

# 湿性及び乾性降下物中イオン成分濃度の挙動に関する解析

中島 寛則, 山神 真紀子, 池盛 文数, 久恒 邦裕

## Analysis on Behavior of Ion Concentrations in Wet and Dry Deposition

Hironori Nakashima, Makiko Yamagami, Fumikazu Ikemori, Kunihiro Hisatune

名古屋市では昭和 58 年度より酸性雨調査を継続的に行っており、現在でも市内 1 地点で調査を続けており、pH や電気伝導度とともに、イオン成分の濃度測定を行っている。そこで本研究では、湿性降下物および乾性降下物に含まれるイオン成分濃度の変動について解析を行った。その結果、イオン成分濃度の変動は物質ごとに異なっているが、一定の変動を示す成分もあることがわかった。また、黄砂など他の気象要因との関連もある程度確認できた。

### はじめに

酸性雨とは、石炭や石油などの化石燃料の燃焼などによって、硫黄酸化物や窒素酸化物が大気中へ放出されることにより、これらのガスが硫酸イオン、硝酸イオンなどに変化し、強い酸性を示す降雨又は乾いた粒子状物質として降下する現象のことである。

降水は大気中の二酸化炭素が溶け込んでいるため、通常時でも若干酸性側によっており、この時の pH が 5.6 であるので、pH5.6 以下の雨を酸性雨と呼んでいる。

酸性雨は雨水として降下するものと粒子として降下するものがあり、前者を湿性降下物、後者を乾性降下物として区分している。

酸性雨の影響としては主に、湖沼の pH 低下による生態系の破壊、森林の枯死、金属製の建造物の腐食などがあり、人体にも目や皮膚に痛みを感じるなどの影響があることから大きな問題となった。

そこで日本では昭和 58 年度より継続的に酸性雨の全国調査が行われており、名古屋市でも調査を実施している。

現在は第 5 次調査が行われており、全国で湿性降下物および乾性降下物の同時測定が実施され、最新の調査結果についても公表されている<sup>1)</sup>。

そこで今回は近年の酸性雨の実態を明らかにするため、平成 22 年度から平成 26 年度の調査結果をもとに、降水中のイオン成分の

経年変動について考察を行ったので、その結果について報告する。

### 方法

#### 1. 調査地点及び調査年度

調査地点：名古屋市環境科学調査センター  
(名古屋市南区)

調査年度：平成 22 年度～平成 26 年度

#### 2. 調査方法

##### 2.1. 湿性降下物

湿性降下物の採取は降水時開放型捕集装置(小笠原計器製 US330)を用いて行い、降水量測定後ろ過し、イオンクロマトグラフ(サーモ製 ICS1000)を用いてイオン成分の測定を行った。

降水時開放型捕集装置は感雨器と移動式の蓋を備えており、非降雨時における粉塵などの乾性降下物の混入を防ぎ、降雨時の湿性降下物のみを捕集する。また、冷蔵庫を有し、捕集した雨水を回収時まで冷蔵保存する。

採取期間は原則として一週間であり、期間中の雨水はまとめて複数の降水も 1 検体とし、4 週分～6 週分を月毎の区切りとし、月平均値および年度平均値は加重平均で求めた。

分析の結果得られたデータの信頼性について、イオンバランスの検定および電気伝導率の計算値と測定値の比較により精度管理を行い、必要に応じて再分析を実施した。しかし、再分析の結果、なお信頼性の範囲を超える検体もあった。

## 結果及び考察

### 2.2.乾性降下物

乾性降下物の調査はろ紙を用いたフィルターパック法でガスとエアロゾルの採取を行った。フィルターパック法では、大気を毎分 1L または 2L で捕集し、1 段目 (F0: PTFE ろ紙) でエアロゾルを、2 段目 (F1: ポリアミドろ紙) でガス状の  $\text{HNO}_3$  などの陰イオン及び  $\text{NH}_3$  の一部を、3 段目 (F2:  $\text{K}_2\text{CO}_3$  含浸ポリアミドろ紙) で  $\text{SO}_2$  及び  $\text{HCl}$  を、4 段目 (F3: リン酸含浸ポリアミドろ紙) で  $\text{NH}_3$  を捕集する 4 段ろ紙法を用いた<sup>2)</sup>。

採取期間は一週間であり、採取後のろ紙は、F0, F1, F3 は超純水 15mL で、F2 は 0.05%  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液 15mL でそれぞれ 15 分間超音波抽出を行い、イオンクロマトグラフを用いてイオン成分の測定を行った。

測定項目は陽イオン 5 項目 ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ )、陰イオン 3 項目 ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ) である。

### 1. 湿性降下物の変動

図 1 に湿性降下物中陰イオンの成分別月平均濃度の推移を示す。この結果  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  の順に高濃度となり、また秋季に高濃度となる傾向が認められた。

また図 2 では、同様に陽イオンの成分別月平均濃度の推移を示す。この結果、 $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  の順に高濃度となり、秋季に高濃度となる傾向があった。

特に、 $\text{SO}_4^{2-}$  が高濃度時は  $\text{NH}_4^+$  が、 $\text{Cl}^-$  が高濃度時は  $\text{Na}^+$  が同時に高濃度となる傾向があった。これらの傾向が高濃度時以外も確認できるか解析するために、各イオン成分の相関係数を表 1 に示す。

この結果、上記の他、 $\text{NO}_3^-$  と  $\text{NH}_4^+$  および  $\text{Mg}^{2+}$  と  $\text{Cl}^-$  でも相関係数 0.9 以上のよい相関が得られたことから、これらがカウンターイオンとして存在していることが示唆される。

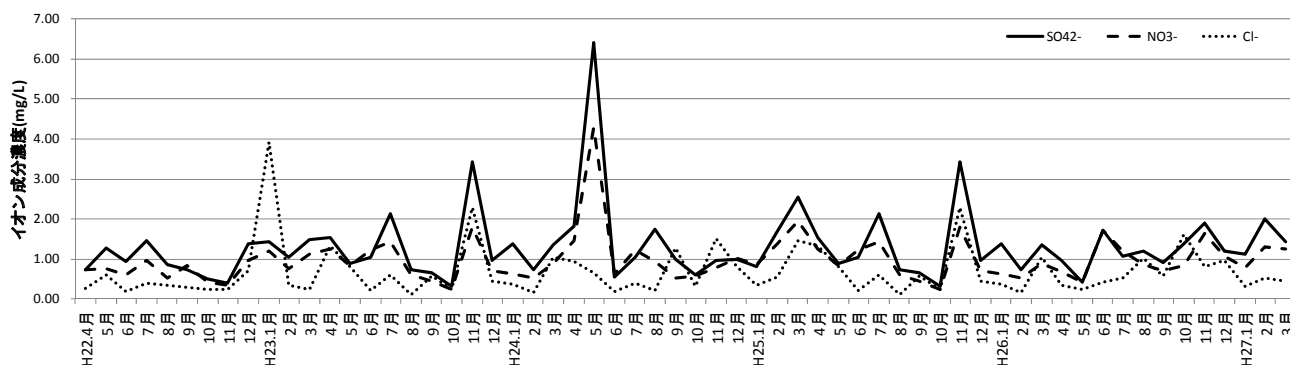


図 1 湿性降下物中陰イオンの成分別月平均濃度の推移

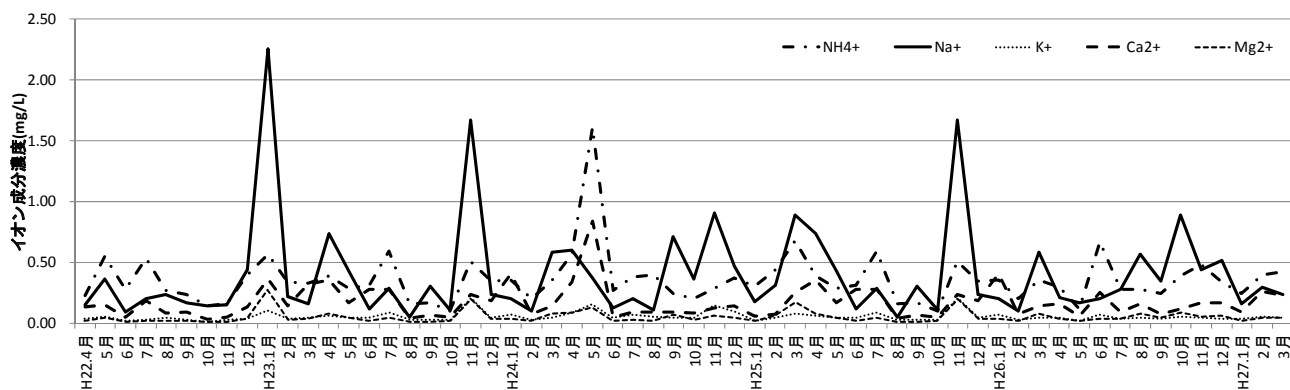


図 2 湿性降下物中陽イオンの成分別月平均濃度の推移

表 1 各イオン成分の相関係数(n=60)

|                    | $\text{SO}_4^{2-}$ | $\text{NO}_3^-$ | $\text{Cl}^-$ | $\text{NH}_4^+$ | $\text{Na}^+$ | $\text{K}^+$ | $\text{Ca}^{2+}$ | $\text{Mg}^{2+}$ |
|--------------------|--------------------|-----------------|---------------|-----------------|---------------|--------------|------------------|------------------|
| $\text{SO}_4^{2-}$ | 1                  |                 |               |                 |               |              |                  |                  |
| $\text{NO}_3^-$    | 0.935              | 1               |               |                 |               |              |                  |                  |
| $\text{Cl}^-$      | 0.370              | 0.311           | 1             |                 |               |              |                  |                  |
| $\text{NH}_4^+$    | 0.910              | 0.928           | 0.301         | 1               |               |              |                  |                  |
| $\text{Na}^+$      | 0.400              | 0.320           | 0.986         | 0.290           | 1             |              |                  |                  |
| $\text{K}^+$       | 0.747              | 0.644           | 0.641         | 0.599           | 0.705         | 1            |                  |                  |
| $\text{Ca}^{2+}$   | 0.772              | 0.778           | 0.298         | 0.812           | 0.279         | 0.553        | 1                |                  |
| $\text{Mg}^{2+}$   | 0.607              | 0.548           | 0.924         | 0.519           | 0.934         | 0.739        | 0.476            | 1                |

経年的にはどの成分濃度もほぼ横ばいであるが、平成 24 年度は突出して高濃度となった。

特に高濃度となったのは、平成 24 年 5 月であった。この時は  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$  および  $\text{Ca}^{2+}$  濃度が高く、 $\text{Na}^+$  および  $\text{Cl}^-$  濃度が低いことから、移流によって大陸から運ばれてきた汚染物質が雨水中イオン物質として検出されたと考えられる。実際にこの月は名古屋市においても黄砂が飛来したことが確認されている。

## 2. 乾性降下物の変動

図 3 に乾性降下物中のエアロゾル中陰イオンの成分別月平均濃度の推移を示す。この結果、 $\text{SO}_4^{2-}$  は夏季に高く、 $\text{NO}_3^-$  および  $\text{Cl}^-$  は秋季から冬季に高くなる傾向がみられた。

これらは、気温の低下とともに粒子化率があがることによって秋季から冬季に高濃度となると考えられる。

次にエアロゾル中陽イオンの成分別月平均濃度の推移を図 4 に示す。陽イオンは  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Na}^+$  の順に高濃度となり、すべての成分が、気温が低く移流の影響を受けやすい冬季から春季に高濃度となった。このことから  $\text{NH}_4^+$  は  $\text{SO}_4^{2-}$  だけでなく  $\text{NO}_3^-$  や  $\text{Cl}^-$  のカウンターイオンとしても存在していることが示唆される。

次にガス状成分の成分別月平均濃度の推移を図 5 に示す。ガス状成分では  $\text{NH}_3$ 、 $\text{SO}_2$  の順に高濃度となった。どの成分も気温の高い夏季に高濃度となり、冬季に低濃度となる傾向があったが、特に  $\text{NH}_3$  と  $\text{SO}_2$ 、 $\text{HNO}_3$  と  $\text{HCl}$  がそれぞれ同様の推移を示した。経年的には  $\text{NH}_3$  および  $\text{SO}_2$  は減少傾向が認められた。

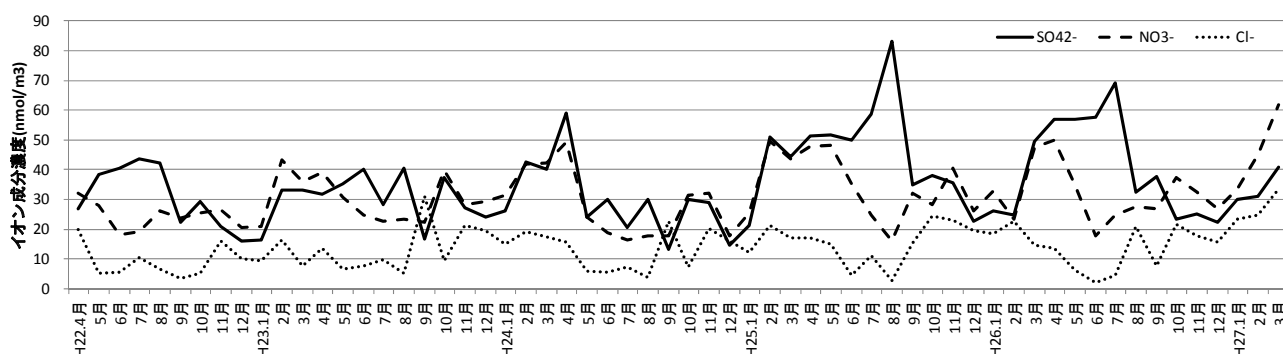


図 3 エアロゾル中陰イオンの成分別月平均濃度の推移

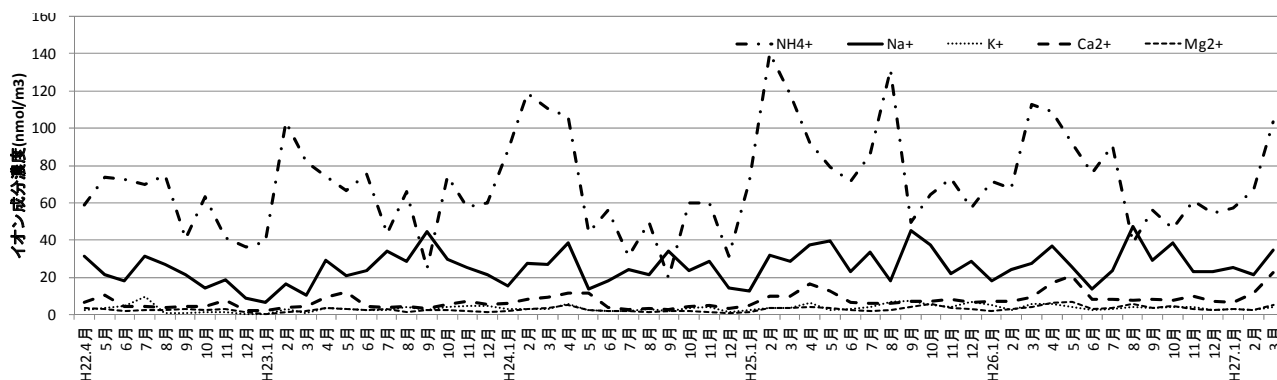


図 4 エアロゾル中陽イオンの成分別月平均濃度の推移

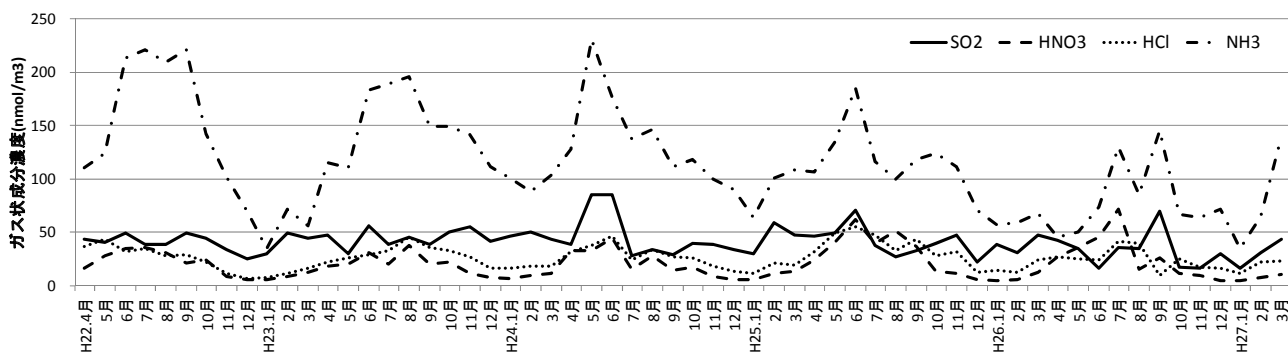


図5 ガス状成分の成分別月平均濃度の推移

また、平成 26 年 9 月には調査地点から北西に約 100km の、岐阜県と長野県の県境にある御嶽山の噴火により、大量の  $\text{SO}_2$  が発生したと考えられるが、この時のガス状成分中  $\text{SO}_2$  濃度の上昇は通常の変動の範囲内であり、エアロゾル及び湿性降下物の  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度も濃度の増加が認められなかったことから、主風向が北西と逆方向であったこともあり、名古屋市への影響はほとんどなかったと考えられる。

次に 5 年間のガス状及び粒子状成分の総計から、月別の粒子化率を求めた結果を図 6 に示す。この結果、粒子化率は全成分とも夏季に低くなり、気温上昇によりエアロゾルの一部がガス状に変換されていることが認められた。また、全硝酸、全塩酸は気温が低下する冬季に上昇する傾向があり、全硫酸及び全アンモニアは春季に粒子化率が上昇する傾向がみられた。これは、粒子化した硫酸が対カチオンとしてアンモニウムイオンを捕獲したためと考えられる。

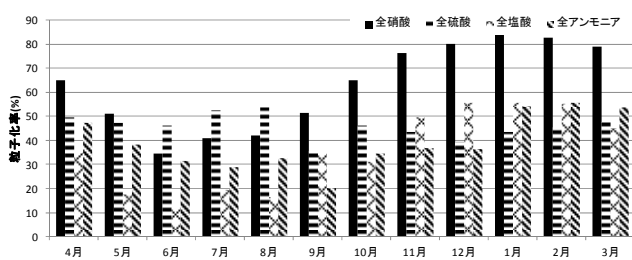


図6 粒子化率の経月変化

## まとめ

名古屋市で採取した湿性降下物および乾性降下物について、イオン成分を分析し、最近 5 年間の傾向について解析を行った。

湿性降下物中のイオン成分は、陰イオンは  $\text{SO}_4^{2-}$  が、陽イオンは  $\text{Na}^+$  が高濃度となった。また秋季に高濃度となる傾向があり、特に  $\text{SO}_4^{2-}$  と  $\text{NH}_4^+$  の濃度推移がよく一致していたことから、これらがカウンターイオン

として存在していることが示唆された。また  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  と  $\text{Cl}^-$  も同様にカウンターイオンとして存在している可能性が示唆された。

イオン成分濃度が高濃度となった平成 24 年 5 月には黄砂や移流による汚染物質の影響が示唆された。

乾性降下物についてはエアロゾルとガス状成分の分析を行った。その結果、エアロゾルでは  $\text{NO}_3^-$  や  $\text{Cl}^-$  が気温の低下により粒子化率が上昇するために、秋季から冬季に高濃度となる傾向があった。また  $\text{NH}_4^+$  など多くのイオンが移流の影響を受けやすい冬季から春季に高濃度となり、 $\text{NH}_4^+$  が様々な陰イオンのカウンターイオンとして存在していることが示唆された。

ガス状成分ではどの成分も夏季に高濃度となり冬季に低濃度となった。御嶽山の噴火による  $\text{SO}_2$  濃度の上昇などの影響は認められなかった。

## 文 献

- 1) 全国環境研協議会酸性雨広域大気汚染調査研究部会：第 5 次酸性雨全国調査報告書(平成 25 年度)，全国環境研会誌，**40**(3)，98-142 (2015)
- 2) 松本光弘，村野健太郎：インファレンシャ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，1998(7)，495-505 (1998)