

# 京都府におけるフィルターパック法及びパッシブ法 による乾性沈着調査

辻 昭博 日置 正 田村 義男

## Dry Deposition Survey by the Filter-pack Method and the Passive Method in Kyoto Prefecture

Akihiro TSUJI, Tadashi HIOKI, Yoshio TAMURA

キーワード：4段ろ紙法、パッシブサンプリング法、乾性沈着、酸性雨、エアロゾル

key words : four-stage filter pack method, passive sampling method, dry deposition, acid rain, aerosol

### はじめに

酸性雨による環境影響、とりわけ生態系や構造物への影響を評価するためには、降水による湿性沈着だけでなく、ガス状物質や粒子状物質による乾性沈着を含めた総沈着量の把握が必要である。乾性沈着は、微気象的な条件、沈着物質（ガス・粒子）の性質、地表面の状態等の複雑な要因が関与するため<sup>1)</sup>、実測による測定法は確立されていない。現実的かつ有効な方法として、推計法（インファレンシャル法）が、全国環境研協議会（以下「全環研」とする。）による酸性雨共同調査<sup>2, 3)</sup>で利用されている。インファレンシャル法は、ガス状物質や粒子状物質の大気中濃度と比例定数（沈着速度）の積から乾性沈着量を計算で求める方法である。ここで、大気中濃度は自動測定機、フィルターパック法あるいはパッシブ法等により測定し、沈着速度は気象要素や地表面の状態を数値化して計算で推定する。このうち、フィルターパック法及びパッシブ法は、測定感度に優れ、測定対象のガスの種類が多く、安価な機材で手軽に試料採取が行える長所がある。

フィルターパック法（以下「F P法」とする。）は、4段ろ紙法とも呼ばれ、粒子状物質とガス状物質を同時に採取する方法である。パッシブ法は、PTFE膜抵抗による同時多成分ガス測定用サンプラー（以下「N式パッシブ法」とする。）あるいは分子拡散原理による短期暴露用拡散型サンプラー（以下「O式パッシブ法」とする。）を用いる方法である。

今回、木津町（現：木津川市）、八幡市及び弥栄町（現：京丹後市）の3地点において、平成16年度から平成18年度までに実施したF P法によるガス・粒子状物質の測定結果及びパッシブ法によるガス状物質の測定結果をとりまとめたので報告する。

### 調査方法

#### 1. 調査地点

調査地点は木津酸性雨測定局（以下「木津」とする。北緯34° 44' 16"、東経135° 49' 35"）、国設八幡酸性雨測定局（以下「国設八幡」とする。北緯34° 52' 27"、東経135° 41' 37"）及び弥栄酸性雨測定局（以下「弥栄」とする。北緯35° 41' 55"、東経135° 9' 32"）の3地点である。木津は、府の最南部の大気汚染常時監視測定局で、木津川市の中心市街地に近いが、周囲は田畑も多い。国設八幡は、府南部の大気汚染常時監視測定局、かつ都市地域調査地点に位置づけられた国設酸性雨測定所であり、八幡市の丘陵の住宅団地にある。大阪平野と京都盆地の境界に位置し、交通量の多い国道や工業地域にも比較的近い。弥栄は、平成14年度まで遠隔地域（バックグラウンド地域）調査地点に位置づけられた国設酸性雨測定所であった。府北部の丹後半島の山間部の谷筋にあり、日本海の海岸から約7kmの距離にある。周囲は水力発電所及び発電所への連絡道路を除けば人工建造物がほとんど無く、局地汚染源はほとんど見られない清浄地域である<sup>4)</sup>。

#### 2. 調査期間

F P法は平成16年度～18年度の3年間とした。N式パッシブ法は平成16及び17年度の2年間とした。O式パッシブ法は平成18年度の1年間とした。月及び年度区切りは、全環研の酸性雨共同調査実施要領<sup>5)</sup>に指定された期間に従った。なお、月及び年平均値について、指定された期間のデータ適合度が月間60%未満あるいは年間80%未満の場合は、参考値とした。季節区分は、3～5月を春季、6～8月を夏季、9～11月を秋季、12～2月を冬季とした。

なお、国設八幡における平成17年12月～平成18年3月の4ヶ月間は、局舎工事でF P法の測定を中止したため、平成17年度F P法の年平均値は参考値とした。

（平成19年8月31日受理）

### 3. 測定方法

#### 3.1 F P法

F P法では、既報<sup>5-7)</sup>に従い、ガス・粒子捕集媒体として4種のろ紙 (F0:孔径0.8μmポリテトラフルオロエチレン(PTFE)ろ紙、F1:ポリアミドろ紙、F2:炭酸カリウム含浸ろ紙及びF3:リン酸含浸ろ紙)を使用し、イオンクロマトグラフ法によりイオン成分を分析して、分析値と採気量からガス状成分 (HNO<sub>3</sub>、SO<sub>2</sub>、HCl、NH<sub>3</sub>)及び粒子状成分 (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)の大気中濃度を求めた。流量変動が大きい場合は異常値になりやすいことが報告されており<sup>8)</sup>、流量変動30%以上及びろ紙フォルダからの明らかなエア漏れ等の発生時は、測定結果を欠測とした。

調査地点、試料採取期間及び吸引流速は、次のとおりとした。

調査地点：木津、国設八幡

試料採取期間：2週間 (ただし、平成17及び18年度の木津は15~16日間)

吸引流速：平成16及び17年度 2L/min、平成18年度 1L/min

結果の解析にあたり、非海塩由来成分の算出は、Na<sup>+</sup>を全て海塩由来成分と仮定して、海塩組成比からSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>及びCa<sup>2+</sup>の海塩由来成分 (以下「ss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>」及び「ss-Ca<sup>2+</sup>」とする。)を算出し、その残りを非海塩由来成分 (以下「nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>」及び「nss-Ca<sup>2+</sup>」とする。)とした。

#### 3.2 パッシブ法

##### (1) N式パッシブ法

西川ら<sup>9)</sup>が開発した同時多成分ガス測定用サンプラーのうち、ポリアミドろ紙 (HNO<sub>3</sub>測定用)、NaNO<sub>2</sub>含浸ろ紙 (SO<sub>2</sub>、HCl及びO<sub>3</sub>測定用)、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>含浸ろ紙 (NH<sub>3</sub>測定用)及びトリエタノールアミン (以下「TEA」とする。)含浸ろ紙 (NO<sub>2</sub>測定用)を使用した。イオンクロマトグラフ法によりイオン成分を分析し、濃度換算係数を用いて大気中濃度に換算した。N式パッシブ法にはO式パッシブ法のような確立された換算係数がないため、全環研東海・近畿・北陸支部の共同調査研究による夏季と冬季のフィールド調査結果を平均したサンプリング速度定数<sup>10)</sup>を濃度換算係数として採用した。ただし、NO<sub>2</sub>はフィールド調査が行われていないため、調査期間中に木津及び国設八幡のNO<sub>2</sub>自動測定機との併行試験を行い、その結果得られた165(m/day)を用いた。

調査地点及び試料採取期間は次のとおりとした。

調査地点：木津、国設八幡、弥栄

試料採取期間：1ヶ月間

##### (2) O式パッシブ法

平野ら<sup>11)</sup>の方法によるサンプラーのうち、市販のO<sub>3</sub>捕集エレメント (O<sub>3</sub>測定用)を使用した。イオンクロマトグラフ法によりイオン成分を分析し、換算係数<sup>11)</sup>により大気中O<sub>3</sub>濃度を求めた。換算に用いた気温データは、おんどとり (㈱ティアンドディ製)により1時間毎に記録した平均気温を用いた。

調査地点及び試料採取期間は次のとおりとした。

調査地点：木津、国設八幡、弥栄

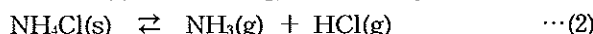
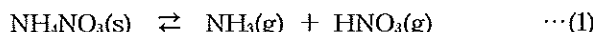
試料採取期間：1ヶ月間

## 結果と考察

### 1. FP法による大気中ガス・粒子状成分濃度の測定結果

#### 1.1 ガス・粒子間の反応と測定結果への影響

大気中では、ガスと粒子間で様々な物理的・化学的反応が生じるが、後述する測定結果に対して影響を与える代表的な反応を次に示す。



ここで、(s)は固体、(g)は気体を表す。(1)、(2)式は可逆的反応で気温上昇により平衡が右に傾き、気温低下により平衡が左に傾く。(3)式はクロリンロスと呼ばれ、HNO<sub>3</sub>の代わりにH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>でも同様な反応が生じる。また、これらの反応は、大気中に限らずF P法のサンプリング中に生じて、ろ紙に捕集された粒子の再揮散や、ガス成分がろ紙に捕集された粒子と反応して捕集される現象 (以下「サンプリングアーティファクト」とする。)として、測定結果へ影響を与えることが知られている<sup>12)</sup>。なお、後述する測定結果の中では、大気中の反応とサンプリングアーティファクトを区別せずに考察を行った。

#### 1.2 ガス状成分濃度 (SO<sub>2</sub>、HNO<sub>3</sub>、HCl及びNH<sub>3</sub>)

##### (1) 年平均値

木津及び国設八幡における年平均値を表1に示す。全国データの年平均値<sup>3)</sup>から求めた中央値 (全国中央値)を併せて示した。全国中央値の±30%を目安に判断すると、木津では、SO<sub>2</sub>は低く、HNO<sub>3</sub>は高いが、HCl及びNH<sub>3</sub>は大きな差異がなかった。国設八幡では、平成16年度のみと比較となるものの、SO<sub>2</sub>、HNO<sub>3</sub>及びHClの酸性ガスはいずれも低く、NH<sub>3</sub>は大きな差異がなかった。

表1 F P法によるガス状成分濃度 (年平均値)

	木津			国設八幡			全国中央値	
	H16	H17	H18	H16	H17	H18	H16	H17
SO <sub>2</sub>	34.4	28.8	47.4	30.9	(32.6)	37.0	46.2	44.0
HNO <sub>3</sub>	23.5	30.4	17.9	13.9	(20.4)	20.2	19.8	19.5
HCl	23.4	24.6	19.9	17.1	(18.6)	17.2	24.4	23.2
NH <sub>3</sub>	98.8	83.9	96.8	119.0	(134.7)	138.9	100.9	102.1

※全国データの年平均値<sup>3)</sup>から求めた中央値 (全国中央値)を併せて示す。

※国設八幡のH17は参考値である。

##### (2) 季節変動及び経月変化

木津及び国設八幡における月平均値による季節変動及び経月変化を図1に示す。全国データの月平均値<sup>3)</sup>から求めた中央値 (全国中央値)の経月変化を併せて示す。両地点の季節変動及び経月変化は、各ガス状成分とも類似のパターンが見られた。また、両地点の経月変化は、各ガス状成分とも全国中央値のパターンと類似していた。

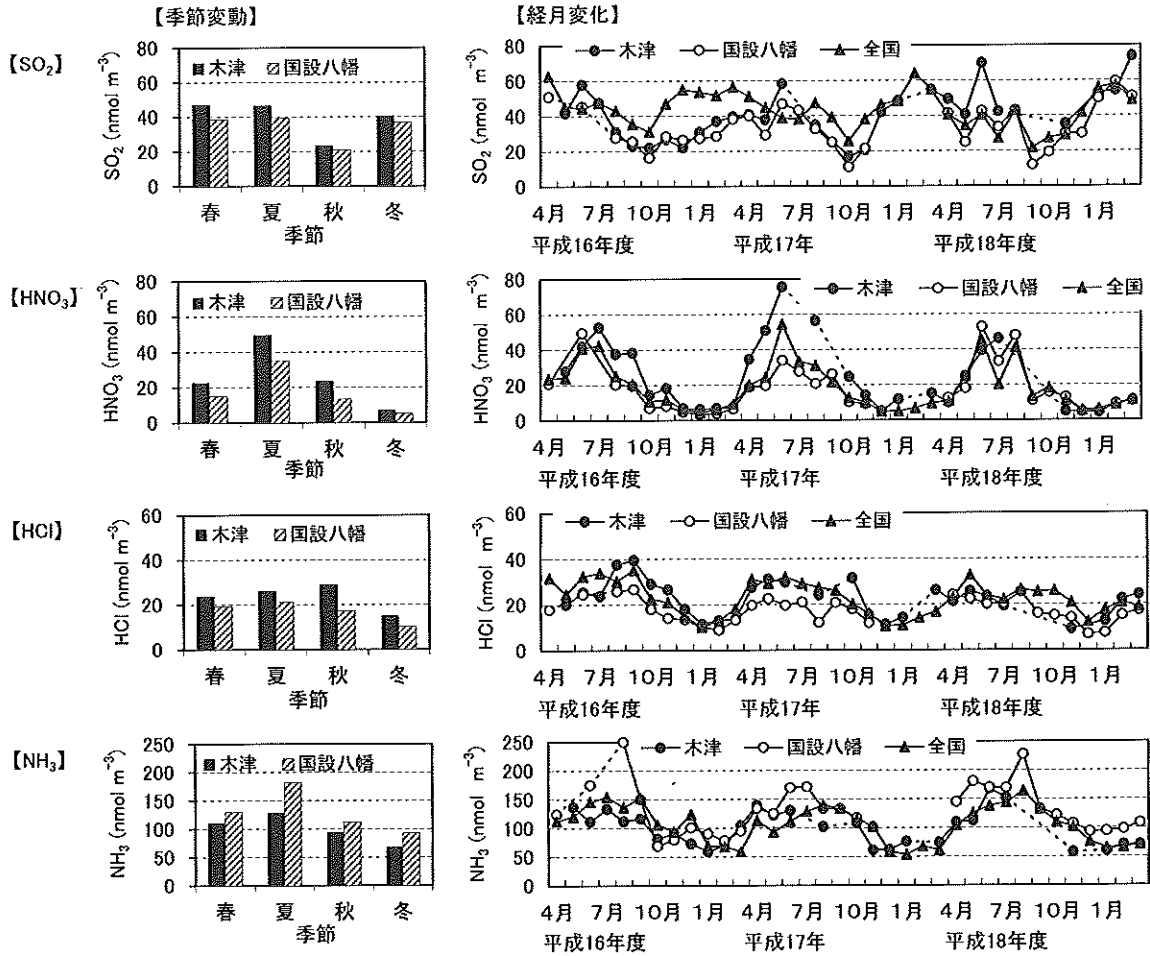


図1 F P法によるガス状成分濃度の推移

SO<sub>2</sub>の季節変動を見ると、四季のなかで秋季だけが低下した。両地点とも秋季は他の季節の半分程度の低濃度を示した。

HNO<sub>3</sub>の季節変動は最も明確に表れ、夏季は高く冬季は低くなった。両地点とも夏季は冬季の7倍程度の高濃度を示した。原因として、夏季は光化学反応が活発となりNO<sub>2</sub>からHNO<sub>3</sub>への酸化反応が促進されることと、一方で冬季は気温低下により1.1に示した(1)式の平衡が左に傾き、HNO<sub>3</sub>から粒子状硝酸塩への変換が進むこと等が考えられた。

HClの季節変動を見ると、四季のなかで冬季は低くなった。国設八幡では、夏季は冬季の2倍程度の高濃度を示した。

NH<sub>3</sub>の季節変動を見ると、夏季は高く冬季は低くなった。両地点とも夏季は冬季の2倍程度の高濃度を示した。

1.3 粒子状成分濃度 (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>及びNH<sub>4</sub><sup>+</sup>)

(1) 年平均値

木津及び国設八幡における年平均値を表2に示す。全国データの年平均値<sup>3)</sup>から求めた中央値(全国中央値)を併せて示した。全国中央値の±30%を目安にすると、木津では、Cl<sup>-</sup>は低く、Ca<sup>2+</sup>及びnssCa<sup>2+</sup>は高いが、その他の粒子状成分は大きな差異がなかった。また、Cl<sup>-</sup>が

低いもののNa<sup>+</sup>に大きな差異がなく、前述の1.2(1)のとおりHNO<sub>3</sub>が高いことから、1.1に示した(3)式のクロリンロスの影響が示唆された。国設八幡では、平成16年度のみと比較となるものの、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、nssSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Na<sup>+</sup>及びMg<sup>2+</sup>は低い、その他の粒子状成分は大きな差異がなかった。海塩粒子の構成成分のCl<sup>-</sup>、Na<sup>+</sup>及びMg<sup>2+</sup>がいずれも低いことから、海塩の影響が少ないことが示唆された。

表2 F P法による粒子状成分濃度(年平均値)

	単位: nmol m <sup>-3</sup>							
	木津			国設八幡			全国中央値	
	H16	H17	H18	H16	H17	H18	H16	H17
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	45.0	60.9	53.7	31.4	(49.9)	57.6	47.5	53.2
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	43.2	59.1	51.9	30.1	(48.7)	56.4	45.2	51.0
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	26.0	30.9	37.1	25.9	(23.6)	35.2	24.1	26.4
Cl <sup>-</sup>	12.8	11.1	16.7	10.6	(5.7)	9.7	19.9	20.2
Na <sup>+</sup>	29.6	29.8	30.1	20.5	(20.8)	21.2	35.2	32.9
K <sup>+</sup>	5.4	6.2	5.2	4.0	(4.6)	4.4	4.4	4.7
Ca <sup>2+</sup>	10.1	16.8	24.9	4.9	(7.4)	8.8	6.6	7.3
nss-Ca <sup>2+</sup>	9.5	16.1	24.3	4.4	(6.9)	8.4	5.6	5.9
Mg <sup>2+</sup>	4.2	5.0	4.8	2.8	(3.3)	3.5	4.5	4.4
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	69.0	88.6	85.4	62.0	(86.8)	116.2	76.4	91.0

※全国データの年平均値<sup>3)</sup>から求めた中央値(全国中央値)を併せて示す。

※国設八幡のH17は参考値である。

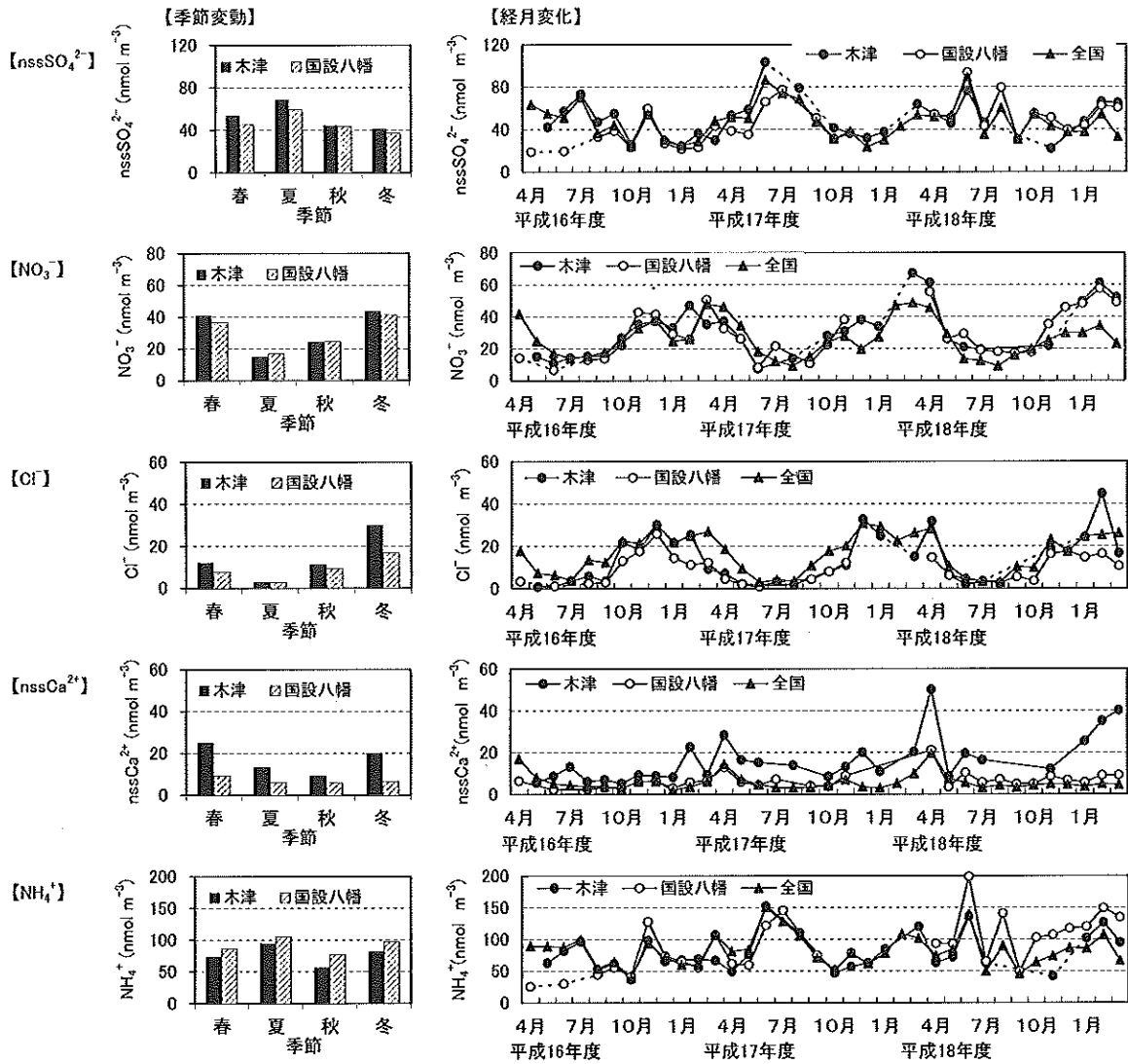


図2 F P法による粒子状成分濃度の推移

(2) 季節変動及び経月変化

木津及び国設八幡における月平均値による季節変動及び経月変化を図2に示す。全国データの月平均値<sup>3)</sup>から求めた中央値(全国中央値)の経月変化を併せて示す。両地点の季節変動及び経月変化は、各粒子状成分とも類似のパターンが見られた。また、両地点の経月変化は、各粒子状成分とも全国中央値のパターンと類似していた。

nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度の季節変動は、両地点とも夏季に高くなった。夏季は光化学反応が活発となり、SO<sub>2</sub>から粒子状硫酸塩の生成が促進されることが原因の一つと考えられた。

NO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度の季節変動は、両地点とも明確に現れ、夏季に低く、春季及び冬季に高くなった。

Cl<sup>-</sup>濃度の季節変動は、両地点とも明確に現れ、夏季に低く、冬季に高くなった。夏季はHNO<sub>3</sub>が高濃度となるため、1.1に示した(3)式の反応により塩化物からHClの生成が進むことも原因の一つと考えられた。

nss-Ca<sup>2+</sup>濃度の季節変動は、両地点とも春季に高く、黄砂に含まれるCaCO<sub>3</sub>の影響と考えられた。

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度の季節変動は、両地点とも夏季及び冬季に高くなる二山型になっていた。夏季は硫酸塩を形成し、冬季は硫酸塩だけでなく硝酸塩及び塩化物を形成して高くなると考えられた。この理由は1.3(4)に後述する。

(3) イオンバランス

木津及び国設八幡における全測定値を対象として、陽イオンと陰イオンのイオンバランスを図3に示す。木津の一次回帰式の傾きはほぼ1を示すものの、y切片がやや大きく、陰イオンが不足していた。不足分の原因として未測定成分のHCO<sub>3</sub><sup>-</sup>の存在が考えられた。国設八幡の一次回帰式の傾きはほぼ1を示し、原点付近を通過することから、イオンバランスは極めて良好と判断した。

(4) 成分間の相関

木津及び国設八幡における全測定値を対象として成分間の相関係数を表3に示す。両地点ともNH<sub>4</sub><sup>+</sup>は、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>あるいはCl<sup>-</sup>と比べ、nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>との相関が高く、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>は主に硫酸塩として存在していることが示唆された。Mg<sup>2+</sup>は、Na<sup>+</sup>と相関が高く、概ねMg<sup>2+</sup>が海塩に由来していることが示唆された。

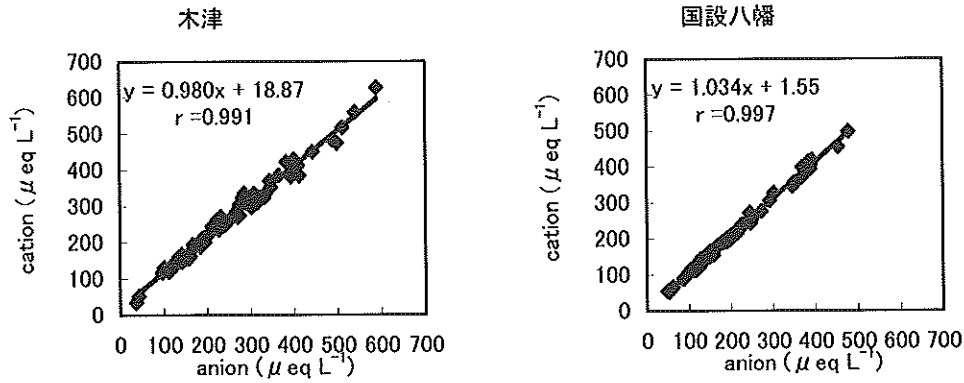


図3 陽イオンと陰イオンのイオンバランス

1.1に示した(1)及び(2)式の平衡反応から、 $\text{NH}_4^+$ は気温の変化に伴って、存在形態も変化することが予想される。そこで、季節別の $\text{NH}_4^+$ と $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 及び $\text{Cl}^-$ との間の相関係数を表4に示す。両地点とも $\text{NH}_4^+$ と $\text{nss-SO}_4^{2-}$ は四季を通じて相関が高く、気温変動に関係なく硫酸塩を形成していることが示唆された。両地点とも $\text{NH}_4^+$ と $\text{NO}_3^-$ は、夏季の相関が低く、冬季における相関が高いことから、冬季は硫酸塩だけでなく硝酸塩( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ )の寄与も大きいことが示唆された。両地点とも $\text{NH}_4^+$ と $\text{Cl}^-$ は、冬季における相関がやや高いことから、冬季は塩化物( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )の寄与もあることが示唆された。冬季は気温が低下して、1.1に示した(1)及び(2)式の平衡が左に傾き、硝酸塩及び塩化物が形成されやすいためと考えられた。

(5) イオン組成比

木津及び国設八幡における平成18年度年平均値のイオン組成比を図4に示す。

$\text{nss-SO}_4^{2-}$ と $\text{NH}_4^+$ の合計は、木津では全体の56%、国設八幡では全体の70%で共に過半数を占めていた。1.3(4)に示したとおり、高い相関を示す $\text{NH}_4^+$ と $\text{nss-SO}_4^{2-}$ について、 $\text{NH}_4^+/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 当量濃度比は、木津では1よりやや小さい0.81を示したが、国設八幡では1に近い1.02を示した。この結果から、木津では、非海塩由来の硫酸塩の存在形態は、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の他に、 $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ も考えられた。国設八幡では、非海塩由来の硫酸塩の存在形態は、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ であることが示唆された。 $\text{nss-Ca}^{2+}$ は、木津では14%を占めており、国設八幡の5%と比べて高い比率であった。

(6) クロリンロス

木津及び国設八幡における全測定値を対象として $\text{Na}^+$ と $\text{Cl}^-$ あるいは $(\text{Cl}^- + \text{HCl})$ との間の関係について、1次回帰式と相関係数を図5に示す。グラフ中の点線は海塩比(傾き1.18)<sup>13)</sup>を示す。木津では、 $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$ 比は0.412を示したが、 $(\text{Cl}^- + \text{HCl})/\text{Na}^+$ 比は0.782を示した。国設八幡では、 $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$ 比は0.404を示したが、 $(\text{Cl}^- + \text{HCl})/\text{Na}^+$ 比は0.820を示した。両地点とも、 $(\text{Cl}^- + \text{HCl})/\text{Na}^+$ 比が海塩比1.18に近づくことがわかった。

次に $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ および $\text{HNO}_3$ について、 $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$ 比と $\text{HNO}_3$ 濃度の関係について、図6に示す。両地点とも、 $\text{HNO}_3$ 濃度が高いほど $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$ 比が小さくなる傾向が見られた。

表3 成分間の相関係数

木津		n=65							
	$\text{nssSO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{nssCa}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{NH}_4^+$	
$\text{nssSO}_4^{2-}$			※	※	※※	※※	※※	※※	
$\text{NO}_3^-$	0.068		※※	※※	※※	※※	※※	※※	
$\text{Cl}^-$	0.256	0.616		※※			※※		
$\text{Na}^+$	0.312	0.470	0.476						
$\text{K}^+$	0.801	0.378	0.039	0.508		※※	※※	※※	
$\text{nssCa}^{2+}$	0.439	0.593	0.238	0.328	0.581		※※	※※	
$\text{Mg}^{2+}$	0.504	0.569	0.332	0.875	0.733	0.665		※	
$\text{NH}_4^+$	0.891	0.189	0.069	0.142	0.668	0.321	0.282		

国設八幡		n=65							
	$\text{nssSO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{nssCa}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{NH}_4^+$	
$\text{nssSO}_4^{2-}$		※※		※※	※※	※※	※※	※※	
$\text{NO}_3^-$	0.359		※※	※※	※※	※※	※※	※※	
$\text{Cl}^-$	0.136	0.808		※※	※※	※※	※※	※※	
$\text{Na}^+$	0.504	0.596	0.557		※※	※※	※※	※※	
$\text{K}^+$	0.741	0.763	0.564	0.676				※	
$\text{nssCa}^{2+}$	0.556	0.727	0.445	0.576	0.035		※※	※※	
$\text{Mg}^{2+}$	0.582	0.674	0.538	0.941	0.283	0.790		※※	
$\text{NH}_4^+$	0.912	0.548	0.344	0.372	0.223	0.521	0.454		

※※：1%有意  
※：5%有意

表4  $\text{NH}_4^+$ に対する $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 及び $\text{Cl}^-$ の季節別相関係数

木津		春季	夏季	秋季	冬季
vs $\text{nss-SO}_4^{2-}$		0.830	0.979	0.812	0.930
vs $\text{NO}_3^-$		0.691	0.214	0.569	0.807
vs $\text{Cl}^-$		0.100	0.303	0.071	0.506

国設八幡		春季	夏季	秋季	冬季
vs $\text{nss-SO}_4^{2-}$		0.909	0.958	0.917	0.952
vs $\text{NO}_3^-$		0.716	0.427	0.733	0.956
vs $\text{Cl}^-$		0.259	0.305	0.536	0.785

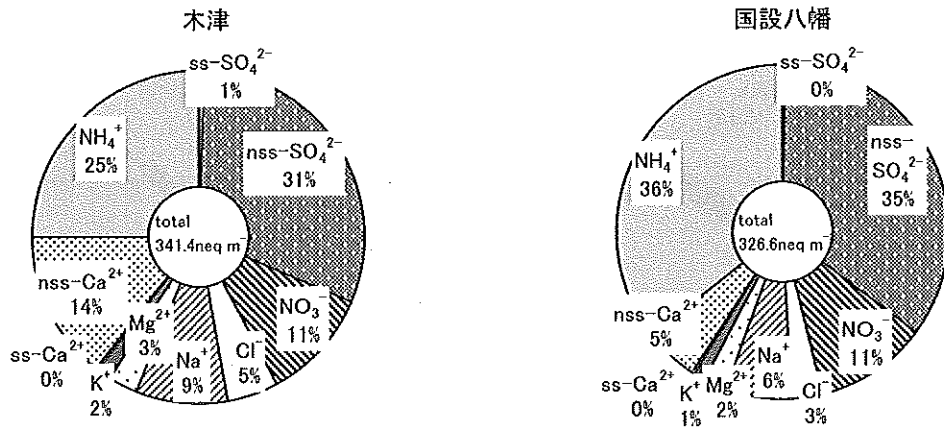
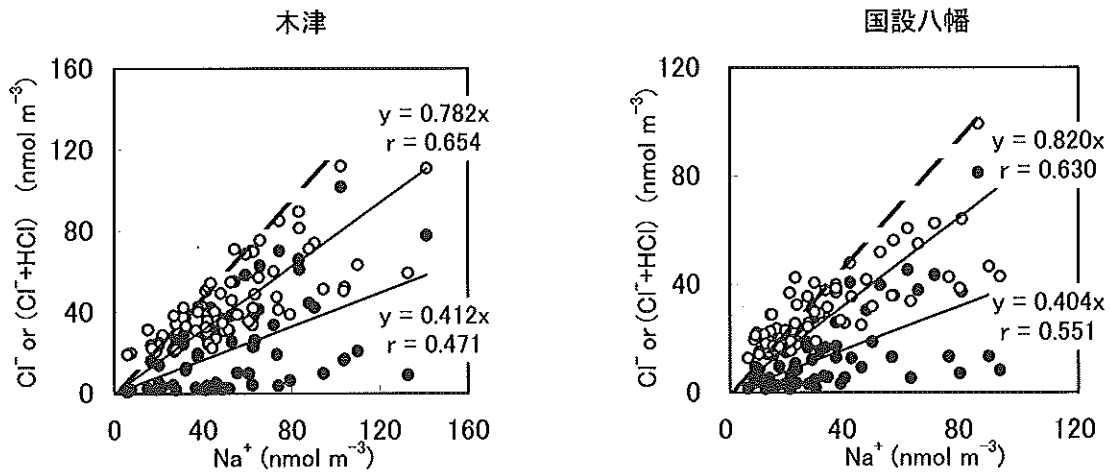
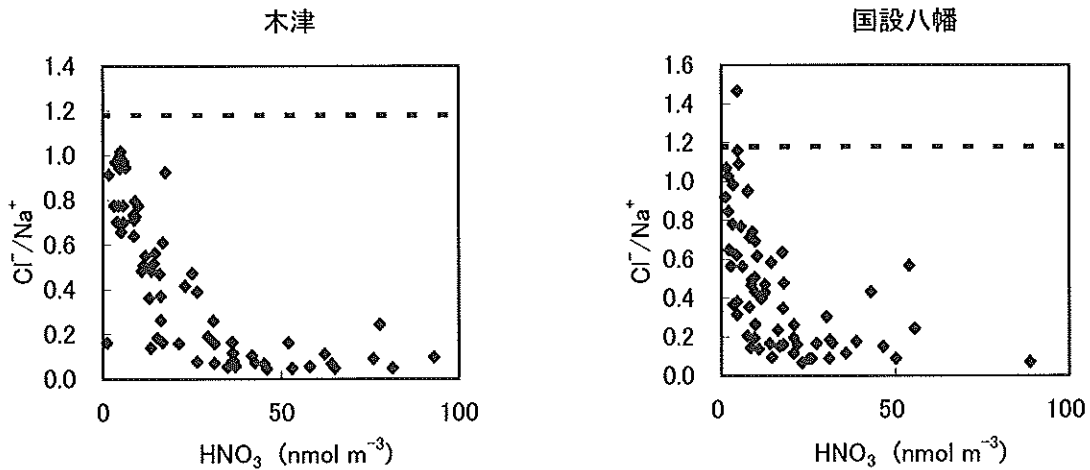


図4 イオン組成比



(●): Cl<sup>-</sup>, (○): Cl<sup>-</sup>+HCl, 点線: 海塩比(y=1.18x)

図5 Na<sup>+</sup>と Cl<sup>-</sup>あるいは Na<sup>+</sup>と (Cl<sup>-</sup>+HCl) の関係



点線: 海塩比

図6 HNO<sub>3</sub>と Cl<sup>-</sup>/Na<sup>+</sup>の関係

これらの結果から、両地点とも、1.1に示した(3)式の反応により、海塩中のCl<sup>-</sup>が揮散して、HClを生成したことが示唆された。

2. パッシブ法による大気中成分濃度の測定結果

2.1 N式パッシブ法によるSO<sub>2</sub>、HNO<sub>3</sub>、HCl、O<sub>3</sub>、NH<sub>3</sub>及びNO<sub>2</sub>濃度

(1) 年平均値

SO<sub>2</sub>、HNO<sub>3</sub>、HCl、O<sub>3</sub>、NH<sub>3</sub>及びNO<sub>2</sub>濃度について、

平成16及び17年度の年平均値を表5に示す。全国データの年平均値<sup>3)</sup>から求めた平均値(全国平均値)を併せて示す。全国平均値の±30%を目安にすると、木津では、HNO<sub>3</sub>は高く、その他のガスは大きな差異がなかった。国設八幡では、SO<sub>2</sub>、HNO<sub>3</sub>及びHClは低く、NO<sub>2</sub>は高く、その他のガスは大きな差異はなかった。木津と国設八幡を比較すると、木津は国設八幡よりNO<sub>2</sub>が低いものの、逆にその酸化物であるHNO<sub>3</sub>は高くなっていった。弥栄では、O<sub>3</sub>は高いものの、その他のガスはいずれも極めて低かった。

(2) 季節変動及び経月変化

SO<sub>2</sub>、HNO<sub>3</sub>、HCl、O<sub>3</sub>、NH<sub>3</sub>及びNO<sub>2</sub>について、平成16及び17年度の季節変動及び経月変化を図7に示す。以下に述べるように、各ガス状成分とも、木津及び国設八幡の府南部2地点の季節変動は類似のパターンが見られたが、府北部の弥栄の季節変動は異なる傾向が見られた。

SO<sub>2</sub>の季節変動は、木津及び国設八幡では秋季に低下した。一方、弥栄では夏季及び秋季に低下が見られた。

HNO<sub>3</sub>の季節変動は、木津及び国設八幡では明確に表れ、夏季は高く冬季は低下した。夏季は光化学反応が活発となり、NO<sub>2</sub>の酸化反応が促進されることと、気温の低下する冬季はHNO<sub>3</sub>から粒子状硝酸塩への変換が進むこと等が考えられた。一方、弥栄では年間を通じて変動が小さく、極めて低濃度で推移した。弥栄ではNO<sub>2</sub>濃度が極めて低いことから、酸化生成物のHNO<sub>3</sub>の発生量も

少ないことが考えられた。

HClの季節変動は、木津及び国設八幡ではHNO<sub>3</sub>に比べて緩やかであるが、夏季は高く冬季は低下した。一方、弥栄では春季に高く秋季に低くなっていった。

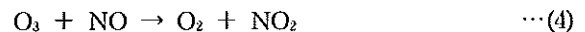
O<sub>3</sub>の季節変動は、木津及び国設八幡では春季及び夏季に高く、冬季に低下した。一方、弥栄では春季及び冬季の濃度が高くなっており、違ったパターンが見られた。

NH<sub>3</sub>の季節変動は、いずれの局でも緩やかでほとんど変動が見られなかった。弥栄では木津及び国設八幡と比べて低濃度で推移した。

NO<sub>2</sub>の季節変動は、木津及び国設八幡では夏季は低く、冬季は高くなった。一方、弥栄では年間を通じて極めて低濃度で推移した。

(3) バックグラウンドO<sub>3</sub>の評価

O<sub>3</sub>は次に示す反応で消失することから、発生源から直接排出されるNO<sub>2</sub>の割合が無視できる程小さいと仮定すると、O<sub>3</sub>とNO<sub>2</sub>の和(以下「ポテンシャルオゾン」とする。)は、本来存在するバックグラウンドO<sub>3</sub>の指標となることが知られている<sup>10)</sup>。



そこで、ポテンシャルオゾンについて、平成16及び17年度の季節変動及び経月変化を図8に示す。弥栄では、NO<sub>2</sub>が年間を通じて極めて低濃度であったため、ポテンシャルオゾンも年間を通じて2.1(2)で示したO<sub>3</sub>とほぼ等しい濃度で推移した。また、弥栄と木津及び国設八幡のポテンシャルオゾンとを比べると、大きな差異が見られなかった。この結果から、府北部の弥栄のO<sub>3</sub>は、木津及び国設八幡の府南部2地点のポテンシャルオゾンと、概ね同等レベルであったことが示された。

(4) 測定値の評価

他法(FP法あるいは自動測定機)の測定値との関係について、一次回帰式及び相関係数を表6に示す。一次回帰式の傾きが1に近く、相関係数が1に近いほど両者は整合性が高いと評価することとした。ただし、3.2(1)で述べたように、NO<sub>2</sub>は同時に併行測定を行った自動測定機の測定値との比較により換算係数を算出しているため、一

表5 N式パッシブ法によるガス状成分濃度(年平均値)

	単位: nmol m <sup>-3</sup>							
	木津		国設八幡		弥栄		全国平均値	
	H16	H17	H16	H17	H16	H17	H16	H17
SO <sub>2</sub>	44	50	37	38	15	18	58	60
HNO <sub>3</sub>	28	31	16	14	3.6	4.6	20	23
HCl	37	35	20	21	16	20	30	32
O <sub>3</sub>	1374	1381	981	1091	1804	1826	1323	1391
NH <sub>3</sub>	96	85	104	101	34	32	109	96
NO <sub>2</sub>	630	646	1005	942	74	125	706	580

※全国データの年平均値<sup>3)</sup>から求めた平均値(全国平均値)を併せて示す。

表6 N式パッシブ法と他法との相関関係

vs FP法

地点	SO <sub>2</sub>		HNO <sub>3</sub>		HCl		NH <sub>3</sub>	
	回帰式	r	回帰式	r	回帰式	r	回帰式	r
木津	Y=0.92X+12	0.897	Y=0.95X+2.0	0.942	Y=0.90X+15	0.803	Y=0.11X+81	0.130
国設八幡	Y=1.0X+5.3	0.927	Y=0.77X+1.0	0.903	Y=1.2X+0.027	0.767	Y=0.38X+48	0.436

N式パッシブ法測定値を(Y)、FP法測定値を(X)とした。

木津: n=20、国設八幡: n=18

vs 自動測定機

地点	O <sub>3</sub>		NO <sub>2</sub>	
	回帰式	r	回帰式	r
木津	Y=1.0X+247	0.814	Y=1.0X-52	0.879
国設八幡	Y=0.94X+66	0.882	Y=1.1X-16	0.801

N式パッシブ法測定値を(Y)、自動測定機測定値を(X)とした。

木津: n=24、国設八幡: n=20

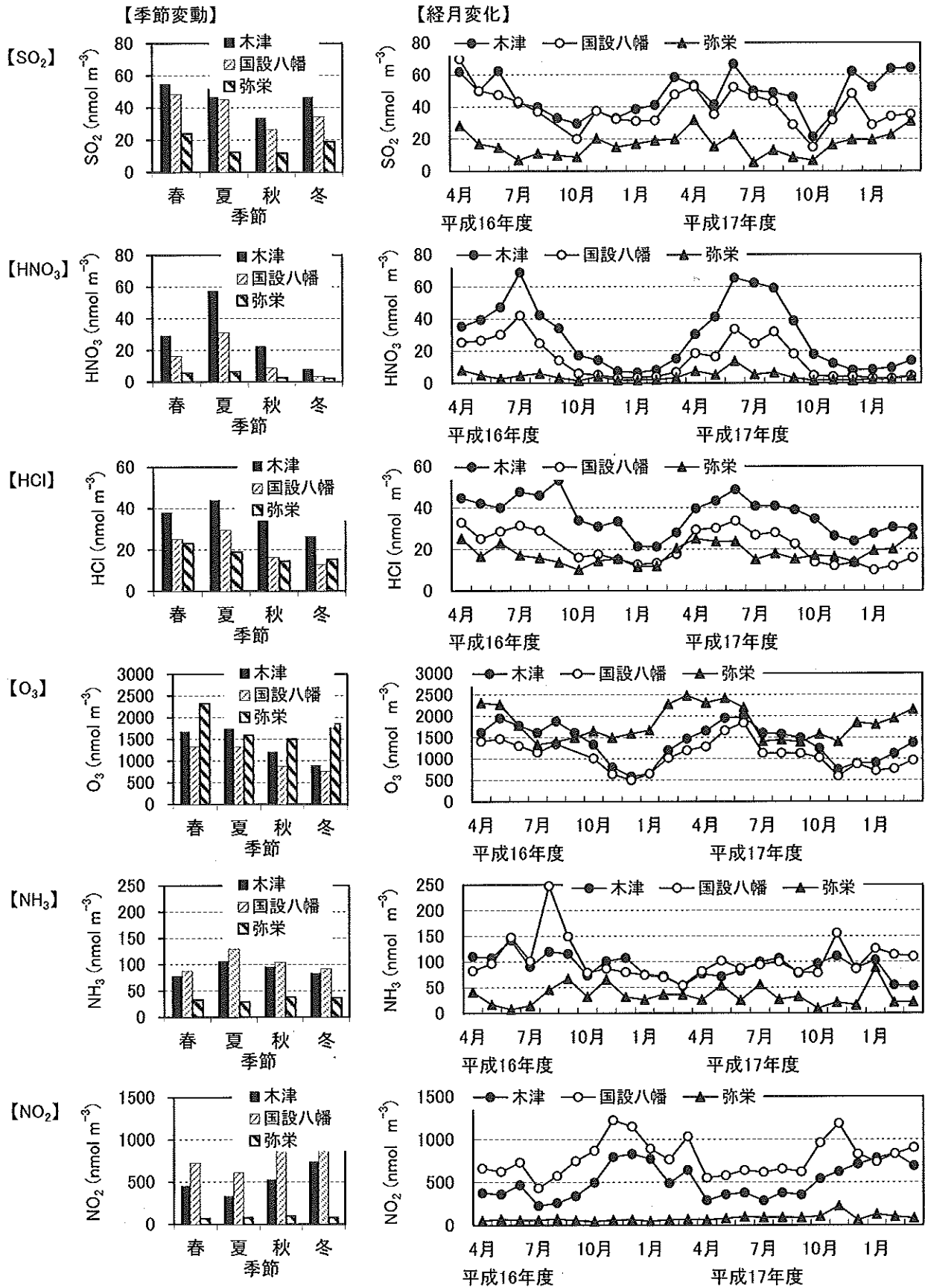


図7 N式パッシブ法によるガス状成分濃度の推移

次回帰式の傾きはほぼ1に近い値となる。

N式パッシブ法によるSO<sub>2</sub>、HNO<sub>3</sub>及びHClの測定値は、FP法による測定値と整合性が高かった。とりわけ、SO<sub>2</sub>

は、FP法とほぼ同等の結果が得られた。

一方、NH<sub>3</sub>の測定値は、FP法による測定値と整合性がなかった。全環研の酸性雨共同調査でも、NH<sub>3</sub>は整合



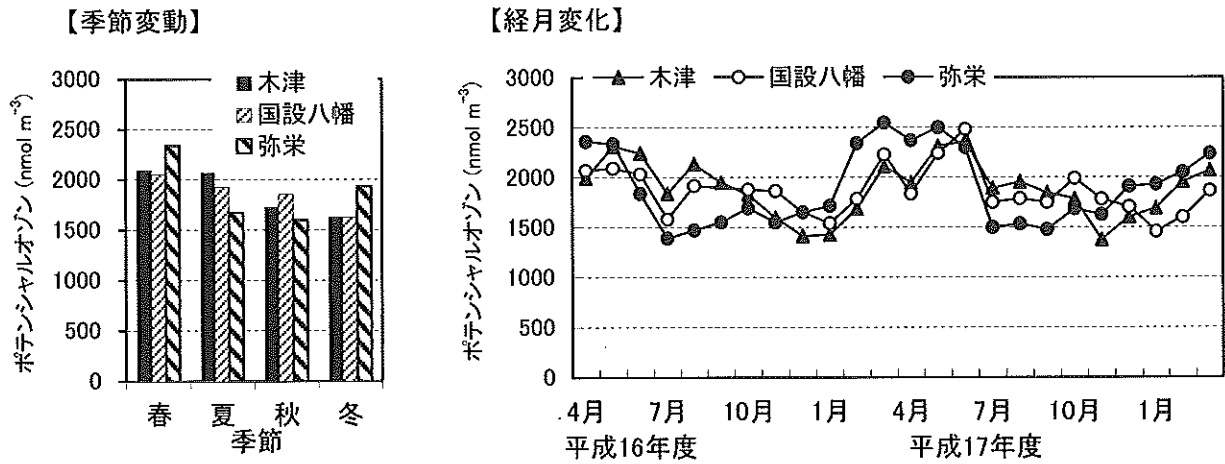


図8 N式パッシブ法によるポテンシャルオゾン濃度の推移

性がなかったことが報告されている<sup>2)</sup>。1.1に示した(1)及び(2)式によるFP法のサンプリングアーティファクトの影響が考えられるが、原因説明は今後の課題である。

N式パッシブ法によるO<sub>3</sub>及びNO<sub>2</sub>の測定値は、自動測定機による測定値と整合性が高かった。

以上の結果をまとめると、N式パッシブ法の測定値は、NH<sub>3</sub>を除けばFP法あるいは自動測定機の測定値に対して、高い整合性が得られることがわかった。

2.2 O式パッシブ法によるO<sub>3</sub>濃度

平成18年度の年平均値は、木津27.6ppbv、国設八幡21.3ppbv、弥栄37.3ppbvであった。O<sub>3</sub>の経月変化を図9に示す。

測定値の評価として、木津及び国設八幡の自動測定機(紫外線吸収法)の測定値との関係について、一次回帰式と相関係数を図10に示す。両者は極めて良好な一致を示した。自動測定機との併行試験を必要とせず、単独での大気中濃度の換算が可能であるO式パッシブ法の長所が、今回の結果から裏付けられた。

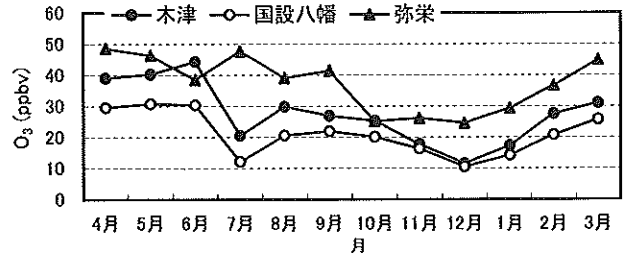
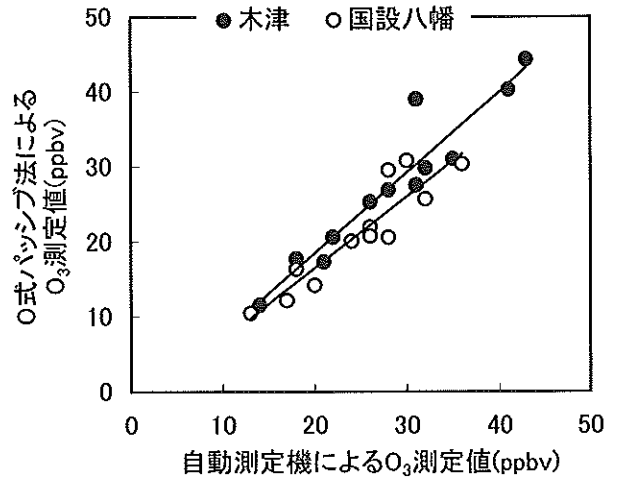


図9 O式パッシブ法によるO<sub>3</sub>濃度の推移

まとめ

1. 平成16~18年度の3年間、木津及び国設八幡の府南部2地点において、FP法による大気中ガス・粒子状成分の測定を行った。
2. 平成16及び17年度の2年間、木津、国設八幡、府北部の弥栄の3地点において、N式パッシブ法による大気中ガス状成分の測定を行った。
3. 平成18年度に木津、国設八幡及び弥栄の3地点において、O式パッシブ法による大気中O<sub>3</sub>の測定を行った。
4. FP法のガス状成分濃度について、木津及び国設八幡の年平均値と全国中央値を比べると、木津では、SO<sub>2</sub>は低く、HNO<sub>3</sub>は高いが、その他のガスは大きな差異がなかった。国設八幡では、SO<sub>2</sub>、HNO<sub>3</sub>及びHClの酸性ガスはいずれも低く、NH<sub>3</sub>は大きな差異がなかった。また、両地点の経月変化は、全国中央値のパターンと類似していた。



木津 :  $Y=1.1X-3.1(n=12, r=0.950)$   
 国設八幡:  $Y=0.95X-2.6(n=12, r=0.918)$

図10 O式パッシブ法と自動測定機のO<sub>3</sub>濃度の関係

5. FP法の粒子状成分濃度について、木津及び国設八幡の年平均値と全国中央値を比べると、木津では、Cl<sup>-</sup>は低く、Ca<sup>2+</sup>及びnssCa<sup>2+</sup>は高いが、その他の粒子状成分は大きな差異がなかった。国設八幡では、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、nssSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Na<sup>+</sup>及びMg<sup>2+</sup>は低い、その他の粒子状成分は大きな差異がなかった。また、両地点の経月変化は、全国中央値のパターンと類似していた。

6. F P法では、イオンバランス、成分間の相関、イオン組成比及びクロリンロスについて検討を行った。木津では非海塩由来の硫酸塩の存在形態は、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の他に、 $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ も考えられた。国設八幡では非海塩由来の硫酸塩の存在形態は、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ であることが示唆された。両地点とも、冬季には $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ 及び $\text{NH}_4\text{Cl}$ の寄与が大きくなることが示唆された。両地点とも、クロリンロスにより、海塩中の $\text{Cl}^-$ から $\text{HCl}$ を生成したことが示唆された。
7. N式パッシブ法のガス状成分濃度について、3地点の年平均値と全国平均値を比べると、木津では、 $\text{HNO}_3$ は高く、その他のガスは大きな差異がなかった。国設八幡では、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{HNO}_3$ 及び $\text{HCl}$ は低く、 $\text{NO}_2$ は高く、その他のガスは大きな差異はなかった。弥栄では $\text{O}_3$ を除いて極めて低い濃度であった。木津と国設八幡の府南部2地点の季節変動及び経月変化は、各ガス状成分とも類似の傾向が見られたが、府北部の弥栄は異なる傾向が見られた。
8. N式パッシブ法について、バックグラウンド $\text{O}_3$ の指標となるポテンシャルオゾン ( $\text{O}_3$ と $\text{NO}_2$ の和) を評価したところ、弥栄では $\text{O}_3$ とポテンシャルオゾンがほぼ等しい濃度となったことと、府北部の弥栄の $\text{O}_3$ と木津及び国設八幡の府南部2地点のポテンシャルオゾンは、概ね同等レベルであったことが示された。
9. N式パッシブ法あるいはO式パッシブ法と、他の測定法 (F P法及び自動測定機) の測定値を比較したところ、 $\text{NH}_3$ を除いて整合性が良好であった。

## 引用文献

- 1) Sehmel GA : Particle and gas dry deposition: A review, *Atmos. Environ.*, 14, 983 (1980)
- 2) 全国環境研協議会酸性雨調査研究部会: 第4次酸性雨全国調査報告書 (平成16年度)、全国環境研会誌、31(4)、118 (2006)
- 3) 全国環境研協議会酸性雨調査研究部会: 第4次酸性雨全国調査報告書 (平成17年度)、全国環境研会誌、32(3)、78 (2007)
- 4) 堀口貞明ほか: 森林地域における大気環境調査、本誌、45、39 (2000)
- 5) 全国環境研協議会・酸性雨調査研究部会: 第4次酸性雨共同調査実施要領
- 6) 松本光弘ほか: インフアレ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、*日本化学会誌*、1998(7)、495 (1998)
- 7) 玉置元則ほか: 乾性沈着モニタリングにおける4段濾紙法の技術的検討、*大気環境学会誌*、36(5)、308 (2001)
- 8) 全国環境研協議会酸性雨調査研究部会: 第3次酸性雨全国調査報告書、*全国環境研会誌*、28(3)、126 (2003)
- 9) 西川嘉範ほか: 大気中ガス成分のパッシブ簡易測定法の検討、*環境化学*、10(2)、281 (2000)
- 10) 全環研東海・近畿・北陸支部: パッシブ簡易測定法の実用化検討-全環研東海・近畿・北陸支部共同調査研究-、*全国環境研会誌*、29(1)、25 (2004)
- 11) 平野耕一郎ほか: (訂正版)短期暴露用拡散型サンプラーを用いた環境大気中の $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{O}_3$ および $\text{NH}_3$ 濃度の測定方法、横浜市環境科学研究所環境研資料PDF-1 (2002)  
<http://www.city.yokohama.jp/me/kankyuu/mamoru/kenkyu/pub/pdf0001/pdf0001.pdf>
- 12) Appel, BR : Simultaneous nitric acid, particulate nitrate and acidity measurements in ambient air, *Atmos. Environ.*, 4(5), 549 (1980)
- 13) 国立天文台編: 理科年表、丸善、931 (2006)
- 14) 木村富士男: 近似解法による $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{O}_3$ の反応拡散モデル、*大気汚染学会誌*、13、67 (1978)