

報告

大気環境中におけるアンモニアの挙動 —化学発光方式NH₃自動分析計の検討と実態調査—

阿相敏明, 相原敬次, 鈴木正明, 鷲山享志, 中澤 誠
(大気環境部)

Note

Behavior of Atmospheric NH₃ —Study on Chemiluminescence NH₃ Analyzer and NH₃ Field Observation—

Toshiaki ASO, Keiji AIHARA, Masaaki SUZUKI, Takashi SAGIYAMA, Makoto NAKAZAWA
(Air Quality Divison)

キーワード：アンモニア, 化学発光方式, 自動分析, 環境大気, 濃度変動因子

1. はじめに

アンモニア(NH₃)は有機物質が分解する際に発生するほか、肥料や土壌、化成場等工場、また自動車から大気環境中に排出されている。^{1), 2)}

NH₃は生体育成に重要な物質であるが、高濃度になると生体に悪影響があり神奈川県公害防止条例で有害物質として排出基準50ppmが、また特定悪臭物質としても敷地境界で1ppmの基準が設けられている。

環境大気中におけるNH₃濃度は数ppb～数十ppbであり、直接生体影響がある濃度ではないが、近年エアロゾル生成物質として、また酸性雨の中和物質として重要な物質であることから今までに幾つかの調査を実施している。^{2), 3), 4), 6)}

神奈川県における環境大気中NH₃濃度は、月平均値で1～10ppbであり、季節的には夏季に高く、冬季に低く、地域的には都市部で高く、郊外で低くなる傾向であった。^{3), 4)}

また、大気中では酸性物質と塩を生成し粒子状物質となるが、NH₄ClやNH₄NO₃は気温上昇により解離することや、また湿度が高い場合には塩の潮解性によって解離し難くなることが分かってきている。^{5), 6)}

環境大気中NH₃濃度の測定はその捕集法によって二段ろ紙法、デニューダ管利用による粒子状とガス状の分別捕集法⁷⁾や拡散膜を利用したパッシブな捕集法があり、

NH₃の分析法は、捕集ろ紙を水抽出後、インドフェノール法で行うのが一般的である。これらの方法は手分析であり、フィールドにおけるデータ収集には多大な人力が必要なことから短時間サンプリングで長期間の測定例が少ない。最近、サンプリングに多孔質ポリテトラフルオロエチレンチューブ拡散スクラバーと分析にイオンクロマトグラフィーを組み合わせた自動分析法が開発され、1時間毎の測定が可能となった⁸⁾が、装置は可搬型でなく測定地点に制約があり、また高価であるため普及が難しい。

これに対し、今回使用した化学発光方式NH₃自動分析計は操作が簡便であり、持ち運びが容易で、人手を要せずに連続測定が可能であり、同時に窒素酸化物(NO_x)濃度も得られるため、環境濃度測定への応用が期待される。

そこで、筆者らは化学発光方式NH₃自動分析計の若干の性能試験を行うとともに、上空と地表付近の大気中におけるNH₃濃度の連続測定を行い、大気中におけるNH₃の挙動について検討した。

2. 化学発光方式NH₃自動分析計の構造と測定原理

化学発光方式NH₃自動分析計はNH₃を一酸化窒素(NO)に酸化して、オゾン(O₃)と混合し、NOを二酸化窒素(NO₂)に酸化するとき一部発生する励起NO₂が基底状態のNO₂に移る時に出る発光を測定するものである。Mod-

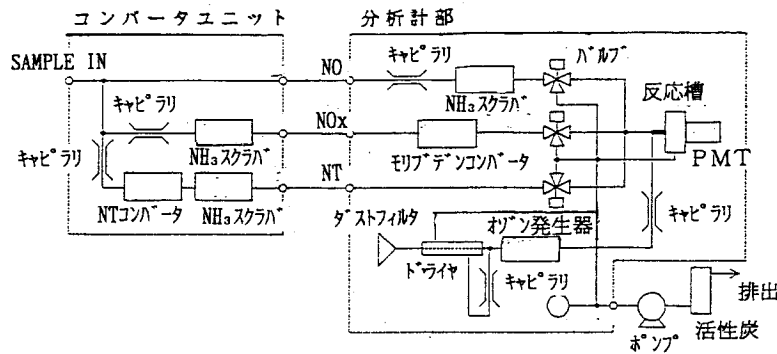


図1 化学発光方式NH₃自動分析計(Model 17)の流路系統図

el 17(サーモエレクトロン社製)の流路系統図を図1に示す。シングルチャンバー・シングルディテクター減圧方式であり、大気試料は3流路に分かれ、一つは、そのまま反応層でO₃と混合されNO濃度を測定する。一つは、モリブデンコンバータでNO₂をNOに変換し、(NO+NO₂=NO_x)を測定する。一つは、ステンレススチールコンバータでNH₃とNO₂をNOに変換し、(NO+NO₂+NH₃=Nt)を測定する。

これら測定値を演算しNH₃、NO、NO₂濃度を計測するものである。流路にそれぞれ設けてあるNH₃スクラバーは反応槽の汚れを抑え、測定値の精度を保つためである。

3. 化学発光方式NH₃自動分析計の精度試験

3.1 分析計の精度、特徴等

Model 17はNH₃→NOコンバータが付加されているが、基本的には従来のNO_x計と変わり無く、精度においても大差無いものと考えられる。メーカー仕様は、測定範囲0～10/20/50/100/200/500/1000/2000/5000ppbであり、再現性±1%、直線性±1%、ゼロドリフト±1ppb、スパンドリフト±1%F.S.である。今回の調査では、スパンドリフトはほとんど見られず、再現性の良い結果が得られた。ゼロドリフトはNO、NO₂についてはフルスケール500ppbにおいて-0.4、-0.3ppb/dayであったが、NH₃はフルスケール50ppbにおいて-0.7ppb/dayとやや高い値を示した。ゼロガスは過マンガン酸カリウムを塗布したアルミナ及び二種類の活性炭を充填した管を直列に接続し大気を精製して用いた。NO、NO₂指示値はゼロガス導入後すぐに安定するが、NH₃は安定するまで5～10時間を要する。これはNH₃が配管等に吸脱着すること等が考えられ、このことがゼロドリフトを大きくする因子になっていることも考えられる。その他、測定レンジを変えることによってゼロ点が若干ずれる現象も見られた。

本法は差量法であることから、NO_x濃度が高濃度で変動が大きい場合にはNH₃濃度の測定精度は極端に低くな

ることが考えられる。従って、測定に際しては平均化時間を長くする必要がある。

3.2 従来法との比較

本分析計と従来法(二段ろ紙法及びデニューダ法(差量法))との比較を実大気により実施した。測定結果を表1に示す。サンプリング時間は2時間である。

化学発光方式NH₃分析計による環境大気中NH₃濃度は、デニューダ法による値とはほぼ近い値であったが、概して化学発光法の方が高めになっていた。この原因としては分析計の配管におけるNH₃の吸脱着、ゼロドリフト及び大気中におけるアミン類等の含窒素系炭化水素の(+)影響などが考えられた。本測定法はステンレススチールコンバータを用い、NH₃、NO₂等をNOにして測定し、そこからNO₂とNOを差し引いてNH₃濃度を算出するものである。NH₃及びNO₂以外の物質でステンレススチールコンバータでNOに変換される物質があれば(+)に妨害する。環境大気中においてはアミン類等妨害物質濃度⁸⁾はNH₃濃度に比較してかなり低いと考えられるが、これらの濃度がかかなり高いと考えられる地点については注意が必要である。

表1 化学発光方式NH₃分析計測定値と従来法(手分析法)との比較

日 時	NH ₃ 測定法		
	化学発光法	デニューダ法	二段ろ紙法
'95 1. 20 13～15時	2.3	2.6	1.9
	3.3	3.6	2.1
1. 26 10～12時	4.7	2.4	1.7
	2.6	2.5	2.4
1. 27 7～9時	7.3	7.3	6.5
	3.0	1.6	1.6
	4.1	3.1	2.6

単 位：ppb

測定場所：環境科学センター(平塚市中原下宿842)

なお、二段ろ紙法とデニューダ法による値を比較すると、デニューダ法に比べ二段ろ紙法の値は若干低くなっていた。このことは、二段ろ紙法の一段目のテフロンろ紙上の粒子にNH₃が沈着したものと考えられた。

4. 大気環境中におけるNH₃濃度の実態

4.1 上空におけるNH₃濃度

神奈川県上空におけるNH₃濃度分布を明らかにするため、平成7年1月18日午前11時00分～11時20分及び午後2時24分～2時54分、ヘリコプターに化学発光方式NH₃分析計を搭載し、横浜、県央、湘南地域の高度300mに

図2.1 神奈川県上空におけるNH₃、NO、NO₂濃度分布 ('95.1.18 AM11:00～11:20 高度300m)

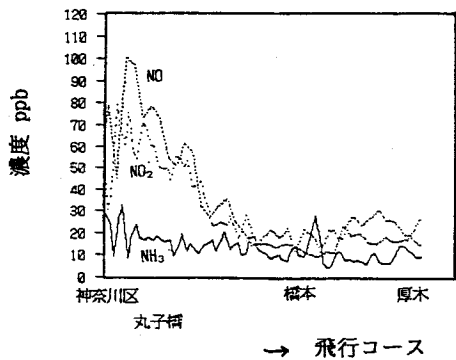
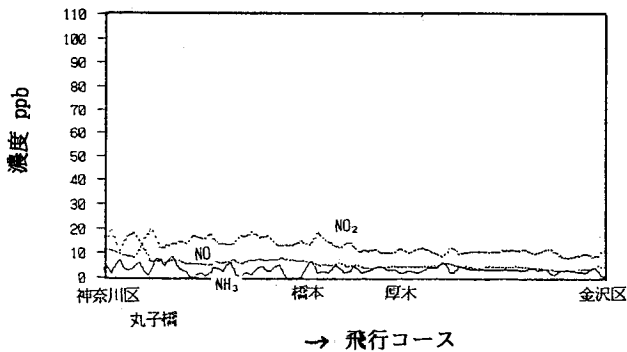


図2.1 神奈川県上空におけるNH₃、NO、NO₂濃度分布 ('95.1.18 PM2:24～2:54 高度300m)



おけるNH₃濃度を測定した。

調査当日の気象状況は高気圧が南に偏り、日本海の低気圧が急速に発達した。天気は晴れで、午前中の調査時には横浜では朝方の北風から南風が変わる時間帯で東風であり、NO_x等汚染物質は朝方の高濃度から低下する状況にあった。午後の調査時には県内南風が強くなっていた。

高度300mにおけるNH₃濃度測定結果を図2.1、図2.2に示す。また、県内の東西及び南北における各区間の測定結果を表2に示す。

午前の調査では、同時に測定したNO_x濃度は横浜、川崎地域で100～170ppbと高く、県西部に行くに従って低下し、橋本から厚木では40ppb程度となっていた。NH₃濃度は5～30ppbで、NO_x濃度と同様に県東部で県西部よりやや高い傾向であったがNO_x濃度ほど差は見られなかった。

午後の調査ではNH₃濃度もNO_x濃度も低くなっていた。午前及び午後の調査における神奈川県から厚木までのNH₃とNO_x濃度は、午前は13.1ppb、65ppb、午後は3.3ppb、20ppbとなっていた。

各区間におけるNH₃/NO_xは、0.14～0.27となっており、5.1に示す地上における値0.10より大きな値を示していることから、NH₃はNO_xに比べてバックグランド濃度がやや高いことが伺われた。

4.2 地表面付近におけるNH₃濃度

4.2.1 測定結果の概要

環境科学センター4階(神奈川県平塚市中原下宿842)において、平成7年1月13日～1月30日のうちの13日間(234時間)化学発光方式NH₃分析計を用い、大気環境中のNH₃濃度を連続測定し、同時に二酸化硫黄(SO₂)、オキシダント(O_x)を測定するとともに温度、湿度、風向、風速を観測した。

調査期間中のNH₃の一時間値の最高は16.5ppb、平均6.9ppbであった。同時に測定した汚染物質の平均濃度はNO_xが71.8ppb、SO₂が5.1ppb、O_xが15.6ppbであった。

表2 神奈川県上空におけるNH₃、NO_x濃度('95.1.18 高度300m)

時刻	飛行コース	NH ₃ ppb	NO _x ppb	NH ₃ /NO _x	Temp °C	Hum %
午前 11:00～11:20	神奈川県～丸子橋	19.8	140.1	0.14	4.7	34.6
	丸子橋～橋本	13.4	65.1	0.21	5.0	31.4
	橋本～平塚	10.2	37.3	0.27	4.9	31.8
	平塚～金沢区	—	—	—	—	—
午後 2:24～2:54	神奈川県～丸子橋	4.0	25.8	0.16	7.0	51.0
	丸子橋～橋本	3.0	21.7	0.14	6.6	53.5
	橋本～平塚	3.5	16.7	0.21	6.7	53.1
	平塚～金沢区	3.0	14.2	0.21	6.9	59.0

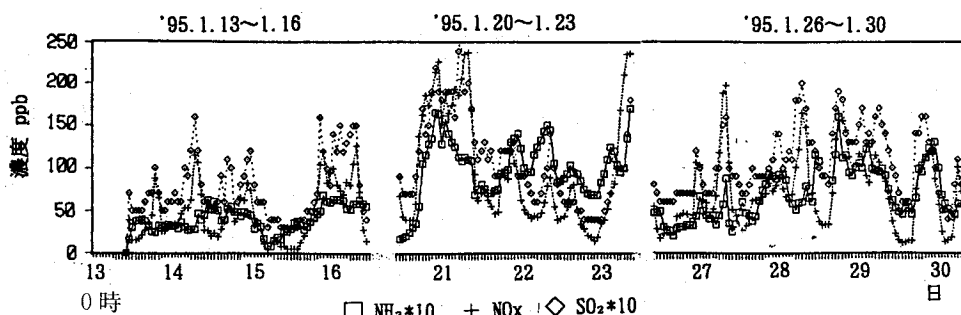


図3 NH₃、NO_x濃度の経時変化(環境科学センター '95. 1. 13~1. 30)

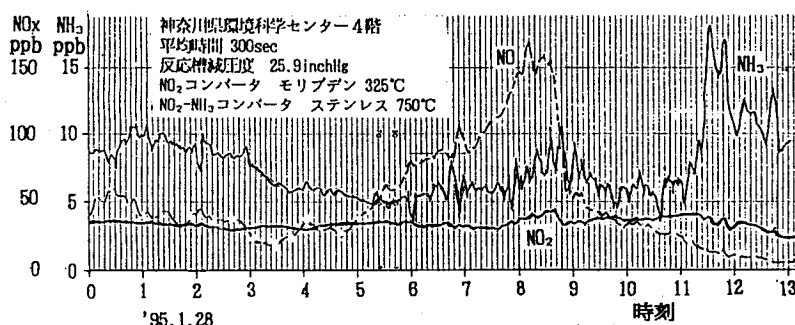


図4 化学発光方式NH₃分析計(Madel 17)による大気測定事例

なお、同時に測定したAPメーター(溶液導電率計)の指示値(SO₂換算)は9.8ppbであった。NH₃/NO_xは0.10、NH₃/SO₂は1.4であった。また気温は5.0℃、湿度68.5%、風速2.5m/sであった。

測定結果を図3に示す。また、平均化時間300secの時

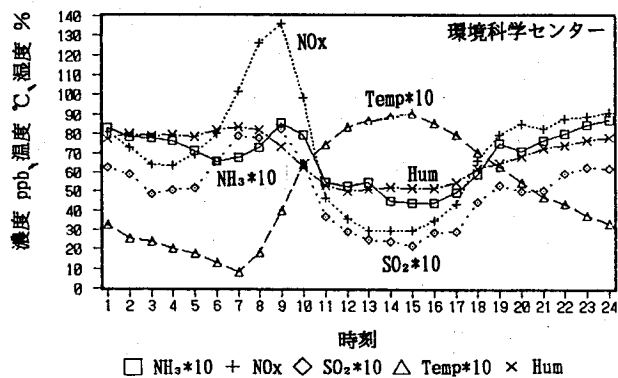


図5 NH₃、NO_x等の時刻変化(期間平均)

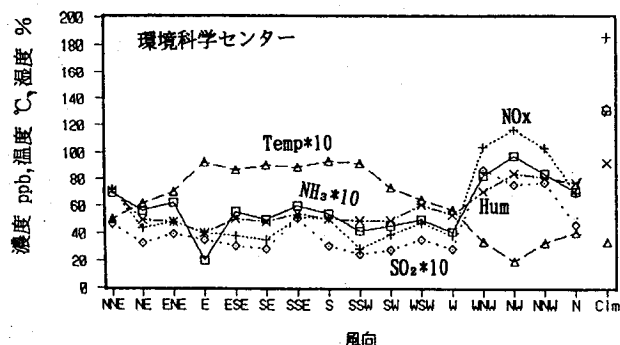


図6 NH₃、NO_x等の風向別濃度

の記録紙の一部を図4に示す。

NH₃濃度の時刻変化はNO_xやSO₂濃度と同じ様な動きをするが、一部NO_xやSO₂濃度が高くてもあまりNH₃濃度が高くないことも見られ、またその逆の場合も見られることから、NH₃の発生源がNO_xやSO₂のそれとやや異なることや大気中でNH₃が反応してしまうこと等が考えられた。

4.2.2 時刻、風向別NH₃濃度

NH₃等汚染物質の時刻別濃度を図5に、また風向別濃度を図6に示す。NH₃濃度はNO_xやSO₂と同様に夜間から朝方に高く日中低くなっており、気温とは逆相関を示していた。また、NO_xやSO₂同様、北よりの風の時に高く南から西よりの風の時に低くなっていた。これらのことから、大気環境中におけるNH₃濃度は、SO₂やNO_xと同様に、夜間の風が弱く大気が安定する時に高くなり、日中の南よりの海風が吹き大気が不安定で混合層高度が高くなる時に低くなることが考えられた。

4.2.3 NH₃濃度と気温の関係

NH₃の大気への放出量と気温の関係を見るため、NH₃/NO_xと気温との関係を図7に示す。NH₃/NO_xは気温の低い朝方の0.06から徐々に高くなり、気温が高い13時~15時に0.17~0.19と高くなった。その後徐々に下がるが、20時から4時にかけて微増する。4時から7時まで0.12から0.06まで低くなった。

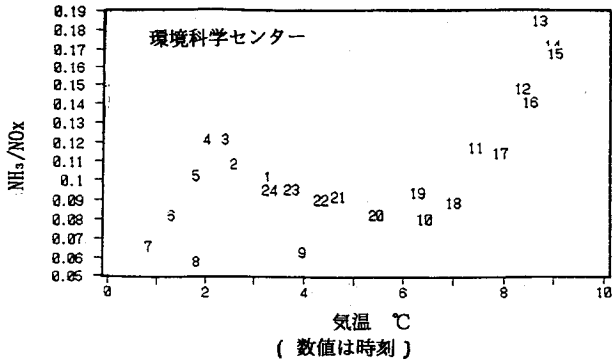


図7 NH₃/NO_xと気温の関係

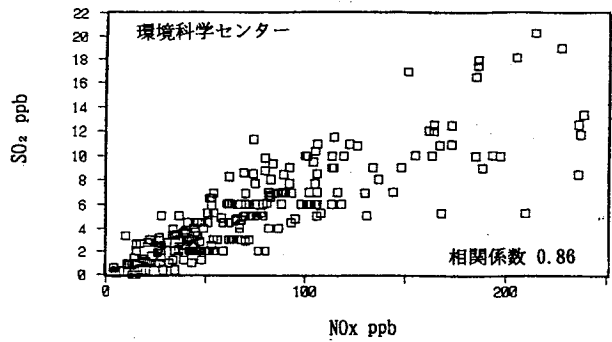


図8.1 大気環境中におけるNO_x-SO₂(時間値)の関係

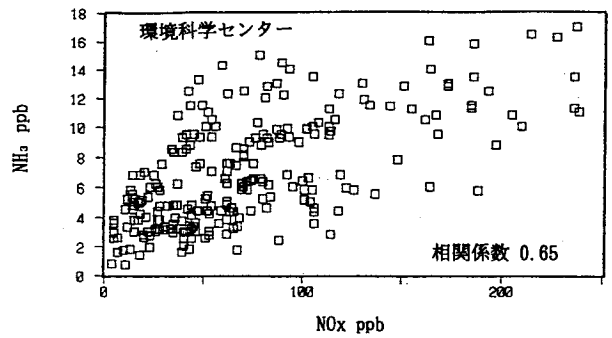


図8.2 大気環境中におけるNH₃-NO_x(時間値)の関係

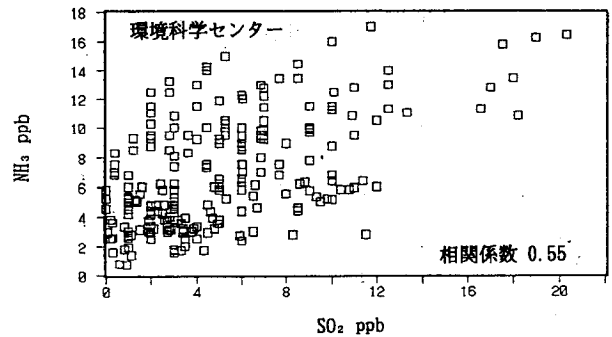


図8.3 大気環境中におけるNH₃-SO₂(時間値)の関係

この要因としては、朝方から日中にかけて気温が上昇し相対湿度が低くなったために地表面からNH₃・H₂Oの発生が多くなり⁹⁾、またNH₄Cl、NH₄NO₃が解離してNH₃となること⁵⁾が考えられた。15時以降はこの逆のことが考

えられた。20時から4時までの増加は交通量が減少することによってNO_x排出量が少なくなったためと考えられ、その後の減少は交通量の増加によるものと考えられた。

4.2.4 NH₃とNO_x、SO₂、湿度の関係

各汚染物質濃度の1時間値の相互の関係を図8.1、図8.2、図8.3に示す。NO_x-SO₂はSO₂=0.064NO_x+0.48 $\gamma=0.86$ であり、SO₂とNO_xの発生源の状況は類似していると考えられる。これに対しNO_x-NH₃及びSO₂-NH₃はそれぞれNH₃=0.045NO_x+3.7 $\gamma=0.65$ 、NH₃=0.51SO₂+4.3 $\gamma=0.55$ とかなりバラツキ、切片も数ppbあることからNH₃についてはSO₂やNO_xのような燃焼排出ガス以外の発生源や大気中での反応等の影響も考えられる。

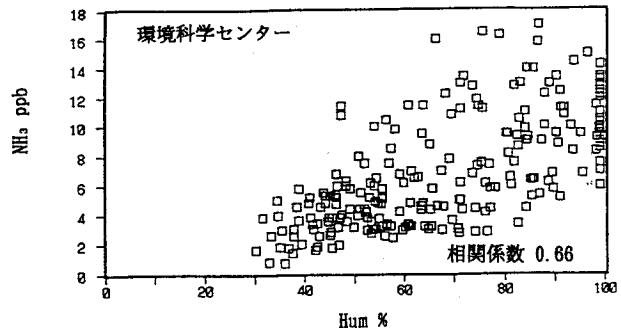


図9 大気環境中におけるNH₃-Hum(時間値)の関係

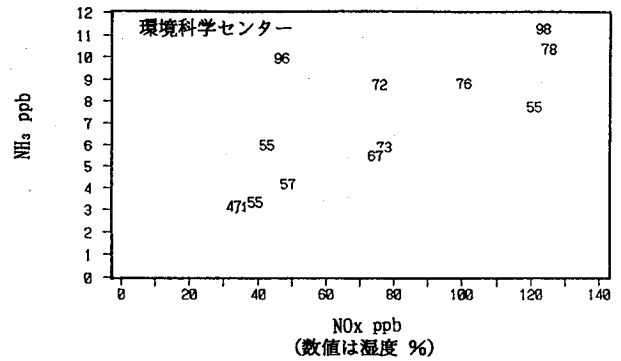


図10.1 大気環境中におけるNH₃-NO_x(日平均値)の関係

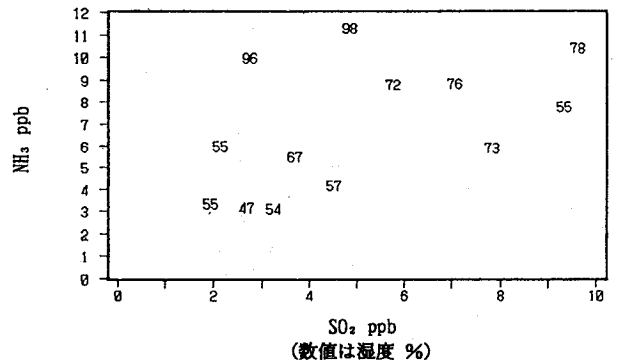


図10.2 大気環境中におけるNH₃-SO₂(日平均値)の関係

またNH₃-Humとの関係を図9に示す。

$NH_3 = 0.12Hum - 1.2$ $r = 0.66$ であり、NH₃濃度と湿度には正の関係が見られた。

各汚染物質濃度の日平均値の相互の関係を図10、10.2に示す。図中には平均湿度を記入したが、湿度が高い日におけるNH₃濃度はSO₂及びNO_xとの回帰式から求めた値よりかなり高くなっている。これらの日を除けばNH₃とSO₂とNO_xの相関はかなり高い。湿度の高い日は調査期間中1月22日、23日であったが、22日は降雨があり、NH₃の発生に対し、降雨の影響が考えられた。

また、時間値と同様にNH₃濃度と日平均湿度には正の相関が見られるが、各日の天気を見ると冬型の気圧配置で風が強く湿度が低い日にNH₃濃度は低くなっており、特に西よりの風が吹くときに低くなっていた。これに対し移動性高気圧に覆われたり、前線や低気圧が通過する日にNH₃濃度は比較的高くなっていた。

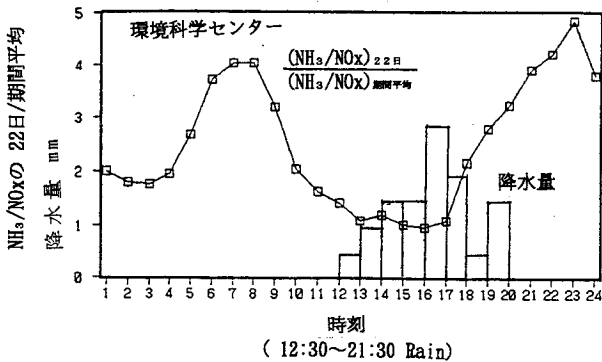


図11 NH₃/NO_xの22日/期間平均の時刻変化

4.2.5 降水日におけるNH₃濃度の特徴

1月22日の降雨日はNH₃濃度がSO₂、NO_xとの回帰式から求めた値より高くなっているが、この日のNH₃濃度の特徴を見るため、期間平均のNH₃/NO_xを基準とした時のこの日のNH₃/NO_xの時刻変化を図11に示す。22日は12:30から21:30までの間に11mmの降雨があった。降雨時にはNH₃/NO_xはほぼ期間平均値と同程度であったが、降雨の前後でNH₃/NO_xは高くなっていた。NH₃は水に溶解し易いのにに対しNO_xはほとんど溶解しないことから降雨時にはNH₃/NO_xは低くなることが考えられる。しかしNH₃/NO_xは降雨時には期間平均値と変わらないことから、NH₃が雨水に取り込まれるとともに同時に地表面から大気中に放出されていることが考えられる。志尾ら¹⁰⁾は大気中のNH₃の降水による取り込みについて検討し、降水が数百メートルより上空から地上までのほとんどのNH₃を吸収すると考察している。

この雨水が地表面に移送されると酸性であった雨水が道路ダスト(CaCO₃)等と中和反応し、NH₄⁺→NH₃とな

り、地表面から大気にNH₃が放出され、更に降水終了後には路面等から水分が蒸発するとともに、同時に多量のNH₃・H₂Oが揮散することが考えられた。

なお、5~9時にもNH₃/NO_xが高くなっているが、同時刻に湿度が100%近くを示していることから、0.5mm以下の降水現象があった可能性も考えられる。

5. まとめ

環境大気中のNH₃は、廃棄物焼却炉や工場排出ガス等の燃焼排出ガス以外にもNH₃を還元剤に使う排煙脱硝装置や土壌中の有機物質のバクテリアによる分解、豚舎、牛舎や肥料からの揮発があり、また大気中におけるアンモニウム塩の解離や降雨による道路面からからの発生等が考えられる。

本報告の概要は次のとおりである。

- (1) 化学発光方式NH₃自動分析計は操作が簡便であり、持ち運びが容易で、人手を要せずにNH₃ばかりでなく同時にNO、NO₂も連続測定が可能であり、環境大気中におけるNH₃濃度が精度良く測定出来ることが分かった。しかし、アミン等の妨害が考えられ、またフィルター上や配管等における吸脱着の影響やNO_x濃度が高濃度でかつ濃度変動が大きい場合には注意が必要である。
- (2) 上記連続分析計を用い、大気環境中のNH₃濃度を測定し、下記の結果を得た。

- 1) 神奈川県上空300mにおけるNH₃濃度の地域分布は、NO_xと同様に県東部で高く、県西部で低くなっていた。
- 2) 平塚における1月のNH₃濃度は6.9ppbであり、NH₃/NO_xは0.10、NH₃/SO₂は1.4であった。

NH₃濃度はSO₂、NO_x濃度との相関関係がかなりバラツキ、切片も数ppbあることから、燃焼排出ガス以外の発生源や大気反応等の影響も考えられた。NH₃濃度の時刻変化はSO₂やNO_xと同様に、風が弱く、大気が安定する夜間に高く、海風が吹き大気が不安定で混合層が高くなる日中に低くなっていた。しかし、NH₃/NO_xは気温が高い日中に高く、地表面からのNH₃の揮散やNH₄Cl、NH₄NO₃の解離が考えられた。また、NH₃/NO_xは降水後に高くなっており、大気中のNH₃が酸性の降水に取り込まれ、地表面に移送された後、道路ダスト等と中和反応し、NH₃・H₂Oが大気中に揮散することが考えられた。

参考文献

- 1) 村野健太郎, 島山史郎, 溝口次夫, 久芳奈遠美: 東アジア地域のアンモニア発生フラックスマップ(3),

- 第36回大気汚染学会講演要旨集, 526(1995).
- 2) 鷺山享志, 鈴木正明, 中澤誠, 田中克彦:自動車からのアンモニアの排出について, 第35回大気汚染学会講演要旨集, 477(1994).
 - 3) 阿相敏明, 三村春雄, 牧野宏, 金子幹宏:神奈川県における酸性ガス及びアンモニア濃度の地域分布, 第30回大気汚染学会講演要旨集, 343(1989).
 - 4) 阿相敏明, 金子幹宏, 佐野貞夫:環境大気中における酸性ガス及びアンモニアの挙動について, 第18号公害センター年報, 33(1986).
 - 5) 井川学, 高野優子, 伊藤恵子, 大河原博:大気中酸性ガス及びアンモニアの定量とその濃度支配要因, 第36回大気汚染学会講演要旨集, 448(1995).
 - 6) 井上康明ほか:神奈川県臨海地域におけるアンモニア、塩化水素等の環境濃度調査, 第36回大気汚染学会講演要旨集, 449(1995).
 - 7) 阿相敏明, 鈴木正明, 金子幹宏, 佐野貞夫, 天野正明:拡散デニューダを用いた大気中のガス状, 粒子状塩化物等の分別定量, 第26回大気汚染学会講演要旨集, 653(1985).
 - 8) 環境庁環境保全部保健調査室:平成4年版化学物質と環境(平成4年12月).
 - 9) 和久利浩幸, 中尾充, 田中文雄, 多田納力, 山口幸祐, 原宏, 猪俣保:鳥根県における酸性雨の研究(18) -大気中のHCl, HNO₃およびNH₃ガスの挙動-, 第34回大気汚染学会講演要旨集, 458(1993).
 - 10) 志尾彌:水滴によるNH₃ガスの吸収について, 第35回大気汚染学会講演要旨集, 543(1994).