特集2・酸性雨調査研究における乾性沈着の位置づけ—乾性沈着の環境への負荷—

フィルターパック法による大気中の乾性沈着物質濃度

北 瀬 勝*

キーワード：フィルターパック法，硝酸ガス，塩化水素ガス，アンモニア，粒子状物質成分

1. はじめに

全国環境研協議会では雨などによる湿性沈着とガスや粒子による乾性沈着を全国規模で把握するために、1999年度から2001年度までの3年間、第3次酸性雨共同調査を実施してきた^{1, 2)}。フィルターパック法³⁾はこの調査の中で乾性沈着量を評価することを目的として、大気中のガス状物質と粒子状物質成分を測定するために採用されている方法であり、全国27地点において測定されている。

ここでは、近畿・東海・北陸支部の調査地点においてフィルターパック法により得られたガス状物質や粒子状物質成分にどのような地点差や季節変化があり、また、それらの物質や成分間にどのような関係があるか検討した結果を報告する。あわせてフィルターパック法により得られる測定結果が、乾性沈着量の把握という目的以外に、金属腐食影響や浮遊粒子状物質の評価にどのように利用できるかについても示す。

2. 調査方法

2.1 調査地点（近畿・東海・北陸支部地点）

都市住居地域：福井，豊橋，名古屋緑，池田，大阪生野

都市商業地域：奈良

都市準工業地域：神戸須磨

背後地域：小杉，京都周山

2.2 採取方法

開口型の4段ろ紙ホルダーの各ステージにPTFEろ紙（ADVANTEC T080A047A），ポリアミドロ紙（PALL ULTIPOR N66），炭酸カリウム含浸セ

ルロースろ紙（ADVANTEC No.51A），リン酸含浸セルロースろ紙（ADVANTEC No.51A）を順に取り付け，開口面（PTFEろ紙側）を下向きにして，毎分1Lの吸引速度で1週間連続採取した。採取後のろ紙は1999年度は粉じん量測定のために常温で保存していたが，ガス化しやすい粒子状成分のロスを防ぐために2000年度調査以後は分析に供するまで冷蔵して保管した。

2.3 測定項目と分析方法

採取後のろ紙は水または0.03%過酸化水素水を加えて捕集成分を抽出し，イオンクロマトグラフィーで分析した。

表1に測定項目とその採取ろ紙を示した。

3. 調査結果

3.1 地点別3年平均濃度

ガス状物質と粒子状物質成分の地点別の3年間平均濃度をそれぞれ図-1と図-2（次頁）に示した。

ガス状物質については背後地点である小杉と周山で HNO_3 が約10 nmol/m³， HCl が約15 nmol/m³と低く，ほかの地点はその2～3倍でほぼ同じ濃度レベルであった。また NH_3 と SO_2 は周山でそれぞれ53 nmol/m³，25 nmol/m³で最も低く， NH_3 が豊橋，

表1 測定項目と採取ろ紙

測定項目	分析する採取ろ紙
粒子状物質成分	PTFE
HNO_3	ポリアミド
HCl	ポリアミド，炭酸カリウム含浸
SO_2	ポリアミド，炭酸カリウム含浸
NH_3	ポリアミド，リン酸含浸

Concentrations of dry deposition substances in the air using filter pack method

*名古屋環境科学研究所 Masaru KITASE

図-1 ガス状物質の地点別3年平均濃度

図-2 粒子状物質成分の地点別3年平均濃度

名古屋緑、大阪生野で、 SO_2 が神戸須磨で、それぞれ周山の約5倍の濃度であった。

粒子状物質成分は小杉が NO_3^- $6.2\text{nmol}/\text{m}^3$, Cl^- $5.0\text{nmol}/\text{m}^3$, SO_4^{2-} $10\text{nmol}/\text{m}^3$, NH_4^+ $19\text{nmol}/\text{m}^3$, Na^+ $7.6\text{nmol}/\text{m}^3$, Ca^{2+} $1.9\text{nmol}/\text{m}^3$ で最も低かった。濃度が高かったのは NO_3^- が豊橋、神戸須磨、奈良、名古屋緑で小杉の約7倍、 Cl^- が豊橋、奈良、神戸須磨で、 SO_4^{2-} と NH_4^+ が都市部の全地点でそれぞれ小杉の約5倍であった。また、 Na^+ は神戸須磨と豊橋で、 Ca^{2+} は奈良、豊橋、神戸須磨でそれぞれ約6倍であった。

3.2 全地点平均濃度の月変化

3年間の全地点平均値についてガス状物質の月変化を図-3に、粒子状物質成分の月変化を図-4に示した。

ガス状物質は4物質とも温暖期に高く冬期に低くなる変化をしており、とくに HNO_3 と NH_3 の季節変化が大きかった。 SO_2 が8月に特異的に低くなる濃

図-3 ガス状物質の月変化

図-4 粒子状 NO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ の月変化

度変化をしているのは、2000年と2001年の8月以外の温暖期に三宅島の噴煙の影響があったためと考えられる。

粒子状の陰イオン成分は NO_3^- が3～5月に、 Cl^- が12～1月に、 SO_4^{2-} が5～7月にそれぞれ高くなっていた。これらの違いは光化学反応などによる各成分の生成量と気温に影響される粒子としての存在比などの関係を反映していると考えられる。これら3成分を合わせた陰イオン当量の変化は NH_4^+ の変化と非常に良く一致しており、 NH_4^+ が1年を通して陰イオン当量のほぼ60%を占めていた。3～4月は黄砂の影響により Ca^{2+} などの陽イオンが多くなるために、それよりもやや小さい比率となっていた。

3.3 物質・成分間および気温との関係

全地点の測定値（ $n = 297 \sim 313$ ）によるガス状物質・粒子状成分間の関係はほとんどの成分間に有意の相関があり、特に海塩由来の粒子状成分間や粒子状の二次生成物質成分間には正の相関が高かった。一方 HNO_3 と粒子状の Cl^- との間には負の相関があった。

海塩由来成分については、 Na^+ と Mg^{2+} の関係は海塩の組成とよく一致していたが、 Ca^{2+} と K^+ は Na^+ の濃度と海塩組成比から推定される濃度よりも高くなる試料が多かった。 Ca^{2+} と K^+ に対しては海塩以外に土壌や黄砂あるいは廃棄物燃焼などの影響が比較的大きかったことによると考えられる。

粒子状の二次生成物質成分間については、 NH_4^+

と SO_4^{2-} および NO_3^- との相関がとくに高かった。 NH_4^+ と NO_3^- の関係は気温が 15°C 以上ではややばらつきが大きく回帰式の係数も小さくなっていたが、気温が低い場合には良い相関があり、 Na^+ の海塩組成から計算した非海塩 SO_4^{2-} （ nssSO_4^{2-} ）よりも大きな係数となっていた。気温が低い条件では NO_3^- が二次生成粒子成分として大きく寄与していたと考えられる。

HNO_3 と粒子状の Cl^- との間に負の相関があったのは、 HNO_3 が気温の高い時期に二次生成量が多いのに対して、粒子状の Cl^- はその時期に海塩としての Cl^- が強酸と反応して損失したり、 NH_4Cl が気化したりすることにより大きく減少していたためと考えられる。

図-5に名古屋緑における HNO_3 、粒子状 NO_3^- と気温およびオキシダントの月変化を示した。

HNO_3 と粒子状 NO_3^- を加えた総 NO_3^- は二次生成成分であることを反映してオキシダントと気温の両方の変化を合わせた変化をしており、そのピークは両者の中間の時期に出現していた。粒子状 NO_3^- は気温の高い月でも比較的多く存在しており、このことは粒子状 NO_3^- には NH_4NO_3 以外の気化しにくい塩（たとえば NaNO_3 ）が含まれていることを示唆していると考えられる。

図-6、7（次頁）に名古屋緑と福井における HCl 、粒子状 Cl^- と気温の月変化を、 Na^+ の海塩組成から計算した海塩起因の Cl^- （ ssCl^- ）とともに示した。

図-5 HNO_3 、粒子状 NO_3^- 、オキシダントおよび気温の月変化（名古屋緑）

図-6 HCl, 粒子状 Cl^- , 気温および海塩 Cl^- の月変化 (名古屋緑)

図-7 HCl, 粒子状 Cl^- , 気温および海塩 Cl^- の月変化 (福井)

名古屋緑ではHClと粒子状 Cl^- ともに大きな月変化をしていたが、温暖期と寒冷期でそれぞれが逆の月変化をしていたため、HClと粒子状 Cl^- を合わせた総 Cl^- でみると期間を通して大きな月変化が見られなかった。温暖期にss Cl^- が総 Cl^- の比較的大きな割合を占めていたことは、この時期に海塩の影響が大きかったことを示しているが、粒子状 Cl^- は海塩組成に見合う量よりもかなり少なかったことから、温暖期には海塩からの Cl^- 損失により生成したHClが多く存在していたと考えられた。一方、寒冷期にはss Cl^- をかなり上回る総 Cl^- があったことから、海塩以外に人為的に排出された Cl^- の影響が大きかったと考えられる。

福井における総 Cl^- は秋期から冬期に多くなって

おり、海塩影響分の変化とはほぼ一致していたことから日本海側特有の気象条件を反映していたと考えられる。総 Cl^- に占めるHClの比率は名古屋緑と同じように夏期には大きくなったものの、名古屋緑と異なりHClの濃度は必ずしも夏期に高くなるわけではなく、気温の変化とは一致しない月も多かった。海塩の影響が大きいことによる地域的な特性が考えられる。

NH_3 は気温が低いと大気中で NH_4^+ 塩として粒子化したり、気温が高いと逆に NH_4^+ 塩が気化して NH_3 になったりするため、 NH_3 や粒子状の NH_4^+ の大気中濃度は気温により大きな影響を受ける。このような気温の影響を除くためにガス状の NH_3 と粒子状の NH_4^+ を合わせて総 NH_4^+ として評価した場合、

図-8 総NH₄⁺と気温との関係

総NH₄⁺の濃度は豊橋や名古屋緑などの都市地点で高く、周山や小杉などの背後地点で低くなっていた。気温データが得られた地点のうち総NH₄⁺が最も高かった豊橋と最も低かった小杉についての総NH₄⁺と気温との関係を図-8に示した。両地点とも気温との間に有意の正の相関があり、総NH₄⁺としてもその生成に気温が関係していたことを示している。また回帰式の切片は豊橋の方が非常に大きくなっており、豊橋では約40 km離れた山間部地点よりもNH₃が非常に多いことが報告されており⁴⁾、都市部では気温に関係なく人為的に一次排出される総NH₄⁺が多いことを示していると考えられる。

4. 調査結果の利用について

4.1 金属腐食成分との関係

雨の当たらない位置で暴露した銅板の腐食物中にはNO₃⁻やCl⁻、SO₄²⁻などが含まれており、これらの腐食物イオン成分の量は季節的あるいは地域的に大きな差があることが報告されている⁵⁾。

名古屋緑では1999年度の共同調査期間中に1ヶ月単位の銅屋内曝露試験を並行して実施しており、春期から夏期を中心にNO₃⁻とCl⁻が銅腐食物成分の大きな割合を占める結果を得ている。それらの成分量はそれぞれフィルターパック法によるHNO₃やHClの濃度との間に非常に良い相関（それぞれn = 12, NO₃⁻がr = 0.85とCl⁻がr = 0.90）が得られており、大気中の酸性ガスが銅の腐食に大きく影響していると考えられた。同様に腐食影響が考えられるSO₂は大気汚染の常時監視項目としても測定されているが、フィルターパック法で得られるHNO₃やHClなどのデータも金属材料の腐食影響を評価するのに不可欠の情報となると考えられる。

4.2 浮遊粒子状物質（SPM）とフィルターパック法測定項目との関係

表2に示したように、名古屋緑で常時監視されているSPM濃度は、11月と12月の平均値でみると1999年から2001年の3年間に大きく変化していた。この期間の気象要因にはこの変化を説明できるような大きな変化がみられなかったが、同じ期間にフィルターパック法で測定した粒子状物質成分により算出された二次生成物質の濃度はSPMとほぼ同じ変化をしていた。この二次生成物質の変化量はSPMの変化量よりかなり小さいものであり、これらの成分量だけでSPM変化量のすべてを説明できるものではないが、二次生成物質量はこのようなSPMの長期的な濃度変化を解析する場合に考慮しなければならない重要な要因であると考えられ、フィルターパック法で長期的に測定することの意義の一つでもあると考えられる。

5. お わ り に

フィルターパック法で測定した項目の3年平均濃度はいずれも背後地点が最も低い濃度であり、都市

表2 フィルターパック法測定項目とSPMの11月と12月の平均値（名古屋緑）

年度	FP法による粒子状物質成分 (μg/m³)					FP紙法によるガス状物質 (ppb)				SPM (μg/m³)
	二次生成	SO ₄	NO ₃	Cl	NH ₄	SO ₂	HCl	HNO ₃	NH ₃	
1999	8.3	3.5	3.2	0.71	1.7	1.8	0.49	0.24	6.1	43
2000	9.7	4.3	3.0	0.99	2.4	2.6	0.49	0.23	5.8	50
2001	6.4	2.8	2.2	0.62	1.5	1.7	0.34	0.16	5.0	33

1) FP法：フィルターパック法

2) 二次生成はSO₄²⁻、NO₃⁻とNH₄⁺の合計値。

3) 下線データはろ紙保存時に成分ロスの可能性がある。

4) SO₂の太線データは三宅島の噴煙の影響があった可能性がある。

部の高濃度地点では背後地点と比較して HNO_3 と HCl が2～3倍、それ以外の項目は5～7倍の濃度であった。また全地点平均値の月変化は粒子状の NO_3^- と Cl^- が温暖期に低くなったのに対して、ガス状物質と粒子状 SO_4^{2-} はいずれも温暖期に高くなった。ガス状と粒子状を合わせた総 NO_3^- は二次生成量の多い温暖期に高くなっていたが、総 Cl^- は1次排出や海塩の影響もあるために月変化が地点により異なっていた。

フィルターパック法による測定は酸性物質の乾性沈着を把握するために実施されているが、得られるデータは金属に対する腐食影響や、SPMの長期的あるいは短期的な変動に対する二次生成物質の影響

を検討するのにも有用であると考えられた。

参考文献

- 1) 第3次酸性雨全国調査報告書(平成11年度): 全国環境研会誌, 26, 2-52 (2001)
- 2) 第3次酸性雨全国調査報告書(平成12年度): 同誌, 27, 2-60 (2002)
- 3) 松本光弘, 村野健太郎: インファレンシャル法による樹木等への乾性沈着量の評価と樹木衰退の一考察-奈良市における通年観測-, 日本化学会誌, 1998 (7), 495-505 (1998)
- 4) 原 浩子, 鈴木 全: 4段ろ紙法による乾性沈着調査結果および測定法の評価について, 愛知県環境センター所報, 30, 19-26 (2002)
- 5) 酸性雨共同調査報告書(平成7年度): 全公研東海・近畿・北陸支部共同調査研究会(平成8年12月)

会員通信

● WORK・ねっとわーく ●

板 倉 豊

京都精華大学人文学部環境社会学科
専門分野: 環境教育・自然観察会, ネイチャーゲーム, 里山の管理, 炭焼き

私は、大学院での専門は衛生工学で、それも風洞実験を中心とした大気汚染物質の拡散現象であった。卒業後すぐに京都市に就職し、大気汚染担当かと思いきや、養豚場や化製場(魚あらや牛骨から飼料や肥料を製造する工場)の悪臭担当であけてもくても悪臭発生源での測定や調査、被害住民からの苦情の受理でおいまわされた。4年前に退職したが結局京都市には24年間勤めることになった。最初の、悪臭担当から、騒音振動、浄化槽を中心とする水質担当、最後の方は自動車の排ガス対策から電気自動車、天然ガス自動車の導入担当を受け持った。思い出に残るのは1997年12月に京都で開催されたCOP3である。係員合計4名の自動車公害係で世界中の最新式の低公害車を集めて展示するCOP3記念低公害車フェアを「都めっせ(京都岡崎勤業館)」

で開催したことである。ソーラーカーを公道で走らせることや、燃料電池車に水素充填をどうやっておこなうとかか山のような難問を一步一步克服してきた当時の同僚スタッフにいまでも頭が下がる思いである。

京都市在職中の1991年から足かけ3年1993年までJICAから技術支援でアフリカの大国ナイジェリアに家族を伴って派遣されたことも大きな思い出である。これらの経験が現在の仕事に繋がっているから、世の中は不思議なものである。

同僚のちょっとした誘いで受講した自然観察指導員講習会で取得した「自然観察指導員」になってから毎週末は野山に出かけるようになって、最初はカラスとスズメぐらいしか識別できなかった自然音痴が今では観察会講師でコゲラのドラミングがどうかとか解説しているからこれも不思議なものである。とうとう今では京都精華大学人文学部環境社会学科で野外教育論や環境教育論の教鞭をとっている。若い学生達のどん欲な知識欲と好奇心に毎日取り囲まれながら転職(天職)を楽しんでいる今日この頃である。