

31. アラスカにおける有害大気汚染物質の測定

Measurement of Hazardous Air Pollutants in Alaska

○竹内和之*、太田幸雄*、村尾直人*、山形 定*

Kazuyuki TAKEUCHI, Sachio OHTA, Naoto MURAO and Sasamu YAMAGATA

ABSTRACT; Atmospheric concentrations of volatile organic compounds (VOCs), trace metals (vanadium, lead, etc), sulfate and elemental carbon(EC) were measured at Barrow, Alaska, USA (71.32N, 156.60W) during July, 1999 - December, 2000. The concentrations of nine VOCs (i.e. Xylene, Ethylbenzene, Styrene etc.), EC, sulfate and four trace metals (i.e. Ni, V, As and Pb) showed a similar seasonal variation with a broad maximum extending from winter to spring. Because EC, trace metals and sulfate are major component of “Arctic haze”, good agreement of seasonal variations between these species and VOCs suggests that VOCs, together with EC, trace metals and sulfate, are transported over distances of several thousands of km from industrialized areas in mid-latitude.

KEY WORDS: VOCs, Adsorbent Tube, Arctic Haze, Alaska

1. はじめに

北極圏は人間活動に伴う汚染発生源が少ないため清浄な地域であると考えられてきたが、1970年以降、冬～春季に、北半球中緯度人為汚染源からの輸送によるアークティックヘイズと呼ばれる汚染気塊が確認されるようになった¹⁾。アークティックヘイズは、重金属（バナジウム、鉛等）、硫酸、黒色純炭素等のエアロゾル成分等から構成されていることが示されてきた²⁾が、揮発性有機化合物（Volatile Organic Compounds；VOCs）に関する測定は少ない。

そこで、本研究では、アメリカ合衆国、アラスカ州、バロー（71.32° N, 156.60° W）におけるVOCsの通年の測定を行い、アークティックヘイズとの関連を調べる事を目的とした。具体的な対象成分は、米環境保護局（US-EPA）のTO-14対象成分を含む42のVOCs成分（表1参照）とエアロゾル成分（重金属、炭素成分、水溶性成分）である。

表1 VOCs 対象成分

1 CFC-12	15 cis-1,2-Dichloroethene	29 Chlorobenzene
2 Chloromethane	16 Chloroform	30 Ethylbenzene
3 CFC-114	17 1,2-Dichloroethane	31 m,p-Xylene
4 Chloroethene	18 1,1,1-Trichloroethane	32 Styrene
5 1,3-Butadiene	19 Benzene	33 1,1,2,2-Tetrachloroethane
6 Bromomethane	20 Carbon Tetrachloride	34 o-Xylene
7 EthylChloride	21 1,2-Dichloropropane	35 1Ethyl3Methylbenzene
8 CFC-11	22 Trichloroethylene	36 1,3,5-Trimethylbenzene
9 2-Propenenitrile	23 cis-1,3-Dichloropropene	37 1,2,4-Trimethylbenzene
10 1,1-Dichloroethene	24 trans-1,3-Dichloropropene	38 1,3-Dichlorobenzene
11 Methylene Chloride	25 1,1,2-trichloroethane	39 1,4-Dichlorobenzene
12 3-chloro-1-Propene	26 Toluene	40 1,2-Dichlorobenzene
13 CFC-113	27 1,2-Dibromoethane	41 1,2,4-Trichlorobenzene
14 1,1-Dichloroethane	28 Tetrachloroethylene	42 Hexachloro,1,3-butadiene

* 北海道大学大学院工学研究科

Graduate School of Engineering, Hokkaido University

2. サンプリング・分析方法

(1) VOCs

吸着捕集・加熱脱離法を用いて測定・分析を行った。本法は、吸着剤を三層に充填した捕集管（Carbotrap 317；SUPELCO）にポンプで空気を吸引することにより試料を採取し、捕集された試料を試料導入装置TCT-4020（CHROMPACK）を使用して加熱脱離、極低温部で脱離成分の二次濃縮を行い、極低温部を急激に加熱し、試料をGC（HP5890 SERIESII；Hewlett Packard）に注入し成分を分離し、質量分析装置（MS；HP5972；Hewlett Packard）で検出を行うものである。

a) 期間

2000年3月よりバローにおいて、月に一回程度のサンプリングを実施した。また、2000年7月末に実際に現地での野外サンプリングも実施した。

b) サンプリング装置

図1に示すように、捕集管入口側に除湿管を接続し、出口側に流量計（Veri Flow 500；SUPELCO）、ポンプ（VS-500；柴田科学株式会社）を接続し、試料のサンプリングを行った。

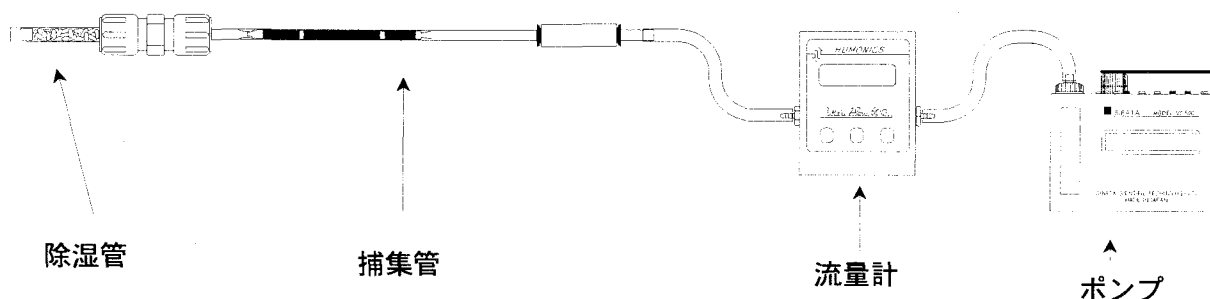


図1 サンプリング系

大気サンプルは、地上から約10mに位置する大気を取り入れ口から、NOAA/CMDLの施設内で導かれる。サンプリング流量は、100mL/min、採気時間は2時間とした。施設周辺にはツンドラ平原が広がっており、主だった建築物もなく、局地的な汚染の影響は小さいと考えられる。

(2) エアロゾル

a) サンプリング

サンプリング流量は20L/min、採気時間は2週間である。サンプリングは、テフロンフィルターを用いた捕集系と石英フィルターを用いた捕集系の2系統を並列で行った。以下では、1999年7月末～2000年7月末の結果について示す。

b) 分析

重金属成分は、テフロンフィルターで捕集した試料をICP-MSで分析した。水溶性成分は、テフロンフィルターで捕集した試料をイオンクロマトグラフィーで分析した。また炭素成分は、石英フィルターで捕集した試料をカーボンアナライザーで分析した。

3. VOCsの分析に関する検討

VOCsサンプルの正確な定量を行うために、検量線作成の手順の検討、捕集管、除湿管の性能評価を行った。

(1) 検量線

検量線の作成には VOCs 標準ガス（高千穂）を使用した。VOCs 標準ガスの採取方法を含めた検量線作成の妥当性の検討を行うために、標準溶液（JMHW VOC Mix；SUPELCO、18 成分）との比較を行った。標準溶液と標準ガス成分のクロマトグラムの面積の比をとったところ、ほぼ一対一の対応になり、検量線作成手順の妥当性が確認された。

(2) 除湿管の影響

除湿管は、長さ 8cm、外径 8mm のガラス管に、約 2g の過塩素酸マグネシウムを充填したものを使用した。除湿管の使用による妨害等を検討し、その影響が認められた VOCs 成分（表 1 の 9、41、42）を対象成分から除外した。このうち 2-Propenenitrile に関しては、除湿管に大量に保持される事がわかった。

(3) 保存性・回収率

サンプリング地点である北極圏バローから分析を行う札幌まで、サンプル輸送に 2～3 週間の時間がかかる。この間の対象成分の保存性を確認するため、3 週間の保存実験を行った。3 週間の時間経過による濃度変動が 20%を超えた物質（表 1 の 4、7、9、10、12、24、33）を対象成分から除外した。

また、表 1 の 2～7 は、捕集管からの回収率が低いため対象成分から除いた。

以上の結果より、表 1 の化合物番号 1、8、9、10、13～23、25～32、34～40 の 29 成分を測定対象物質とした。これにより、バローにおいて検出された成分のうち、1、8、13、16、17、20、26、30～32、34～37、39 の 15 成分が測定可能であった（表 1 中 太字ゴシック）。

4. 結果

(1) エアロゾル

バナジウムなど 9 成分の重金属、黒色純炭素（EC）、硫酸粒子は 1999 年末～2000 年春にかけて濃度の増加が見られ、夏～秋季（7～9 月）には濃度が低かった（図 2；重金属 4 成分、図 3；EC、硫酸粒子）。これらの成分は、石炭、石油の燃焼などによって排出される人為起源物質である。

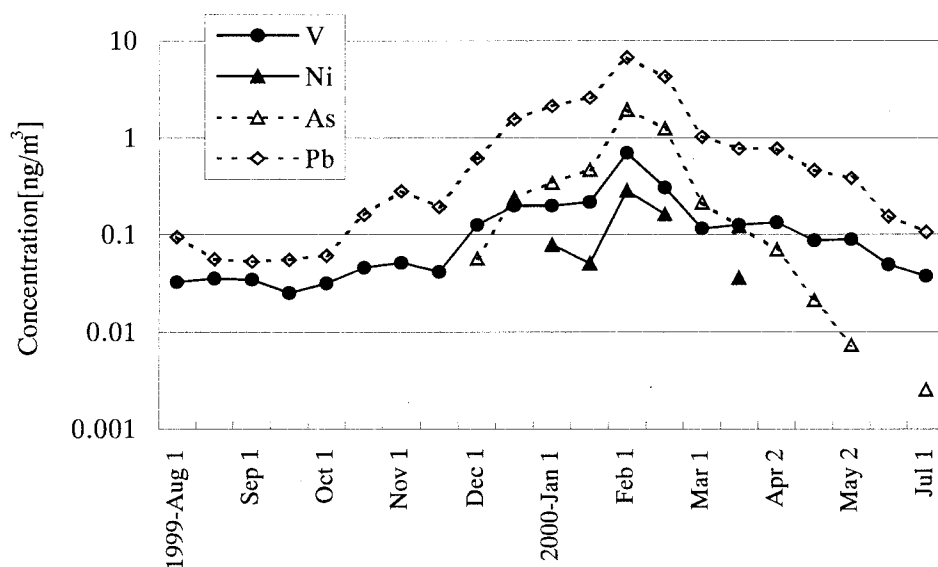


図 2 重金属成分の大気中濃度 (ng/m³)

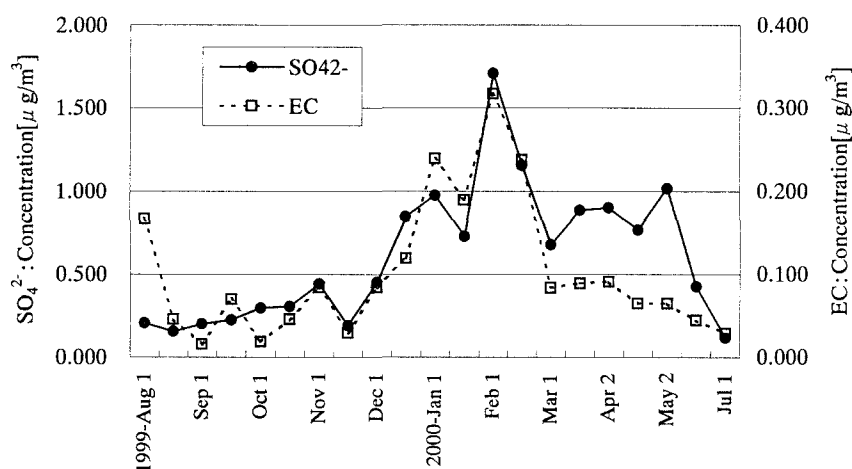


図3 硫酸成分およびECの大気中濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

主要物質の定量結果を以下にまとめる。

- ・ EC : 最大値 $0.317 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最小値 $0.015 \mu\text{g}/\text{m}^3$
- ・ 硫酸粒子 : 最大値 $1.709 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最小値 $0.118 \mu\text{g}/\text{m}^3$
- ・ パナジウム : 最大値 $0.698 \text{ng}/\text{m}^3$ 、最小値 $0.025 \text{ng}/\text{m}^3$
- ・ 鉛 : 最大値 $6.678 \text{ng}/\text{m}^3$ 、最小値 $0.053 \mu\text{g}/\text{m}^3$

ニッケル、砒素：アークティックヘイズの影響が現れる冬～春以外では定量限界以下だった。以上の変動は、アークティックヘイズの特徴をよく表している。エアロゾルの最大値/最小値は、鉛を除くと数十程度であった。

(2) VOCs

測定を行った VOCs のうち 9 成分で、2000 年 3～5 月、2000 年 12 月に濃度が大きくなり（図 4、図 5）、エアロゾル成分とほぼ同様な濃度変動を示した。このような変動をする VOCs 成分は、キシレン類、スチレン、エチルベンゼン、トルエン、トリメチルベンゼン、ジクロロベンゼン、1 エチル 3 メチルベンゼンである。これらは、自動車排ガスや燃焼、有機溶媒の使用に起因する人為起源の VOCs 成分である。

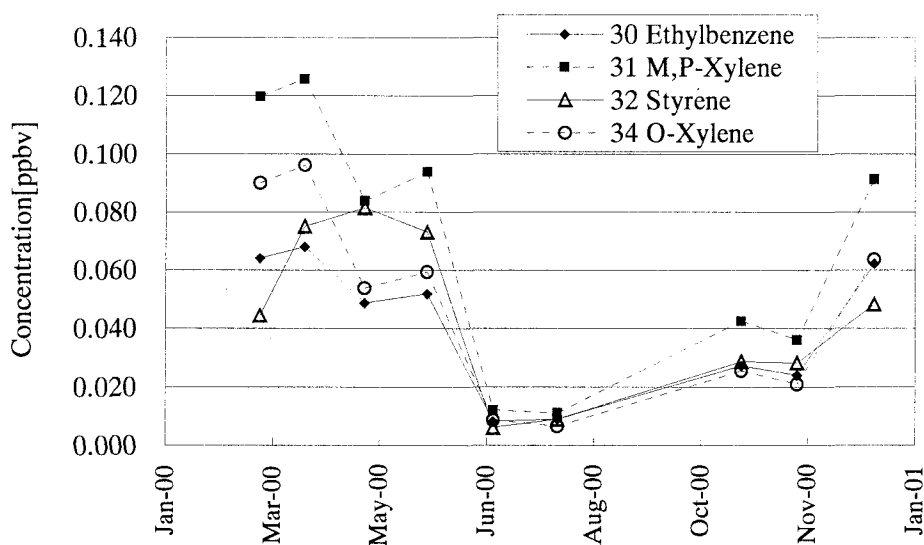


図4 VOCs 成分の大気中濃度 (ppbv)

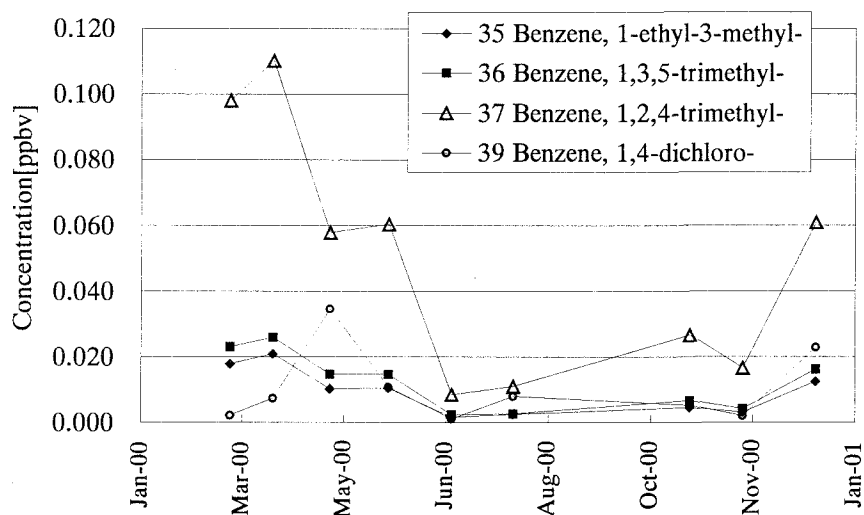


図5 VOCs 成分の大気中濃度 (ppbv)

図4の成分の最大値及び最小値を以下に示す。

- Ethylbenzene : 最大値 0.068ppbv、最小値 0.008ppbv
- M,P-Xylene : 最大値 0.126ppbv、最小値 0.011ppbv
- Styrene : 最大値 0.081ppbv、最小値 0.006ppbv
- O-Xylene : 最大値 0.096ppbv、最小値 0.007ppbv

一方 VOCs には、フロンや四塩化炭素のように、先進国でその生産が全廃された物質も含まれる。クロロホルムを含めて、これらの物質では、明確な季節変動が見られなかったり、ほぼ一定の濃度で推移する結果が得られた (図6)。

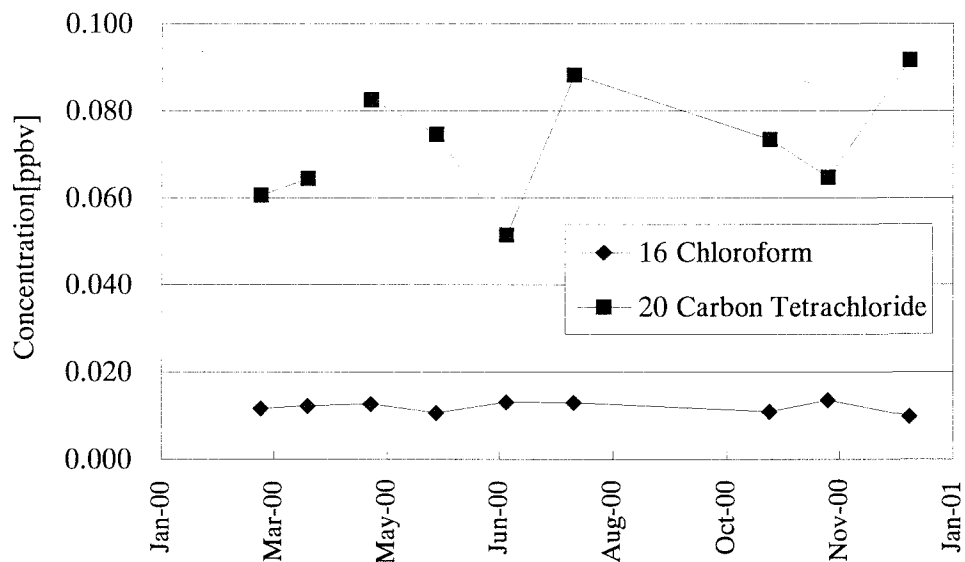


図6 VOCs 成分の大気中濃度 (ppbv)

(3) 考察

エアロゾルや VOCs 成分の濃度が、夏季に低く冬～春季に高い原因については、(1) 夏期には降水が多くエアロゾルの除去が大きいこと、VOCs 成分については光化学による分解が夏期に卓越すること、(2) 冬～春季における汚染物質の北極圏への輸送量が夏期よりも多いこと、

などが考えられる。エアロゾル成分（EC）と VOCs 成分の各月における比をとると、降水量の多い夏を除いてほぼ一定となった。夏が例外になるのは、降水による除去特性の違いを反映しており、反応による VOCs の分解の影響は比較的小さいためであると考えられる。すなわち、VOCs 成分の冬季の濃度上昇は、北極圏への輸送量が夏期よりも多いことが主要な要因であると考えられる。また、夏期以外で EC/VOCs 比が一定になることは、それらが同一の排出源地域から輸送されていることを示唆している。夏季における流跡線解析³⁾の一例を図 7 に、冬季における一例を図 8 に示した。

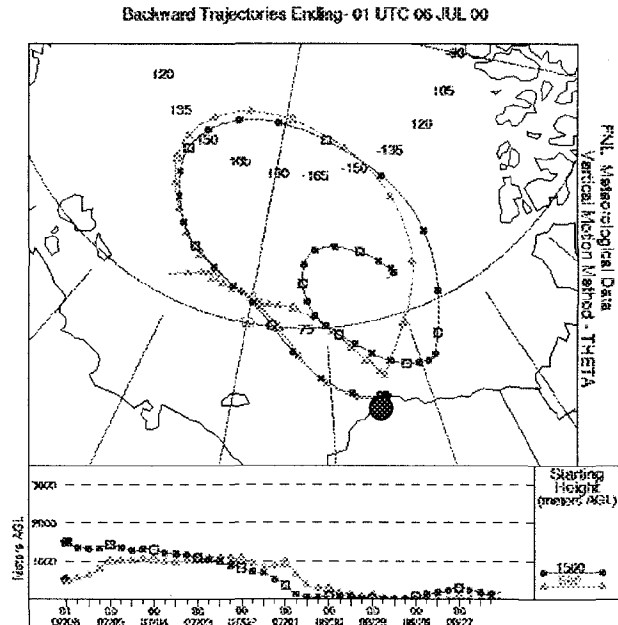


図 7 7 月の流跡線解析例

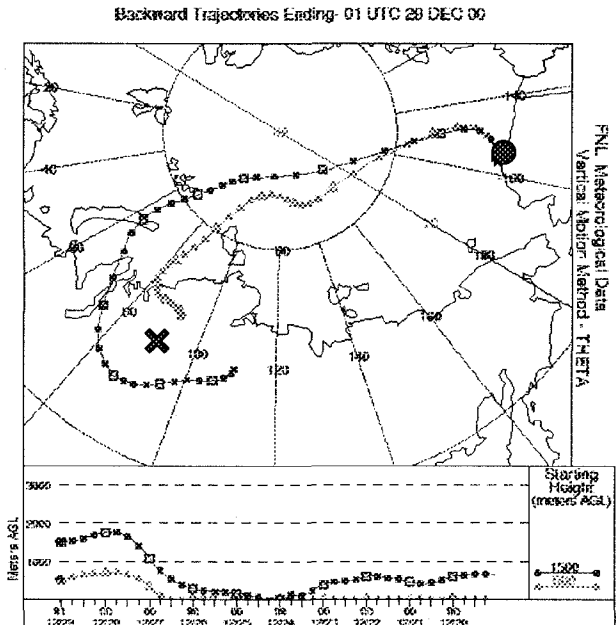


図 8 12 月の流跡線解析例

5. まとめ

アラスカ北極圏におけるエアロゾル成分、15 種類の VOCs 濃度を測定した。キシレン類、スチレン等 9 成分の VOCs は、アークティックヘイズの主要成分である EC、硫酸塩、V、Ni などの重金属成分と同様の濃度変動があったことから、アークティックヘイズの原因となる中緯度人為汚染源から輸送されてくる汚染気塊の中には、VOCs 成分も含まれていることが示された。

VOCs 成分の季節変動の要因として、冬～春季における汚染物質の北極圏への輸送量が夏季に比べて多いことが考えられた。また VOCs 成分とエアロゾル成分が同一の排出源地域から輸送されていることが示唆された。

参考文献

- 1) Schnell R.C. : Arctic haze and Arctic Gas and Aerosol Sampling Program(AGASP), Geophys. Res. Lett., Vol.11, pp361-364, 1984
- 2) Shaw G.E. and Stamne K. : Arctic haze : Perturbation of the Polar radiation budget, Ann. N.Y. Acad. Sci., Vol.338, pp533-539, 1980
- 3) NOAA air Resources Laboratory : <http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>