

川崎市における乾性沈着調査結果 (2006~2008 年度)

Results on the Survey of Dry Deposition in Kawasaki City

財原 宏一 Koichi SAIHARA 竹内 淨 Jo TAKEUCHI
早坂 孝夫 Takao HAYASAKA 松尾 清孝 Kiyotaka MATSUO

要旨

2006~2008 年度に、川崎市内において乾性沈着の調査を行った。その結果、年平均値に関して、粒子状成分では、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 及び Na^+ が主成分であり、田島のイオン濃度は麻生よりも高い傾向にあった。ガス状成分では、 NH_3 濃度が他成分よりも顕著に高く、地点間の違いとしては、田島の SO_2 及び NH_3 濃度は麻生よりも高かった。経月変化に関して、粒子状成分及びガス状成分ともに各成分の値の変動が大きく、季節による特徴的な傾向は示さなかった。粒子状成分の特徴として、 NH_4^+ 濃度が顕著に高いときには、 NO_3^- や SO_4^{2-} 濃度が高い傾向がみられ、粒子状物質が高濃度になるときの主成分であることが考えられた。

キーワード： 酸性雨、乾性沈着、フィルターパック法、川崎市
Key words : Acid rain, Dry deposition, Filter pack method, Kawasaki city

1 はじめに

乾性沈着は、酸性雨の発生メカニズムの一つであり、主として人為的に排出される窒素酸化物や硫黄酸化物などの酸性物質が、粒子状又はガス状となって地表面へ沈着する過程をさす。地表面に沈着した酸性物質は、雨が降ることによって雨水中に溶解し、生態系へ影響を及ぼす酸性雨となる。他のメカニズムとして、酸性物質が大気中で降水中に溶け込んだ後に地表面へ運ばれる湿性沈着があり、両者を併せ、広く酸性雨と呼ばれている¹⁾。

我が国では、1975 年ごろに北関東を中心として、霧や霧雨による目や皮膚の刺激、農作物への影響が問題となり、酸性雨に対する社会的関心が高まった。本市における酸性雨調査は、1968 年より雨水の pH を測定することから始まった²⁾。現在では、「川崎市公害防止等生活環境の保全に関する条例」第 125 条に基づいて調査を行っている。

湿性沈着に対するモニタリング方法は、環境省の湿性沈着モニタリング手引書に明記されている。一方、乾性

沈着に対する評価方法は、現在のところ完全には確立されていないが、環境省の酸性雨長期モニタリング計画（2002 年 3 月策定）では、フィルターパック法を用いて乾性沈着の評価を行っている³⁾。

本報告では、2006 年 4 月から 2009 年 3 月までの 3 年間に、フィルターパック法を採用して行われた乾性沈着のモニタリング調査結果をとりまとめた。

2 方法

2.1 調査地点

本調査において試料捕集を行った地点を図 1 に示す。川崎市にある公害研究所（以下、田島）の周辺は、住宅が密集している地域であり、調査地点から南南東約 500m に主要地方道（県道）東京大師横浜、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となっている。麻生区にある麻生一般環境大気測定局（以下、麻生）は、標高が 104m と高く、周辺には百合丘団地があり、近くに幹線道路や工場等はない。



図 1 乾性沈着調査地点

表 1 試料捕集期間

2006年度		2007年度		2008年度	
設置日	回収日	設置日	回収日	設置日	回収日
4月21日	4月28日	4月13日	4月20日	4月25日	5月2日
5月19日	5月26日	5月11日	5月18日	5月9日	5月16日
6月16日	6月23日	6月8日	6月15日	6月13日	6月20日
7月14日	7月21日	7月13日	7月20日	7月11日	7月18日
8月18日	8月25日	8月17日	8月24日	8月22日	8月29日
9月22日	9月29日	9月14日	9月21日	9月12日	9月19日
10月20日	10月27日	10月12日	10月19日	10月10日	10月17日
11月17日	11月24日	11月9日	11月16日	11月14日	11月21日
12月15日	12月22日	12月14日	12月21日	12月12日	12月19日
1月19日	1月26日	1月11日	1月18日	1月9日	1月16日
2月9日	2月16日	2月8日	2月15日	2月6日	2月13日
3月9日	3月16日	3月14日	3月21日	3月6日	3月13日

2.2 調査方法

本調査は2006年4月から2009年3月まで、毎月7日間の試料捕集を行った。詳細な期間を表1に示した。

調査項目は、粒子状及びガス状の酸性及び塩基性物質の濃度とした。各物質の詳細は次の通りである。

粒子状成分：

- 硫酸イオン(SO₄²⁻)、硝酸イオン(NO₃⁻)、
- 塩化物イオン(Cl⁻)、アンモニウムイオン(NH₄⁺)、
- ナトリウムイオン(Na⁺)、カリウムイオン(K⁺)、
- マグネシウムイオン(Mg²⁺)、カルシウムイオン(Ca²⁺)

ガス状成分：

- 二酸化硫黄(SO₂)、硝酸(HNO₃)、塩化水素(HCl)
- アンモニア(NH₃)

捕集方法として採用したフィルターパック法は、乾性沈着の調査において大気中の粒子状及びガス状成分の捕集に用いられる方法の一つである。本調査では、全国環境研協議会で用いられている4段ろ紙法を採用した⁴⁾。図2に、4段ろ紙法の概念図及び各ろ紙で捕集される成分を示した。この方法では、図2に示すように、テフロンろ紙1枚、ナイロンろ紙1枚及びセルロースろ紙2枚(薬品を含浸)の計4枚を用いて、各ろ紙上へ大気中の

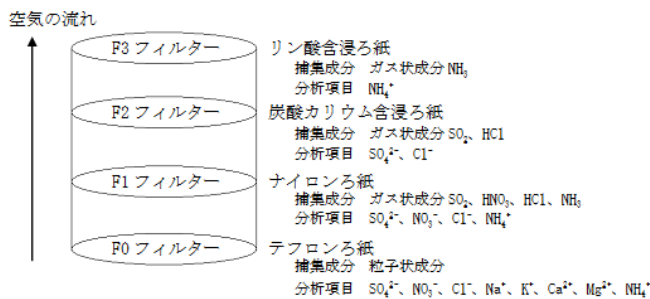


図2 4段ろ紙法の概念図

成分を捕集する。4段ろ紙法による試料捕集の手順に従って、ポンプ流量を2L/minに調整し、粒子状及びガス状成分を捕集した。

捕集した成分は、図2のF0、F1及びF3フィルターには純水を、F2フィルターには0.05%(v/v)H₂O₂溶液を20mlずつ加え、超音波洗浄器で20分間抽出を行った。抽出液は孔径0.45μmのメンブレンフィルターを用いてろ過をし、これを分析試料とした。

前処理をした試料は、イオンクロマトグラフ(IC)法により、分析を行った。分析機器はイオンクロマトグラフDX-500(日本ダイオネクス株式会社製)を用いた。また、各段と同じろ紙を3~4枚用意し、ブランクろ紙として分析を行い、その平均値をブランク値として用いた。また、各捕集成分の大気濃度(C_{Air})は次式を用いて算出した。単位は、nmol/m³である。

粒子状成分

$$C_{Air} = \alpha \times netC_{Sol,F0} \times V_{sol}/V_{air}$$

ガス状成分 (SO₂, HCl)

$$C_{Air} = \alpha \times (netC_{Sol,F1} + netC_{Sol,F2}) \times V_{sol}/V_{air}$$

ガス状成分 (HNO₃)

$$C_{Air} = \alpha \times netC_{Sol,F1} \times V_{sol}/V_{air}$$

ガス状成分 (NH₃)

$$C_{Air} = \alpha \times (netC_{Sol,F1} + netC_{Sol,F3}) \times V_{sol}/V_{air}$$

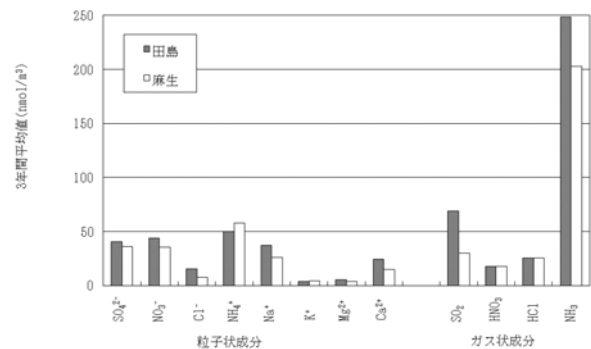


図3 粒子状成分及びガス状成分の3年間平均値

表2 田島における乾性沈着の3年間平均値

	粒子状成分									ガス状成分			
	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	SO ₂	HNO ₃	HCl	NH ₃	
2006年度	34.5	42.8	15.3	53.2	21.9	4.7	3.4	19.2	53.5	17.1	17.9	146.7	
2007年度	40.4	42.6	19.3	35.5	51.9	3.6	6.6	27.6	56.7	15.8	27.0	258.3	
2008年度	46.5	45.6	11.2	61.5	36.9	2.4	6.0	25.8	95.9	20.4	31.5	341.0	
3年間平均値	40.5	43.7	15.3	50.0	36.9	3.6	5.3	24.2	68.7	17.8	25.5	248.7	

表3 麻生における乾性沈着の3年間平均値

	粒子状成分									ガス状成分			
	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	SO ₂	HNO ₃	HCl	NH ₃	
2006年度	31.6	45.5	6.5	74.6	15.8	3.6	1.8	7.6	29.7	14.9	20.9	140.4	
2007年度	34.9	36.1	10.1	42.4	36.2	4.1	4.6	20.7	26.4	14.3	28.1	199.1	
2008年度	40.9	25.0	5.2	56.9	25.7	4.5	4.2	16.0	32.8	23.9	26.7	269.1	
3年間平均値	35.8	35.5	7.3	58.0	25.9	4.1	3.5	14.8	29.6	17.7	25.2	202.9	

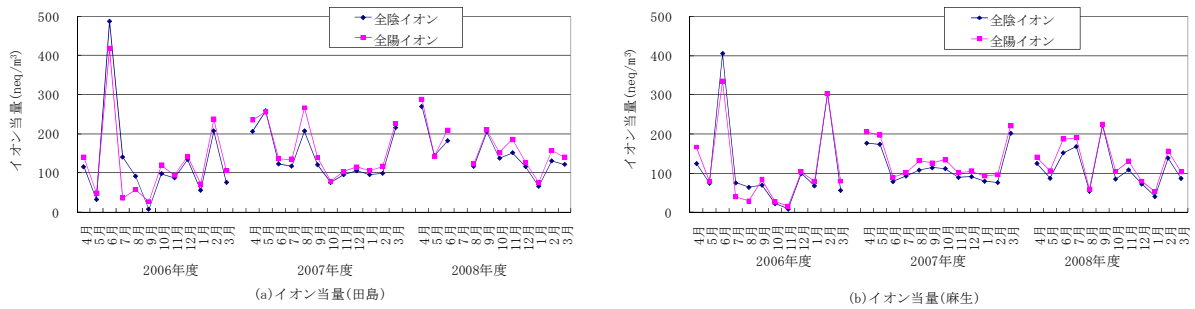


図4 イオン当量の経月変化

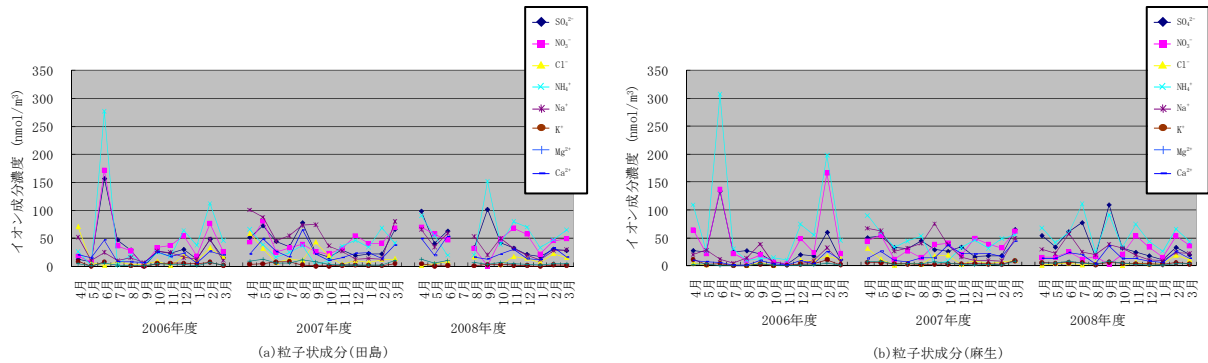


図5 粒子状成分の経月変化

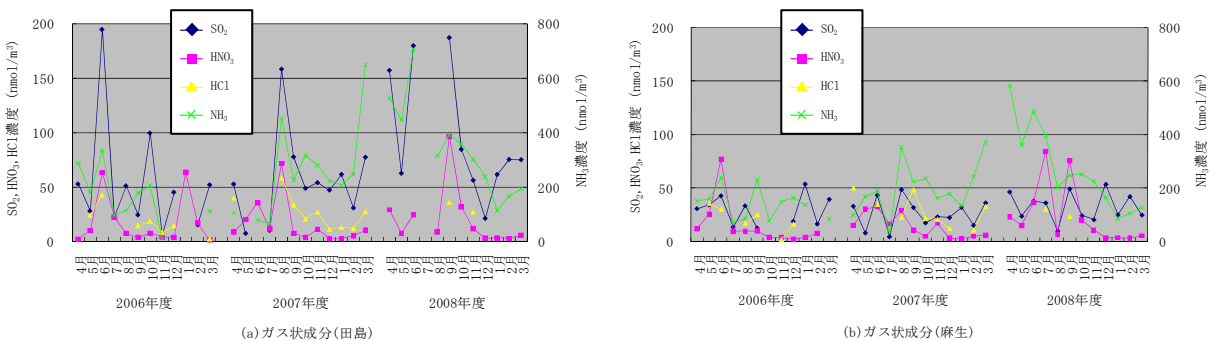


図6 ガス状成分の経月変化

ここで、 $\alpha=10^3/M$ (分子量)であり、 V_{so1} は抽出液の量を表し、 V_{air} は20°Cに換算した大気捕集量を表す。 $netC_{so1, Fx}$ は、フィルター- F_x におけるサンプル抽出液の濃度からブランク値の濃度を差し引いた値を表す。

3 結果及び考察

3.1 粒子状成分及びガス状成分の年平均値

図3、表2及び3に、乾性沈着の年平均値を示した。図3より、3年間の平均をみると、粒子状成分では、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 及び Na^+ が主成分であった。地点間の違いとしては、 NH_4^+ 及び K^+ を除き、田島のイオン濃度は麻生よりも高い傾向にあった。また、田島の Na^+ 及び Cl^- 濃度は、麻生よりも高く、この要因としては田島の調査地点が東京湾に近いことが考えられた。

図3より、ガス状成分では、 NH_3 濃度が他成分よりも顕著に高かった。地点間の違いとしては、田島の SO_2 及び NH_3 濃度が麻生よりも高く、 HNO_3 及び HCl 濃度は両地点で同程度であった。

3.2 粒子状成分の全陽イオン及び全陰イオン当量の経月変化

図4に、粒子状成分の全陽イオン及び全陰イオン当量の経月変化を示した。図4より、全陽イオンの濃度は全陰イオンに比べやや高い傾向がみられた。そこで、両地点における全陰イオンと全陽イオンのイオンバランスを確認するために、湿性沈着の分析で測定値の有効性の検討に用いられるR1を計算した。その結果、両地点併せた71検体中67検体(94%)の試料がR1を満足し、同様の推移をしているため、粒子状成分全体としてのイオンバランスは良好であると考えられた。経月及び季節による特徴的な傾向はみられなかった。なお、2008年度7月の田島におけるデータは、捕集ポンプに不具合が生じたため、欠測とした。

3.3 粒子状成分の経月変化

図5に粒子状成分の経月変化を示した。図5より、各イオン成分ともに、値の変動が大きく、経月及び季節に

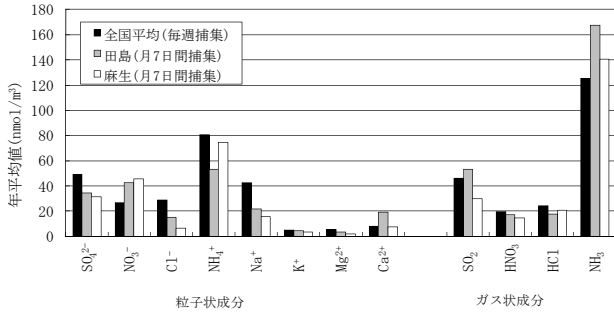


図7 全国環境研協議会の結果との比較 (2006年度年平均値)

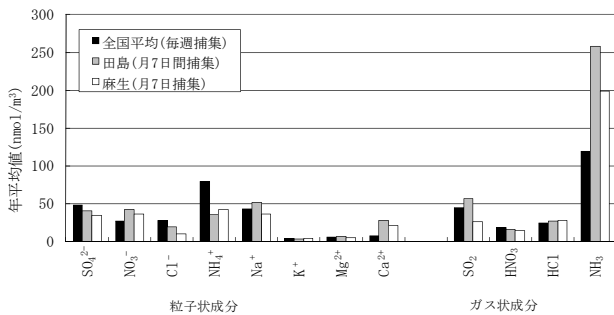


図8 全国環境研協議会の結果との比較 (2007年度年平均値)

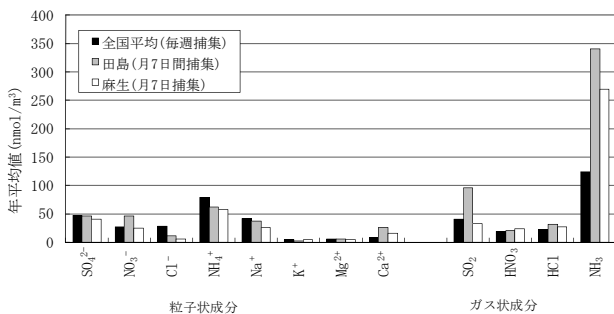


図9 全国環境研協議会の結果との比較 (2008年度年平均値)

注) 全環研による地点名と都道府県を示す。
(Aは2006年度、Bは2007年度、Cは2008年に調査を行なった機関)

利尻(北海道)、母子里(北海道)、札幌北(北海道)、札幌白石(北海道)、新潟小新(新潟)、新潟曾和(新潟)、長岡(新潟)、前橋(群馬)^C、騎西(埼玉)、静岡北安東(静岡)、長野(長野)、射水(富山)、湯梨浜(鳥取)^{B,C}、金沢(金沢)、福井(福井)^C、伊自良湖(岐阜)、豊橋(愛知)、名古屋緑(愛知)、大津柳が崎(滋賀)、京都八幡(京都)^A、大阪(大阪)、海南(和歌山)、神戸須磨(兵庫)、広島安佐南(広島)^{A,B}、山口(山口)、徳島(徳島)^A、香北(高知)、大宰府(福岡)、宮崎(宮崎)^{B,C}、鹿児島(鹿児島)、大里(沖縄)、辺戸岬(沖縄)

よる特徴的な傾向はみられなかった。両地点を比較すると、麻生のイオン成分濃度は、田島よりも全体的に低く推移していた。イオン成分の特徴として、 NH_4^+ 濃度が顕著に高いときには、 NO_3^- や SO_4^{2-} 濃度が高い傾向がみられた。このため、粒子状物質が高濃度になるときの主成分が、これらのイオン成分で構成されていることが考えられた。

3.4 ガス状成分の経月変化

図6にガス状成分の経月変化を示した。図6では、 NH_3 濃度は他のガス状成分よりも高いため、右軸にスケールを示した。各成分ともに、値の変動が大きく、経月及び季節による特徴的な傾向はみられなかった。データが限られるが、両地点を比較すると、田島の SO_2 及び NH_3 濃度が、麻生よりも顕著に高い傾向がみられた。

3.5 田島及び麻生と全国平均値の比較

図7、図8及び図9に、粒子状及びガス状成分に関して、田島及び麻生における結果と全国環境研協議会で報告されている2006年度、2007年度及び2008年度の酸性雨全国調査結果の全国平均値(28~29地点²³⁾)を示した^{5)~7)}。ただし、田島及び麻生は毎月7日間の捕集であるが、環境研協議会では通年調査として毎週の捕集を行っているため、厳密な比較とはならない。図7、図8及び図9より、全体的に、粒子状成分では田島及び麻生の NO_3^- 及び Ca^{2+} が高く、ガス状成分では両地点の NH_3 濃度、及び田島の SO_2 濃度が高い傾向がみられた。

4 まとめ

川崎市内2地点における乾性沈着の調査結果から以下のことが分かった。

- (1) 年平均値に関して、粒子状成分では、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 及び Na^+ が主成分であり、田島のイオン濃度は麻生よりも高い傾向にあった。ガス状成分では、 NH_3 濃度が他成分よりも顕著に高く、地点間の違いとしては、田島の SO_2 及び NH_3 濃度は麻生よりも高かった。
- (2) 経月変化に関して、粒子状成分及びガス状成分ともに各成分の値の変動が大きく、季節による特徴的な傾向は示さなかった。粒子状成分の特徴として、 NH_4^+ 濃度が顕著に高いときには、 NO_3^- や SO_4^{2-} 濃度が高い傾向がみられ、粒子状物質が高濃度になるときの主成分であることが考えられた。

文献

- 1) 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、A33~A40(1991)
- 2) 島田ひろ子、張山嘉道、緒方行治：川崎市における酸性雨(第1報)—臨海部の実態と地域特性—、川崎市公害研究所年報、19、28~41(1993)

- 3) 環境省：酸性雨長期モニタリング計画、2～4 (2002)
<http://www.env.go.jp/earth/acidrain/monitoring/project.pdf>
- 4) 全国環境研協議会：全国環境研会誌、28、126～196(2003)
- 5) 全国環境研協議会：全国環境研会誌、33、126～196(2008)
- 6) 全国環境研協議会：全国環境研会誌、34、193～223(2009)
- 7) 全国環境研協議会：全国環境研会誌、35、88～137(2010)