

京都市における乾性沈着モニタリング (2004～2005年度)

山本暁人¹, 小林博恭¹, 友膳幸典¹, 三輪真理子¹, 寺井洋一¹

Results of Dry Deposition Monitoring in Kyoto City (from April 2004 to March 2006)

Akito YAMAMOTO, Hiroyasu KOBAYASHI, Yukinori YUZEN, Mariko MIWA,
Youichi TERAJ

Abstract : The acid deposition (so-called acid rain) consists of wet and dry depositions. The dry deposition monitoring was carried out at urban sites in Kyoto city from April 2004 to March 2006, using the four-stage filter pack method.

During the monitoring period, the volume-weighted annual concentrations ($\text{nmol} \cdot \text{m}^{-3}$; range) of SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+} , representing the ion ingredient in aerosol, were 32.2~20.7, 20.7 ~ 23.2, 6.5 ~ 8.1, 17.8 ~ 18.0, 60.4 ~ 87.8, 3.2 ~ 4.1, 5.1 ~ 6.2, and 2.8 ~ 2.9, respectively.

The monthly average concentrations of SO_4^{2-} , NH_4^+ , K^+ and Mg^{2+} , were the lowest in winter. Those of NO_3^- and Na^+ were twice as high as in spring and autumn, while those of Cl^- were the lowest in summer. Ca^{2+} was comparatively high in spring. Also, the volume-weighted annual concentrations ($\text{nmol} \cdot \text{m}^{-3}$; range) of SO_2 , HNO_3 , HCl and NH_3 , which were representing the gas ingredient, were 27.9 ~ 29.6, 23.2 ~ 29.5, 15.7 ~ 16.8, 97.7 ~ 111, respectively. The monthly average concentrations of SO_2 and NH_3 were the lowest in winter. As for the seasonal changes, HNO_3 and HCl concentrations were high in the summer, and low in winter.

Subsequently, estimation of dry deposition amounts of SO_4^{2-} and NO_3^- was made for the obtained results with the inferential method using dry deposition velocities in the literature. The annual amounts ($\text{mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{month}^{-1}$) of dry deposition for SO_4^{2-} (aerosol + gas) were 1.9 ~ 38.0, which accounted for 8.2 ~ 61.5 % of total deposition. Similarly, those of NO_3^- (aerosol + gas) were estimated as 6.4 ~ 56.3, and accounted for 18.7 ~ 64.6 % of total deposition. It is concluded that the dry deposition amounts of SO_4^{2-} and NO_3^- in Kyoto city accounted for the major components in acid rain.

Key Words : 酸性雨 acid rain, 乾性沈着 dry deposition, 4段ろ紙法 four-stage filter pack method

I はじめに

排出源から放出された酸性物質及び酸化性物質は大気中において変質・輸送される。そして、除去過程として地表面等に到達し沈着する。沈着過程には、降水に伴う湿性沈着とエアロゾルやガスが直接地表面等に到達する乾性沈着がある¹⁾。

湿性沈着モニタリングは京都市においても降水の酸性化の実態を長期的に把握することを目的として、1983年度から市内1地点において調査を実施している。これまでの調査結果は、2004年度まで当所の年報^{2)~9)}にて報告されている。

一方、乾性沈着モニタリングは従来湿性/乾性分別採取装置を用いてバケツなどに採取する代理表面法によって

測定されてきた⁷⁾が、重力沈降するエアロゾル、慣性衝突及び拡散で入ってくる一部のエアロゾルと拡散で入ってくる一部のガスで乾性沈着過程の一部を反映しているに過ぎなかった¹⁰⁾。つまり、気象条件、汚染物質の性質(拡散係数、吸湿性、エアロゾルでは粒径など)及び沈着する表面の状態により沈着速度が大きく変化するなどが原因でその測定方法及び操作方法が複雑になり、湿性沈着に比べて確立されていない部分がある。

大気中の沈着物質濃度を求める方法として、4段ろ紙法(フィルターパック法)¹¹⁾、デニューダー管、自動測定機、パッシブサンプラーなどがある。いずれの方法も一長一短があり、現時点では4段ろ紙法が、堅牢さ、経済的、扱いやすさの面から最適の方法と考えられ¹²⁾、全国環境研協議会(以下、全環研)酸性雨全国調査に用いられている。そこで今回は、4段ろ紙法により、2004から2005年

¹⁾ 京都市衛生公害研究所 環境部門

度までの2年間、乾性沈着物質の大気濃度のモニタリングを実施したので、その調査結果について報告する。

II 調査方法

1. 調査地点及び調査期間

調査は京都盆地のほぼ中央で準工業地域に位置する京都市衛生公害研究所（京都市中京区壬生東高田町）の5階建屋上にて、2004年4月（以下、図表では'0404等と表現する）から2006年3月までの期間実施した。

2. 試料採取と分析方法

大気中のエアロゾル及びガス成分の測定は全環研第3次酸性雨全国調査実施要領¹²⁾に準じて実施した。表1に示す4種類のろ紙（F₀～F₃）を装着した図1に示す4段ろ紙法で、毎分1Lの吸引速度にて1週間単位で大気中のエアロゾル及びガス成分を連続採取し、採気量を積算流量計で計測した。この捕集ろ紙を蒸留水（F₂は0.03% H₂O₂溶液）20 mLで20分間振とう抽出し、孔径0.45 μmのメンブランフィルターでろ過したものをイオンクロマトグラフィー（以下、IC法）で分析した。

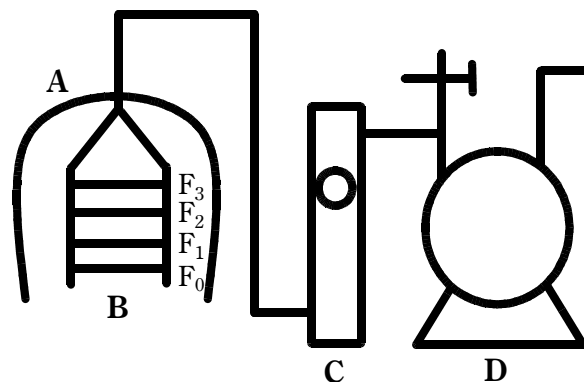
エアロゾル中のイオン成分8種類（SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺）については、F₀段ろ紙で測定したそれぞれのイオン成分濃度とした。ガス中の4物質（SO₂、HNO₃、HCl、NH₃）の濃度算出方法は、次のとおりである。SO₂はF₁とF₂より測定したSO₄²⁻濃度の合算、HNO₃はF₁より測定したNO₃⁻濃度、HClはF₁とF₂より測定したCl⁻濃度の合算、NH₃はF₁とF₃より測定したNH₄⁺濃度の合算より求めた。なお、各分析項目の平均値は採気量で重み付けした加重平均値として算出した。

III 結果と考察

1. 測定データの評価

1) 測定データの完全度

全環研が実施している第4次酸性雨全国調査では、各機



A：シェルター
B：ろ紙ホルダー（NILU製4段ホルダー）
C：積算流量計（STEC製SEF-51）
D：ダイヤフラム型ドライ真空ポンプ（IWAKI製S215M）

図1 4段ろ紙法による捕集法

関から報告されたデータを月間又は年間データ同士を比較検討する場合、欠測を考慮したデータの完全度が高いだけでなく各データ間の試料採取期間のズレ（適合度）が小さいことも重要である¹³⁾としている。今回、全環研調査期間に準じて測定を実施し、今後モニタリングを継続するにあたり全環研データを用いて全国との比較検討をしていきたいと考えているため、式（1）に示す全環研調査が定義する完全度（測定期間の適合度を含む）を用いて、データを評価した。

$$\text{完全度 (\%)} = (100 \times A) \div (B + C) \quad (1)$$

A：全環研指定期間と適合した日数

B：全環研指定期間の日数

C：全環研指定期間から外れた日数

この式を基に、月単位では完全度が60%未満のデータ、年単位では80%未満のデータを解析から除外した。その結果、2004年5月のデータが4週中1週が欠測して月単位における完全度が59%となったため、月平均値を解析から除外した。

表1 4段ろ紙法による大気中エアロゾル及びガス成分の測定方法

捕集ろ紙	抽出液	測定対象イオン	分析法
F ₀ 段 PTFE ADVENTEC製T080A047A	蒸留水	SO ₄ ²⁻ 、NO ₃ ⁻ 、Cl ⁻ 、Na ⁺ 、NH ₄ ⁺ 、K ⁺ 、Ca ²⁺ 、Mg ²⁺	IC法
F ₁ 段 ポリアミド PALL製ULTIPOR N66	蒸留水	SO ₄ ²⁻ 、NO ₃ ⁻ 、Cl ⁻ 、NH ₄ ⁺	
F ₂ 段 6%K ₂ CO ₃ +2%グリセリン含浸セルロース ADVENTEC製No.51A	0.03%H ₂ O ₂	SO ₄ ²⁻ 、NO ₃ ⁻ 、Cl ⁻	
F ₃ 段 5%H ₃ PO ₄ +2%グリセリン含浸セルロース ADVENTEC製No.51A	蒸留水	NH ₄ ⁺	

2) イオンバランス

エアロゾルを捕集する F₀段ろ紙（テフロンフィルター）抽出液は、硫酸ミストが多い場合などを除けば抽出液の pH は 5 以上で、あまり H⁺濃度が低い場合が多い。したがって、イオン合計に H⁺濃度があまり影響しないため、測定した 8 種類のイオンを用いて陽イオンと陰イオンではほぼ 1 : 1 の直線上に載ることが分かっている¹³⁾。そこで、図 2 に試料採取単位での F₀段ろ紙抽出液中のイオンバランスを示した。図中の点線の内側が 1 : 1 の関係より ± 100 μeqL⁻¹の範囲を示している。今回解析対象としたデータは大きく外れたものはなかった。

2. エアロゾル中のイオン及びガス成分濃度

1) イオン濃度組成

図 3 にエアロゾル中の 2 年間の平均イオン濃度組成 (neq・m⁻³) を陰イオン (TA) と陽イオン (TC) 別に示した。陰イオンでは SO₄²⁻の占める割合が最も高く、次に NO₃⁻、Cl⁻の順に高かった。陽イオンでは NH₄⁺の占める割合が最も高く、次に Na⁺、Ca²⁺の順に高かった。

SO₄²⁻と Ca²⁺は海塩由来のものとは非海塩由来のものがある。Na⁺を全て海塩由来と仮定して、Na⁺を基準に海塩組成比より海塩由来分を算出して、その残りを非海塩由来濃度とすると、SO₄²⁻のうち非海塩由来成分は 75.7 neq・m⁻³ (97.2%) で、Ca²⁺は 10.5 neq・m⁻³ (92.9%) と非海塩由来の占める割合が高かった。

2) 年平均値と季節変化

表 2 にエアロゾル中のイオン及びガス成分濃度の年平均値を、図 4 には各成分の季節変化を示した。

(1) エアロゾル中のイオン成分

① SO₄²⁻

2005 年度の年平均値は 2004 年度に比べ若干濃度が高かった。月平均値は 12 月から 2 月にかけて低濃度となる傾向を示した。最高値は 2005 年 6 月の 111 nmol・m⁻³ で、最低値は 2005 年 1 月の 11.1 nmol・m⁻³ であった。夏季に高濃度を示した月があるのは、光化学反応により生成した蒸気圧の低い H₂SO₄ が水を吸収し粒子化した^{11, 14)}ためだと考えられる。

② NO₃⁻

2 年間の年平均値はほぼ同程度であった。月平均値は春季と秋季に高濃度を示す傾向がみられた。最高値は 2006 年 3 月の 41.2 nmol・m⁻³ で、最低値は 2004 年 8 月の 8.0 nmol・m⁻³ であった。夏季における高温時には式 (2) の反応に



より、ろ紙上で捕集されたエアロゾルの揮発が大きくなったことや、大気中に HNO₃ として存在する割合が高くなったため¹³⁾と考えられる。

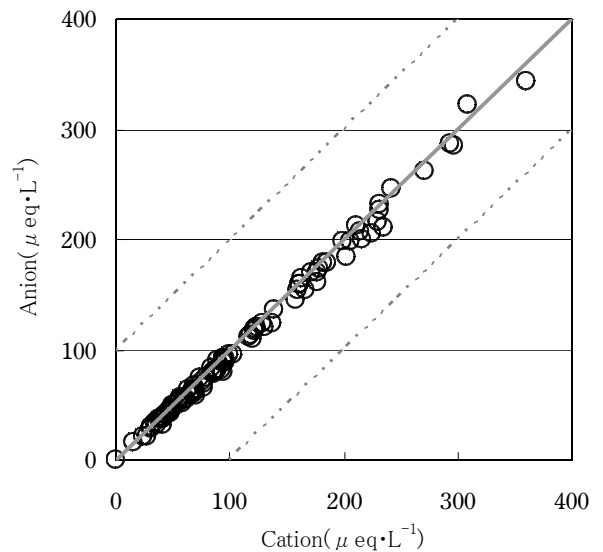


図 2 F₀段ろ紙抽出液のイオンバランス

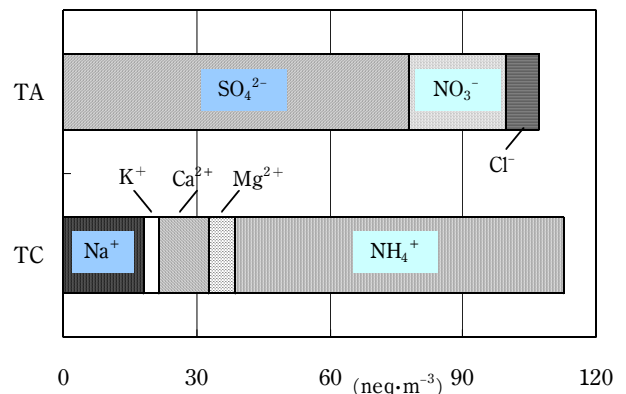


図 3 エアロゾル中のイオン濃度組成

表 2 大気中のエアロゾル中イオン及びガス成分の年平均値

年度	調査 日数	エアロゾル中イオン成分 (nmol・m ⁻³)								ガス成分 (nmol・m ⁻³)			
		SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HNO ₃	SO ₂	HCl	NH ₃
2004	348	32.2	20.7	8.1	17.8	60.4	3.2	5.1	2.8	23.2	27.9	16.8	101
2005	361	45.6	23.2	6.5	18.0	87.8	4.1	6.2	2.9	29.5	29.6	15.7	97.7

※年平均値は捕集空気量で重み付けした加重平均値

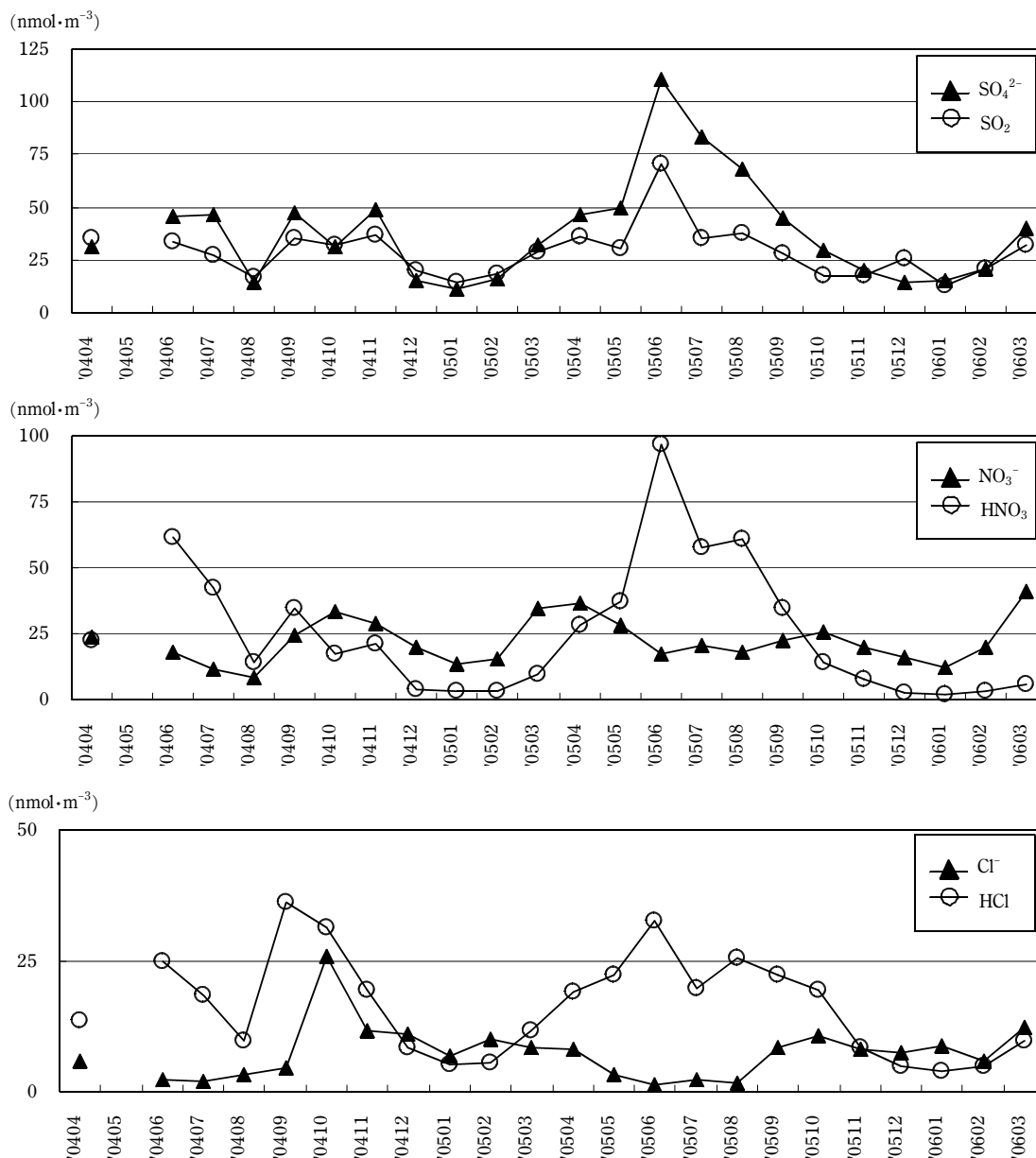


図4-1 エアロゾル中のイオン及びガス成分の季節変化

③ Cl^-

2年間の年平均値はほぼ同程度であった。月平均値は6月から8月にかけて低濃度を示す傾向がみられた。最高値は2004年10月の $25.7\text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ で、最低値は2005年6月の $1.4\text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ であった。夏季に低濃度を示したのは、大気中又はテフロンろ紙上での Cl^- が失われる式(3)、(4)



などの反応が起きたと¹³⁾考えられる。

④ Na^+

2年間の年平均値はほぼ同程度であった。月平均値は春季と秋季に高濃度を示す傾向がみられた。最高値は2004年

10月の $46.3\text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ で、最低値は2006年2月の $7.0\text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ であった。

⑤ NH_4^+

2005年度の年平均値は2004年度に比べ若干濃度が高かった。月平均値は12月から2月にかけて低濃度となる傾向を示した。最高値は2005年6月の $203\text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ で、最低値2004は年8月の $25.5\text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ であった。

⑥ K^+

2年間の年平均値はほぼ同程度であった。月平均値の季節変化はわずかではあるが、12月から2月にかけて低濃度となる傾向を示した。最高値は2005年6月の $8.3\text{nmol}\cdot\text{L}^{-3}$ で、最低値は2004年8月の $1.0\text{nmol}\cdot\text{L}^{-3}$ であった。

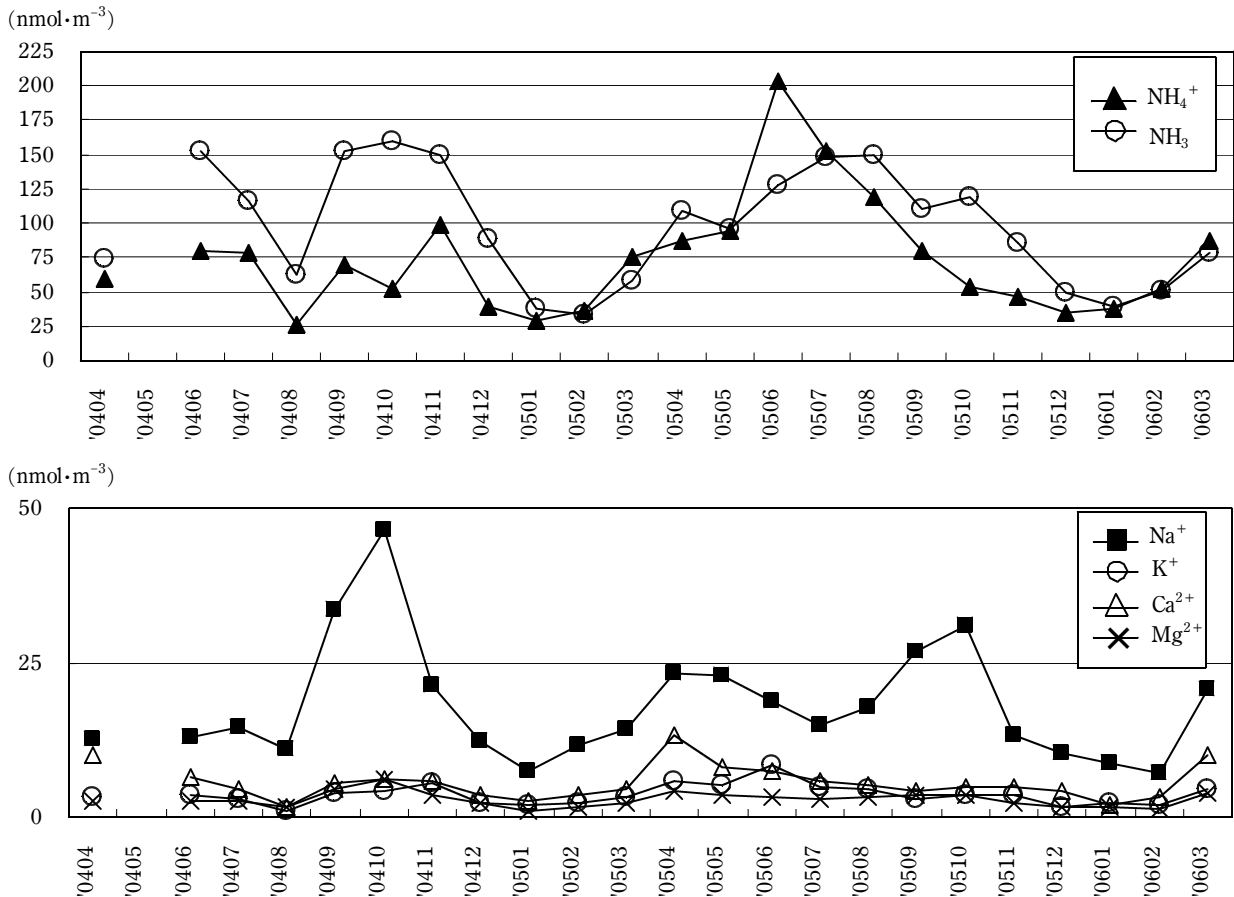


図4-2 エアロゾル中のイオン及びガス成分の季節変化

⑦ Ca^{2+}

2年間の年平均値はほぼ同程度であった。月平均値の季節変化はわずかではあるが、春季に京都市内で黄砂が観測された¹⁵⁾2004年4月(6日間), 2005年4月(5日間)及び2006年3月(2日間)は特に高かった。ただし、秋季に黄砂が観測された2005年11月(3日間)は高くなかった。最高値は2005年4月の $13.2\text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ で、最低値は2004年8月の $1.6\text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ であった。

⑧ Mg^{2+}

2年間の年平均値はほぼ同程度であった。月平均値の季節変化はわずかではあるが、12月から2月にかけて低濃度となる傾向を示した。最高値は2004年10月の $6.1\text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ で、最低値は2005年1月の $0.9\text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ であった。

(2) ガス成分

① SO_2

2年間の年平均値はほぼ同程度であった。月平均値はエアロゾル中の SO_4^{2-} とほぼ同程度の季節変化を示し、12月から2月にかけて低濃度となる傾向を示した。最高値は2005年6月の $70.4\text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ で、最低値は2006年1月の $12.6\text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ であった。

② HNO_3

2年間の年平均値はほぼ同程度であった。月平均値は6から9月にかけて高く、12月から2月にかけて低くなる傾向を示した。最高値は2005年6月の $97.0\text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ で、最低値は2006年1月の $2.0\text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ であった。夏季に高濃度を示した月があるのは、光化学反応により NO_x から HNO_3 が生成した^{11, 14)}ためだと考えられる。

③ HCl

2年間の年平均値はほぼ同程度であった。月平均値は6から9月にかけて高く、12月から2月にかけて低くなる傾向を示した。最高値は2004年9月の $36.0\text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ で、最低値は2006年1月の $3.9\text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ であった。

④ NH_3

2年間の年平均値はほぼ同程度であった。月平均値はエアロゾル中の NH_4^+ とほぼ同程度の季節変化を示し、1月と2月に低濃度となる傾向を示した。最高値は2004年10月の $159\text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ で、最低値は2005年2月の $33.9\text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ であった。

3. 乾性沈着量の評価

1) インファレンシャル法による乾性沈着量の推計

酸性雨の土壌や生態系への影響をみるための指標として、地表に到達した総沈着量で評価する。総沈着量は湿性及び乾性沈着量を合わせることにより算出する。湿性沈着量は降水量と降水中のイオン成分濃度の積算により算出するため、比較的容易に計算できる。一方、乾性沈着量を算出するためには測定方法及び評価方法が複雑である。インファレンシャル法は、乾性沈着量 (F) をモデルより求めた乾性沈着速度 (Vd) と測定で得られた沈着物質の大気中濃度 (C) との積より推定する方法である。つまり、乾性沈着量は式 (5) により求められる¹¹⁾。

$$F = Vd \times C \times 0.0259 \quad (5)$$

F : 乾性沈着量 ($\text{mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{month}^{-1}$)

Vd : 乾性沈着速度 ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)

C : 沈着物質濃度 ($\text{nmol} \cdot \text{m}^{-3}$)

今回は全環研第3次酸性雨全国調査で乾性沈着量の評価に用いられた Vd の最大値、最小値及び平均的な値として針葉樹 (スギ) に対する値の3種類¹⁶⁾を用いて SO_4^{2-} と NO_3^- の乾性沈着量を試算した。これらの Vd の値を表3に示した。3種類の Vd で算出した乾性沈着量と同地点でモニタリングしている湿性沈着量の年間総沈着量を図5に、季節変化を図6に示した。

表3 乾性沈着量の推計に用いた沈着速度

(単位: $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)	SO_4^{2-}	NO_3^-	SO_2	HNO_3
最小沈着速度	0.1	0.1	0.1	0.77
最大沈着速度	0.96	0.50	2.6	5.8
針葉樹 (スギ)	暖候季 [※]	0.15	1.1	1.7
	寒候季 [※]	0.26	0.26	0.61

※暖候季 (4~9月), 寒候季 (10~3月)

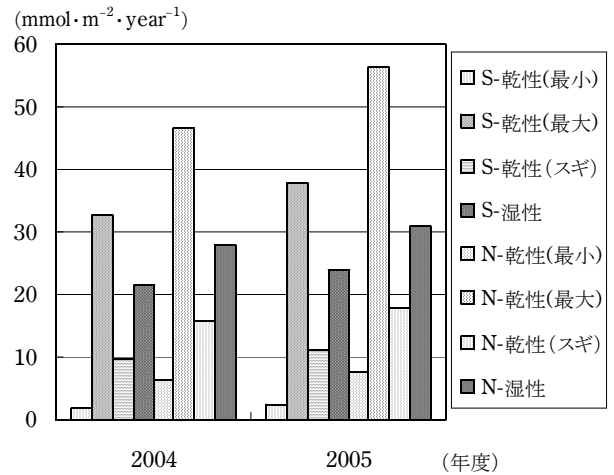


図5 SO_4^{2-} 及び NO_3^- の年間沈着量 (例えば、S-乾性とは SO_4^{2-} の乾性沈着量を示す)

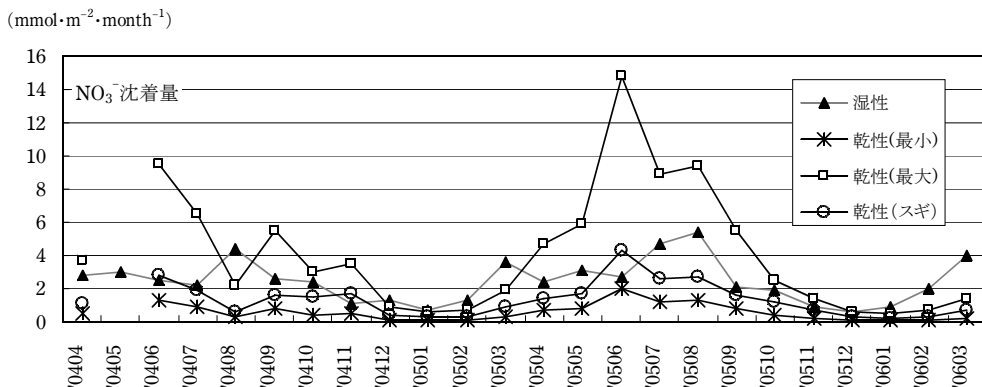
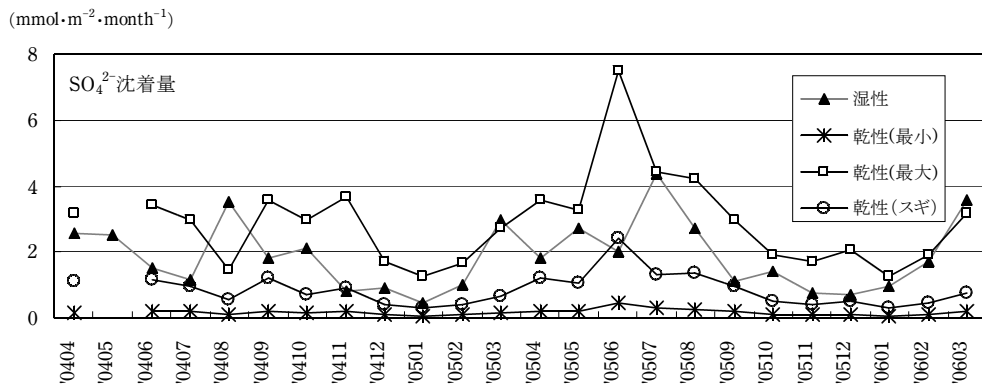


図6 インファレンシャル法による SO_4^{2-} 及び NO_3^- の乾性沈着量と湿性沈着量の季節変化

2) 総沈着量中の乾性沈着量

(1) SO_4^{2-}

2年間の年沈着量は乾性沈着及び湿性沈着ともほぼ同程度であった。月間の乾性沈着量は最小沈着速度の場合0.1~0.5 $\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{month}^{-1}$ 、最大沈着速度の場合1.2~7.5 $\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{month}^{-1}$ 、スギへの沈着速度の場合0.3~2.4 $\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{month}^{-1}$ の範囲で季節変化を示し、月間総沈着量の2.2~82.4%を占めていた。

(2) NO_3^-

2年間の年沈着量は乾性沈着及び湿性沈着ともほぼ同程度であった。月間の乾性沈着量は最小沈着速度の場合0.1~2.0 $\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{month}^{-1}$ 、最大沈着速度の場合0.5~14.8 $\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{month}^{-1}$ 、スギへの沈着速度の場合0.2~4.3 $\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{month}^{-1}$ の範囲で季節変化を示し、月間総沈着量の5.2~84.5%を占めていた。12月と1月は乾性沈着量及び湿性沈着量ともに年間を通して最も低かった。

IV まとめ

2004年度から2005年度の期間、京都市において乾性沈着モニタリングを実施した。

エアロゾル中のイオン成分の年平均濃度 ($\text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$) は、 SO_4^{2-} 32.2~45.6, NO_3^- 20.7~23.2, Cl^- 6.5~8.1, Na^+ 17.8~18.0, NH_4^+ 60.4~87.8, K^+ 3.2~4.1, Ca^{2+} 5.1~6.2, Mg^{2+} 2.8~2.9であった。季節変化は、 SO_4^{2-} , NH_4^+ , K^+ 及び Mg^{2+} は冬季が低く、 NO_3^- , Na^+ は春季と秋季が高く、 Cl^- は夏季が低く、 Ca^{2+} はわずかではあるが春季が高い傾向を示した。

ガス成分の年平均濃度 ($\text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$) は、 SO_2 27.9~29.6, HNO_3 23.2~29.5, HCl 15.7~16.8, NH_3 97.7~101であった。季節変化は SO_2 と NH_3 がは冬季に低く、 HNO_3 と HCl は夏季に高く冬季に低い傾向を示した。

測定結果をもとにインフレンシヤル法により SO_4^{2-} と NO_3^- の乾性沈着量 ($\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{month}^{-1}$) を試算した。 SO_4^{2-} の年間乾性沈着量は1.9~38.0で、湿性沈着とあわせた総沈着量の8.2~61.5%となった。 NO_3^- の年間乾性沈着量は6.4~56.3で、総沈着量の18.7~64.6%となった。いずれの物質においても乾性沈着の寄与が無視できないことが示唆された。

V 参考文献

- 1) 酸性雨対策検討会：酸性雨対策調査総合とりまとめ報告書、8-75 (2004)
- 2) 重田勇夫, 友膳幸典, 徳田純夫：京都市における酸性雨について(第1報), 京都市公害センター年報, **6**, 61-76(1985)
- 3) 重田勇夫, 友膳幸典, 他：京都市における酸性雨について(第2報), 京都市公害センター年報, **7**, 63-69(1986)
- 4) 重田勇夫, 徳田純夫：酸性雨のイオン成分降下量について, 京都市公害センター年報, **8**, 50-59(1987)
- 5) 小畑九仁雄, 橋本和平：酸性雨の調査結果について(昭和62年度~平成元年度), 京都市公害センター年報, **11**, 34-42(1990)
- 6) 京都市衛生公害研究所 環境部門：ろ過式採取装置による酸性雨調査, 京都市衛生公害研究所年報, **59**, 135-144(1993)
- 7) 京都市衛生公害研究所 環境部門：ろ過式一括採取装置及び湿性/乾性物採取装置による降下物量について, 京都市衛生公害研究所年報, **60**, 146-148(1994)
- 8) 山本暁人, 松本正義, 他：京都市における酸性雨調査, 京都市衛生公害研究所年報, **67**, 103-109(2001)
- 9) 山本暁人, 松本正義, 他：京都市における酸性雨調査(2000~2004年度), 京都市衛生公害研究所年報, **71**, 89-94(2005)
- 10) 酸性雨調査法研究会編：酸性雨調査法, 123-155 (1993)
- 11) 松本光弘, 村野健太郎：インフレンシヤ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, **7**, 495-505 (1998)
- 12) 全国環境研協議会 酸性雨調査研究部会：第3次酸性雨共同調査実施要領(1999)
- 13) 全国環境研協議会 酸性雨研究部会, 第4次酸性雨全国調査報告書(平成15年度), 全国環境研会誌, **30**, 58-135 (2005)
- 14) 片岡正光, 竹内浩士：酸性雨と大気汚染, 三共出版, 18-46, 東京(1998)
- 15) 京都地方気象台：京都府気象月報(2004年4月-2006年3月)
- 16) 全国環境研協議会 酸性雨研究部会, 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**, 66-161 (2001)