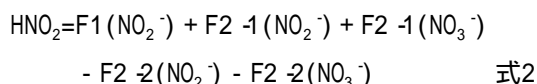
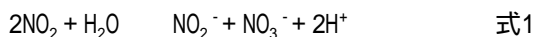


表1 ろ紙の材質と捕集成分

F0	テフロンろ紙	イオン類(NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ; SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ; Cl <sup>-</sup> ; NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ; Ca <sup>2+</sup> ; Na <sup>+</sup> 等)
F1	ナイロンろ紙	ガス状HNO <sub>3</sub> 、HNO <sub>2</sub> 、SO <sub>2</sub> 、HCl、NH <sub>3</sub>
F2-1	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 含浸セルロースろ紙	ガス状HNO <sub>2</sub> 、SO <sub>2</sub> 、HCl
F2-2	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 含浸セルロースろ紙	ガス状NO <sub>2</sub> から発生したHNO <sub>2</sub> 、SO <sub>2</sub> 、HCl
F3	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 含浸セルロースろ紙	ガス状NH <sub>3</sub>

当所では、全環研協議会・酸性雨広域大気汚染調査研究部会で実施する4段FP法による乾性沈着調査に参加しており、1段ろ紙を追加することで窒素系沈着量に影響を及ぼす $\text{HNO}_2$ 濃度が把握できるため、2008年度から5段FP法を用い本測定を開始した。得られたデータから $\text{HNO}_2$ 濃度の季節変動、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{NO}$ 濃度等との関係、および窒素系成分の組成比を検討したので報告する。

## 2. 方法

### 2-1 調査期間および採取地点数等

使用したデータの調査期間は2008から2009年度の2年間、また、採取周期を1週間とした。採取地点数は1地点で衛生研究所屋上南側で実施した。

### 2-2 採取法

採取法は5段FP法を用い、F0のテフロンろ紙はADVANTEC T080A047A 0.8 $\mu\text{m}$  47mm、F1のナイロンろ紙はPaII Nylasorb 1.0 $\mu\text{m}$  47mm、F2のアルカリ含浸セルロースろ紙はADVANTEC No.51A 47mmに6% $\text{K}_2\text{CO}_3$ +2%グリセリン溶液を含浸、F3の酸含浸セルロースろ紙はADVANTEC No.51A 47mmに5% $\text{H}_3\text{PO}_4$ +2%グリセリン溶液を含浸し使用した。ろ紙ホルダー、ポンプ、流量計やホルダーへのろ紙の装着等については、酸性雨全国調査実施要領<sup>4)</sup>に準拠した。

### 2-3 分析法およびデータ処理

表2 成分と分析イオン

成分	分析イオン	成分	分析イオン
$\text{HNO}_2$	$\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_2$	$\text{SO}_4^{2-}$
$\text{HNO}_3$	$\text{NO}_3^-$	$\text{HCl}$	$\text{Cl}^-$
$\text{NO}_3$	$\text{NO}_3^-$	$\text{NH}_3$	$\text{NH}_4^+$
$\text{NO}_2$	$\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$	$\text{NH}_4^+$	$\text{NH}_4^+$

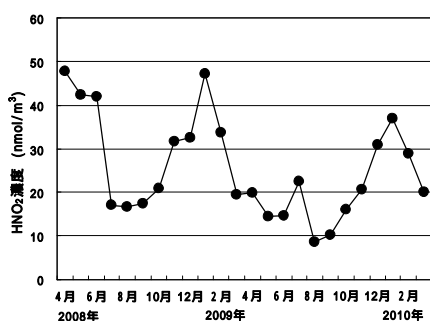


図1  $\text{HNO}_2$ の経年変化

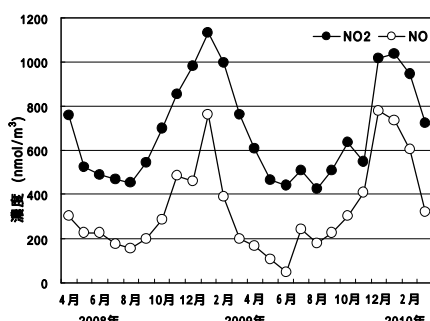


図2  $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ の経年変化

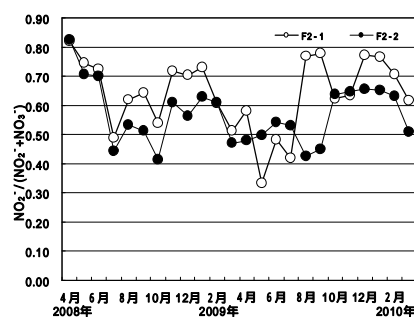


図3  $\text{NO}_2^- / (\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-)$ の経年変化

F1のろ紙は30ml、F2-1、F2-2、F3のろ紙は20mlの純水で60分間浸漬し、5分間超音波抽出を行った後、表2に示す各成分に対応する分析イオンをイオンクロマトグラフを用いて分析した。また、ろ紙ブランクの枚数、ブランク値の取扱いは、採取法と同様に実施要領に準拠し、 $\text{HNO}_2$ 濃度は野口らの式を用いた。

## 3. 結果と考察

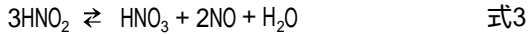
### 3-1 $\text{HNO}_2$ 濃度について

2008年度から2年間の衛生研究所屋上における $\text{HNO}_2$ 濃度の経年変化を図1に示す。夏季の濃度は8.6~22 $\text{nmol}/\text{m}^3$ であったが、冬季にピークがあり、濃度は29~47 $\text{nmol}/\text{m}^3$ と夏季に比較し高めに推移した。

冬季に濃度のピークが現れるパターンを示す窒素酸化物として $\text{NO}_2$ 、 $\text{NO}$ があり<sup>5)</sup>、同時期にパッシブサンプラー法で調査した $\text{NO}_2$ 濃度等の経年変化を図2に示した。 $\text{NO}_2$ 濃度は440~1130 $\text{nmol}/\text{m}^3$ 、 $\text{NO}$ は45~780 $\text{nmol}/\text{m}^3$ の範囲を示した。 $\text{NO}_2$ は $\text{HNO}_2$ の24~51倍の濃度であり、 $\text{NO}$ は5~17倍であったが、 $\text{HNO}_2$ のパターンとほぼ一致した。 $\text{HNO}_2$ との相関係数は $\text{NO}_2$ で $r=0.917$ 、 $\text{NO}$ で $r=0.855$ を示し、野口らの報告と同様の結果<sup>1)</sup>であった。

次に、 $\text{HNO}_2$ の分析イオンである $\text{NO}_2^-$ と $\text{NO}_3^-$ のF2ろ紙における季節的な変化を検討した。図3に示すようにF2-1、F2-2の $\text{NO}_2^- / (\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-)$ 比(F2-1は $\text{NO}_2$ から発生した $\text{HNO}_2$ 由来の $\text{NO}_2^-$ と $\text{NO}_3^-$ を補正した値)は、冬季にF2-1で0.63~0.76、F2-2で0.56~0.66を示して、 $\text{NO}_2^-$ の割合が高くなる傾向がみられた。 $\text{HNO}_2$ は希薄溶液中では式3のような平衡状態で存在する

ことが知られている<sup>6)</sup>。



F2は湿潤状態にあり、この平衡状態になることが考えられることから、冬季は気温が低く、さらに、NO濃度が高くなるため、冬季にNO<sub>2</sub>の割合が高い値を示したと考えられる。また、春季に低くなる一因としてオゾン(O<sub>3</sub>)による酸化が示唆されている<sup>1)</sup>。当所でも、春季にO<sub>3</sub>が40ppbv(約1660nmol/m<sup>3</sup>)を超す濃度になっており<sup>5)</sup>、O<sub>3</sub>による影響も十分考えられるが、モデル実験等のさらなる検討が必要であろう。

### 3-1 NO<sub>y</sub>濃度について

窒素酸化物は、狭義ではNO<sub>2</sub>、NOを指し、NO<sub>x</sub>と称されている。しかし、窒素酸化物は、これらNO<sub>x</sub>の他にHNO<sub>2</sub>、HNO<sub>3</sub>、NO<sub>3</sub>やPANで代表される窒素含有の過酸化誘導体等があり、これらをNO<sub>y</sub>と称しNO<sub>x</sub>と区別されている。

当所が測定しているNO<sub>y</sub>成分として、ガス状成分のHNO<sub>2</sub>の他にHNO<sub>3</sub>、粒子状成分のNO<sub>3</sub>があり、さらに、ガス状NH<sub>3</sub>、粒子状NH<sub>4</sub><sup>+</sup>についても測定を行っている。

HNO<sub>3</sub>の乾性沈着量は夏季に、NO<sub>3</sub>は冬季にピーク

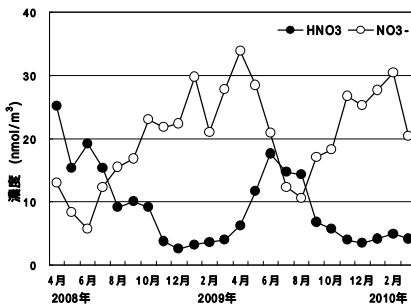


図4 HNO<sub>3</sub>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の経年変化

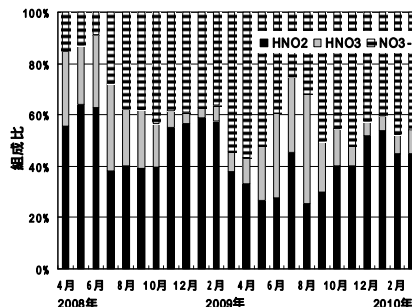


図5 HNO<sub>2</sub>、HNO<sub>3</sub>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の組成比

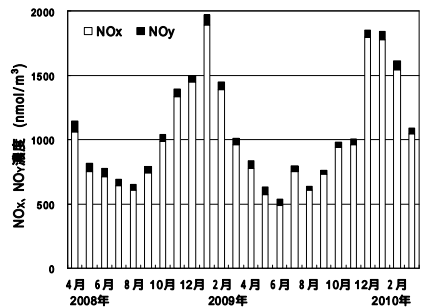


図6 NO<sub>x</sub>、NO<sub>y</sub>の経年変化

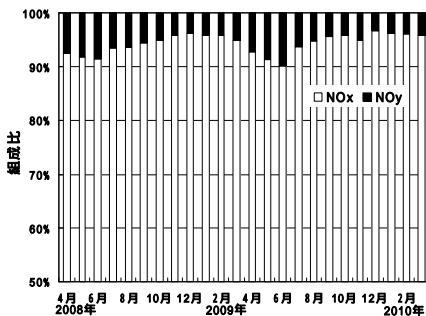


図7 NO<sub>x</sub>、NO<sub>y</sub>の組成比

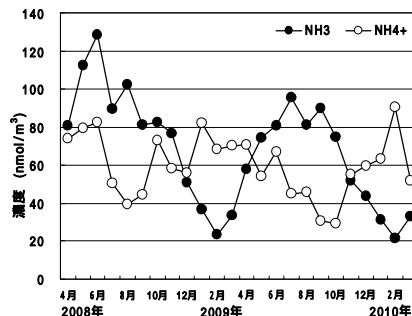


図8 NH<sub>3</sub>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>の経年変化

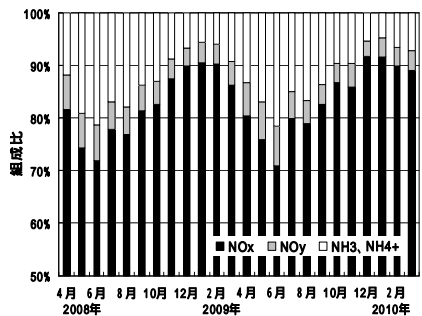


図9 NO<sub>x</sub>、NO<sub>y</sub>、NH<sub>3</sub>・NH<sub>4</sub><sup>+</sup>の組成比

となると報告したが<sup>7)</sup>、今回の濃度の経年変化についても図4に示すように同様の結果となり、HNO<sub>3</sub>で2.6 ~ 25nmol/m<sup>3</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>は5.7 ~ 34nmol/m<sup>3</sup>であった。

NO<sub>y</sub>の組成比の経年変化を図5に示す。HNO<sub>2</sub> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > HNO<sub>3</sub>の順に組成比が低くなっており、組成比平均でHNO<sub>2</sub>は45%とNO<sub>y</sub>のほぼ半分を占め、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>は38%、HNO<sub>3</sub>は17%であることが分かった。

NO<sub>y</sub>を含めた窒素酸化物の濃度は図6に示すように、630 ~ 1850nmol/m<sup>3</sup>の範囲にあった。HNO<sub>3</sub>を除くNO<sub>y</sub>濃度は冬季に高くなるものの、図7で示すNO<sub>y</sub>とNO<sub>x</sub>の組成比は、NO<sub>y</sub>が大部分を占め、90 ~ 97%であった。また、粒子状成分の組成比は0.7 ~ 4.5%であり、ほとんどがガス状の窒素酸化物であった。NO<sub>y</sub>とNO<sub>x</sub>中の5成分での組成比平均では、HNO<sub>2</sub>は2.5%であり、NO<sub>2</sub>、NOに次ぐ3番目に多い成分であった。

さらに、NH<sub>3</sub>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>は窒素酸化物ではないが、濃度の経年変化、およびNH<sub>3</sub>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、NO<sub>x</sub>、NO<sub>y</sub>を含めた窒素系成分の組成比について検討を加えた。

NH<sub>3</sub>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度の経年変化を図8に示す。NH<sub>3</sub>濃度は夏季と冬季では大きく変動し、冬季には20nmol/m<sup>3</sup>程度まで減少したが、夏季は80 ~ 100nmol/m<sup>3</sup>付近まで増加、最大で129nmol/m<sup>3</sup>を示し、実に冬季の6倍

に達した。NH<sub>4</sub><sup>+</sup>は冬季に濃度が増大し、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、硫酸イオンの対イオンになっていることを示していた。

次に、窒素系成分の組成比を図9に示す。成分をNO<sub>x</sub>、NO<sub>y</sub>、NH<sub>3</sub>・NH<sub>4</sub><sup>+</sup>の3成分とした。NO<sub>x</sub>>NH<sub>3</sub>・NH<sub>4</sub><sup>+</sup>>NO<sub>y</sub>の順に組成比が低く、組成比平均でNO<sub>x</sub>は83.1%、NH<sub>3</sub>・NH<sub>4</sub><sup>+</sup>は12.1%、NO<sub>y</sub>は4.8%を示し、NO<sub>x</sub>が80%を超え、NO<sub>y</sub>は5%弱であることが分かった。

さらに、窒素系成分7成分での組成比平均では、HNO<sub>2</sub>は2.1%であり、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、HNO<sub>3</sub>より高い組成比を占め5番めの成分であった。乾性沈着量を算出する際の沈着速度は、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、HNO<sub>3</sub>については多くの提案がされている中、このように、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、HNO<sub>3</sub>より組成比の大きいHNO<sub>2</sub>が無視できない成分であることを確認できた。

最後に、ろ紙F2、F3の製作にご尽力頂いた道総研環境科学センターの野口氏に深謝致します。

## 5 . 結 語

HNO<sub>2</sub>は夏季濃度が17~22nmol/m<sup>3</sup>、冬季が29~47nmol/m<sup>3</sup>と冬季にピークがあるNO<sub>x</sub>と同様のパターンを示した。

HNO<sub>2</sub>の分析イオンのNO<sub>2</sub><sup>-</sup>/(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>+NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)比は冬季が0.60~0.78と高い傾向を示し、冬季に高濃度になるNOの影響も考えられた。

NO<sub>y</sub>の組成比平均で、HNO<sub>2</sub>は45%とNO<sub>y</sub>のほぼ半分を占め、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>は38%、HNO<sub>3</sub>は17%であった。

NO<sub>y</sub>とNO<sub>x</sub>を含めた組成比では、NO<sub>x</sub>が大部分を占め、90~97%であった。また、粒子状成分の組

成比は0.7~4.5%を占め、ほとんどがガス状成分であった。

NO<sub>y</sub>とNO<sub>x</sub>中の5成分での組成比平均では、HNO<sub>2</sub>は2.5%であり、NO<sub>2</sub>、NOに次ぐ3番目に多い成分であった。

定量可能な窒素系の7成分の組成比平均で、HNO<sub>2</sub>は2.1%であり、HNO<sub>2</sub>は乾性沈着量を算出する際、無視することのできない成分であることが確認できた。

## 6 . 文 献

- 1)野口泉,大塚英幸,秋山雅行 他:フィルターパック法による亜硝酸ガス濃度の測定,大気環境学会誌,42,162-173,2007.
- 2)岡憲司:屋内におけるガス状亜硝酸濃度,大阪府環境農林水産総合研究所研究報告,2,15-19,2009.
- 3)林健太郎,野口泉:農地勾配が示す草地からの亜硝酸ガスの間接発生,大気環境学会誌,41,279-287,2006.
- 4)全国環境研協議会・酸性雨広域大気汚染調査研究部会,酸性雨全国調査実施要領,平成21年.
- 5)恵花孝昭,野口泉,立野英嗣 他:北海道・東北・新潟県の地域におけるオゾンの特性について,札幌市衛生研究所年報,35,60-65,2008.
- 6)例えば、分析化学便覧など
- 7)恵花孝昭,立野英嗣,藤田晃三:札幌市における乾性沈着量について,札幌市衛生研究所年報,28,73-78,2001.

