

酸性雨汙過式一括採取装置の湿性沈着物／乾性沈着物・ 分別採取装置に対する着沈物捕集効率

(1990 年 9 月 25 日 受理)

玉 置 元 則*・平 木 隆 年

日本独自の酸性雨の簡易採取法である、酸性雨汙過式一括採取装置（汙過式）の性能を評価した。蓋の自動開閉による湿性沈着物／乾性沈着物・分別採取装置（自動式）と汙過式とを同時使用した長期の野外調査からは、汙過式による降水 pH のほうが自動式の値より 0.1~0.2 程度高めになること、沈着量としては自動式より 20~40% 程度低めの値になることが明らかにされた。この捕集効率低下の原因を解明する性能試験を行い、以下の結果が得られた。汙過式の湿性沈着物に対する捕集効率は 90% 以上であるが、乾性沈着物に対しては 60~80% であり、全体として 20~40% の沈着物を取り逃がしている。材質の差は捕集効率に影響を与えないが、表面状態の差は大きな影響を与える。また、可溶性成分の器壁などへの吸着は沈着量全体の 10% 程度を占めている。

本実験結果から、汙過式による降水 pH は、その地域の降水 pH を類推するに足るデータを提供しているものの、沈着物に対する捕集効率の低いことがわかったため、この装置は次のような簡易測定に限定して使用すべきである。すなわち、沈着量の概要を把握するための多地点での簡単な同時調査、自動式導入による長期モニタリングのための予備調査などである。

1 緒 言

地球規模の環境破壊が社会問題になっている。酸性雨については、大気汚染物質の長距離輸送とその間の変質に基づく降水の酸性化により、生態系の破壊が進行しており^{1)~3)}、その影響は汚染物質の大気から水域・土壌への沈着量で見積もられることが多い⁴⁾。

現在、酸性雨モニタリングは、主に蓋の自動開閉による自動採取法で行われている⁵⁾。この方法は湿性沈着を正確に評価するため、湿性沈着物と乾性沈着物を分別して採取する方法である。しかし、限られた労力と費用で広域のあるいは長期的なデータを得るため、または厳密な監視体制確立の予備調査のためには、簡易採取法の使用は不可欠である。酸性雨汙過式一括採取装置（以下、汙過式とする）は、日本における酸性雨による長期的影響を簡便に評価するために 1983 年に考案され、その年から開始された環境庁による「第 1 次酸性雨対策調査」（以下、第 1 次調査とする）などで使用されてきた³⁾。

汙過式は一週間程度の期間、屋外に放置して、湿性沈着物と乾性沈着物とを分別せずに一括して採取するための装置である。本装置は汙過機構以外に遮光と蒸発損失の抑制などの試料安定化の方策がとられている。この点が従来の簡易的な一括採取法であるデポジット・ゲージ法と異なり、 H^+ や NH_4^+ などについては成分の変質を防ぐ効果が認められている⁶⁾。本装置の最大の特色は、この種の装置としては画期的とも言える安価で省力化が計られていることである。したがって、多地点での同時調査が可能となり、電源も必要としないため、山間部やバックグラウンド地域でも容易に使用できるとされてきた。

しかし、データの収集過程で捕集効率に関する問題点が指摘された。第 1 次調査の中間報告によると⁷⁾、汙過式での沈着量を湿性沈着物／乾性沈着物・分別採取装置（以下、自動式とする）での総沈着量の値を比較した捕集効率は 70% 程度であった。

乾性沈着とは大気から地表面または水面へ、気体ならびに粒子状物質が降水によらず輸送され、その表面に捕捉される過程である。しかし、本報での乾性沈着物は、使用した自動式あるいは汙過式で、非降水時に採取される試料とする。これは乾性沈着過程の一部によるものでしかない。これには重力沈降するエアロゾル（降下ばいじん）、慣性衝突と拡散で入ってくる一部のエアロゾルおよび拡散で入ってくる一部のガスが含まれる。また、自動式では湿性沈着物と乾性沈着物とに分別して採取されるが、本報で

兵庫県立公害研究所, 654 神戸市須磨区行平町

- 1) M. T. Dana, W. G. N. Slinn, *Atmos. Environ.*, **22**, 1469(1988).
- 2) S. E. Schwartz, *Science*, **243**, 753(1989).
- 3) 酸性雨対策検討会大気分科会, 酸性雨対策調査報告書(1990).
- 4) NAPAP, Interim Assessment, -The Causes and Effects of Acidic Deposition, -Volume III, Atmospheric Processes(1989).
- 5) 玉置元則, 平木隆年, 松本光弘, 環境技術, **18**, 570, 625(1989).

6) 玉置元則, 平木隆年, 兵庫県立公害研究所研究報告, **18**, 15(1986).

7) 酸性雨対策検討会大気分科会, 酸性雨対策調査中間報告書, 7月, p.38~61(1987).

は、それらを合わせたものを総沈着物、量的には総沈着量と表現した。

ここでは、環境庁の第1次調査の最終報告書が出されたのを機会に⁸⁾、そのデータを参考にし、主に神戸での汜過式と自動式のデータを比較した。さらに、そこで示された捕集効率低下をもたらす因子について考察し、それに基づき汜過式の性能を評価した。

2 方 法

2.1 解析した野外調査のデータ

神戸（神戸市須磨区行平町，兵庫県立公害研究所屋上）で、

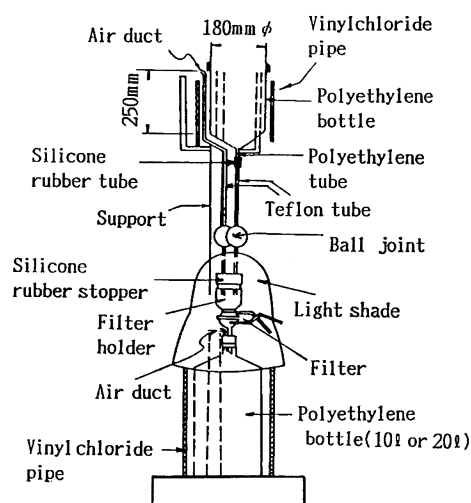


Fig. 1 Filtrating bulk sampler

Filter : 0.8 μ m, 47 mm ϕ Millipore AAWG or Nuclepore polycarbonate

1986年6月～1990年5月の期間，汜過式（図1）と自動式（小笠原計器社製 R-200 型，図2，（A））を用いて，酸性雨調査を行った。この4年間の両者のデータを解析した。

また，第1次調査の結果も参考にした。本調査は環境庁が主に1984年4月～1988年3月の4年間，汜過式を用いて全国7都道府県14地点（1986年4月からは29地点）で実施したものである⁹⁾。そのうち，鶴川町（北海道），大河原町（宮城県），江東区（東京都），南区（名古屋市），池田市（大阪府），庄原市（広島県）ならびに長崎市（長崎県）の7地点では，汜過式以外に自動式（小笠原計器社製 R-500 型，図2，（B））も使用された。なお，鶴川町と大河原町では冬期に自動式は使用されなかった。

2.2 性能試験

神戸で行った，汜過式の性能試験の結果をまとめた。性能試験の具体的な方法，ならびに試験結果の詳細なデータの一部は別報ですでに報告している^{6)8)~10)}。ここでは試験方法の概要のみを示す。

2.2.1 調査・実験場所および期間；実験は主に当研究所屋上で，1984年6月～1989年5月の期間行った。測定地点は，海岸沿いの住居地域に位置しているが，幹線道路や工業地域からの大気汚染の影響を受けやすい地域である。

2.2.2 調査・実験方法：汜過式の基本的性能を調べるため，次の5種類の実験を行った。

【実験Ⅰ】 降水の捕集効率：調査期間中の汜過式による採取雨量を自動式の湿性沈着物採取部（採取装置）による採取雨量とを比較し，汜過式の降水捕集効率を調べた。

【実験Ⅱ】 降水の蒸発損失：降水量 0.5～4.5 mm 相当の人工降雨を1週間内に7回に分けて採取し，汜過式からの蒸発量を調べた。

【実験Ⅲ】 乾性沈着物の捕集効率：湿性沈着の影響のない場所に汜過式と自動式の乾性沈着物採取部（ポリエチレン製）を設置

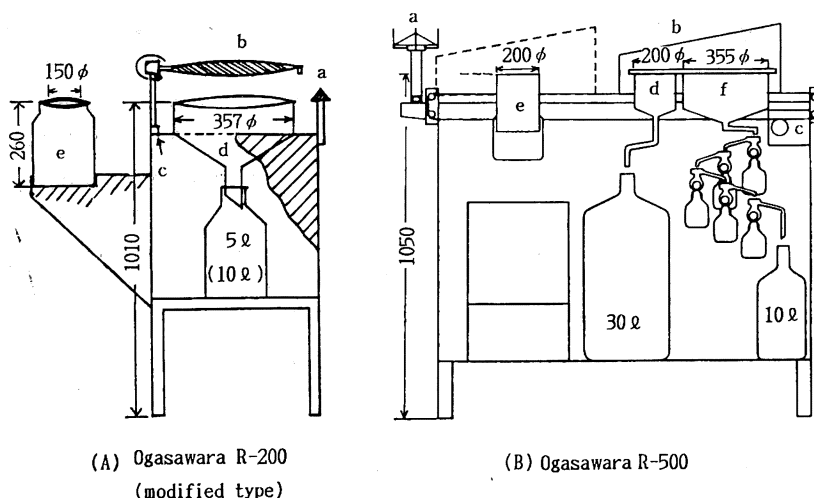


Fig. 2 Wet/dry sampler

(a) rain sensor, (b) lid, (c) motor, (d) wet deposition ((f) volumetric sampling), (e) dry deposition
Arabic numerals : mm

8) 平木隆年，玉置元則，兵庫県立公害研究所研究報告，18，23(1986).
9) 玉置元則，平木隆年，鳥橋義和，兵庫県立公害研究所研究報告，19，41(1987).

10) 玉置元則，平木隆年，鳥橋義和，兵庫県立公害研究所研究報告，20，1(1988).

し、両者の乾性沈着量を比較して、汚過式の捕集効率を調べた。

〔実験Ⅳ〕 湿性沈着物・乾性沈着物別の捕集効率：自動採取装置（光進電気社製、DRS-150 W）を用い、汚過式 2 台を湿性沈着物／乾性沈着物・分別採取装置とし、採取した湿性ならびに乾性沈着物の量を自動式のそれぞれの値と比較した。

〔実験Ⅴ〕 装置の器壁への成分の吸着：沈着物を 1 週間ごとに採取した汚過式の 1 か月ごとの器壁洗浄液中の可溶性成分の溶出量を調べた。

〔降水の化学成分の分析〕：汚過式の性能は、降水量の捕集効率以外に主な成分の沈着量の比較により行った。文献記載の方法⁹⁾で分析した可溶性ならびに不溶性成分の値を用いて解析した。また pH と電気伝導率を測定し、その値も解析した。ここでは、捕集効率を（汚過式による捕集量）／（自動式による捕集量）、（%）とした。

2.3 装置ならびに試料採取操作

汚過式を図 1 に示す。用いた汚紙は孔径 $0.8\mu\text{m}$ 、 $47\text{mm}\phi$ ミリポア AAWG である。汚過式を用いる試料採取ならびに分析用試料の作成は次のようにして行った⁹⁾。1 週間ごとに沈着物を降水（可溶性成分）と汚紙上の粒子状物質（不溶性成分）とに分別して採取する。汚紙は毎週取りかえる。月末に装置を 200 ml 程度の蒸留水で洗浄し、洗浄液から不溶性成分を汚別し、その際得られる可溶性ならびに不溶性成分も沈着量に加える。

自動式を図 2 に示す。本装置は感雨器（センサー）を備えており、降水の開始ならびに終了によって、蓋の部分が自動的に開閉するため、2 カ所の試料採取部で湿性沈着物と乾性沈着物とを分別して採取できる。神戸での試料採取ならびに性能試験に用いたのは（A）型で、第 1 次調査に用いられた自動式は（B）型であり、湿性沈着物の試料は全量採取分のみを用いた。（A）型での湿性ならびに乾性沈着物の採取部の材質はいずれもガラスであり、（B）型での湿性ならびに乾性沈着物の採取部の表面の材質はともにテフロンである。（A）型、（B）型ともに湿性沈着物採取部の下部にポリエチレン製の容器が受けられている。乾性沈着物の採取装置はいずれもダストジャー型で、神戸で用いたのは日本薬学会方式、広口瓶型簡易ばいじん瓶である。実験Ⅲでは、現在市販の自動式で多く用いられているポリエチレン製の乾性沈着物採取装置を使用した。本装置と神戸で使用した自動式でのガラス製乾性沈着物採取装置（簡易ばいじん瓶）とは、ほぼ同じ沈着物捕集効率であった。

乾性沈着物の採取は神戸でも第 1 次調査でも事前には蒸留水を入れない乾燥表面で行った。試料化する際の洗浄操作は次のようにして行った。漏斗ならびに保存容器すべてについて、200 ml 程度の蒸留水をかけながら、壁面に付着している物質をこすり落とした。図 2 の（A）型と（B）型の自動式を 1 年間同時に並行使用した結果では、湿性ならびに乾性沈着量とも両装置間に明確な機種差は見られなかった。

3 結果と考察

3.1 野外調査での汚過式と自動式の比較

神戸での汚過式と自動式のデータを比較した。まず、pH の差を調べた。図 3 に汚過式と自動式の降水 pH の階級別出現率を示す。汚過式は採取期間がより長期ということもあり、pH の値はかなりせまい範囲に出現した。また、全般的に自動式にくらべ

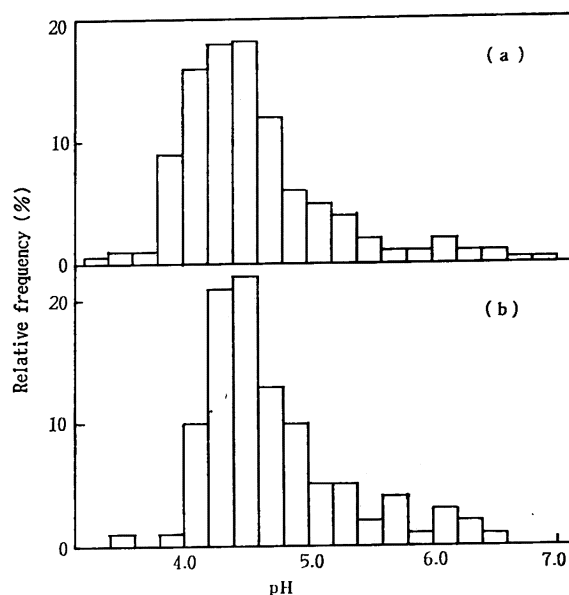


Fig. 3 Frequency histograms of the rainwater pH in Kobe

- (a) Wet/dry sampler (evently sampling, $n=352$)
(b) Filtrating bulk sampler (weekly sampling, $n=166$)

Period ^{c)}	W ^{d)}	B ^{d)}	B-W ^{d)}
I	4.30	4.37	0.07
II	4.37	4.47	0.10
III	4.48	4.50	0.02
IV	4.53	4.68	0.15

(c) I : June 1986~May 1987, II : June 1987~May 1988, III : June 1988~May 1989, IV : June 1989~May 1990.

(d) Described in Table 2.

て高めの値であり、平均値は H^+ の加重平均で 0.1 程度高めであった。これは日本では乾性沈着物中に降水の酸を中和する成分が多く含まれているためと考えられる⁹⁾。なお、第 1 次調査では、自動式での湿性沈着物の pH はほとんど 5 以下であるのに対し、乾性沈着物を 500 ml の蒸留水に溶解した時の溶液の pH はほとんど 6 以上の値となっている⁹⁾。

次に沈着量の差を調べた。図 4 に陰イオンについて、月別の汚過式の沈着量を自動式の総沈着量と比較して示す⁹⁾。各成分とも降水量の少ない月ほど捕集効率が低くなった。 SO_4^{2-} ならびに NO_3^- を含め、陰イオン、陽イオンともほとんどの成分で、汚過式による沈着量は自動式の値を下まわっていた。表 1 に、年間沈着量で見た汚過式の捕集効率を示す⁹⁾。可溶性成分は 61 (NO_3^-)~91% (Mg^{2+}) の値で、自動式に対する捕集効率は低く、可溶性成分全体での捕集効率は 74% であった。一方、不溶性成分でも平均値は同じく 74% であったが、成分ごとに見た場合、53~100% と大きな差があった。

神戸での結果を確かめるために、第 1 次調査の結果を調べた。表 2 に汚過式による pH と自動式の湿性沈着物の pH とを比較して示す。地域によって差はあるが、おおむね汚過式の方が 0.1~0.2 程度の高めの値であった。表 3 に通年で調査された 5 地点の汚過式の沈着量を自動式の総沈着量と比較した捕集効率を示す。この 5 地点のうち、東京・江東区と名古屋・南区は大都市

域、池田市は大都市周辺であるが、広島・庄原市と長崎市（式見ダム）は大都市域からは離れている³⁾。降水の捕集効率は5地点の平均で89%であった。一方、各成分の捕集効率には差があり、地点間の差も大きかったが、各成分の値を単純に平均した捕集効率は東京・江東区61%、名古屋・南区72%、池田市79%

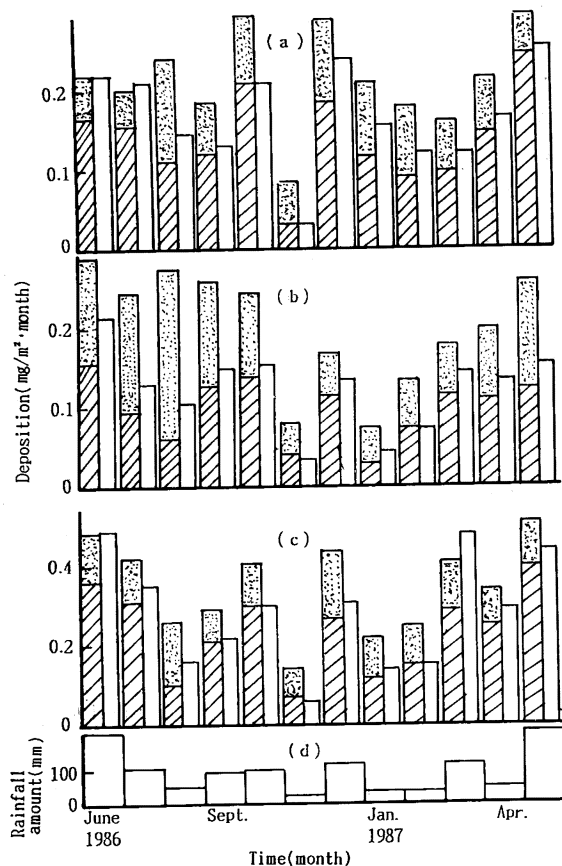


Fig. 4 Annual variations of deposition by filtrating bulk sampler in Kobe

(a) Cl^- , (b) NO_3^- , (c) SO_4^{2-} , (d) Rainfall amount

■ : Dry deposition by wet/dry sampler,
 ▨ : Wet deposition by wet/dry sampler,
 □ : Deposition by filtrating bulk sampler.

となっており、大都市域で捕集効率は低下していた。第1次調査の自動式での総沈着量について、(乾性沈着量)/(湿性沈着量+乾性沈着量)の比を見てみると、東京・江東区は0.35、名古屋・南区は0.22および池田市は0.20となっており³⁾¹¹⁾、ここで示した捕集効率の低下の大きさに対応している。

なお、長崎市の調査地点は郊外の式見ダムであるが³⁾、全調査期間の平均値で、沝過式の捕集効率は100%を越えていた。この高い捕集効率の原因解明は今後の検討課題である。

このような大都市域での捕集効率の低下は、第1次調査以外にも報告された。たとえば、千葉県の工業地域での比較では、降水の捕集効率が80%程度で、各成分の捕集効率がおおよそ60%であることが示されている⁷⁾。

3.2 沝過式採取装置の基本的性能

野外調査で沝過式の捕集効率の低下が見られたため、装置の湿性沈着物および乾性沈着物別の捕集効率などを調べるとともに、捕集効率の低下をもたらす因子について考察した。

Table 1 Collection efficiency of deposition by filtrating bulk sampler

(Kobe, June 1986~May 1987, on weekly sampling, ave. $n=37$) (%)

Soluble component		Insoluble component	
Species	Efficiency ^{a)}	Species	Efficiency ^{a)}
SO_4^{2-}	82		
NO_3^-	61		
Cl^-	78		
H^+	76		
NH_4^+	71		
Ca^{2+}	81	Ca	53
Mg^{2+}	91	Mg	86
K^+	63	K	100
Na^+	65	Na	91
Mn^{2+}	80	Mn	77
Total	74		74
Rainfall	88		

a) Collection efficiency

$$= \frac{\text{deposition by filtrating bulk sampler}}{\text{deposition by wet/dry sampler}}$$

Table 2 Relationship between pH by wet/dry sampler and that by filtrating bulk sampler (The JEA Phase I Study)

Station	I ^{a)}			II			III			IV			Ave.		
	W ^{b)}	B	B-W	W	B	B-W	W	B	B-W	W	B	B-W	W	B	B-W
Mukawa (Hokkaido) ^{c)}	4.6	4.9	0.3	5.0	5.0	0.0	4.8	5.1	0.3	5.0	5.2	0.2	4.8	5.1	0.3
Ohgawara (Miyagi) ^{c)}	4.6	4.7	0.1	4.7	4.9	0.2	4.6	4.8	0.2	4.4	4.7	0.3	4.6	4.8	0.2
Koto-ku (Tokyo)	4.9	4.8	-0.1	5.1	5.0	-0.1	4.7	5.0	0.3	5.0	5.5	0.5	4.9	5.0	0.1
Minami-ku (Nagoya)	4.6	4.8	0.2	4.7	4.8	0.1	4.8	4.8	0.0	4.8	5.0	0.2	4.7	4.8	0.1
Ikeda (Osaka)	4.5	4.6	0.1	4.5	4.7	0.2	4.5	4.6	0.1	4.6	4.6	0.0	4.5	4.6	0.1
Shobara (Hiroshima)	5.0	4.9	-0.1	5.1	5.3	0.2	5.0	5.2	0.2	5.1	5.3	0.2	5.0	5.1	0.1
Nagasaki (Nagasaki)	4.8	5.0	0.2	4.6	4.7	0.1	4.7	4.7	0.0	4.7	4.8	0.1	4.7	4.8	0.1
Ave.	4.7	4.8	0.1	4.7	4.9	0.2	4.7	4.8	0.1	4.7	4.9	0.2	4.7	4.8	0.1

a) I : April 1984~March 1985, II : April 1985~March 1986, III : April 1986~March 1987, IV : April 1987~March 1988.

b) W : wet/dry sampler, B : filtrating bulk sampler, B-W : (pH by filtrating bulk sampler) - (pH by wet/dry sampler).

c) In winter, wet/dry sampler were not used.

Table 3 Collection efficiency of deposition by filtrating bulk sampler

(The JEA Phase I Study) (%)

Species (Soluble component)	Efficiency ^{a)}					
	Tokyo ^{b)}	Nagoya	Osaka	Hiroshima	Nagasaki	Ave.
SO ₄ ²⁻	65	80	85	85	105	84
NO ₃ ⁻	54	75	82	78	104	79
Cl ⁻	60	72	72	82	106	78
H ⁺	71	63	64	61	90	70
NH ₄ ⁺	76	77	111	107	118	98
Ca ²⁺	46	68	63	85	94	71
Mg ²⁺	50	68	71	79	103	74
K ⁺	55	68	87	103	127	88
Na ⁺	70	76	76	91	110	85
Total	61	72	79	86	106	81
Rainfall	84	86	85	88	104	89

a) Described in Table 1.

b) Described in Table 2.

Table 4 Collection efficiency of dry deposition by filtrating bulk sampler used as dry deposition sampler

(On two weekly sampling, ave. $n=8$) (%)

Species (Soluble component)	Efficiency ^{a)}	
	St-A ^{b)}	St-B ^{c)}
SO ₄ ²⁻	73	68
NO ₃ ⁻	65	69
Cl ⁻	73	69
NH ₄ ⁺	72	78
Ca ²⁺	66	75
Mg ²⁺	71	69
K ⁺	70	60
Na ⁺	69	68
Mn ²⁺	79	74
Total	70	70

a) Described in Table 1.

b) St-A: Kobe (Suma), residential.

c) St-B: Root 2, automobile enriched.

Table 5 Collection efficiency of deposition by filtrating bulk sampler used as wet/dry sampler

(On weekly sampling, ave. $n=4$) (%)

Species (Soluble component)	Efficiency ^{a)}		
	Wet deposition	Dry deposition	Wet+Dry deposition
SO ₄ ²⁻	105	67	87
NO ₃ ⁻	91	71	81
Cl ⁻	91	82	86
NH ₄ ⁺	125	80	104
Ca ²⁺	80	69	72
Mg ²⁺	87	80	83
K ⁺	115	64	79
Na ⁺	93	70	79
Mn ²⁺	87	83	85
Total	97	73	87

a) Described in Table 1.

いずれの地点の可溶性成分とも、捕集効率は60~80%(平均70%)であった。

3.2.3 同一調査での湿性沈着物ならびに乾性沈着物別の捕集効率：湿性ならびに乾性沈着物について、個別に調査・実験を行い、それぞれに対する汙過式の捕集効率がわかったので、次に通常の野外での沈着物採取条件下で、汙過式の湿性沈着物と乾性沈着物それぞれに対する捕集効率を同時に求め、これらの値から汙過式の自動式に対する捕集効率を算出した。感雨器による蓋の自動開閉装置を用い、汙過式2台を湿性沈着物と乾性沈着物との分別採取装置として使用した実験Ⅳの結果を表5に示す¹⁰⁾。この際、降水の捕集効率は95%であった。化学分析して求めた湿性沈着物の捕集効率は各成分ともほぼ90%以上であり、沈着量の多い陰イオン3成分についても平均値96%と捕集効率はよかった。それに対し、乾性沈着物の各成分の捕集効率は70~80%程度であり、可溶性成分全体で73%と乾性沈着物を十分には採取していなかった。これに基づき、総沈着量では、80%台の捕集効率となった。この結果は野外調査での汙過式の自動式に対する沈着物捕集効率にはば一致している。

3.2.1 湿性沈着物に対する捕集効率：湿性沈着物の捕集効率は降水の捕集効率によって、簡便に評価しうる(実験Ⅰ)。汙過式の捕集効率は年平均値88%であり、自動式の湿性沈着物採取部での値にくらべて、見かけ上10%程度降水を取り逃がしていた。この中には、採取時の取り逃がしと採取期間中の蒸発損失が含まれる。そのため、実験Ⅱで降水の蒸発損失を調べた。人工降雨を漏斗を通して数回に分けて採取した場合、蒸発損失率は5~15%(平均6%)であった。したがって、残りの5%程度が、自動式に対する汙過式の過小採取ということになる。

3.2.2 乾性沈着物に対する捕集効率：実験Ⅲで乾性沈着物に対する捕集効率を調べた。ここでは、乾性沈着物のみを長期連続採取するため、自動式では感雨器と蓋を使用しなかった。表4は汙過式と自動式の乾性沈着物採取部の両者を湿性沈着の影響を受けない場所に設置し、汙過式の乾性沈着物のみに対する捕集効率を見たものである。測定地点として神戸市内の準住居地域(St-A)と乾性沈着量の多い幹線道路の中央分離帯(St-B)を選んだが、

Table 6 Adsorption of soluble component on sampler surface
(On monthly sampling, ave. $n=12$), (%)

Species	Adsorption rate ^{a)}	
	I ^{b)}	II ^{b)}
SO ₄ ²⁻	6	10
NO ₃ ⁻	8	11
Cl ⁻	8	11
NH ₄ ⁺	14	18
Ca ²⁺	24	21
Mg ²⁺	11	20
K ⁺	17	23
Na ⁺	10	14
Mn ²⁺	6	13
Total	9	12

a) Samples, obtained by washing sampler surface, were on standing for several weekes.
adsorption rate

$$= \frac{\text{Adsorption amount on sampler surface}}{\text{Total deposition}}$$

b) Sampling period, I : June 1986~May 1987,
II : June 1987~May 1988.

3.2.4 装置の器壁などへの成分の吸着：このような装置の構造などに基づく因子以外に、試料化のための装置の洗浄方法によっても沈着量に誤差を生じ見かけ上の捕集効率に異なってくる。表6に、装置の器壁などへの成分の吸着量を調べた実験Vの結果を示す¹⁰⁾。沈着物採取後、装置の器壁を蒸留水で洗浄し、洗浄液の成分を1か月後に測定した場合、可溶性成分が沈着量全量の10%程度も含まれており、降水回数ならびに降水量の少ない実験ほど、洗浄液中に含まれる量が多かった。この量は洗浄に用いる蒸留水の量による影響は少なかったが、用いる洗浄器具や洗浄回数など洗浄方法による影響は大きかった。なお、自動式では汙過式ほど洗浄操作は繁雑でない。

3.3 汙過式の評価

3.3.1 汙過式の捕集効率に誤差をもたらす因子：汙過式を自動式と比較した捕集効率に影響を与える因子について、ここで得られた結果を中心にして整理すると次のようになる。

まず、汙過式の降水の過小採取があげられる。捕集効率は90%程度であるが、この中には蒸発損失も含まれる。蒸発損失は5%程度と見積もられるため、汙過式の湿性沈着物の捕集効率の低下は5%程度である。捕集効率の低下は、漏斗のひずみなどに基づくと考えられる。なお、汙過式2機種を3年間並行使用した結果では、降水量の捕集誤差は5%程度であり¹²⁾、汙過式の機種差は5%程度と考えられ、汙過式の湿性沈着物に対する捕集効率の低下5%とはほぼ一致している。次いで、乾性沈着物の過小採取がある。汙過式の乾性沈着物のみに対する捕集効率は60~80%程度である。湿った表面のある場合は捕集効率が増加するため⁶⁾、誤差の程度はこれよりも小さくなるものの、捕集効率の低下は20%以上と考えられる。この低下は装置の捕集効率の悪さ以外に採取した粒子状物質の再飛散による可能性もある。

捕集効率の差は装置表面の材質の違いからもたらされる。採取装置の主な材質はポリエチレンなどのプラスチック、ガラスならびにステンレススチールであり、汙過式には、主にポリエチレ

ンが用いられている。静電気的作用などがあるため、装置表面の材質の違いによる捕集効率の差は大きいと考えられた。しかし、ガラスとポリエチレンを比較した結果では、ガラスのほうが2~3%少なめに捕集するものの、両者の差はきわめて小さかった¹⁰⁾。また、装置の形状の差も捕集効率に影響を与えると考えられる。採取部(漏斗)の口径/高さの比、有効表面積、採取部周辺の形状の差も因子となるが、漏斗の口径/高さの比の影響を調べた結果では¹⁰⁾、有意の差は見られなかった。しかし、漏斗部の構造の違いなどについては不明であり、さらに性能を検討する必要がある。また、装置の表面が湿っているか、乾燥しているかによっても捕集量に差が生じる。両者を比較した実験では、乾燥表面にくらべて、表面が湿っている場合の方が30%程度過剰に沈着物を採取していた⁶⁾。一方、汙過式では、長時間の採取となるため、化学的変質による損失が考えられるが、1週間程度では、試料の変質はほとんど起きない⁶⁾¹³⁾。これは汙過式の大きな利点である。

気体状物質は装置の器壁や粒子状物質の表面に吸着される¹⁴⁾。器壁洗浄液中に含まれる可溶性成分は、沈着量全体の10%近くを占めていた。この量は、装置の形状には支配されず、採取条件に支配されており、降水量が少ない時、あるいは最終降水から装置洗浄までの間に時間差があれば大きくなる。また、壁面の洗浄方法によっても異なる。本来、これに基づく誤差は捕集効率そのものとは関係ないが、見かけ上捕集量の低下をもたらすため、試料化の操作には細心の注意を要する。

3.3.2 汙過式の性能と今後の問題点：汙過式は1週間程度の採取での試料の安定性を確保するために作成されたもので、夏期でも藻が発生せず、試料は安定であり、経済的・労力的に、理想的な採取装置の1つと考えられていた。

pHについては、汙過式で得られた値をもとに、地域の実態がある程度評価しうる。この際の目安は年平均値として汙過式の値から0.1~0.2程度減じた値である。一方、沈着量で見た場合、大都市域では汙過式の捕集効率は60~80%程度であり、沈着物の採取装置として必ずしも満足しうる数値ではない。汙過式の捕集効率の低下は主に乾性沈着物に対する捕集効率の低下に基づいており、これは装置の構造と密接に関連したものである。東京や神戸での自動式による湿性沈着物/乾性沈着物・分別採取では、乾性沈着物が総沈着量の40%程度の割合で含まれている⁷⁾⁸⁾。したがって、総沈着量に対する乾性沈着量の割合の大きい大都市域では汙過式による測定値の誤差が大きいため、沈着量の評価では注意を要する必要がある。

採取誤差としては、次いで器壁への吸着損失が多い。これは材質の差というより複雑な装置の構造と複雑な試料化操作に基づいている。可溶性成分を溶出させるための装置の器壁洗浄はきわめて重要であり、洗浄操作手順の統一が望まれる。

酸性雨調査における本装置の使用は長期モニタリングを簡便に行うための試行的な方法であり、今後もその性能について検討を続けて行くべき性質の装置である。とくに、漏斗上部の形状と汙

12) 正賀 充, 玉置元則, 平木隆年, 兵庫県立公害研究所研究報告, 23, 56(1991).

13) 玉置元則, 平木隆年, 渡辺 弘, 大気汚染学会誌, 21, 289 (1986).

14) 玉置元則, 平木隆年, 光木偉勝, 渡辺 弘, 第26回大気汚染学会講演要旨集, p.32(1986).

紙の孔径を含めた濾過部の構造の検討, ならびに多地点での濾過式と自動式の長期比較試験の実施などである。しかし, 自動式での乾性沈着物採取方法にも問題があるため¹²⁾¹⁵⁾, この採取方法の検討も重要である。濾過式で採取された試料の沈着量は最大40%程度の誤差を含んでおり, どちらかという湿性沈着物の性状をより強く反映している。

4 結 論

酸性雨モニタリングのためには, 蓋の自動開閉による正確な降水採取法の補完方法として, 簡易法の採用が不可欠である。その目的で開発され, すでに広範に使用されている, 日本独自の酸性雨の簡易採取法である, 濾過式の性能を評価した。降水試料が安定であり, 装置が安価で, 省力化が計られ, 電源も要しないなどの利点は簡易採取法としての要素を備えている¹⁶⁾¹⁷⁾。

- 15) 酸性雨対策検討会, 酸性雨測定法に関する資料集(1990)。
- 16) 藤村 満, 第28回大気汚染学会講演要旨集, p.342(1987)。
- 17) 北村守次, 織田俊郎, 桐本俊武, 石川県衛生公害研究所年報, 24, 344(1987)。

濾過式と自動式を併用した環境庁の第1次調査など, 長期の野外調査では, 濾過式による降水の pH の方が自動式より 0.1~0.2 程度高めになること, 沈着量としては, 地域によっては自動式より 20~40% 程度低めの値になることが明らかにされた。

捕集効率低下の原因を解明する性能試験を行い, 次の結果が得られた。1) 濾過式の湿性沈着物に対する捕集効率は 90% 以上であるが, 乾性沈着物に対しては 60~80% である。2) 可溶性成分の器壁への吸着は沈着量全体の 10% 程度を占め, この量は降雨状態などの採取条件と洗浄方法に支配される。3) 装置の材質は捕集効率に大きな影響を与えないが, 表面状態の差は大きな影響を与える。装置の形状についてはさらに検討する必要がある。

経験的には, 濾過式による降水 pH は, その地域の降水 pH を類推するに足るデータを提供しているものの, 濾過式は乾性沈着物に対する捕集効率が悪いとため, 現在得られているデータの評価に関しては十分注意を払うとともに, 今後は, 多地点での簡単な同時調査などの簡易測定に使用目的を限定すべきである。

Collection Efficiency of Deposition by Filtrating Bulk Sampler Compared with Wet/Dry Sampler

Motonori TAMAKI and Takatoshi HIRAKI

*The Environmental Science Institute of Hyogo Prefecture ; Yukihiro-cho,
Suma-ku, Kobe-shi 654 Japan*

Wet deposition and a part of dry depositions were collected by filtrating bulk sampler and wet/dry sampler in Kobe from June 1986 to May 1990, and at 7 stations over Japan from April 1984 to March 1988, and concentrations of dissolved ions and insoluble components in the deposition were determined. These measurements showed that the pH value by filtrating bulk sampler was higher by 0.1~0.2 than by wet/dry sampler and that the deposition by the former was 20~40% smaller than by the latter.

The results of experiments to make clear the cause of the low collection efficiency are as follows. Dry deposition by filtrating bulk sampler was 30% lower than that by wet/dry sampler, while filtrating bulk sampler showed high collection efficiency of 90% for wet deposition. Sampling error of filtrating bulk sampler was caused by adsorption of chemical species to sampler surface, as well as by the low collection efficiency of dry deposition.

Filtrating bulk sampler was thought to be the most suitable handy sampler formerly, but, these results indicate that the use of this sampler should be limited only for simple measurement such as, simultaneous measurement at many sites simply for an analysis of spatial distribution of deposition, preliminary measurement for long-term monitoring by wet/dry sampler and so on.