

[資 料]

パッシブサンプラーによる大気中 NH₃ 濃度測定における誤差要因堀江 洋佑¹ 藍川 昌秀¹ 平木 隆年¹¹ 兵庫県環境研究センター 大気環境科 (〒654-0037 神戸市須磨区行平町 3-1-27)Factors to control precision in measuring ambient NH₃ concentration
by Ogawa passive samplerYousuke HORIE¹, Masahide AIKAWA¹ and Takatoshi HIRAKI¹¹ Atmospheric Environment Division, Hyogo Prefectural Institute of Environmental Sciences,
3-1-27, Yukihiro-cho, Suma-ku, Kobe, Hyogo 654-0037, Japan

パッシブサンプラーを使用して大気中の NH₃ 濃度を測定する際の、ブランクをもたらず要因を調査・考察した。ろ紙をサンプラーに装着することによるブランク（操作ブランク）はろ紙 1 枚あたり 0.36 μg(NH₄⁺換算)であった。また、ろ紙をサンプラーに装着した後、一定期間保存することによりブランク値が上昇した。

はじめに

アンモニア (NH₃) は大気中では塩基性のガスであるが、地表面に沈着した後、硝化作用を受ける過程で酸性物質として働くことから、酸性沈着を考える際や、環境中の窒素循環を考える上で重要な物質である¹⁾。

しかし、NH₃の空間濃度分布や発生量については、欧米では経年的に公表されているが、日本では1994年度の発生量が推計されている²⁾もののそれ以降の数値は公表されておらず、また研究事例が少ない³⁾ため、さらに研究が必要である。また、近年の研究から、NH₃の乾性沈着量はNH₄⁺の湿性沈着量と同程度であることが示されている⁴⁾。

大気中のNH₃濃度の測定には拡散デニューダ法、フィルターパック法、パッシブ法などが用いられるが、粒子からのガス化やガスからの粒子化などの変化（アーティファクト）が起こりやすく、大気中のNH₃濃度を正確に測定することは困難である。拡散デニューダ法はアーティファクトの影響は少ないと考えられるが、高価で操作手順も複雑である。フィルターパック法は安価で操作手順も

簡易であるがアーティファクトによる影響は避けられない。パッシブ法は、電源や高価なサンプラーを必要としないため多地点で同時に測定を行うことが可能であることや、大気中のNH₃濃度を測定する際のアーティファクトの影響が小さいことから、近年再評価されつつある。その一方で、操作ブランク値がサンプル濃度に対して比較的大きく無視できない⁵⁾という結果が報告されるなど、測定精度にはまだ課題があると考えられる。

本研究では、小川式 (0式) パッシブサンプラーによるNH₃濃度の測定精度を向上させるために、測定において誤差要因となる操作ブランク及び保存中のブランクの経時変化について調査・考察した。

方 法

1. 試料採取及び化学分析手法

1.1 試料採取

大気中のNH₃の採取にはパッシブサンプラー (小川商会 OGAWAサンプラー (短期型))及びろ紙 (小川商会 OG-SN-17) を使用した。ろ紙の保存にはアルミバッグ (生産日本社 ラミジップAL-22)

を使用した。

1.2 化学分析

ろ紙の抽出は、ろ紙をポリプロピレン容器（アズワン アイボーイ広口びん50mL）に入れ、10mLの純水を入れた後20分間振とうして行った。抽出溶液中の NH_4^+ をイオンクロマトグラフ（DIONEX社 DX-300）により分析・定量した。

2. 検討項目及び手法

2.1 ブランク値

NH_3 を0式パッシブサンプラーで測定する際の以下のブランク値を調べた。

ブランク値：ろ紙を直接ポリプロピレン容器に入れて抽出した場合のブランク値。

操作ブランク値：ろ紙を一度サンプラーに装着した後取り外してからポリプロピレン容器に入れて抽出した場合のブランク値。

2.2 保存中に起こる経時変化

ろ紙をサンプラーに装着した状態で保存した際の、保存中に起こる経時変化を調べた。ろ紙をサンプラーに装着した後、アルミバッグに入れて1,2,4,6週間保存した際の、ろ紙から抽出される NH_4^+ の経時変化を調べた。その際、各サンプラーは同一のアルミバッグに入れて保存した。

結果及び考察

1. ブランク値

ろ紙1枚あたりのブランク値及び操作ブランク値はブランク値：N.D. (n=3), 操作ブランク値：0.36 μg (n=3) (NH_4^+ 換算した際の中央値)であった。

操作ブランクにおいて NH_4^+ が検出された原因としては、ろ紙をサンプラーに装着してとり外す操作の間に空気中の NH_3 が吸着したこと、サンプラーの洗浄が不十分であったためにサンプラーの汚染がろ紙に影響を与えたことが考えられた。

大気中の NH_3 濃度は、ろ紙を装着したサンプラーを一定期間大気に暴露した後の測定値からブランク値を引くことによって求める。しかし、今回の実験から、操作ブランクにおいても NH_4^+ が検出されたことから、実用にあたってはブランク値として操作ブランク値を加えるかあるいは操作ブランク

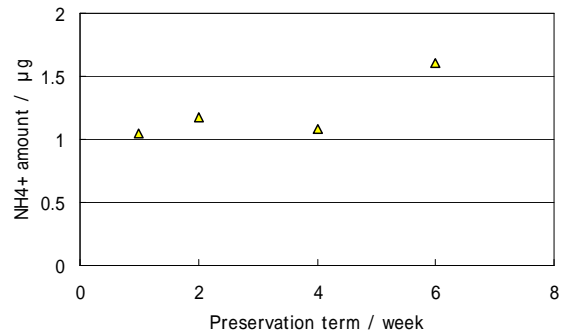


Fig.1 NH_4^+ amount per a filter paper preserved by aluminum bag shows median value (n=3 for 1,2,6 week and n=2 for 4week).

値を低減することが必要であると考えられた。

2. 保存中に起こる経時変化

ろ紙をサンプラーに装着し、アルミバッグに入れて1,2,4,6週間保存した後の NH_4^+ 検出量をFig.1に示す。

Fig.1より、アルミバッグに入れて保存した場合でも、全ての試料で検出量がブランク値、操作ブランク値よりも大きくなった。また、中央値では6週間保存したサンプルの検出量が最も多くなった。

ブランク値及び操作ブランク値よりもアルミバッグ保存後の検出量が多くなった原因としては、実験操作中に大気中の NH_3 を吸着した可能性及び各サンプラーを取り出す際のアルミバッグの開閉時にアルミバッグ内に取り込まれた空気中の NH_3 が、アルミバッグに残っているサンプラーに吸着した可能性が考えられた。また、中央値では6週間保存したサンプルの検出量が最も多くなったが、2週間保存したサンプルにおいても検出量が多くなる場合があったことから、経時変化については検討方法を変更してさらに検証することが必要であると考えられた。

結 論

0式パッシブサンプラーを使用して大気中の NH_3 濃度を測定する際の誤差要因について検証した。その結果、以下のことが明らかとなった。

ろ紙をサンプラーに装着する操作により、0.36 μg (NH_4^+ 換算)の NH_3 がろ紙に吸着された（操作ブ

ランク).

ろ紙をサンプラーに装着してアルミバッグに入れ,1,2,4,6週間保存した場合,保存後の全ての試料で,操作ブランク値よりもNH₄⁺検出量が多かった.

アルミバッグに入れて保存した場合,中央値では保存期間が6週間の場合において検出量が最も多くなったが,2週間のサンプルにおいても検出量が多くなる場合があったことから,今後,保存期間の延長や試料の保存の方法の変更(保存の期間の違い毎にアルミバッグを分ける)及び検体数の増加等により検証の精度を高めていく必要がある.

文 献

1) 林健太郎:人間活動に伴う窒素負荷におけるアンモニアの重要性.第48回大気環境学会年会講演

要旨集, p. 240-243 (2007), 岡山

2) 神成陽容,馬場剛,速見洋:日本におけるアンモニア排出の推計.大気環境学会誌, **36**, 29-38 (2001)

3) 松田和秀,高橋章,林健太郎,反町篤行:東アジアにおける乾性沈着フィールド研究.大気環境学会誌, **42**, 261-270 (2007)

4) 林健太郎,駒田充生,宮田明:インファレンシャル法によるアンモニア性窒素の乾性沈着量の推計 気孔からのアンモニア揮散及び地表のぬれの沈着速度への影響.大気環境学会誌, **41**, 78-90 (2006)

5) 野口泉ら:パッシブサンプラー,フィルターパック,拡散デニューダ法によるアンモニア濃度測定と比較.第50回大気環境学会年会講演要旨集, p. 551 (2009), 横浜