

川崎市における代理表面法を用いた乾性沈着量の年変化(1988年度~2001年度)

Results of Dry Deposition by Surrogate Surface Method in Kawasaki City

米屋由理	Yuri	YONEYA
豊田恵子	Keiko	TOYODA
原美由紀	Miyuki	HARA
高橋篤	Atsushi	TAKAHASHI
井上俊明	Toshiaki	INOUE

キーワード：乾性沈着，代理表面法

Key words : dry deposition, surrogate surface method

1 はじめに

大気汚染物質の大気からの除去過程は湿性沈着と乾性沈着に大別される。湿性沈着とは雨や雪，霧などに気体や粒子状物質が溶け込んだ状態で地上に沈着するものであり，乾性沈着とは気体又は粒子状物質が降水によらずに大気から地表面(建造物，植物表面を含む)へ輸送され，それらの表面に捕捉される過程である。乾性沈着による沈着量は湿性沈着とほぼ同等であるという報告^{1), 2)}があり，「酸性雨」として知られている湿性沈着と同様，乾性沈着の評価が必要である。しかしながら，乾性沈着の評価方法は未だ確立されていない。

川崎市では1988年9月から田島一般環境大気測定局，1991年8月から麻生一般環境大気測定局にて，乾性沈着物を代理表面法によりパケットで採取し，水溶性イオン成分の沈着量を測定している。代理表面法による乾性沈着量は，乾性沈着の一部しか反映されておらず，乾性沈着の評価方法としては不完全であるとされている。しかし，乾性沈着の相対的な評価には有用であるという報告³⁾もされている。

そこで，この測定結果から田島一般環境大気測定局

と麻生一般環境大気測定局の地域差，経年推移等について検討したので報告する。

2 調査方法

2.1 試料採取地点

試料採取地点を図1に示した。なお，試料採取地点の概要は次のとおりである。

- (1) 田島一般環境大気測定局(川崎市田島町20-15)
(以下「田島測定局」とする)

田島健康ランチ2階屋上，地上約8m。

周辺は住宅地であり，緑の少ない地域である。測定局から南南東420mのところを主要地方道(県道)東京大師横浜線，首都高速道路横浜羽田空港線が通り，その先は臨海工業地帯である。

- (2) 麻生一般環境大気測定局(麻生区百合丘2-10)
(以下「麻生測定局」とする)

地上約4m，ただし標高104mの丘の中腹にある。

東京湾から約23km内陸に入った所にあり，周辺は住宅地で市内では比較的緑の多い地域である。また，約600m離れた北側に県道世田谷町田線が走っている。近隣に工場等はない。

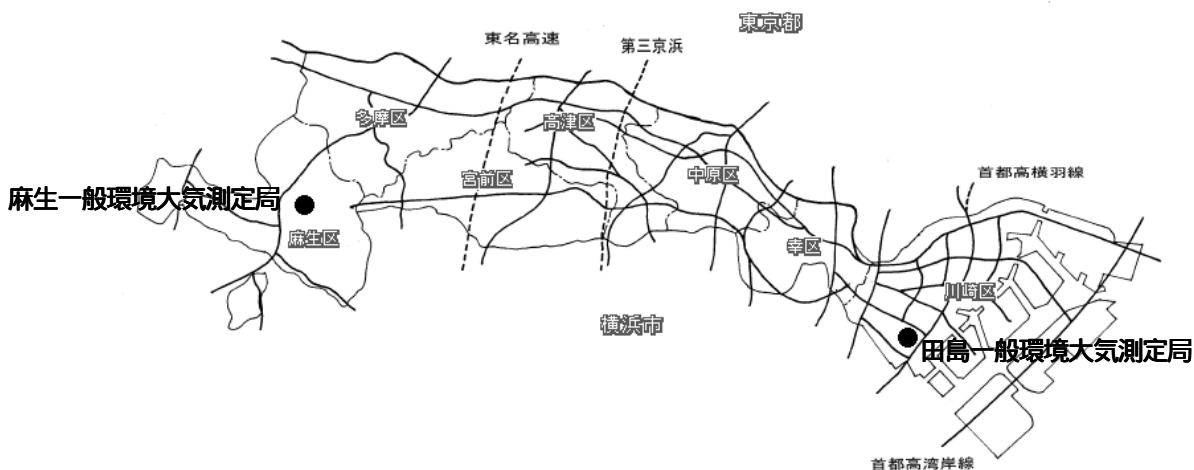


図1 試料採取地点

2.2 試料採取方法

試料の採取は、湿性沈着物と乾性沈着物を分別採取できる小笠原計器製作所 US-750 型(田島測定局)及び C-U299 型(麻生測定局)の自動式雨水採取装置を使用した。

乾性沈着物を採取するロートはステンレス製テフロンコーティングの容器であり、口径は 200 mm である。採取は 1998 年度までは月 1 回、1999 年度からは 4 週間毎に行った。採取後、容器に付着した乾性沈着物を超純水に溶解し、0.8 μm メンブランフィルターでろ過し、それを試料とした。

2.3 分析項目及び分析方法

分析の方法は以下のとおりである。

- pH ガラス電極法
- EC 電気伝導度法
- 水溶性成分 イオンクロマトグラフ法
(SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+})

3 結果及び考察

3.1 pHと電気伝導率

3.1.1 経年推移

調整した試料全量を超純水で 500 ml にし、その溶液の pH 及び電気伝導率の経年推移を図 2, 3 に示した。

pH は年度により値が上下したが、全平均値では田島測定局は pH 6.09、麻生測定局は pH 5.86 を示しており、2001 年度を除いて全ての年度で田島測定局に比べて麻生測定局の方が酸性側に傾いていることが示された。

電気伝導率については田島測定局、麻生測定局共に減少傾向がみられた。全平均値では田島測定局は 52.5 μS/cm、麻生測定局は 26.6 μS/cm を示しており、全ての年度で田島測定局が麻生測定局を上回り、1.5~2.5 倍の値を示した。

3.1.2 経月変化

pH 及び電気伝導率の平均経月変化を図 4, 5 に示した。

田島測定局、麻生測定局共に夏期に pH 値は減少して酸性側に傾き、冬期に pH 値は上昇する傾向がみられた。また、田島測定局に比べて麻生測定局の pH はほとんどの月で低くなったが、1 月と 2 月のみ逆転した。

電気伝導率は田島測定局では春期から夏期にかけて高い値を示し、秋期から冬期にかけて低い値を示した。麻生測定局では年間を通してほとんど変わらない値が得られたが、田島測定局とやや類似した変化傾向が得られた。年間を通して田島測定局は麻生測定局の値を上回っていたが、1 月から 3 月までは測定局間にほとんど差はみられなかった。

pH 及び電気伝導率の各月別の経年推移を田島測定局と麻生測定局で比べたところ、冬期は測定局間に差はみられなかったが、夏期は特に電気伝導率ではどの

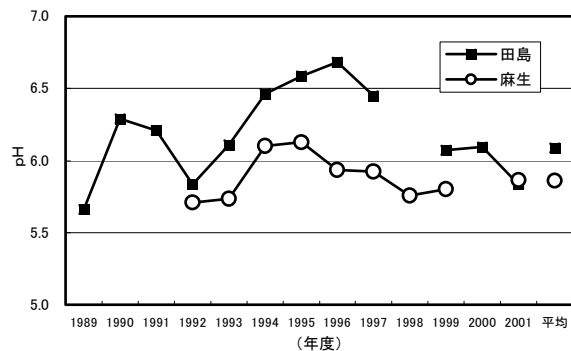


図 2 pH 経年推移

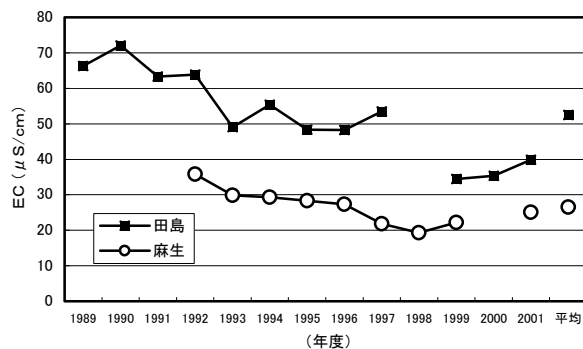


図 3 電気伝導率経年推移

注) 田島測定局の 1998 年は 5 月と 6 月、麻生測定局の 2000 年は 1 月が機械故障のため欠測

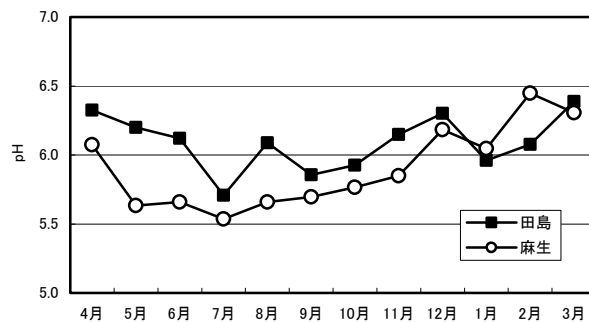


図 4 pH 経月変化

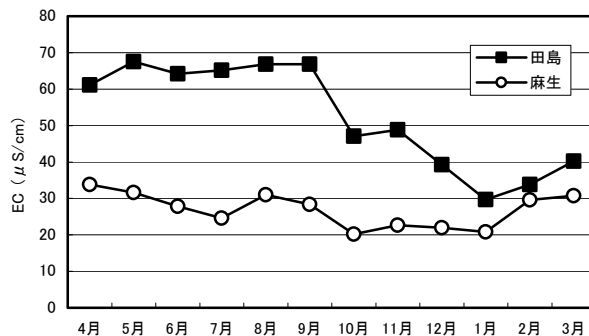


図 5 電気伝導率経月変化

年度でも田島測定局は麻生測定局よりも高い値を示し、大きな差がみられた。

3.2 水溶性イオン成分沈着量

3.2.1 年間総平均値

乾性沈着物の各水溶性イオンの年間総平均沈着量を図6に示した。非海塩由来成分をnss(non sea salt)，海塩由来成分をss(sea salt)で示した。非海塩由来成分の算出にはNa⁺を基準とした。

nss-SO₄²⁻、nss-Ca²⁺、nss-Mg²⁺の平均沈着量は、田島測定局は麻生測定局の2～3倍の値を示した。また、NO₃⁻平均沈着量は田島測定局と麻生測定局でほとんど

同等の値を示した。なお、海塩由来成分(ss-SO₄²⁻、ss-Cl⁻、Na⁺、ss-Ca²⁺、ss-Mg²⁺)の平均値が麻生測定局より田島測定局で2倍以上の値を示しているのは、田島測定局が海に近い場所に位置しているためと思われる。

3.2.2 経年推移

nss-SO₄²⁻、NO₃⁻、nss-Cl⁻、nss-Ca²⁺、nss-Mg²⁺の水溶性イオン沈着量の経年推移を図7に示した。

nss-SO₄²⁻沈着量については田島測定局では麻生測定局よりも常に2倍以上の高い値を示した。田島測定局のnss-SO₄²⁻沈着量は年々減少しているが、麻生測

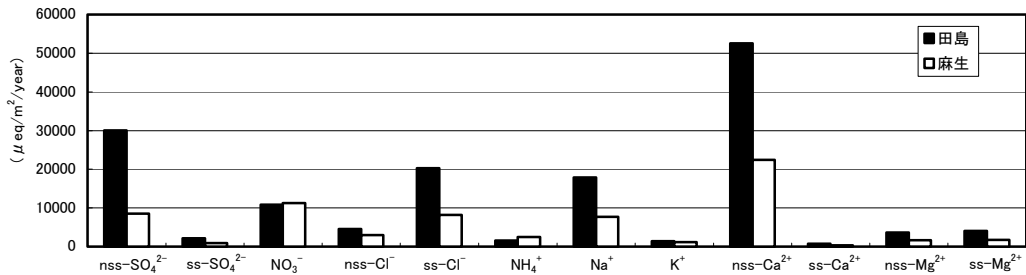


図6 水溶性イオン平均沈着量

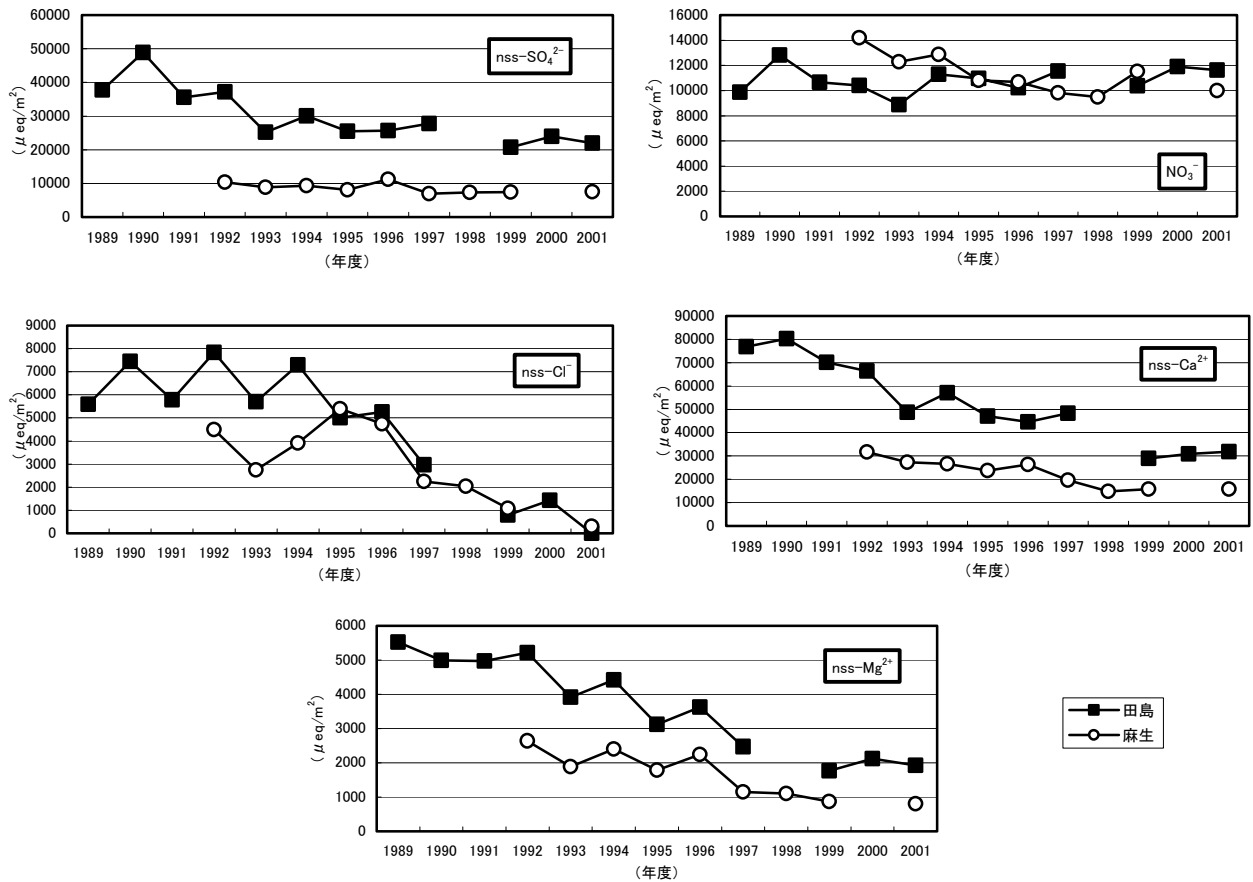


図7 水溶性イオン沈着量の経年推移

注) 田島測定局の1998年は5月と6月、麻生測定局の2000年は1月が機械故障のため欠測

定局ではほとんど変化がなかった。

NO₃⁻ 沈着量については、田島測定局よりも麻生測定局の方が1993年度までは若干高めではあったが、その後は測定局間にほとんど差がみられなかった。また、田島測定局、麻生測定局共にNO₃⁻ 沈着量はあまり変化がみられなかった。

nss-Cl⁻ 沈着量については、1995年度まで田島測定局は麻生測定局よりも約2倍程度高かったが、その後は測定局間で違いはみられず、年々減少した。

nss-Ca²⁺, nss-Mg²⁺ 沈着量については田島測定局では麻生測定局よりも常に2倍以上の高い値を示した。どちらの測定局でもnss-Ca²⁺, nss-Mg²⁺ 沈着量は減少傾向を示した。

3.2.3 経月変化

nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, nss-Cl⁻, nss-Ca²⁺, nss-Mg²⁺ の水溶性イオン沈着量の平均経月変化を図8に示した。

nss-SO₄²⁻, nss-Cl⁻, nss-Ca²⁺, nss-Mg²⁺ のどの沈着量も田島測定局は麻生測定局よりも多かった。NO₃⁻ 沈着量は測定局間にほとんど差はみられなかった。

nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, nss-Ca²⁺, nss-Mg²⁺ 沈着量は、田島

測定局では春期から夏期にかけて増加し、秋期から冬期にかけて減少した。麻生測定局ではNO₃⁻ 沈着量については田島測定局と同様の変化を示した。麻生測定局ではnss-Ca²⁺, nss-Mg²⁺ 沈着量については月変動はあまりみられなかったが、田島測定局とやや類似した変化傾向がみられた。nss-SO₄²⁻ 沈着量については麻生測定局では年間を通してほとんど変化がなかった。

3.3 NO₃⁻ 沈着量とNO_x ガス濃度

酸性物質であるNO₃⁻ はNO やNO₂ が酸化することにより生成する。そこで、NO_x ガス濃度1時間平均値の経月変化を図9に示した。これは公害監視センターによる常時監視データの速報値を使用している。

田島測定局と麻生測定局を比べると、常に田島測定局の方が高い数値が得られた。また、どちらの測定局でも春期から夏期にかけては減少し、秋期から冬期にかけては増加した。これは図8の乾性沈着物のNO₃⁻ 沈着量と比べると、反転した結果となっている。このことより、NO_x からNO₃⁻ の生成は夏期におこり易く、冬期におこりにくいことが示唆された。

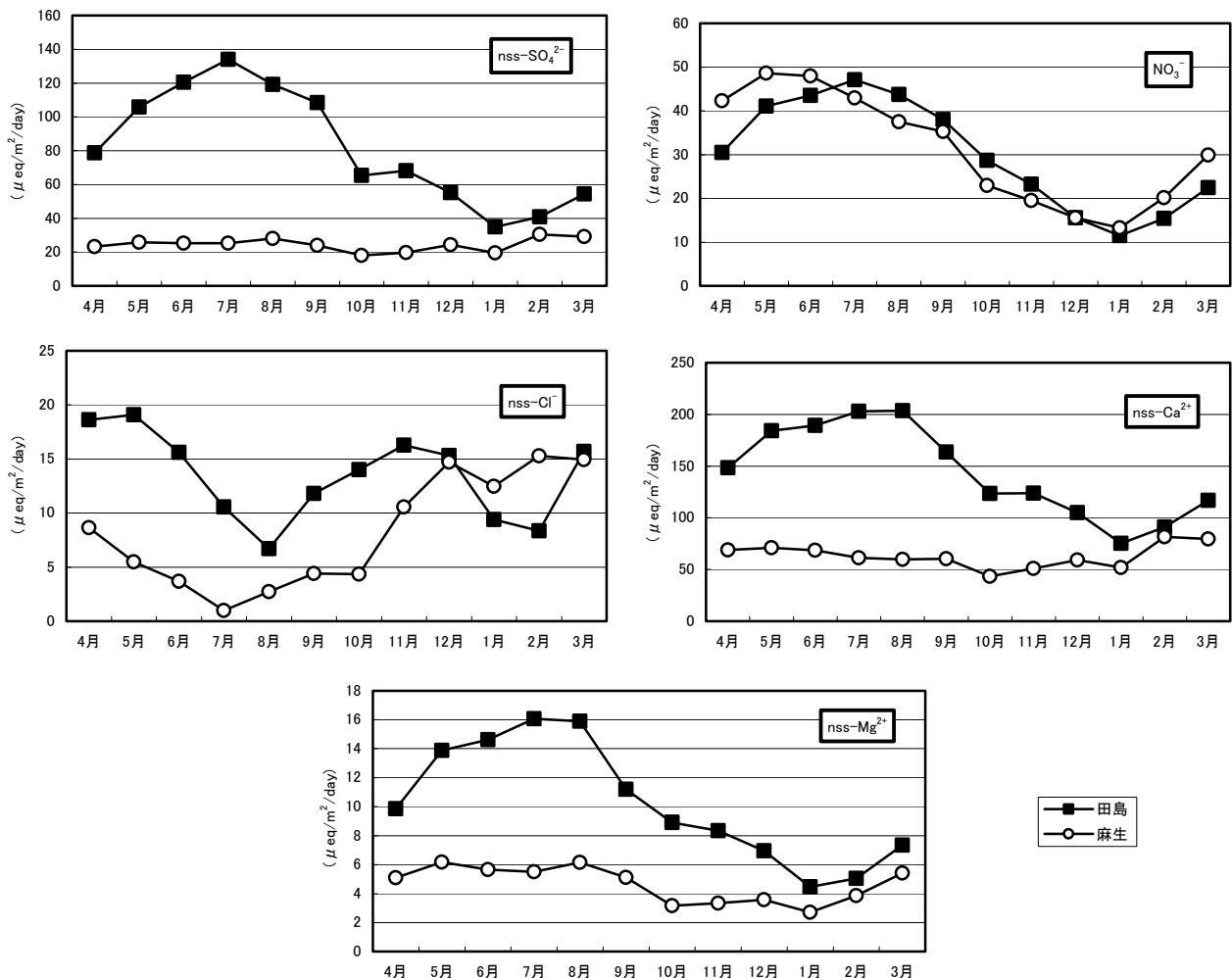


図8 水溶性イオン沈着量の経月変化

3.4 nss-SO₄²⁻ 沈着量とSO₂ ガス濃度

酸性物質であるSO₄²⁻はSO₂が酸化することにより生成する。そこで、SO₂ガス濃度1時間平均値の経月変化を図10(公害監視センターによる常時監視データの速報値)に示した。ここで田島測定局と麻生測定局を比べると、両測定局とも年間を通してほとんど変化がなく、同傾向を示し、常に田島測定局の方が高い値であった。この両測定局の濃度差は、南部地域の田島と北部地域の麻生との地域差として現れたものと思われる。

それに対し、SO₄²⁻の乾性沈着量(図8:nss-SO₄²⁻沈着量)を両測定局で比較すると、麻生測定局では年間を通してほとんど変化がなかったが、田島測定局では春期から夏期にかけて増加し夏期にピークを持ち秋期から冬期にかけて減少する一山形の傾向を示した。このようにSO₄²⁻の乾性沈着量に季節変動が見られることは田島測定局特有の傾向であり、またSO₂からの硫酸の生成は、NO₂からの硝酸の生成に比べて非常に遅い事が知られている⁴⁾。これらのことから、田島測定局近傍にSO₂とは別に一次発生源としてのSO₄²⁻の発生源の存在も考慮する必要があることが示唆された。

4 まとめ

- (1) 経年推移をみたところ、pHは2001年度を除いて全ての年度で田島測定局に比べて麻生一般環境大気測定局の方が酸性側に傾いていることが示された。電気伝導率については田島測定局、麻生測定局共に減少傾向がみられ、全ての年度で田島測定局が麻生測定局を上回った。経月変化をみたところ、どちらの測定局でも夏期にpH値は減少して酸性側に傾き、冬期にpH値は上昇する傾向がみられた。電気伝導率は田島測定局では春期から夏期にかけて高い値を示し、秋期から冬期にかけて低い値を示した。麻生測定局では年間を通してほとんど変わらなかった。
- (2) nss-SO₄²⁻沈着量については田島測定局では麻生測定局よりも常に2倍以上の高い値を示した。田島測定局のnss-SO₄²⁻沈着量は年々減少した。NO₃⁻沈着量については、測定局間にほとんど差がみられなかった。nss-Ca²⁺、nss-Mg²⁺沈着量については田島測定局では麻生測定局よりも常に2倍以上の高い値を示した。どちらの測定局でもnss-Ca²⁺、nss-Mg²⁺沈着量は減少傾向を示した。
- (3) nss-SO₄²⁻、nss-Cl⁻、nss-Ca²⁺、nss-Mg²⁺の沈着量は田島測定局の方が麻生測定局よりも多かった。NO₃⁻沈着量は測定局間にほとんど差はみられなかった。nss-SO₄²⁻、NO₃⁻、nss-Ca²⁺、nss-Mg²⁺沈着量は、田島測定局では春期から夏期にかけて増加し、秋期から冬期にかけて減少した。麻生測定局でnss-SO₄²⁻沈着量を除いて田島測定局と同様の経月変化がみられた。
- (4) NOxからNO₃⁻の生成は夏期におこり易く、冬期

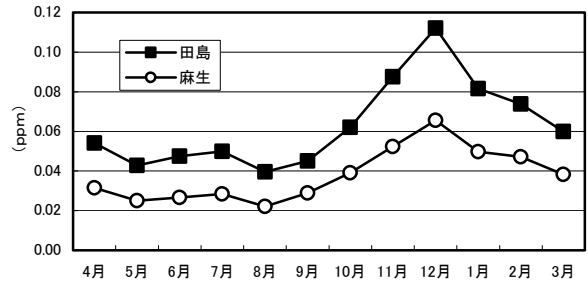


図9 NO_xガス濃度1時間平均値の経月変化

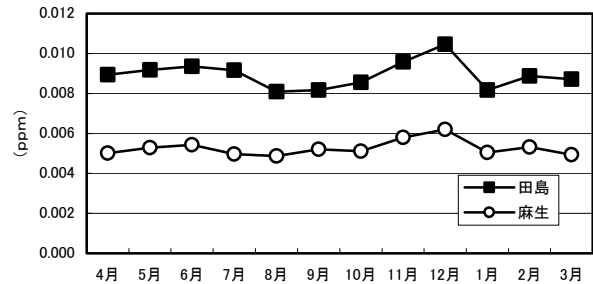


図10 SO₂ガス濃度1時間平均値の経月変化

におこりにくいことが示唆された。また、田島測定局近傍にSO₂とは別に一次発生源としてのSO₄²⁻の発生源の存在も考慮する必要があることが示唆された。以上から、田島測定局の方が麻生測定局よりもイオン沈着量が多かったが、両測定局共イオン沈着量が年々減少傾向にあることが判明した。

5 おわりに

これまで川崎市では乾性沈着物を代理表面法により採取し、評価してきた。しかしこの方法は、イオン沈着量が温度や湿度など気象条件に左右されやすいこともあり、乾性沈着物のより良い採取方法の開発が必要であると考えられる。

文献

- 1) 藤田慎一、高橋章、村治能孝：わが国における硫黄化合物の乾性沈着量に関する検討、大気汚染学会誌、**25**、343(1990)
- 2) 藤田慎一：日本海側における硫黄化合物の収支、第31回大気汚染学会講演予稿集、168(1990)
- 3) 梅田てるみ、加藤善徳：横浜市における乾性沈着物の測定、横浜市環境科学研究所報、**26**、122~128(2002)
- 4) 環境庁大気保全局大気規制課 溝口次夫：酸性雨の科学と対策
- 5) 環境庁大気保全局大気規制課 酸性雨調査法研究会：酸性雨調査法
- 6) 全国環境権協議会編集委員会：全国環境研究会誌、**27**(2)(2002)
- 7) 原宏：酸性雨 - 第2講 酸性雨とその生成メカニズム -、大気汚染学会誌、**26**(2)、A33~A39(1991)