

2. 高知県における酸性雨調査（第14報） 乾性沈着の動向について

坂本武大・武市佳子・山下浩・山村貞雄・西孝仁*・富田健介**

Acid deposition study of Kochi Prefecture (14th) The trend of dry deposition in Kami City

Takehiro Sakamoto, Yoshiko Takechi, Hiroshi Yamashita,
Sadao Yamamura, Takahito Nishi, Kensuke Tomita

【要旨】 酸性雨に影響を与える乾性沈着の調査として、フィルターパック法（以下FP法とする）とパッシブ法での調査を行った。FP法での粒子状物質とガス状物質、パッシブ法N式とO式でのガス状物質の濃度から、粒子状物質の影響、大気濃度変化、イオン成分の相関性について結果をまとめた。香北では季節風や、春頃に大陸からの影響を受けていることが分かった。粒子状成分は硫酸アンモニウムが多く、ガス状成分において成分の相関は確認できなかった。パッシブ法ではN式およびO式ともに、FP法との相関が確認され、常時監視装置の結果と比較できることを確認した。

Key words：乾性沈着，FP法，パッシブ法，N式，O式

1. はじめに

酸性雨における全国調査は平成3年から始まり、現在は第5次調査が行われている。調査対象について、初期の頃は湿性沈着のみであったが、大気中の物質の挙動を調べるためには、乾性沈着の調査も重要であることが分かり、第3次調査からFP法が、第4次調査からパッシブ法による調査も実施されている。

高知県においても、平成12年度からFP法での調査を、平成16年からパッシブ法での調査を実施している。今回、平成15年から平成25年までのFP法による調査結果と、平成16年から平成25年までのパッシブ法による調査結果をまとめたので報告する。

2. 調査方法

2.1 調査地点

調査は、永瀬ダム管理事務所屋上（地上から約11m）で行った（図1）。調査地点の香美市香北町は、県中部から北東へ約30km、海岸線から約21kmに位置する。周辺環境については、物部川中流にあり、スギやヒノキを主な植生とする森林に囲まれている。固定排出源としては、10km南西に年排出量SO₂約4t、NO₂約0.6tの温水プールがあるのみで、そのほか半径10km以内に大きな排出源はない。



図1 調査地点

2.2 採取方法

2.2.1 FP法（4段ろ紙法）

NILU製フィルターホルダーを使用してF0～F3に以下のろ紙を使用した。

F0：PTFEろ紙（ADVANTEC社製 孔径0.8μm、直径47mm）

F1：ポリアミドロ紙（PALL社製 ULTIPOR N66 孔径0.45μm、直径47mm）

F2：6% K₂CO₃含浸セルロースろ紙（ADVANTEC社製 No.51A 直径47mm）

F3：5% H₃PO₄含浸セルロースろ紙（ADVANTEC社製 No.51A 直径47mm）

これらのろ紙を順に装着し、リークチェック後

*現中央東福祉保健所 **現環境対策課

に開口面を下向きにして捕集装置に取り付けた。吸引速度は、平成15年4月から平成24年6月の期間は1L/minで、平成24年11月以降は2L/minで、約2週間連続採取した。捕集期間中の積算流量とガス平均温度を記録し、採取後のろ紙は保冷しながら運搬した。なお、平成20年より「新手法を用いた亜硝酸を含む大気中酸化態窒素成分濃度および沈着量の評価」の共同研究に参加しており、酸化態窒素(HONO)の濃度分析のため、F2'ろ紙を追加しているが、今回の報告では調査対象としない。

2.2.2 パッシブ法(N式)

N式で使用するろ紙(a, b, c, d, e)は、以下の手順で作成して使用した。

- a : ポリアミドろ紙 (PALL社製 ULTIPOR N66 直径47mm)
- b : NaNO₂含浸ろ紙 (ADVANTEC社製 514A 直径14.5mm)
純水200mlに、NaNO₂を2g, K₂CO₃を2g, グリセリンを10ml加えて溶かし、その溶液にろ紙を浸した後、クロマト用ろ紙 (ADVANTEC社製 590 400mm×400mm) の上で2時間乾燥させた。
- c : H₃PO₄含浸ろ紙 (ADVANTEC社製 514A 直径14.5mm)
純水200mlに、H₃PO₄を10ml, グリセリンを4ml加え、その溶液にろ紙を浸した後、クロマト用ろ紙の上で2時間乾燥させた。
- d : TEA含浸ろ紙 (ADVANTEC社製 514A 直径14.5mm)
純水200mlに、TEAを30ml, グリセリンを4ml加え、その溶液にろ紙を浸した後、クロマト用ろ紙の上で2時間乾燥させた。
- e : PTIO-TEA含浸ろ紙 (ADVANTEC社製 514A 直径14.5mm)
15%TEAアセトン溶液にPTIOを0.3g加えて溶かし、その溶液にろ紙を浸した後、クロマト用ろ紙の上で2時間乾燥させた。

2.2.3 パッシブ法(O式)

O式のろ紙は株式会社小川商会から販売されているものを使用した。

- NO₂ : OG-SN-10
NO_x : OG-SN-11
O₃ : OG-SN-16
NH₃ : OG-SN-17

2.3 調査期間

FP法は、平成15年4月から平成26年3月まで調

査した。このうち、平成24年7月から10月までは耐震化工事のため、平成25年8月から11月までは装置のリークのため欠測とした。

N式は、平成16年4月から平成21年3月まで調査した。

O式は、平成21年4月から平成26年3月まで調査した。このうち、NO, NO₂, NO_xについては、平成21年4月から平成23年4月までは、測定誤差の影響で濃度の算出が困難であったことから欠測とした。

2.4 調査項目および分析方法

FP法で使用するろ紙は以下の手順で抽出した。F0, F1, F3には超純水を20ml加えた後、30分間振とう抽出した。F2は超純水を20ml加え、30%H₂O₂溶液を0.02ml加えた後、30分間振とう抽出を行った。

パッシブ法で使用するろ紙について、N式ろ紙は、20mlの超純水を加えた後、30分間振とう抽出を行った。

O式ろ紙は、10mlの超純水を加えた後、30分間振とう抽出を行った。

なお、初期のサンプリングでは、超音波での抽出作業も行っている。

非海塩成分(nss⁻)の算出は、第5次酸性雨全国調査において使用された計算式を用いた。

$$nss^{-}SO_4^{2-}=SO_4^{2-}-0.067\times Na^{+}$$

$$nss^{-}K^{+}=K^{+}-0.0218\times Na^{+}$$

$$nss^{-}Mg^{2+}=Mg^{2+}-0.133\times Na^{+}$$

$$nss^{-}Ca^{2+}=Ca^{2+}-0.0224\times Na^{+}$$

N式での大気濃度の算出に必要なサンプリング速度(m/day)については、サンプリング地点である香北に常時監視装置が無いため、第4次酸性雨全国調査で使用されたサンプリング速度を使用した。

$$HNO_3 : 213, O_3 : 181, HCl : 301,$$

$$SO_2 : 348, NH_3 : 767, NO_2 : 131,$$

$$NO_x : 195 \text{ (m/day)}$$

O式での大気濃度の算出に必要な比例定数 α (ppb·min/ng)については、温度と時間の補正を行い、湿度は考慮しなかった。

3. 結果および考察

3.1 FP法(4段ろ紙法)

3.1.1 経月変化

平成15年度から平成25年度までの大気中濃度の経月変化を、粒子状物質については図2に、ガス状物質については図3に示す。月平均値は、1ヶ月の試料から各物質の総量を求め、20℃換算したガス流量で除して濃度を算出した。温度記録装置が不調の場合は、アメダス(大柵)の平均気温を使用して計算を行った。

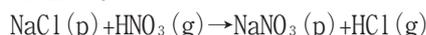
3.1.1.1 粒子状物質（エアロゾル成分）

F0ろ紙上に捕集された粒子状物質について、各成分の経月変化を考察する。

硫酸イオンは、4月から7月にかけて、 $50\sim 70\text{nmol/m}^3$ と高く、8月以降は $30\sim 50\text{nmol/m}^3$ と低い傾向が確認された。大気濃度は全国環境研協議会の第5次酸性雨調査報告書にて報告された全国平均（以下全国平均とする）よりも高めの傾向であり、特に春から初夏にかけてはアジア地域からの大気汚染の流入が考えられる。⁴⁾

硝酸イオンは、冬から春にかけて $10\sim 20\text{nmol/m}^3$ と高い値を示し、6月から11月頃については 5nmol/m^3 の低い値となった。夏場に低い値となるのは、揮発性粒子である硝酸アンモニウム(NH_4NO_3)の解離が進むためだと考えられる。一般に、硝酸イオンの粒子は都市部で高い傾向が確認されており、全国平均の 30nmol/m^3 と比較して香北では低い結果となった。

塩化物イオンは、一般的には海塩粒子である塩化ナトリウム(NaCl)に由来し、ナトリウムイオンやマグネシウムイオンと同様の傾向を示すことが多い。香北は太平洋側の調査地点であるが、やや内陸部にあるため、全国平均と比較してそれほど高い値を示してはいない。また、東北および北海道や新潟から鳥取にかけての日本海側で見られる北西季節風の影響は確認できなかった。気温が高くなる6月から8月にかけて濃度の減少が確認できるが、これは海塩粒子のクロリンロスによる可能性が考えられる。



また、表1に示した各成分の相関表によれば、ナトリウムとの相関は塩化物イオンや塩化水素よりも、塩化物イオンと塩化水素の和に対して強く表れており、このことからクロリンロスが強く示唆される。

ナトリウムイオンは、全国平均および沿岸部地域のデータと比較して、低い値となった。冬から春にかけて数値が高くなる傾向が見られるが、経月変化では 5nmol/m^3 から 25nmol/m^3 の範囲で変動していた。既に述べたように、ナトリウムイオンは海塩粒子の影響を受けることが知られているが、香北ではカリウムなど、他の海塩粒子関連成分との相関が高くない。冬から春にかけての高い値を考えれば黄砂の影響が疑われるが、春先に高い他の成分との相関も低く、これらの原因究明は今後の検討課題である。

カリウムイオンは、主に石炭や植物体の燃焼に起因するが、香北の値は全国平均の 4.4nmol/m^3 と同程度となった。また、平成16年の11月と平成17

年の3月に高い値を示した。

カルシウムイオンの濃度は、全国平均と比較して低い値を示した。経月変化としては、春頃にかけて黄砂が観測された月に高い値を示すが、香北においても3月から4月にかけて高い値を示す傾向があった。また、カルシウムイオンはセメント工場や石灰工場などの地域的発生源の影響を受けることが分かっているが、香北では、平成24年に測定地点である永瀬ダム管理事務所の耐震工事が行われたため、平成24年11月から平成25年1月にかけてコンクリートの粉じんが原因と思われる濃度の上昇が確認されている。

マグネシウムイオンは、海塩粒子に由来することが多く、ナトリウムイオンやカルシウムイオンと似た挙動を示す。香北では、3月と4月の春期に黄砂の影響が確認できる。他の時期については低い値で推移している。

アンモニウムイオンは $50\sim 150\text{nmol/m}^3$ で推移し、全国平均の 68.4nmol/m^3 よりも少し高い値をとる傾向が見られた。アンモニウムイオンは、大気中において硫酸イオンと反応し、硫酸アンモニウム($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)として存在していることが多く、図2に示した経月グラフにおいても同じ挙動が確認できる。

3.1.1.2 ガス状物質（ガス成分）

二酸化硫黄の濃度は $5\sim 60\text{nmol/m}^3$ の値となり、夏期に低く、冬期に高い傾向が見られ、全国平均の 43.8nmol/m^3 よりも低い値となった。

硝酸は、全国平均とほぼ同じ濃度で推移していることが分かった。季節ごとに見ると、春から初夏にかけて高く、夏の終わりから冬にかけて低い値となっている。これは、気温の上昇に伴う光化学反応の活発化により、窒素酸化物(NO_x)が硝酸(HNO_3)になる酸化反応が促進されることや、粒子状物質である硝酸アンモニウム(NH_4NO_3)の解離が起こるためである。気温が高い8月や9月において減少傾向を示しているのは、雨量の増加により、乾性沈着成分が湿性沈着になったと考えられる。

塩化水素は、全国平均よりも若干低い値を示し、季節による変化は見られなかった。

アンモニアは、 $50\sim 200\text{nmol/m}^3$ で推移しており、全国平均と比較して少し低い値となっている。季節による変化では、夏期に高く、冬期に低い傾向が見られる。

3.1.2 経年変化

平成15年度から平成25年度までの大気中濃度の経年変化を、粒子状成分については図4に、ガス

状成分については図5に示す。各成分の年間値は、各月の値の平均から算出した。

3.1.2.1 粒子状物質（エアロゾル成分）

粒子状成分において、多くを占めているのは硫酸イオンとアンモニウムイオンの粒子である。この二つの成分は、硫酸アンモニウム（ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ）の粒子として存在しており、経年グラフで同様の傾向が確認できる。濃度変化については、平成16年から17年にかけて増加したが、その後は、横ばいで推移している。

その他の粒子状成分については、比較的低い濃度で推移している。硝酸イオンの粒子について、平成19年から21年に若干減少傾向が、カルシウムイオンの粒子について、耐震化工事の影響で平成24年に特異的に増加が見られている。

3.1.2.2 ガス状物質（ガス成分）

ガス状成分においても、アンモニアの濃度が高く、年ごとの変化では、平成23年に高い値を示し、その後は減少傾向を示している。その他の成分については、 $5\sim 25\text{nmol/m}^3$ の値であった。

3.1.3 pHおよびEC

F0ろ紙に捕集される粒子状成分について、抽出液のpHとECを測定した。pHとECの経月変化のグラフを図6に、経年変化を図7に示した。評価対象は、平成16年から20年および23年から25年とした。

経月変化のグラフから、pHについては4.5～5.5の値となり、ECについては1.0～4.0mS/mの値となった。pHについては、7月にpHが低くなる傾向が確認できた。また、平成24年11月と平成25年1月にpHが高くなる結果となった。これは、耐震化工事の影響によりカルシウムイオンが増加していることから、pHが高くなったと考えられる。ECについては、4月から5月にかけて黄砂の影響などにより、上昇傾向が見られた。また、平成25年1月からECの値が例年よりも高くなる傾向が見られた。これらの現象および経年変化については、今後の調査を継続してデータを集めることとする。

3.2 パッシブ法

パッシブ法による測定では、N式とO式を使用した。測定方法が異なるため、今回はN式とO式のグラフを分けて記述した。

平成16年から平成20年までのN式のグラフを図8に、平成21年から平成25年までのO式のグラフを図9に、また年度ごとの変化を図10に示す。

3.2.1 経月変化

窒素酸化物については、春期から夏期にかけて低く、秋期から冬期にかけて高くなる傾向となった。大気中の濃度としては二酸化窒素が大部分を占め、一酸化窒素は濃度が高くなる秋期から冬期に数値の上昇が見られた。なお、N式において検出下限値未満の値を示すことがあった。平成25年10月に二酸化窒素の濃度が上昇しているのは、O式のろ紙が雨水により影響を受けたためと考えられる。

アンモニアについては、N式において、冬期に若干の減少傾向が見られるが、全体としては季節における大きな変化は見られなかった。これは、FP法に対してサンプリング期間が1ヶ月から1ヶ月半で長いことから、大気中の濃度が平準化されることによるものと考えられる。平成24年7月から9月に数値が上昇しているのは、耐震化工事に伴いサンプリング場所を変更した際に、仮設トイレの影響を受けたためと考えられる。

オゾンについては、3月から5月にかけて高い値を示し、7月から9月に低い値を示した。これは、季節風によって、大陸からの影響を受けていると考えられる。また、図8および9に併記した高知県内の常時監視局（大篠局）の測定データのグラフと、N式およびO式の測定値を比較すると、経月の濃度変化が同じ傾向であることが確認できた。

3.2.2 経年変化

経年変化では、一酸化窒素、二酸化窒素およびアンモニアとオゾンの濃度は、おおむね横ばいの傾向を示した。

3.3 関連について

大気中に存在する乾性沈着の関係を見るため、各物質の関連を確認した。

粒子状物質の関連については図11に、ガス状成分の関連については図12に、粒子状物質およびガス状物質の関連を表1に示した。FP法とパッシブ法による関連については図13に、大篠局とパッシブ法による関連を図14に示した。

3.3.1 粒子状物質の関連

アンモニウムイオンをカチオンとして、対アニオンによる寄与を確認するため、非海塩性硫酸イオンおよび硝酸イオンとの関連を調べた。

非海塩性硫酸イオンは、決定係数(R^2)が0.75となり、アンモニウムイオンに対するアニオンとして強い関連があった。これから、捕集される粒子

状物質については、硫酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) が多く含まれていることが示唆された。

硝酸イオンについては、決定係数 (R^2) が 0.07 となり、相関はほとんど示されなかった。

石炭や植物体の燃焼など、人為的発生源の可能性を確認するため、非海塩性硫酸イオンと非海塩性カリウムイオンの相関を確認した。結果は、決定係数 (R^2) は 0.36 となり、相関は小さいことが示された。このことから、人為的な影響はあまり含まれないと考えられる。

3.3.2 ガス状物質の相関

ガス状成分について、アンモニアと酸性ガスの相関を確認した。その結果、決定係数 (R^2) は二酸化硫黄が 0.05、硝酸が 0.01、塩化水素が 0.06 となり、ほとんど相関が見られなかった。

3.3.3 サンプルング法での相関

香北には、常時監視装置が設置されていないため、外部動力を使う方法として FP 法によるアンモニアの大気中濃度を基準として、N 式と O 式のアンモニアの大気濃度と相関を取り、図 11 に示した。

結果、N 式は決定係数 (R^2) が 0.28、O 式は決定係数 (R^2) が 0.38 となった。これより、パッシブ法でのサンプルング方法において、N 式と O 式に差があることが分かった。また、決定係数から、動力を用いた測定法と比較して弱い相関が得られることが分かった。

3.3.4 大篠局との相関

オゾンの大気中濃度について、パッシブ法と常時監視局のデータの相関を取り、両者の比較を行った。香北において実施した N 式および O 式のデータを縦軸に、高知県大篠局にあるオゾン測定データを横軸にとり、相関を図 14 にまとめた。その結果、決定係数 (R^2) が 0.57 となり、調査地点に距離があるものの、相関を確認することができた。

4. まとめ

FP 法による粒子状成分の調査を行い、全国平均と比較して、香北は硫酸イオンとアンモニウムイオンが、やや高めの値を示し、それ以外の成分は低い値で推移していることが分かった。これによ

り、粒子状成分において硫酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) が大部分を占めることが確認された。

ガス状成分については、全国平均よりもやや低い値で推移していることが確認された。

pH および EC については、季節変動は見られるが、年間値としては横ばいの結果となった。平成 23 年度の値の変化については、引き続き調査を行っていく。

パッシブ法による調査では、N 式と O 式の経月変化から、常時監視局のデータと比較して、大気濃度の変化を 1 ヶ月単位で調べるのに十分使用可能であることが確認された。

大気成分の相関については、粒子状物質ではアンモニウムイオンと硫酸イオンに相関があり、ガス状成分では相関が見られなかった。FP 法とパッシブ法では、N 式と O 式ともに弱い相関を確認することが出来た。

参考文献

- 1) 全国環境研会誌事務局：全国環境研会誌，27(2)，68-126，2002
- 2) 全国環境研会誌事務局：全国環境研会誌，32(3)，78-152，2007
- 3) 全国環境研会誌事務局：全国環境研会誌，38(3)，84-126，2013
- 4) 全国環境研会誌事務局：全国環境研会誌，39(3)，100-146，2014
- 5) 西川嘉範，田口圭介，井上香織，吉村健一郎：環境化学，10(2)，281-289，2000
- 6) 野口泉ら：大気環境学会誌，42(3)，162-174，2007
- 7) 玉置元則，西川嘉範，平木隆年ら：大気環境学会誌，36(5)，308-317，2001
- 8) 大喜多敏一：酸性雨—複合作用と生態系に与える影響—，太洋社，1996
- 9) 環境庁地球環境部：酸性雨—地球環境の行方—，中央法規出版，1997
- 10) 溝口次夫：酸性雨の科学と対策，丸善，1994
- 11) 村野健太郎：酸性雨と酸性霧，裳華房，1993
- 12) 西川嘉範，畑中弘：大阪環農水研報，1，1-6，2008
- 13) 武市佳子，桑尾房子：高知県における酸性雨調査 第 11 報，20，23-31，2003

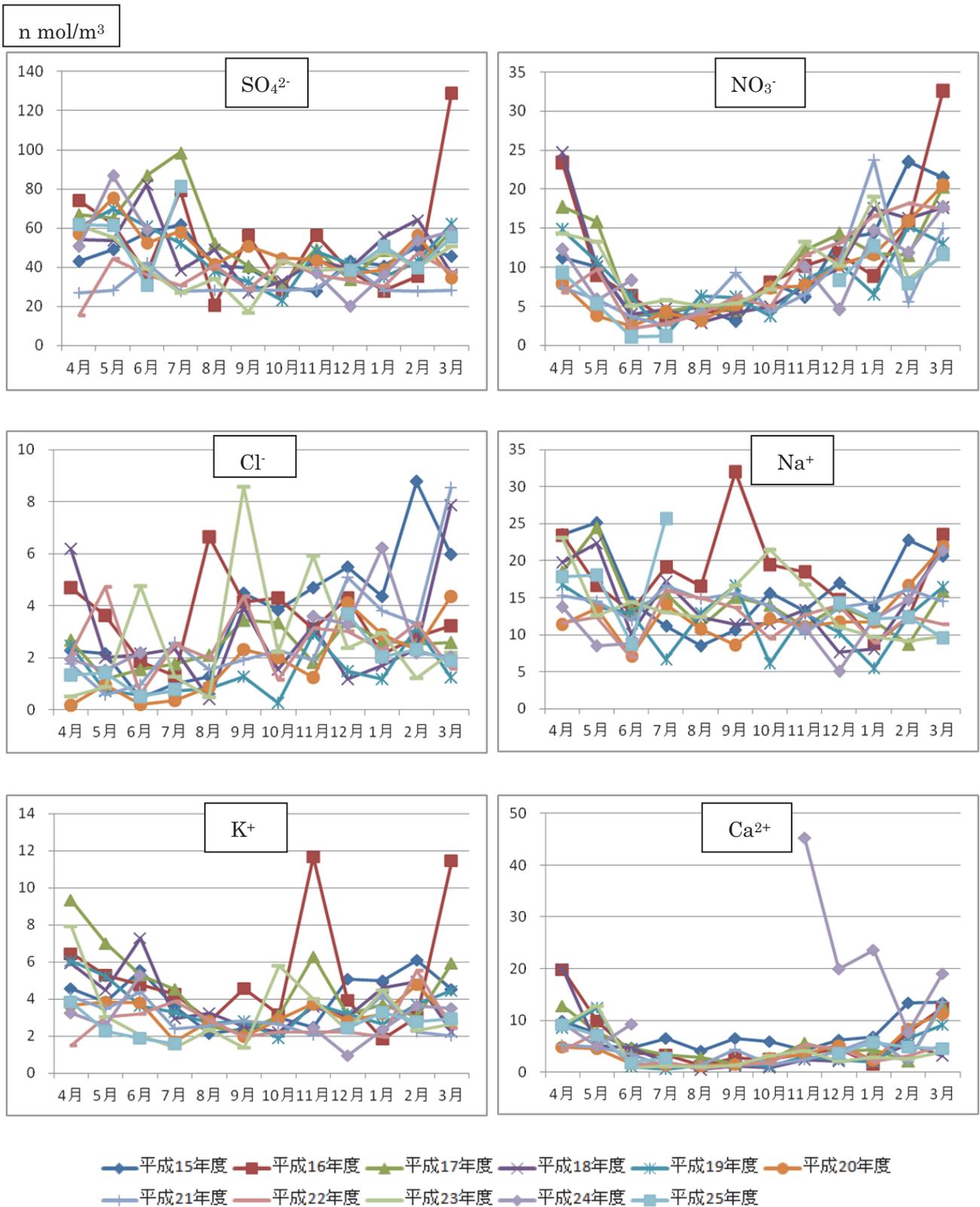


図2 粒子状物質の経月変化(1)

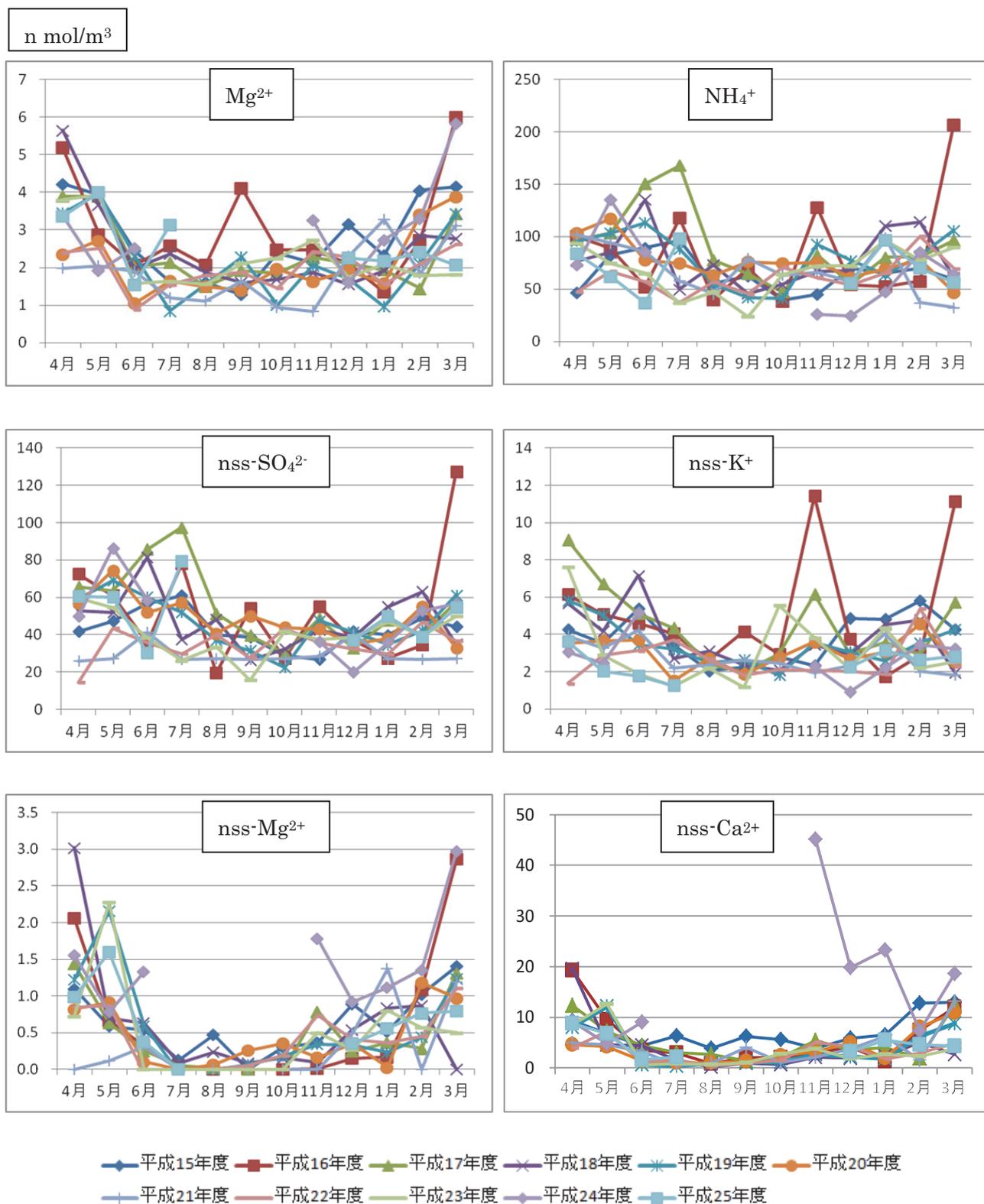


図2 粒子状物質の経月変化(2)

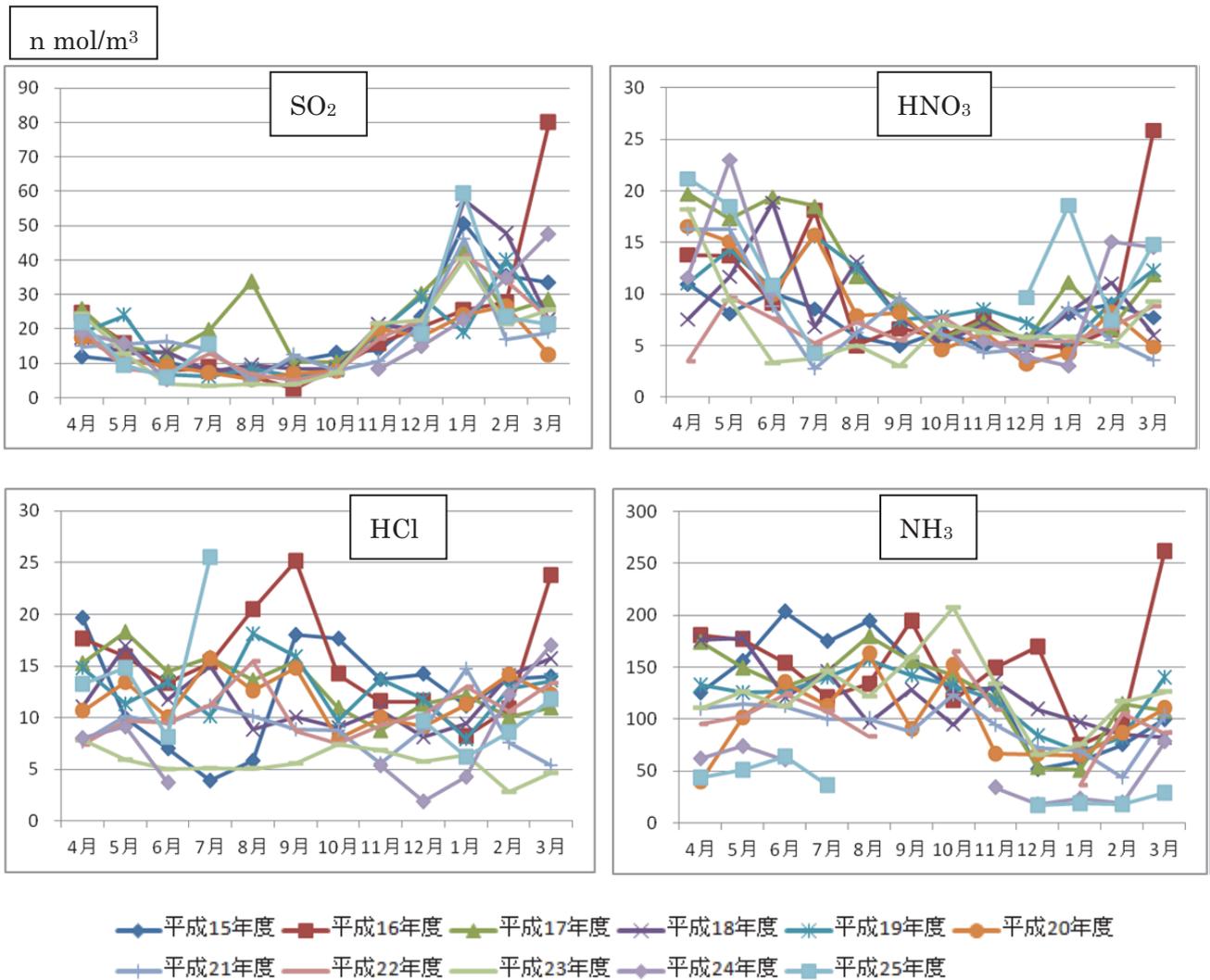


図3 ガス状物質の経月変化

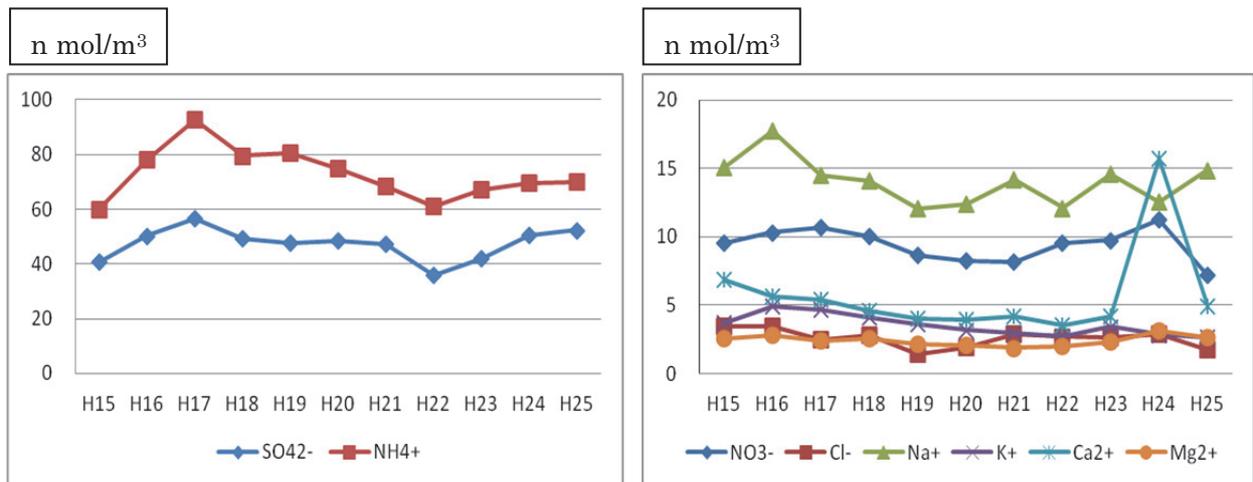


図4 粒子状物質の経年変化

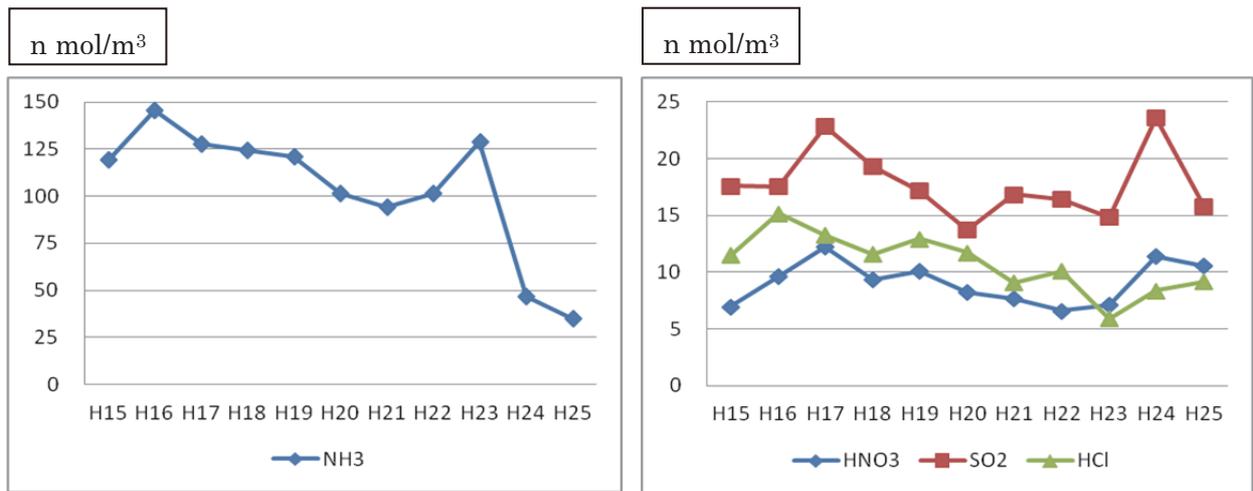


図5 ガス状物質の経年変化

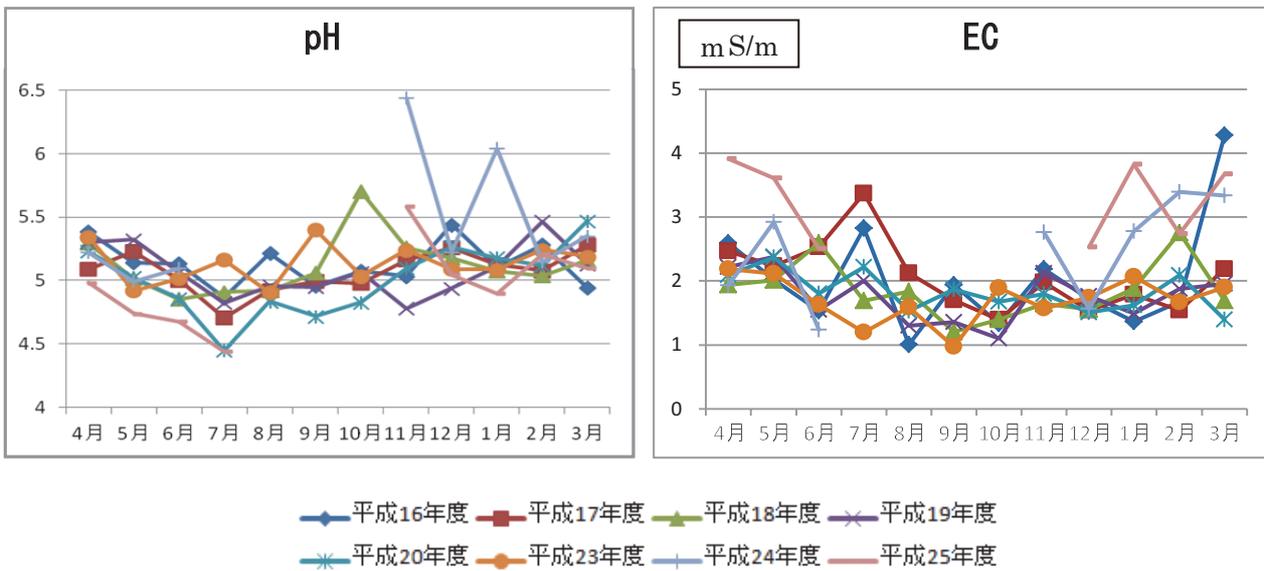


図6 pHおよびECの経月変化

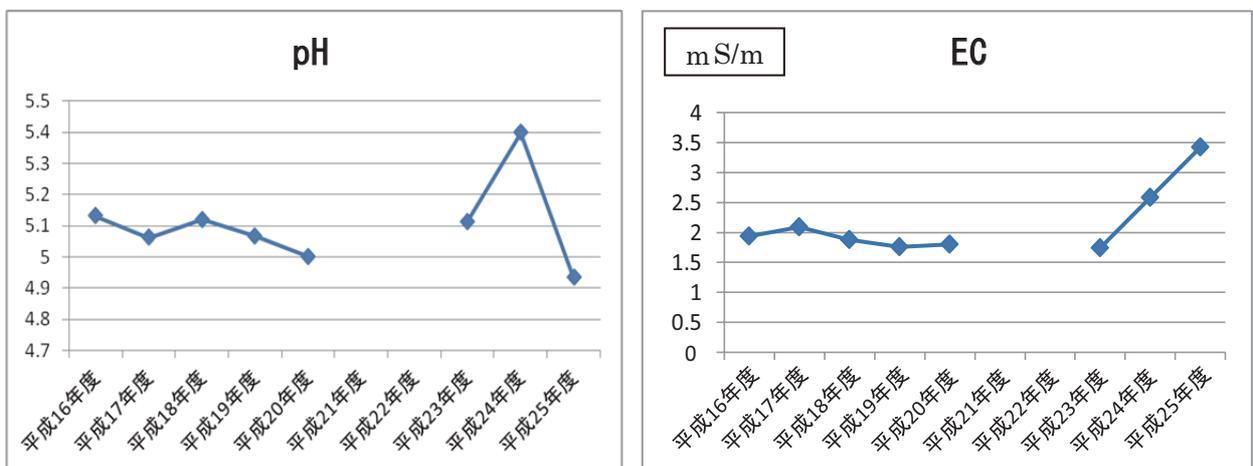


図7 pHおよびECの経年変化



図8 N式の経月変化および常時監視局データ

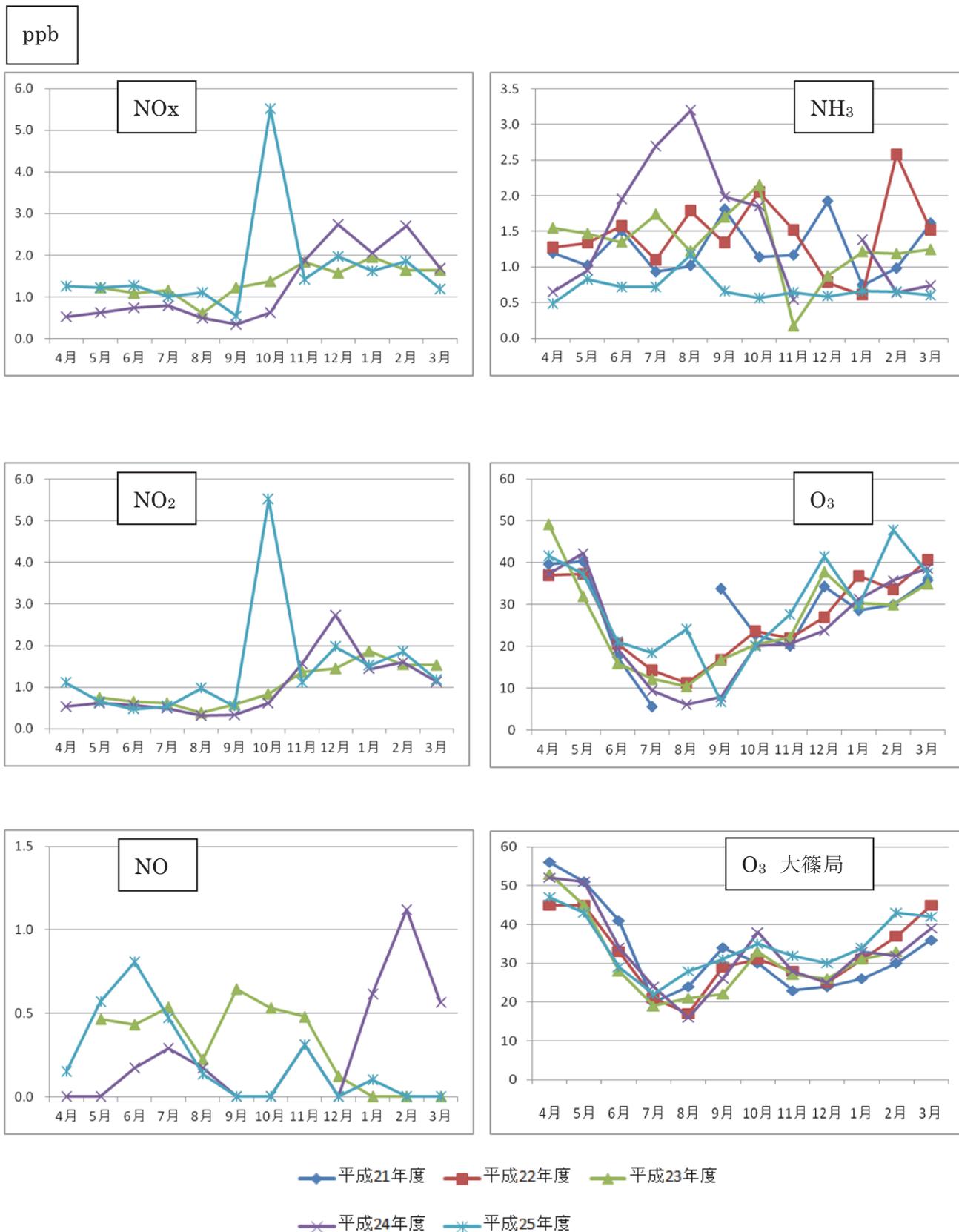


図9 O式の経月変化および常時監視局データ

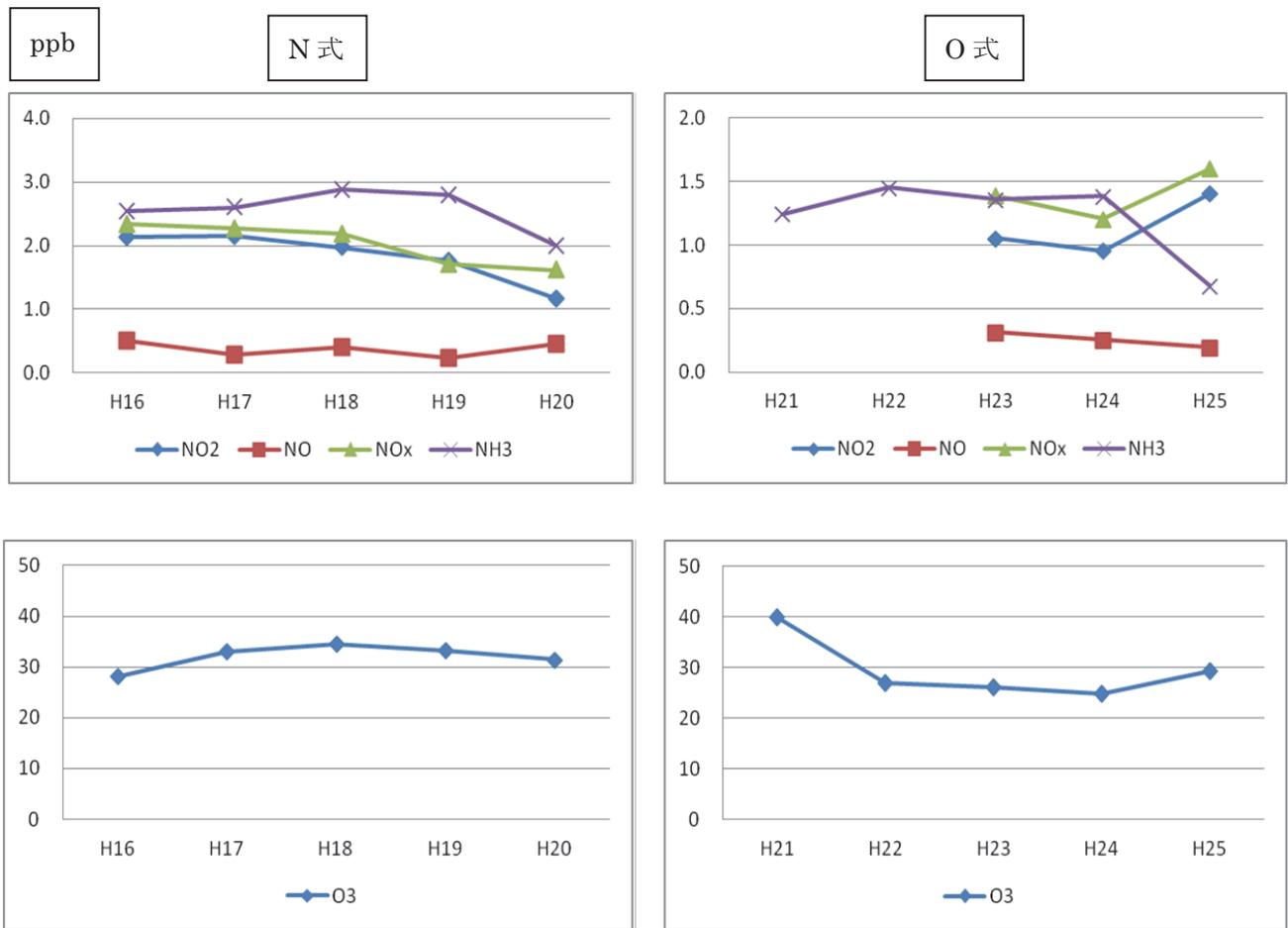


図10 パッシブ法の経年変化

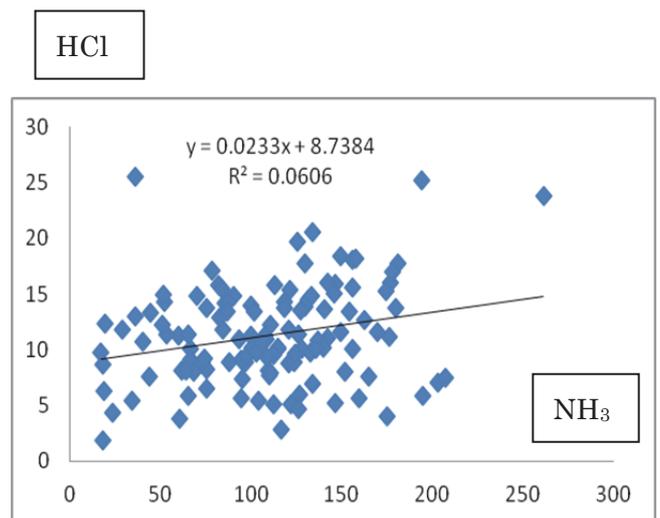
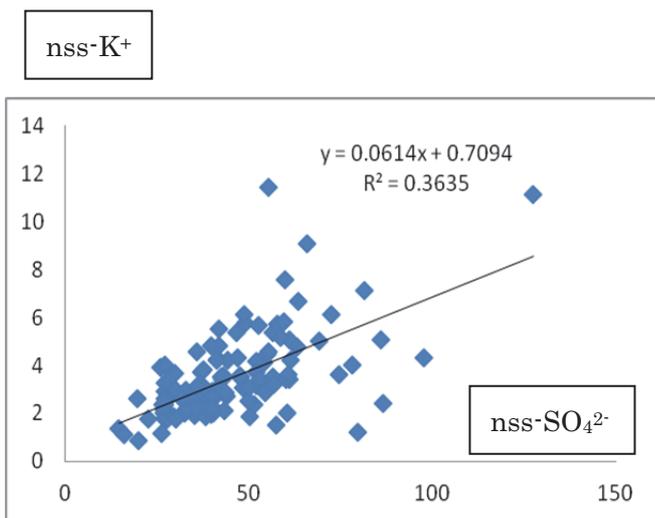
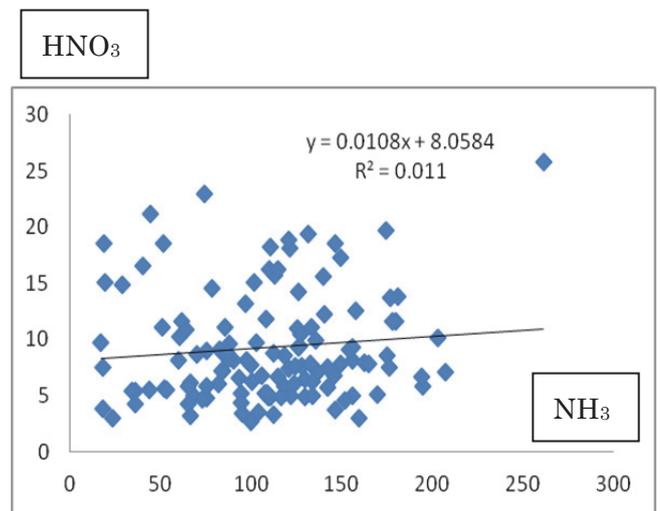
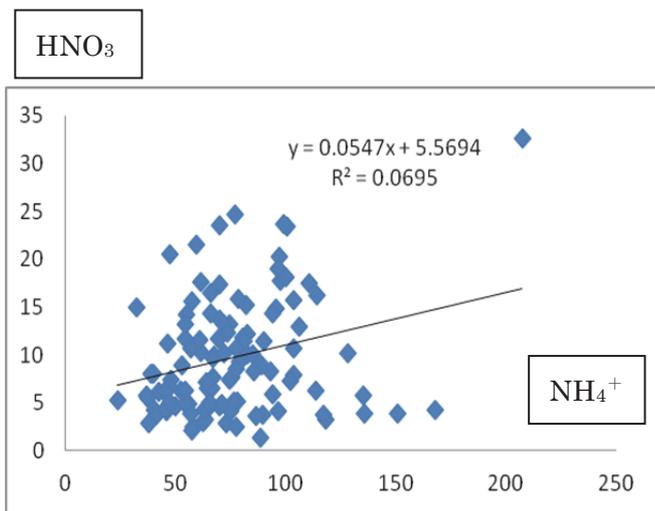
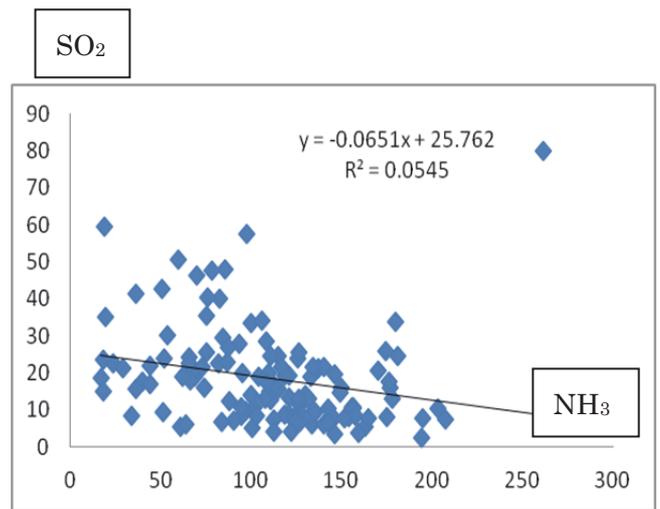
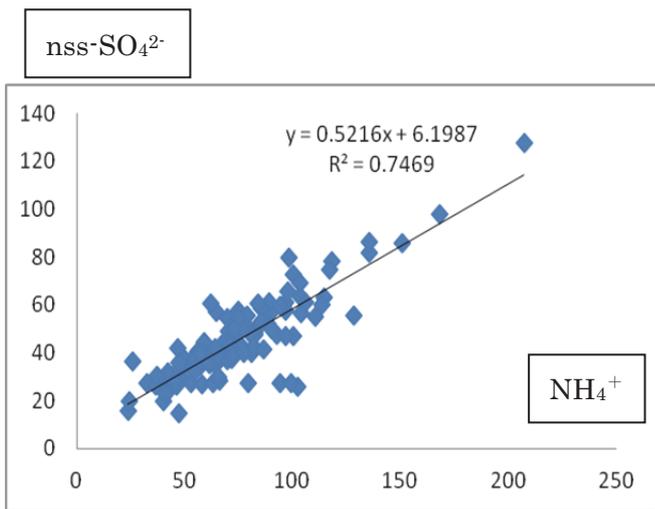


図11 粒子状物質の相関 (n=120)

図12 ガス状物質の相関 (n=122)

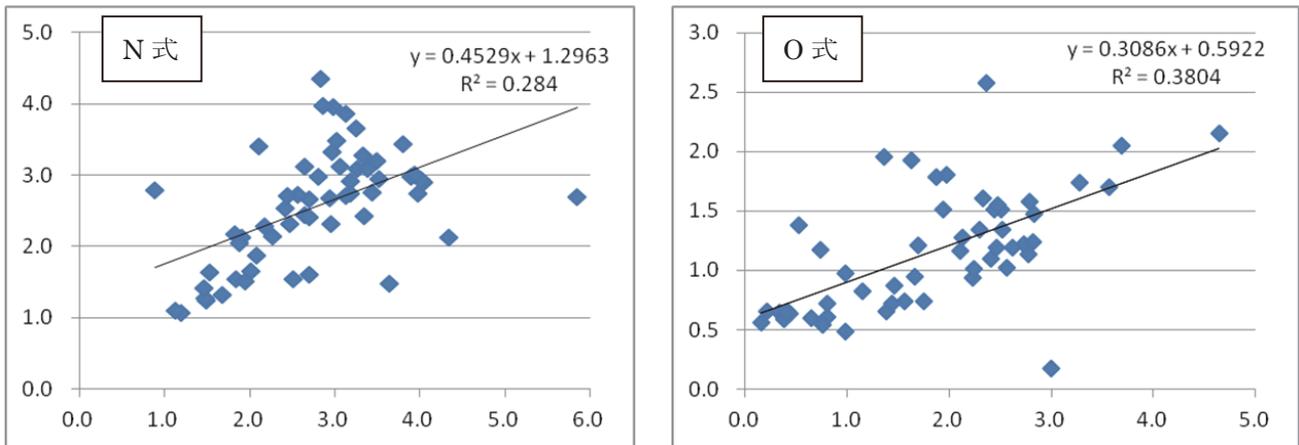


図13 FP法とパッシブ法の相関（N式：n=60 O式：n=53）
（縦軸：FPの濃度，横軸：パッシブサンプラーの濃度）

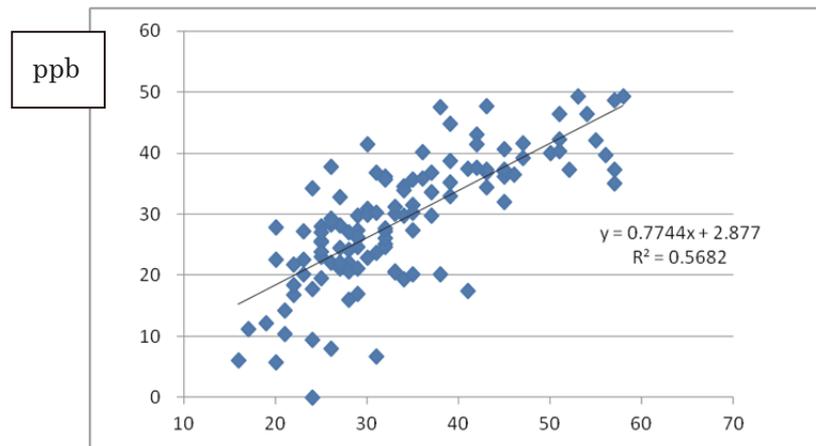


図14 パッシブ法（N式およびO式）と常時監視装置（大篠局）の相関（n=116）
（縦軸：パッシブ法の濃度，横軸：常時監視装置の濃度）

表1 粒子状物質およびガス状物質との相関表

	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	HNO ₃	SO ₂	HCl	NH ₃	HNO ₃ +NO ₃ ⁻	HCl +Cl ⁻	NH ₃ +NH ₄ ⁺
SO ₄ ²⁻	1.00														
NO ₃ ⁻	0.21	1.00													
Cl ⁻	-0.28	0.40	1.00												
Na ⁺	0.23	0.36	0.39	1.00											
K ⁺	0.64	0.47	0.01	0.45	1.00										
Ca ²⁺	0.37	0.70	0.32	0.44	0.51	1.00									
Mg ²⁺	0.41	0.72	0.32	0.74	0.59	0.84	1.00								
NH ₄ ⁺	0.93	0.26	-0.29	0.08	0.65	0.26	0.32	1.00							
HNO ₃	0.84	0.11	-0.35	0.18	0.55	0.31	0.35	0.78	1.00						
SO ₂	0.30	0.75	0.17	0.03	0.39	0.34	0.34	0.42	0.19	1.00					
HCl	0.30	0.20	0.16	0.53	0.33	0.18	0.41	0.22	0.35	0.16	1.00				
NH ₃	0.27	-0.09	-0.05	0.34	0.32	0.14	0.26	0.18	0.23	-0.21	0.27	1.00			
HNO ₃ +NO ₃ ⁻	0.64	0.82	0.10	0.38	0.67	0.71	0.74	0.65	0.66	0.67	0.35	0.07	1.00		
HCl+Cl ⁻	0.16	0.32	0.52	0.61	0.28	0.27	0.48	0.08	0.17	0.21	0.93	0.21	0.34	1.00	
NH ₃ +NH ₄ ⁺	0.70	0.07	-0.19	0.30	0.59	0.24	0.37	0.67	0.59	0.06	0.32	0.85	0.40	0.20	1.00

(n=126 色付きについて危険率 0.1%で有意)