

II 酸性成分の乾性沈着に関する空間分布把握のための調査研究

1 調査目的

本調査は、大気中のガス/エアロゾル濃度の測定により、乾性沈着成分量の見積りを行い、日本国内における酸性成分の乾性沈着に関して、量的な空間分布を把握することを目的として実施する¹⁾。

2 調査方法

1) 調査期間および調査実施時期

調査期間：平成11年度～平成13年度の3か年

平成11年度：平成11年3月29日～平成12年4月3日

平成12年度：平成12年4月3日～平成13年4月2日

平成13年度：平成13年4月2日～平成14年4月1日

とし月単位の切れ目は別表に示す日とする。

2) 試料採取周期

通年調査とし、1週間単位での採取を原則とするが、2週間単位での採取も可能である²⁾。

なお、最終的なデータ報告の最小単位は「月」（別表に示す）とする。

3) 調査地点の選定

調査地点近傍の特定発生源の影響が無視できると判断される地点を選定する。可能なかぎり調査 I と同一地点を選定する。

各機関1地点以上を担当する。参加機関は別紙、様式1により選定地点の概要を7月末日までに支部部会員に報告し、支部部会員はそれを取りまとめて8月末日までに事務局に報告するものとする。また、調査地点の変更、追加その他記載事項の変更等が生じた場合はすみやかに事務局に報告するものとする

4) 採取方法

松本・村野(日化, 1998, 495)の4段ろ紙法でガスとエアロゾルの採取を行う³⁾。装置は次の各部分から構成される⁴⁾。

①ろ紙ホルダー（例えばNILU社製4段ホルダー。¥25,000。類似品で可能）

②ダイヤフラム型ドライ真空ポンプ（例えば真空機工社製DA-30S。¥42,000。最大流量が毎分5Lで可能）

③流量計（最大流量が毎分2Lで可能。¥20,000程度）と積算流量計（最小積算値0.1L, ¥50,000程度）

この装置に下記の4種のろ紙を装着し、毎分1Lの吸引速度で連続採取（1週間で約10m³）を行う⁵⁾。積算流量計の使用を標準とするが、なければ採取前後の流量の平均値から採気量を求める。

F₀段：PTFEろ紙：エアロゾル成分を採取

F₁段：ポリアミドろ紙：HNO₃, HClガス, SO₂およびNH₄ガスの一部を採取

F₂段：6%K₂CO₃+2%グリセリン含浸セルロースろ紙：F₁で採取出来なかったSO₂およびHClガスを採取

F₃段：5%リン酸+2%グリセリン含浸セルロースろ紙：NH₃ガスを採取

各ろ紙の作成方法を以下に示す⁶⁾。

F₀ろ紙：市販のPTFEろ紙（孔径0.8μm, 直径47mm, ADVANTEC社製 T080A047A）を用いる。

F₁ろ紙：市販のポリアミドろ紙（孔径0.45μm, 直径47mm, PALL社製 ULTIPOR N66）を用いる。

F₂ろ紙：6%K₂CO₃+2%グリセリン水溶液にセルロースろ紙（直径47mm, ADVANTEC社製

No. 51A) を浸し、5分間超音波洗浄する。ろ紙を引き上げ、別の6%K₂CO₃+2%グリセリン水溶液槽に浸し、もう一度5分間超音波をかけた後、大型ろ紙(ADVANTEC社製590 40×40cm)で挟んですばやく余分な水分を取る。ポリ袋で密閉し、デシケータに入れ、使用時まで冷蔵保存する。

F₃ろ紙：5%リン酸+2%グリセリン水溶液にセルロースろ紙(直径47mm, ADVANTEC社製 No. 51A) を浸し、5分間超音波洗浄する。ろ紙を引き上げ、別の5%リン酸+2%グリセリン水溶液槽に浸し、もう一度5分間超音波をかけた後、大型ろ紙(ADVANTEC社製590 40×40cm)で挟んですばやく余分な水分を取る。ポリ袋で密閉し、デシケータに入れ、使用時まで冷蔵保存する。

5) ろ紙の回収と保存

試料採取後のろ紙は、ろ紙ケースとポリ袋で密閉し、デシケータに入れ、分析時まで冷蔵保存する。

6) 試料の前処理

試料採取後のろ紙は4つに切り、内容量50mlのキャップ付きポリプロピレン試験管に入れる。F₀、F₁およびF₃ろ紙は蒸留水、F₂ろ紙は0.3%(v/v)H₂O₂溶液を各々20ml加え、振とう器で抽出する(振とう時間：20分)⁷⁾。この抽出液を必要に応じて孔径0.45μmのメンブランフィルターでろ過し、冷暗所に保存後、少なくとも2-3日以内に測定を行うこととする。同時にブランクろ紙についても測定を行い、それを差し引いた値を報告する。PTFEろ紙の重量測定による全エアロゾル濃度の算出は行わない。

7) 測定および分析^{8)~11)}

下表を参考に各項目について測定を行う。各成分の濃度(μmol/l)と吸引流量(m³, 20℃換算値)は小数点以下2位まで、それらから算出した大気中濃度は有効数字3桁で報告することとする。

表 測定項目と測定方法(乾性沈着)

項目	測定成分	測定方法
ガス成分		
SO ₂	SO ₄ ²⁻	IC法
HCl	Cl ⁻	IC法
HNO ₃	NO ₃ ⁻	IC法
NH ₃	NH ₄ ⁺	IC法
エアロゾル成分		
SO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻	IC法
NO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	IC法
Cl ⁻	Cl ⁻	IC法
Na ⁺	Na ⁺	IC法, 原子吸光光度法, ICP法
K ⁺	K ⁺	IC法, 原子吸光光度法, ICP法
Ca ²⁺	Ca ²⁺	IC法, 原子吸光光度法, ICP法
Mg ²⁺	Mg ²⁺	IC法, 原子吸光光度法, ICP法
NH ₄ ⁺	NH ₄ ⁺	IC法, 吸光光度法

3 結果の報告

平成11年度の結果は、様式3により平成12年4月末日までに各支部の部会員あて、フロッピーディスクおよびその打ち出しで報告することとする。また、同じ調査地点で自動測定機による大気モニタリングのデータがあれば、様式4により合わせて報告するものとする。なお、調査Iの湿性沈着にも参加する機関にあっては、様式4の報告はどちらか片方でよい。各支部の部会員はこれらを取りまとめて、部会長あて平成12年5月15日までに送付する。平成12年度および平成13

年度についても、それぞれ11年度と同様に報告するものとする。

4 事務局

本第3次共同調査の事務局は、平成11年度および平成12年度を大阪府、平成13年度および平成14年度を兵庫県が担当するものとする。なお、その間奈良県の協力を得る。

5 解析

データの解析はワーキンググループで実施し、この結果を公表するものとする。

6 その他

本要領に定めていない事項については、事務局において検討の上、実施するものとする。

備考ならびに注意点

*1) 現在のところ、実測による乾性沈着量の測定法は完全には確立されていない。しかし、酸性雨の影響把握あるいは湿性沈着の評価のためには何らかの乾性沈着の実測値が必要である。そのため、本共同調査では実測で濃度を求め、この値を用いインファレンシャル法で乾性沈着成分量を算出することとした。濃度算出には拡散デニューダー法と多段ろ紙法が主に使用されている。後者ではサンプリング時における測定誤差（アーティファクト）は避けられない。これは、例えば一旦ろ紙上に捕集された粒子状物質がそこを通過するガス状物質等と化学反応し、ガス状物質として揮散すること等に基づいている。一方、前者では操作がきわめて煩わしく、異なった機関間で等価のデータを得るためには長期間の熟練が必要である。文献調査ならびに事前実験から、現時点では本共同調査で多段ろ紙法を用いることがもっとも現実的かつ有効な方法と判断した。

*2) 遠隔地等の理由で、1週間単位で採取できない場合は、2週間単位での採取でも可能である。この場合、状況によっては採取流量を若干変更してもよい。これらは流量1 L/minと2 L/minおよび5 L/minで採取量に差がないこと、ならびに1 L/minでの1週間×2と2週間で採取量に差がないという実験結果に基づいている。

*3) F_0 と F_1 のろ紙を1つのホルダー仕様での二段重ねでは行わない。予備実験では正確な値が得られなかった。

*4) 標準の仕様以外に既存のポンプや流量計の組み合わせでも採取は可能である。

*5) ホルダーの漏れを防ぐために、ろ紙の装着/脱着をていねいに行うことが必要である。この場合、NILUの締め具を使うとろ紙を損傷することなく、完全に締めることができる。ホルダーの漏れは、各段および最終段の付け根部分のネジが十分に締まっていることを確認してから、ろ紙のコンタミに留意して最上段部分を密封し、ポンプで吸引して積算流量計の針が動かないことを確認する。

*6) 含浸ろ紙の作成は、可能なかぎり清浄な実験室内で行い、酸性汚染ガス等のコンタミの影響を少なくする。また、未使用ろ紙および分析までのサンプルろ紙は、コンタミを防ぎ、出来るだけ揮散や分解を最小にするため、ろ紙を入れたシャーレをシール付きポリ袋に入れ、さらにアルミ箔付きシール袋に入れ冷蔵庫内で保管する。

*7) 超音波洗浄器の使用による抽出も可能である。また、 F_1 のろ紙の抽出法によっては、 H_2O_2 に基づく気泡を放出させる必要があり、その場合は1昼夜放置してから測定する。

*8) NO_2 (NO) については、現時点で適当なろ紙がない。

*9) F_1 でも NH_3 が一部採取されるため、ガス状 NH_3 の評価のためには F_3 での量に F_1 での量を加算して求める必要がある。

*10) F₁で酸性物質の一部も採取されるため、ガス状HClおよびSO₂についてもF₂での量にF₁での量を加算する必要がある。

ろ紙	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	抽出液	対象
F ₀	○	○	○	○	○	○	○	○	20ml蒸留水	粒子
F ₁	○	○	○	○					20ml蒸留水	ガス
F ₂	○	○	○						20ml0.3%H ₂ O ₂	ガス
F ₃				○					20ml蒸留水	ガス

*11) F₁のポリアミド（ナイロン）ろ紙については、HNO₃採取量におよぼす湿度の影響等も懸念されるため、これらについては今後なお検討すべきである。

報告様式

- 様式1 第3次酸性雨共同調査・調査地点および採取装置選定結果報告書
- 様式2 湿性沈着測定結果報告
- 様式3 乾性沈着測定結果報告
- 様式4 自動監視局データ結果報告