

札幌市における乾性沈着量について

恵花 孝昭 立野 英嗣 山本 優
小塚 信一郎 藤田 晃三

要 旨

大気中に放出された酸性物質は、降水による湿性沈着と降水によらない乾性沈着の経路で地表面に沈着し、土壌等を酸性化する原因となる。湿性沈着量は、すでに全国調査が実施されているが、採取法等の困難さから乾性沈着量は実施されておらず、酸性沈着量の把握を困難にしている。

全国環境研協議会酸性雨調査研究部会では平成11年度から平成13年度まで乾性沈着量把握のため、乾性沈着成分濃度調査を行っており、当所も参加している。今回は2年間のデータを基に、沈着速度が既知の二酸化硫黄(SO₂)、硫酸イオン(SO₄²⁻)、ガス状硝酸(HNO₃)、硝酸イオン(NO₃⁻)の月別乾性沈着量の推定値、年度別の乾性沈着量が酸性沈着量に占める割合について報告する。

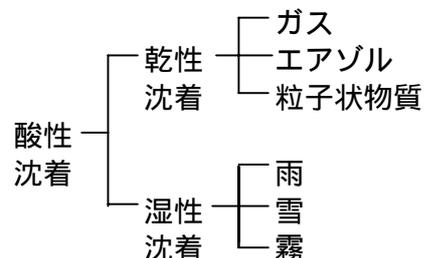
SO₂沈着量は0.6~2.1mmol/m²/月の範囲にあり、冬季は夏季の2倍程高い値を示した。SO₄²⁻沈着量は0.04~0.14mmol/m²/月にあり、SO₄²⁻沈着量はSO₂沈着量に対して平均で8.3%であった。HNO₃沈着量の範囲は0.5~2.1mmol/m²/月であり、NO₃⁻沈着量は0.006~0.065mmol/m²/月であった。また、NO₃⁻沈着量はHNO₃沈着量に対して平均で2.7%であった。最後に、SO₂等の酸性沈着量に占める乾性沈着量の割合はSO₄²⁻として32~45%、NO₃⁻として50%と推定できたが、採取法の関係で二酸化窒素(NO₂)を測定していないため、NO₃⁻としての乾性沈着量の割合は小さく見積もられていると考えられる。

1. 緒 言

工場等の生産活動による排煙、自動車等の排気に含まれる硫黄酸化物や窒素酸化物等の大気中に放出された酸性汚染物質は、雲粒に取り込まれると液相反応により硫酸や硝酸を生成する。また、大気中で気相反応により同様に硫酸等を生成する。これらの酸性汚染物質が地表面に到達する過程で、降水に含まれて到達する湿性沈着と降水によらない乾性沈着に大別され、表1に示した形態で地表面に沈着し、土壌、湖沼等を酸性化する原因となる。なお、酸性沈着は湿性沈着と乾性沈着からなり、到達する経路に関係なく総汚染物質の沈着を指す。

湿性沈着の全国調査は昭和58年と昭和63年度からの各5年間実施され、各地で通年のモニタリン

表1 沈着の種類と形態について



グも行われてもおり、湿性沈着量は相当程度把握されている。しかし、乾性沈着は、採取方法に難点があり、また、各成分の沈着速度が十分解明されておらず、全国調査が実施されていない状況では、乾性沈着量の把握を困難にしている。

全国環境研協議会酸性雨調査研究部会では、平成11年度から平成13年度まで全国の乾性沈着成分濃度の空間分布や乾性沈着量の把握のため、乾性沈着成分濃度の調査を行っており、当所も初年度より参加している。今回は2年間のデータを基に、沈着速度が既知のSO₂、SO₄²⁻、HNO₃、NO₃⁻の月別、季節別の乾性沈着量の推定値、また、年度別の酸性沈着量に対する乾性沈着量の割合を推定したので報告する。

2. 方法

2-1 乾性沈着成分の種類

粒子、エアゾル成分

塩化物イオン(Cl⁻)、硝酸イオン(NO₃⁻)、硫酸イオン(SO₄²⁻)、アンモニウムイオン(NH₄⁺)、カルシウムイオン(Ca²⁺)、マグネシウムイオン(Mg²⁺)、ナトリウムイオン(Na⁺)、カリウムイオン(K⁺)の8種類。

ガス状成分

塩化水素(HCl)、ガス状硝酸(HNO₃)、二酸化硫黄(SO₂)、アンモニア(NH₃)の4種類。

2-2 採取法、採取期間及び採取地点

乾性沈着成分に応じた各種フィルターを装着した4段ろ紙法¹⁾を用い、その構造を図1に示した。

大気試料の吸引量は2L/minでダイアフラムポンプを用い、ガスマーターで吸引量を測定した。採取期間は1週間で調査期間は平成11年度から平成13年度までであるが、使用したデータは平成12年度までとして、採取場所は衛生研究所屋上とした。

2-3 フィルターの種類

F0は粒子、エアゾル成分、F1からF3はガス状成分を捕集するフィルターである。

F0(テフロン製ろ紙)：Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺、K⁺、F1(ポリアミド製ろ紙)：HCl、HNO₃、SO₂、NH₃の一部、F2(6%K₂CO₃含浸セルロース製ろ紙)：HCl、HNO₃、SO₂、F3(5%リン酸含浸セルロース製ろ紙)：NH₃を捕集した。

2-4 分析方法

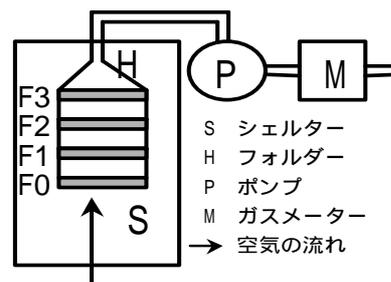


図1 乾性沈着成分の採取法

式1 乾性沈着量

$$F(d) = C(d) \times V(d) \times 0.0259$$

F(d)：乾性沈着量 (mmol/m²/月)

C(d)：月平均の成分濃度 (nmol/m³)

V(d)：沈着速度 (cm/sec)

表2 沈着速度

SO ₂	SO ₄ ²⁻	HNO ₃	NO ₃ ⁻
0.35	0.1	2.0	0.1

裸地の平均値

単位：cm/sec

式2 湿性沈着量

$$F(w) = C(w) \times H(w) \times 0.001$$

F(w)：湿性沈着量 (mmol/m²/月)

C(w)：月平均の成分濃度 (μmol/L)

H(w)：月間降水量 (mm)

F0、F1、F3は純水20mlで、F2は0.3%過酸化水素水20mlで超音波抽出をし、0.45μmのメンブランフィルターでろ過した後、イオンクロマトグラフで定量した。得られた濃度と温度補正した吸引量から大気中の各乾性沈着成分濃度を求めた。

2-4 乾性沈着量等の計算法

沈着量等の月平均値の計算には、乾性沈着量では各週の吸引量、また、湿性沈着量では降水量による加重平均値を用いた。

乾性沈着の計算には、インファレンシャル法を用い、式1に示した。沈着速度は沈着表面の種類によって、また、研究者によっても異なっており、その値にも幅がある。地表面の種類としては、裸地、農地、針葉樹、広葉樹などであり、都市部で多く見られるコンクリート等の沈着速度については見受けられない。今回は世界気象機構(WMO)が示した裸地の沈着速度²⁾の平均値を用いて、乾性沈着量の推定を試みた。

なお、裸地の沈着速度が示されていた乾性沈着成分は SO_2 、 SO_4^{2-} 、 HNO_3 、 NO_3^- の4成分であり、使用した沈着速度の値を表2に示した。また、湿性沈着量の計算には式2を用いた。

3. 結果

乾性沈着成分濃度と沈着速度から計算した結果のうち、 SO_2 、 SO_4^{2-} 月別乾性沈着量(以下、乾性沈着量を沈着量と略した)を図2に、 SO_2 沈着量に対する SO_4^{2-} 沈着量の比を図3に、 SO_2 と SO_4^{2-} 季節別沈着量を図4、図5に示した。なお、季節は3月から5月を春季、6月から8月を夏季、9月から11月を秋季、12月から2月までを冬季とし、各季節の沈着量は吸引量による加重平均値を用いた。

図2に示した SO_2 沈着量は $0.6 \sim 2.1 \text{ mmol/m}^2/\text{月}$ の範囲にあり、平成11年度、平成12年度とも12月から2月にかけて高いピークがみられた。 SO_4^{2-} 沈着量は $0.04 \sim 0.14 \text{ mmol/m}^2/\text{月}$ の範囲にあり、平成12年度の5月から8月にかけて SO_4^{2-} 沈着量としては高

いピークがみられた。図3に示した SO_2 沈着量に対する SO_4^{2-} 沈着量の比は $2.9 \sim 18\%$ の範囲にあり、調査期間中の平均は 8.3% であった。

図4に示した SO_2 の四季別沈着量では、冬季の沈着量は平成11年度には $1.8 \text{ mmol/m}^2/\text{月}$ 、平成12年度で $1.4 \text{ mmol/m}^2/\text{月}$ であり、両年度とも夏季の2倍程高い値を示した。また、図5に示した SO_4^{2-} 季節別沈着量では、平成11年度の夏季沈着量は $0.08 \text{ mmol/m}^2/\text{月}$ で冬季の1.1倍、平成12年度は $0.11 \text{ mmol/m}^2/\text{月}$ で1.8倍であった。

次に、 HNO_3 、 NO_3^- 月別乾性沈着量を図6に示した。 HNO_3 沈着量の範囲は $0.5 \sim 2.1 \text{ mmol/m}^2/\text{月}$ であり、平成12年度の5月から8月に目立ったピークがみられた。 NO_3^- 沈着量は $0.006 \sim 0.065 \text{ mmol/m}^2/\text{月}$ の範囲にあり、平成11年度の冬季に NO_3^- 沈着量としては高いピークがみられた。

HNO_3 沈着量に対する NO_3^- 沈着量の比を図7に示した。 NO_3^- 沈着量は $0.3 \sim 9.3\%$ の範囲にあり、調査期間中の平均は 2.7% であった。

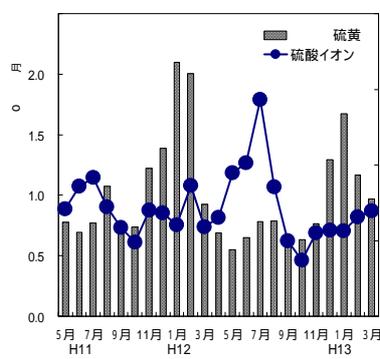


図2 二酸化硫黄と硫酸イオンの月別乾性沈着量について

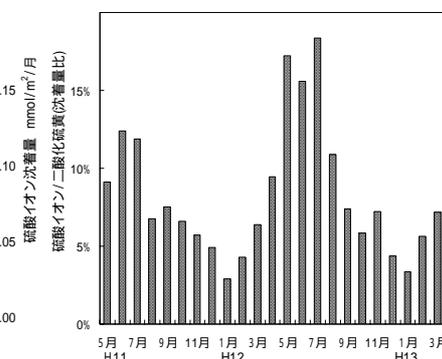


図3 二酸化硫黄に対する硫酸イオンの比について

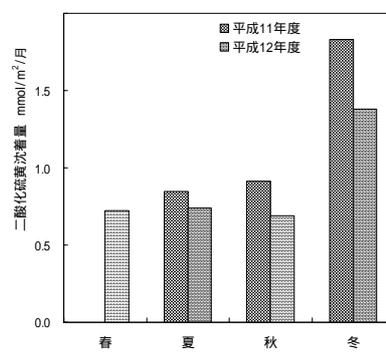


図4 二酸化硫黄の四季別の乾性沈着量について

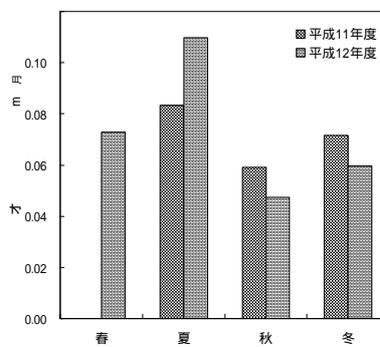


図5 硫酸イオンの四季別の乾性沈着量について

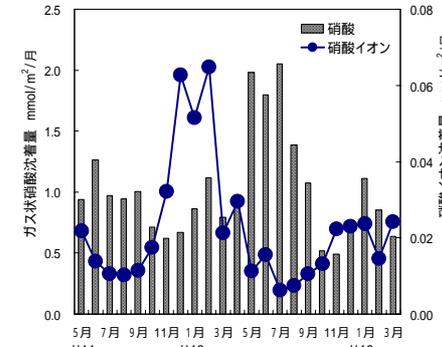


図6 ガス状硝酸と硝酸イオンの月別乾性沈着について

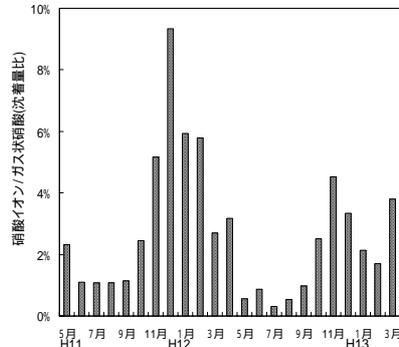


図7 ガス状硝酸に対する硝酸イオンの比について

HN₃の四季別沈着量を図8に示した。平成11年度では夏季の沈着量は1.1mmol/m²/月で冬季の1.2倍であり、平成12年度は1.8mmol/m²/月で2.0倍であった。また、NO₃⁻の四季別沈着量を図9に示した。平成11年度では冬季の沈着量は0.06mmol/m²/月で夏季の5.2倍であり、平成12年度では0.02mmol/m²/月であり2.1倍であった。

4. 考察

図2の中でSO₂沈着量は、平成11年度、平成12年度とも12月から2月にかけて高いピークがみられたが、図4のSO₂四季別沈着量で冬季は夏季の約2倍沈着していることが分かった。この沈着量の増加は、暖房による影響が大きいと考えられる。

SO₂、SO₄²⁻、HN₃、NO₃⁻の各沈着量の中で、SO₂とHN₃沈着量が多いことが分かった。これは、この2成分がSO₄²⁻、NO₃⁻の各成分より大気中の濃度が高く、同様に、今回使用した沈着速度も3~10倍程度大きいことに起因した。

図2のSO₄²⁻沈着量は、夏季に比較的高い値となっているが、SO₄²⁻沈着量の比を示した図3からも両年度とも5月から7月にかけて沈着量比が10%以上のはっきりしたピークがみられた。これに対して、図6のNO₃⁻沈着量は、明らかに冬季に高い値を示しており、同様に、図7では11月から2月にかけてははっきりしたピークがみられた。SO₄²⁻沈着量は夏季に多く、NO₃⁻沈着量は冬季に多くなるように考えられるが、Cl⁻、NH₄⁺の乾性沈着成分濃度データからも冬季にピークが認められることから、採取法に起因すると考えられる。つまり、大気中で気相反応より発生した硫酸(H₂SO₄)は、エアゾル状態で存在するため、最初のF0フィルターに捕集され、SO₄²⁻として測定されるので、夏季に高いピークがみられると考えられる。H₂SO₄と塩としてのSO₄²⁻を分けて捕集できれば、HN₃、NO₃⁻沈着量と同様な挙動を示すものと考えられる。

年度別の酸性沈着量に対する乾性沈着量の割合を用いた。このため、冬季の沈着量に多少の増減

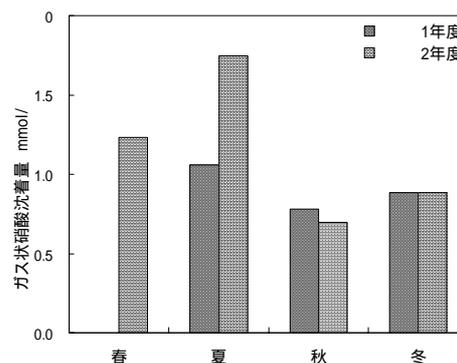


図8 ガス状硝酸の四季別の乾性沈着量について

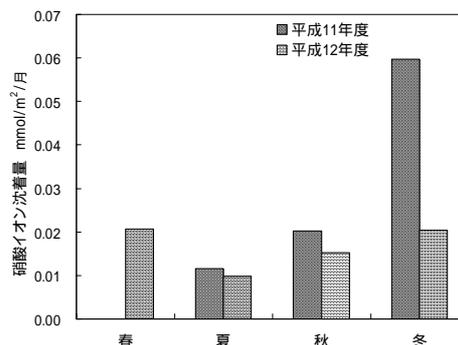


図9 硝酸イオンの四季別の乾性沈着量について

表3 酸性沈着量に対する乾性沈着量の割合の推定について

T-SO ₄ ²⁻ 沈着量 mmol/m ² /年			
年度	乾性(A)	湿性(B)	A/(A+B)
平成11年度	13.3	16.5	45%
平成12年度	11.5	23.9	32%

T-NO ₃ ⁻ 沈着量			
年度	乾性(A)	湿性(B)	A/(A+B)
平成11年度	10.2	10.1	50%
平成12年度	13.7	13.5	50%

A: 乾性沈着量 B: 湿性沈着量
A+B: 酸性沈着量

の推定値を表3に示した。乾性沈着量はSO₄²⁻として32~45%、NO₃⁻として50%であった。しかし、今回の採取法では二酸化窒素(NO₂)は捕集されにくいため、測定していない¹⁾ので、NO₃⁻としての乾性沈着量の割合は多少小さく見積もられていると考えられる。

沈着速度は裸地の平均値を用いたが、冬季の雪面に対する沈着速度は不明なため、裸地の値を準があることは十分考えられる。

4 . 結 語

- (1) SO_2 沈着量は $0.6 \sim 2.1 \text{mmol/m}^2/\text{月}$ の範囲にあり、両年度とも冬季は夏季の2倍程高い値を示した。また、 SO_4^{2-} 沈着量は $0.04 \sim 0.14 \text{mmol/m}^2/\text{月}$ にあり、 SO_4^{2-} 沈着量は SO_2 沈着量に対して平均で8.3%であった。
- (2) HNO_3 沈着量の範囲は $0.5 \sim 2.1 \text{mmol/m}^2/\text{月}$ であり、 NO_3^- 沈着量は $0.006 \sim 0.065 \text{mmol/m}^2/\text{月}$ であった。 NO_3^- 沈着量は HNO_3 沈着量に対して平均で2.7%であった。
- (3) SO_4^{2-} 沈着量は夏季に高いピークがみられたが、採取法に起因すると考えられ、 H_2SO_4 と塩としての SO_4^{2-} を分けて捕集できれば、 NO_3^- 沈着量と同様な挙動を示すものと考えられる。
- (4) 酸性沈着量に対する乾性沈着量の占める割合は、 SO_4^{2-} として32~45%、 NO_3^- として50%で

あった。しかし、採取法の関係で NO_2 は測定していないため、 NO_3^- としての乾性沈着量の割合は多少小さく見積もられていると考えられる。

最後に、沈着速度についての助言を頂きました福岡県保健環境研究所の下原孝章氏に深謝いたします。なお、本論文の要旨は第53回北海道公衆衛生学会(2001年11月、岩見沢)にて発表した。

5 . 文 献

- (1) 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
- (2) 松本光弘、村野健太郎：インフュージョン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, 日化誌, 7, 495-505, 1998

Estimation of Dry Deposition in Sapporo

Takaaki Ebana, Hidetsugu Tateno, Masaru Yamamoto,
Shinichiro Kozuka and Kozo Fujita

Atmospheric acid materials deposit on the ground in two ways as wet or dry deposition. Wet deposition is mainly via rainfall and it has been surveyed already. However, Dry deposition has not been surveyed yet since sampling is difficult. We have been collecting data on dry deposition as a member of the Environmental Laboratories Association since 1999. On the basis of first two years data, we report our estimated values of materials as SO_2 , SO_4^{2-} , HNO_3 and NO_3^- , whose deposition velocity are already known. We also report the ratio of dry deposition to the total amount of acid deposition.

The amount of SO_2 deposition was 0.6-2.1 mmol/m²/month and its amount was twice as high in winter as in summer. The amount of SO_4^{2-} was 0.04-0.14 mmol/m²/month, and its average value was 8.3% of value of SO_2 . The amount of HNO_3 and NO_3^- were 0.5-2.1 and 0.006-0.065 mmol/m²/month, respectively. The average value of NO_3^- was 2.7% of HNO_3 . The ratios of dry deposition to the total acid deposition were estimated as 32-45% for SO_4^{2-} and 50% for NO_3^- , respectively. But the ratio of NO_3^- seemed to be estimated smaller since we did not measure the concentration of NO_2 in this survey.

We undertook a field exposure test of "Studies on the Impacts of Controlling Techniques for the Emission Acid-Precursors Evaluated in Terms of Material Erosion" as a part of Projects of the Global Environment Research Program of the Environment Agency of Japan. There were seasonal differences in copper weight loss both outdoors and indoors. The largest weight loss occurred in summer from June to August and the loss ratio was 0.31%. The smallest weight loss occurred in winter from December to February and the loss ratio was 0.12%. The indoor loss ratio was about 40% of the outdoor one.

The outdoor loss ratio was 0.71% in copper and 4.1% in carbon steel during two years. Under indoor condition, the loss ratio was 0.31% in copper and 2.1% in carbon steel. The corrosion occurred proportionally in both copper and carbon steel under the long exposure.

Annual depth of corrosion was 0.2um in copper under both conditions if the exposing period exceeded one year. It was 15um outdoors or 10um indoors in carbon steel. The outdoor corrosion of copper was so fast as the weight loss ratio was 0.6% during the first year. It was speculated that it took several months to make enough corrosion substance on surface of copper as protection layer.