

乾性降下物調査について(2) 硝酸ガスの挙動

滋賀県琵琶湖環境科学研究センター

○三田村徳子、宮野愛子、園正、水嶋清嗣、服部達明

1 はじめに

大気降下物による琵琶湖集水域への窒素等の負荷量を求めるために調査を実施しているが、湿性降下物と比べて、乾性降下物は観測や評価が難しい。

前回は、平成 24 年夏の調査により、PM2.5 等の汚染物質が高濃度であった期間に、昼の硝酸ガス沈着量が増加した現象について報告した。今回は、季節ごとに調査を実施し、硝酸ガス濃度と Ox 等の自動測定値との関係をみた。この関係性から硝酸ガス濃度を実測せずに計算で求めて、沈着量の時間的な変動を知る方法について検討した。

2 調査方法

フィルターパック法で 12 時間ごとにガスと粒子成分を測定し、インファレンシャル法により沈着量を算出した。

調査地点：滋賀県琵琶湖環境科学研究センター
(滋賀県大津市柳ヶ崎)

採取方法：フィルターパック法、流量は 5L/min

採取間隔：18 時～6 時（夜）と 6 時～18 時（昼）に分けて、12 時間単位で採取

調査期間：平成 24 年 7 月 26 日～8 月 9 日
平成 24 年 10 月 23 日～11 月 10 日
平成 25 年 1 月 23 日～2 月 7 日
平成 25 年 3 月 8 日～3 月 21 日
平成 25 年 5 月 9 日～5 月 23 日
平成 25 年 7 月 24 日～8 月 3 日

測定項目：ガスは SO₂, HNO₃, NH₃, HCl、粒子は各種イオン成分

推定方法：沈着速度の算出は、乾性沈着推計ファイル Ver.4-1-1（野口ら、北海道立総合研究機構環境科学研究センターHP より）を用い、インファレンシャル法により求めた。

NO_x, Ox 等の自動測定項目は、測定車を設置

3 結果および考察

3.1 沈着量の変動

乾性降下物による窒素成分の沈着量は、夏と冬では大きな差がある。平成 25 年の冬と夏の調査期間のうち、それぞれ沈着量が多かった日と、3 月の黄砂

飛来日について、沈着量と大気中濃度を示した（図 1、図 2）。

表 1 に対象とした日の PM2.5、SO₂、NO₂ の日平均値と Ox の最高 1 時間値を示した。平成 25 年 1 月 24 日は、大陸起源の移流があったと推定されるが、PM2.5 はそれほど濃度上昇していない。3 月 9 日は、黄砂の飛来とともに PM2.5 が大きく濃度上昇し、Ox も 3 月にしては高濃度であった。7 月 25 日は、Ox 濃度が上昇し、西日本では前日に続いて猛暑であった。

表 1 対象とした日の自動測定値

	冬 H25.1.24	黄砂日 H25.3.9	夏 H25.7.25
PM2.5 日平均値(μg/m ³)	12.0	49.5	26.7
SO ₂ 日平均値(ppb)	2	4	欠測
NO ₂ 日平均値(ppb)	17	20	13
Ox 最高1時間値(ppb)	38	90	109

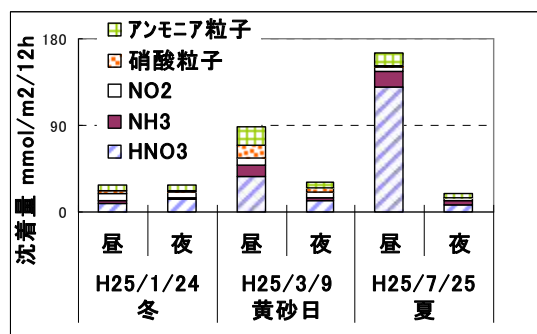


図 1 沈着量（冬・黄砂日・夏）

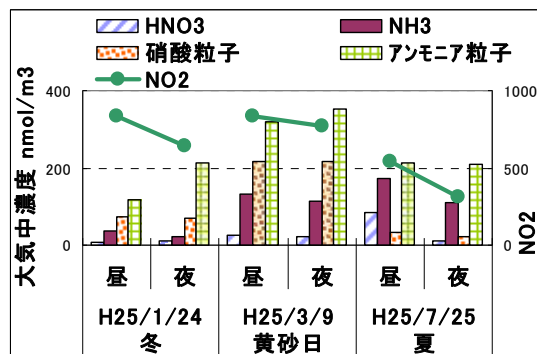


図 2 大気中濃度（冬・黄砂日・夏）

図 1 のように、夏の昼に窒素沈着量が多く、これは硝酸ガスに由来する。沈着量は大気中濃度と沈着速度の積で求められるが、硝酸ガスの沈着速度が他の物質と比較して大きいと、大気中硝酸ガス濃度の増加により窒素沈着量は多くなる。図 2 のように、黄砂日は粒子や NO₂ 濃度が増えるが、夏の昼ほど硝酸ガス濃度が高くないため、窒素の沈着量としては夏の方が多くなった。

3. 2 硝酸ガスと O_x の関係

乾性降下物による窒素負荷を考えるうえで、硝酸ガス濃度が重要であるが、沈着量が多い夏の間でも、日によって硝酸ガス濃度は異なる。

日中、NO₂ は OH ラジカルとの反応によって硝酸ガスを生成する。硝酸ガスは、地上に沈着することにより、大気中から除去される。一方で夜間には、NO_x は O₃ により酸化され NO₃ および N₂O₅ を生成後、硝酸ガスになると言われている。O_x の 1 時間値が環境基準 60ppb を超えた日について平均すると、夜の硝酸ガス濃度は昼の 3 分の 1 程度、硝酸沈着量では夜は昼の 7.5 分の 1 程度であった。

硝酸ガスの生成に関与する NO_x と O_x について、全調査期間を通じて硝酸ガス濃度との相関をみた（表 2）。NO_x 濃度と硝酸ガス濃度の比率は、季節により大きく異なるため、両者の相関は悪い。NO_x 濃度に比べると O_x 濃度の相関は良いが、それよりも O_x 変化量（あるいは PO 変化量）と硝酸ガスの相関はさらに良い。O_x が生成されることによって発生する OH ラジカルが、NO₂ と反応して硝酸ガスを生成するというメカニズムをよく反映する結果となった。

表 2 硝酸ガス濃度との相関

	NO _x 濃度	O _x 濃度	O _x 変化量	PO変化量
昼	0.09	0.67	0.87	0.89
夜	0.36	0.26	0.53	0.54
日平均	0.17	0.59	0.87	0.89

O_x変化量＝日最高1時間値－日最低1時間値 (n=86)

PO変化量＝日最高1時間値－日最低1時間値

[PO]=[O_x]+[NO₂]-0.1×[NO_x]

硝酸ガス濃度と O_x 変化量の関係を図 3 に示した。図中の回帰式は、O_x 変化量が 30ppb 以上であった場合を対照とした。

この回帰式を用いて、平成 24 年と 25 年の 8 月について、O_x 変化量から硝酸ガス濃度を計算した。O_x 変化量は、約 9Km 離れた草津局の測定値から求

めた。沈着量の算出には、当センターの気象データと土地利用を使用した。計算の結果を図 4 に示す。平成 25 年の 8 月は平成 24 年に比べて、硝酸沈着量が約 3 倍となり、年により大きく異なることがわかった。県内で光化学スモッグの発令があった平成 25 年 8 月の 9 日、10 日、29 日は、硝酸沈着量が特に多くなった。

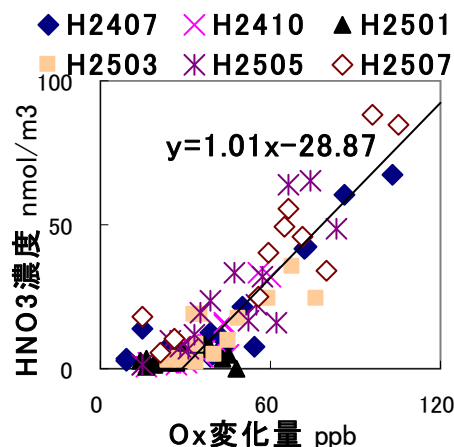


図 3 硝酸ガス濃度と O_x 変化量（昼）

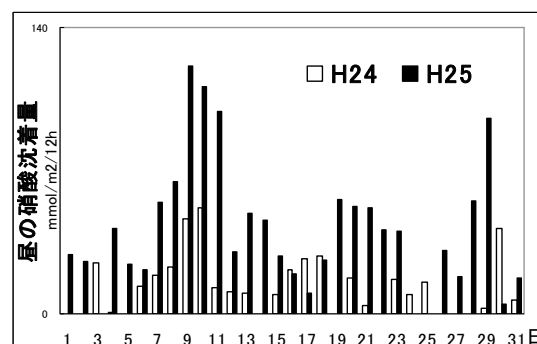


図 4 O_x 変化量より計算した硝酸沈着量の比較
H24 年と H25 の 8 月（昼）

4 まとめ

硝酸ガス濃度は、O_x 生成の多い日の昼に増加することが、観測結果から確かめられた。黄砂とともに PM_{2.5} や NO₂ 等の大気汚染物質が飛来する日であっても、O_x の生成が活発な夏の日中ほどの窒素沈着量は見積もられなかった。実測しない場合においても、O_x の変化量から硝酸ガス濃度を求め、沈着量の変動を推定することができた。

今後は、シミュレーションによる沈着量計算結果と照合し、空間的分布や時間的変動について検証する予定である。