

2. 分析評価モニタリング3

大気環境のモニタリング：結果報告

湿性および乾性降下物調査

三田村徳子・園正・服部達明・五十嵐恵子

要約

大気中の汚染物質は、排出されてから地上に降下物として沈着するまでに、さまざまな経緯をたどる。排出された汚染物質が輸送される過程でガスや粒子と反応し、乾性降下物として地上に沈着するものと、雲や雨水へ取り込まれて湿性降下物となるものがある。この乾性降下物と湿性降下物を精度よく求めることにより、大気からの負荷量を算出し、東アジア域の急速な経済発展に伴う移流の程度および河川や湖沼への負荷、植物や人への影響の評価へとつなげることが可能となる。これら今後の課題を推進するために、今回は現在までの調査結果を整理した。

高島市の地点では、平成19年度までは、 $nss-SO_4^{2-}$ （非海塩由来 SO_4^{2-} ）、 NO_3^- ともに年間の降水量が増加傾向であったが、ここ数年は減少している。越境汚染の指標になる $nss-SO_4^{2-}$ 濃度は、2月から4月が最も高値であり、季節風の影響を受けて、滋賀県においても東アジア域からの大気汚染物質が飛来していると考えられる。大気中粒子のイオン成分は、夏は $(NH_4)_2SO_4$ が主であり、冬は $(NH_4)_2SO_4$ の他にも NH_4NO_3 が多く形成される。黄砂などの土壌粒子 ($nss-Ca^{2+}$) も状況により粒子形成に関与している。ガス状成分については、夏は HNO_3 や NH_3 の濃度が高い。湿性降下物のイオン成分は、これらの乾性降下物と関連しており、雨水に溶け込んでいる主な成分は、 $(NH_4)_2SO_4$ や NH_4NO_3 、 H_2SO_4 、 HNO_3 であり、黄砂の飛来により $CaSO_4$ や $Ca(NO_3)_2$ が含まれる。

今後は、大気中で複雑に変化する汚染物質の形態の変化をふまえながら、気象要因と汚染物質の輸送の関係を考えていく必要がある。

1. はじめに

大気降下物は、雨や霧などの湿性降下物と大気中に粒子状やガス状で存在する乾性降下物を併せて考える必要がある。

湿性降下物調査は、酸性雨調査として旧衛生環境センターの大気担当で平成2年度から実施している。平成2年度から3年度にかけては、ろ過式採取装置を用いて県内14地点で調査をし、主成分分析とクラスター分析を用いて県内を4ブロックに分割し、それぞれの地域特性を明らかにした。現在では、この4分割をさらに大きく2分し、その代表する地点を当センター屋上と高島合同庁舎屋上として、調査を継続している。このろ過式採取方法では、一部の乾性降下物も混在してしまうため、正確な湿性降下物を測定するためには、降雨時開放式の自動採取装置を用いた方法が必要である。現在、当センター屋上でのみ自動採取装置を設置して調査を実施している。湿性と乾性の降下物量を明確に区別して把握することによって、正確な大気降下物量が求められる。

乾性降下物については、沈着の過程が複雑であり、気象

条件や沈着表面の性状、ガスか粒子か、また沈着する成分によっても大きく沈着量が異なる。乾性降下物の沈着量は、大気降下物のなかで無視できない比率を占めているが、湿性降下物のように確立した方法がなく、今後の課題となっている。ここでは、4段ろ紙法（フィルターパック法）を用いて測定した大気中ガスと粒子のイオン成分について述べる。

従来から、酸性雨による河川や湖沼の酸性化、建築物や文化財の被害、植物や人体への影響が指摘されてきたが、現在は、東アジアの急速な経済発展に伴う汚染物質の移流の問題が大きく取り上げられている。大気中のガスや粒子は、オキシダント等の光化学反応や2009年に新たに環境基準が設定された微小粒子状物質 ($PM_{2.5}$) と関連しており、さまざまな形態に複雑に変化しながら輸送され沈着する。

2. 方法

2.1 調査地点および採取方法

今回、報告する調査地点および調査方法については、以下のとおりである。



図1 調査地点

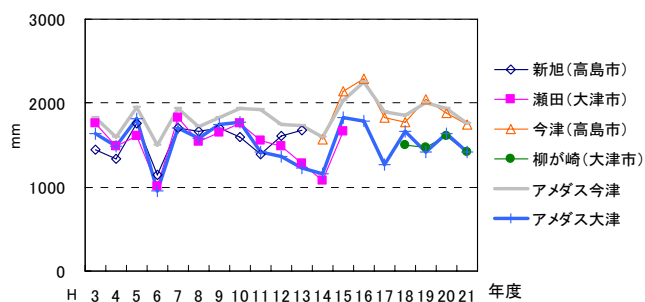


図2 年間降水量の経年変化

また、季節区分については、春季は3月から5月、夏季は6月から8月、秋季は9月から11月、冬季は12月から2月とした。

3. 結果と考察

3.1 降水量の経年変化

高島市と大津市において、平成3年度から実施している湿性降下物調査について記述するが、地点が変更になったため、継続したデータがない。そこで、アメダスの今津と大津のデータを利用して、同一地点における降水量の変動を把握した。また、実際の測定地点について、ろ過式採取装置（バルク採取）による採取量から降水量を算出し、今津と大津のアメダスのデータと照らし合わせて、地点の差について考えた（図2）。

アメダスによる今津と大津の年間雨量は、年度によって変動はあるが長期的にみた増減傾向はなく、今津の方が大津よりも平均年降水量にして325mm多い。大津市において、実際の雨水採取から算出した降水量の変化とアメダスの比較では、瀬田と柳が崎はどちらもよく一致していた。今津についてもアメダスデータと雨水採取による降水量はよく一致していたが、新旭についてはどの年度もアメダス今津に比べて少なく、平均年間降水量の違いは242mmである。新旭と瀬田の年間降水量は、おおよそ同程度である。

季節別の降水量の経年変化として、夏季と冬季について図3と図4に表示した。季節別降水量では、新旭はどの季節においてもアメダス今津の降水量よりも少なかった。アメダスの今津と大津を比較すると、春季と秋季は今津の方がやや降水量が多く、夏季は大津の方が多い傾向であるが、冬季については両地点の差は著明である。アメダスの冬季降水量は、今津が大津よりも平均305mm多く、年間降水量の平均の差である325mmとほぼ等しい。冬季の今津の降水量のなかで、平成16年度、17年度、20年度が600mm以上と多い。夏季降水量は、梅雨前線の活動等の違いにより、年度による変動が他の季節よりも大きい。

気象条件の1つとして降水量から推測すると、瀬田と柳が崎はよく似た気象特性を示すが、新旭と今津は地点間の

表1 採取方法

地点名	採取場所	採取方法
今津(高島市)	高島合同庁舎屋上	湿性降下物 ろ過式採取
新旭(高島市)	旧新旭町役場	湿性降下物 ろ過式採取
柳が崎(大津市)	当センター屋上	湿性降下物 ろ過式採取 降雨時開放式採取 乾性降下物 4段ろ紙法
瀬田(大津市)	埋蔵文化財センター屋上	湿性降下物 ろ過式採取

調査期間は、新旭は平成3年度から13年度まで、瀬田は平成3年度から15年度まで、今津は平成14年度から、柳が崎は平成18年度からである。湿性降下物は1週間単位で、乾性降下物は1週間あるいは2週間単位での採取を原則としている。

2.2 分析項目および分析方法

湿性降下物の分析項目は、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 Cl^- 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 等のイオン成分とpHおよび電気伝導率（EC）である。雨量は、貯水量を捕集面積で除して算出した。「酸性雨調査法」（酸性雨調査法研究会）、「湿性沈着モニタリング手引き書」（環境省）を参考にしている。

乾性降下物は、粒子は SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 Cl^- 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 等の水溶性成分を、ガスは SO_2 、 HNO_3 、 NH_3 等を測定した。試料採取および分析方法は、全国環境研協議会酸性雨広域大気汚染調査研究部会の全国調査実施要領に従った。

いずれも、イオン成分の分析は、イオンクロマトグラフ法を用いた。なお、非海塩由来の SO_4^{2-} については nss-SO_4^{2-} とし、同じく Ca^{2+} については nss-Ca^{2+} と表記している。 SO_4^{2-} や Ca^{2+} は海塩にも多く含まれ、 Na^+ との濃度比により海塩由来を差し引いて非海塩由来を算出することで、人為起源の把握をした。

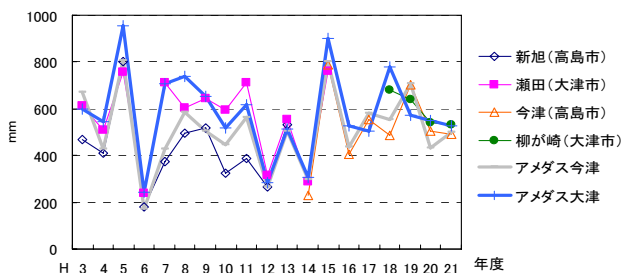


図3 夏季(6~8月)降水量の経年変化

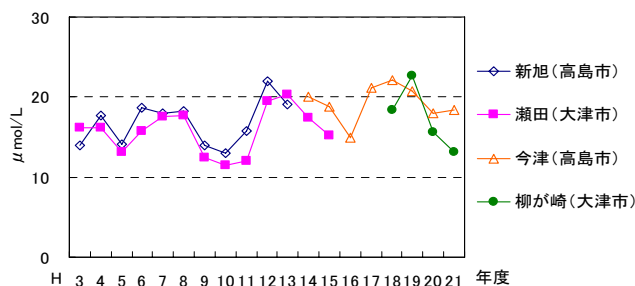


図5 nss-SO₄²⁻濃度の経年変化

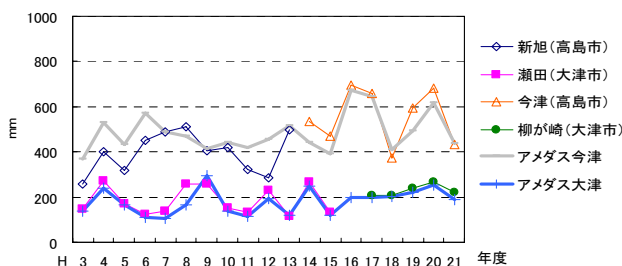


図4 冬季(12~2月)降水量の経年変化

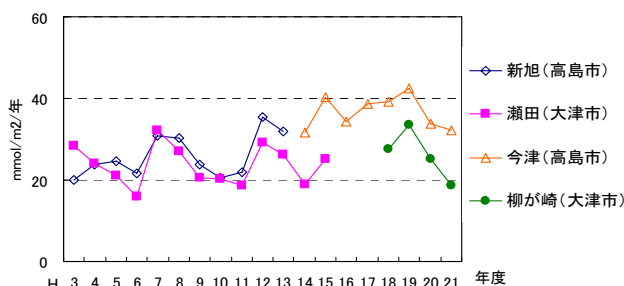


図6 nss-SO₄²⁻降下量の経年変化

距離は 5Km 以内であるにもかかわらずやや異なる特性がある。

3.2 雨水中の nss-SO₄²⁻ と NO₃⁻ の経年変化

平成 3 年度から調査をしている高島市と大津市の地点について、主な大気汚染物質である nss-SO₄²⁻ と NO₃⁻ の経年変化を図 5 から図 8 に示す。採取方法は、ろ過式採取法であるため、降雨のみではなく一部の乾性降下物も含まれてしまうが、地点間の差を調査する目的で現在も実施している。高島市と大津市のどちらも途中で地点を変更しており、同じ市内であっても継続地点としては扱えないが、ある程度その地域の特徴を有していると考えた。

まず、nss-SO₄²⁻ の年間濃度を高島市と大津市で比較すると、新旭と瀬田においても、今津と柳が崎においても、どちらも高島市の方が高い濃度である年度が多い。降下量は濃度と雨量の積から算出され、今津は、nss-SO₄²⁻濃度も比較的高いが、それよりも雨量が多いことが nss-SO₄²⁻降下量が多い主な要因である。nss-SO₄²⁻降下量は、新旭は調査期間中上昇傾向であり、今津においても平成 19 年度までは上昇傾向である。継続測定地点がないため単純にはいえないが、高島市の nss-SO₄²⁻降下量は増加傾向にあり、この数年は減少しているが、長期的にみてどうか今後の継続調査が必要である。

次に、NO₃⁻濃度については、nss-SO₄²⁻ほどには高島市の方が高濃度である傾向は明確ではなく、今津の NO₃⁻濃度は新旭とほぼ同程度である。柳が崎が最も高濃度であるが、平成 19 年度の高値が影響しており、調査期間が短いため

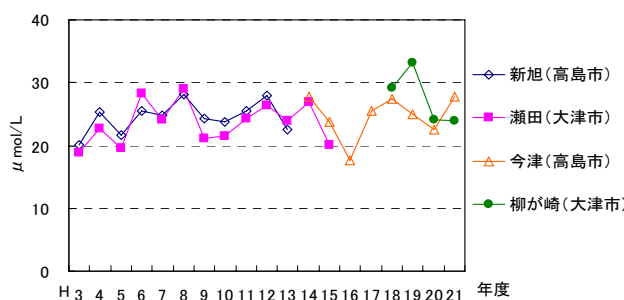


図7 NO₃⁻濃度の経年変化

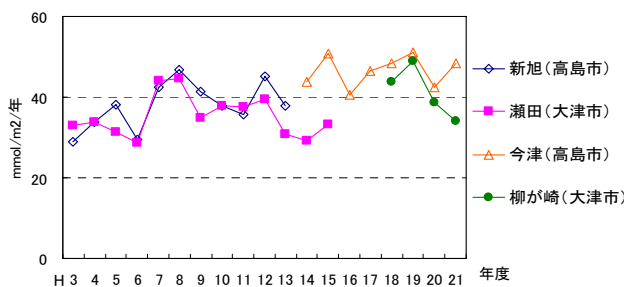


図8 NO₃⁻降下量の経年変化

継続した調査が必要である。NO₃⁻降下量については、柳が崎は高濃度であるため、また今津は雨量が多いため、瀬田と新旭より高値である。

また、越境汚染を考える上で、大陸の発生源状況を把握することが大切である。中国の石炭消費量は年々増加しているが、脱硫装置の整備により近年の中国の SO₂ 排出量は低下傾向であると発表されている。中国環境保護部の公報

や Lu et al. (2010) の報告によると、漸増していた中国の SO_2 排出量は、平成 18 年度以降、減少に転じたと報告している。日本の SO_2 排出は、燃料および排出ガスの脱硫技術の向上により、人為的な発生量は極めて少ない状況である。滋賀県の大気常時監視測定結果によると、平成 12～13 年度にかけては、三宅島噴火の影響で火山性の SO_2 濃度が上昇する日が確認されたが、平成 14 年度以降はその影響が少なくなり、低濃度で維持されている。

3.3 雨水中の nss-SO_4^{2-} と NO_3^- の経月変化

ろ過式採取装置で採取した降水について、経月変化を示す。新旭と瀬田については、同時測定期間である平成 3 年度から 13 年度の 11 年間の結果から、今津と柳が崎については、同様に平成 18 年度から 21 年度の 4 年間の結果から算出した降水量および nss-SO_4^{2-} と NO_3^- の経月変化を図 9 から図 14 に表示した。

まず、経月降水量をみると、前述したとおり、冬季は高島市の地点の方が大津市の地点よりも多く、日本海に近い地域の特徴が現れている。アメダスの降水量について、平成 3 年度から 13 年度と平成 18 年度から 21 年度を比較すると、ここ 4 年間は梅雨末期の豪雨の影響で 7 月の雨量がかなり増えており、8 月から 9 月は反対に減少している。年間の降水量としては、同程度である。新旭の降水量は、やはり 1 年を通じてアメダス今津よりも少ない。今津は、夏季も柳が崎と同程度の降雨があるうえに、冬季の雨量が柳が崎よりも多いので、これら地点のなかで最も雨量が多い。このように、調査年度による雨量パターンに差があるが、新旭と今津のように地点による雨量の違いも存在するので、 nss-SO_4^{2-} や NO_3^- の降下量を考える場合に考慮しなければならない。

nss-SO_4^{2-} 濃度は、図 11 と図 12 に表示したすべての地点で、冬から春先にかけてが最も高濃度である。過去に調査を実施した新旭と瀬田の濃度差は 1 年を通じてほとんどないが、現在の調査地点である今津と柳が崎では、2 月と 3 月に今津の濃度が高く明確な濃度差が生じている。これは、平成 20 年度と 21 年度には柳が崎の濃度が低下したが、今津については大きな濃度低下がなかったためである。

NO_3^- 濃度は、 nss-SO_4^{2-} 濃度とよく似たパターンを示し、冬から春先の濃度が比較的高く、地点間の濃度差は、 nss-SO_4^{2-} よりも大きい。今津と柳が崎の比較では、 nss-SO_4^{2-} のように冬季の濃度差はなく、全体に柳が崎の方が高濃度である。 NO_3^- 濃度は nss-SO_4^{2-} 濃度よりも、地域的な発生源の影響が強いと推測する。

雨水中の汚染物質が高濃度の冬季に雨量が多い高島市では、月濃度が大津市と有意な差がなくても、年間濃度に換算すると大津市よりも高値となる。降下量については、

nss-SO_4^{2-} 、 NO_3^- とともに、夏季は大津市の地点が多く、冬季は高島市の地点が多い傾向である。また、過去の調査地点である新旭と瀬田は 11 年間の集計であるが、現在の調査地点である今津と柳が崎は 4 年間の集計であるため、経月変化の傾向が明瞭ではなくバラツキが大きい。

梅雨期は、 nss-SO_4^{2-} と NO_3^- の濃度がどちらも低い。雨量が多いと濃度が低下するのは、大気中に存在している汚染物質が雨水に溶け込むこと、いわゆるウォッシュアウトによって地上に降下したためであり、雲を形成している（レインアウト）汚染物質は少ないと考えられる。冬季については、高島市の地点は雨量が多いにもかかわらず濃度が高いことから、汚染物質はすでに雲に取り込まれたレインアウトの形態をとっている比率が高いと推測でき、これは汚染源が近郊ではなく、輸送される過程で雲に取り込まれたためと考えられる。冬季あるいは春季における大陸からの越境汚染を、後方流跡線やシミュレーション解析によって実証している報告は数多くある。全環研の全国調査においても、日本海側および西部で冬季の汚染物質の経年的増加傾向が報告されている。発生源から排出された SO_2 や NO_x は、輸送される過程で酸化され H_2SO_4 や HNO_3 となり、 nss-SO_4^{2-} や NO_3^- として粒子となり、雲を形成したり、降ってくる雨に溶け込んだりする。 nss-SO_4^{2-} は NO_3^- よりも越境汚染の指標として優れている。その理由は、近年の国内 SO_2 濃度は極めて低い状況であることと、大気中で発生した H_2SO_4 は揮発性が低いためにすぐに nss-SO_4^{2-} となり、大気中での半減期が長いことである。一方 NO_3^- は、反応が複雑である。 NO_3^- は、越境汚染の影響もあるが、自動車等の近傍の関与が nss-SO_4^{2-} よりも多いと考えられる。

nss-SO_4^{2-} や NO_3^- が低濃度期間である 8 月から 10 月と高濃度期間である 2 月から 4 月とに分けて、経年的な増減をみた。 nss-SO_4^{2-} について図 15 から図 18 に示す。今津で 2 月から 4 月の nss-SO_4^{2-} を 8 月から 10 月と比較すると、濃度では約 2.1 倍、降下量にすると月平均約 2.6 倍、高値である。8 月から 10 月は、経年的な変化はなく、どの地点も平均すると同程度の濃度と降下量であり、雨量について同様であった。2 月から 4 月では、濃度の経年的な増加傾向はどの地点でも認められないが、降下量については平成 17 年度までは増加傾向であり、年間の降下量の変動と比較的似ている。年間降下量の増減は、2 月から 4 月の降下量が反映されており、特に、高濃度である高島市においては雨量も多いこの期間の影響が大きい。

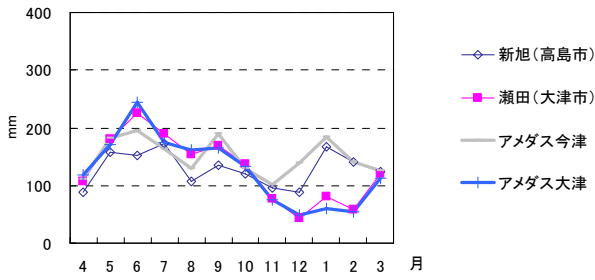


図9 降水量の経月変化（平成3年度から13年度）

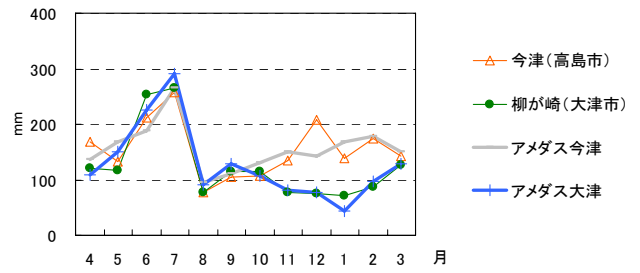


図10 降水量の経月変化（平成18年度から21年度）

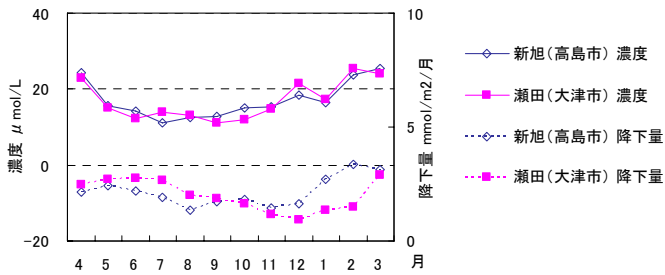


図11 雨水中の nss-SO₄²⁻ 濃度と降水量の経月変化（平成3年度から13年度）

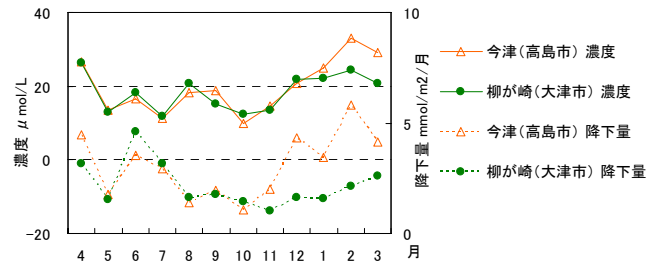


図12 雨水中の nss-SO₄²⁻ 濃度と降水量の経月変化（平成18年度から21年度）

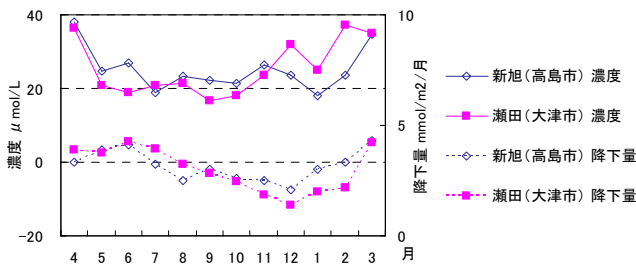


図13 雨水中の NO₃⁻ 濃度と降水量の経月変化（平成3年度から13年度）

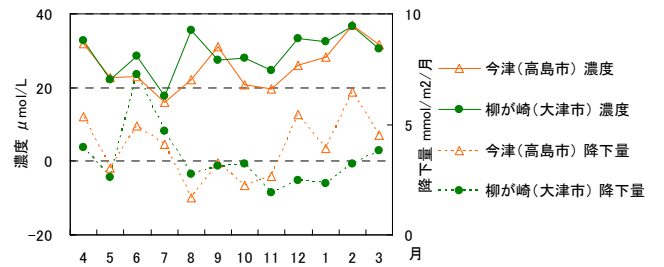


図14 雨水中の NO₃⁻ 濃度と降水量の経月変化（平成18年度から21年度）

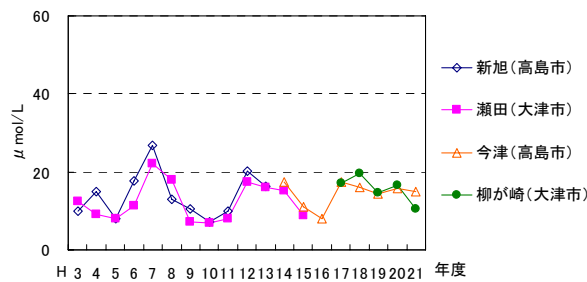


図15 8月から10月の nss-SO₄²⁻ 濃度

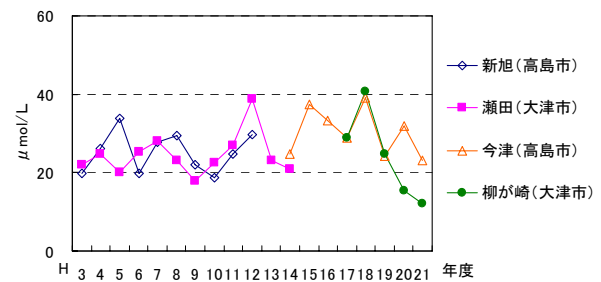


図16 2月から4月の nss-SO₄²⁻ 濃度

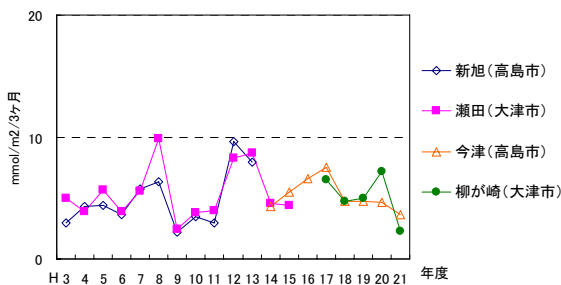


図17 8月から10月の nss-SO₄²⁻ 降水量

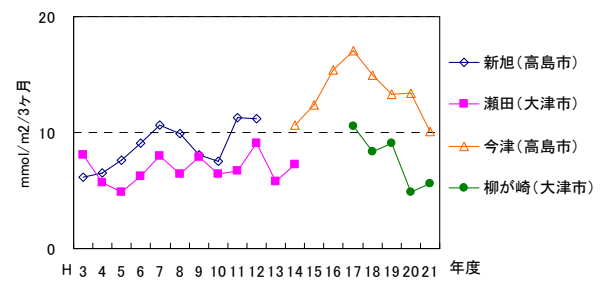


図18 2月から4月の nss-SO₄²⁻ 降水量

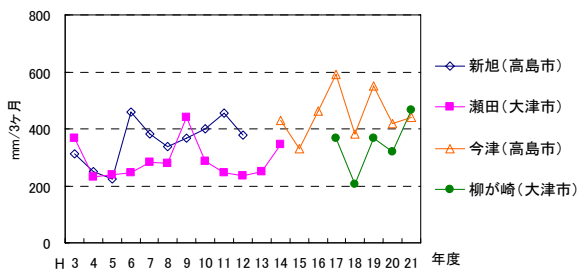


図 19 2月から4月の降水量

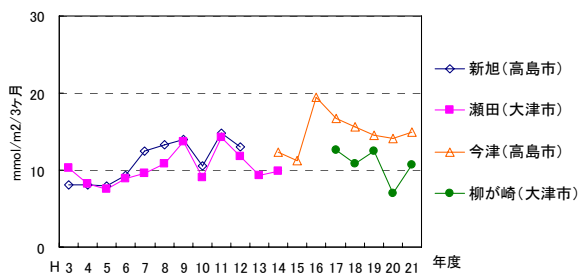


図 20 2月から4月のNO₃⁻降下量

また、2月から4月の降水量とNO₃⁻降下量について、図19と図20に示した。平成16年度から17年度以後は、今津も柳が崎も2月から4月の雨量が経年的に減少傾向ではないにもかかわらず、nss-SO₄²⁻降下量もNO₃⁻降下量も減少傾向である。近年は、長距離輸送されレイニアウトする汚染物質やウォッシュアウトされる国内外の発生量に変化があると考えられる。

3.4 湿性降下物の採取法による相違について

本来の湿性降下物は、乾性降下物を排除するために、雨水感知センサーで蓋を開閉する装置等により、降水のみを採取しなければならない。ろ過式採取法では蓋が常に開放されているため、フィルターでろ過して採取するものの、一部の乾性降下物の影響は避けられない。降雨時開放式装置は当センターに1台しかないため、地域差を継続してみるためにろ過式採取装置による調査を実施しており、ここまではこの方法で採取した雨水について記載してきた。ここでは、この両者の採取法による相違について、簡単に述べる。

平成19年度から21年度の3年間に、当センター屋上(柳が崎)で並行測定している結果を比較する。月単位の濃度に換算したnss-SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺の散布図を図21から図23に示す。いずれのイオン成分もろ過式の方が高濃度であり、相関の悪い項目はどろ過式で高濃度となり乖離する。nss-SO₄²⁻は、他のイオン成分と比べて相関が良く、採取法による結果の相違が小さいが、それでもろ過式は降雨時開放式の1.2倍ほど高値である。相関の比較的良い項目

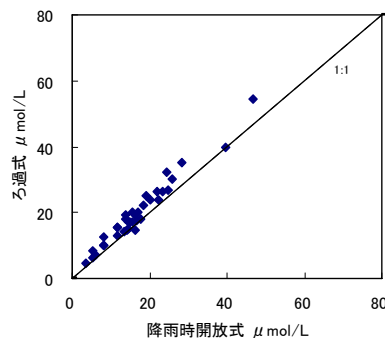


図 21 採取法による nss-SO₄²⁻ 濃度の相違

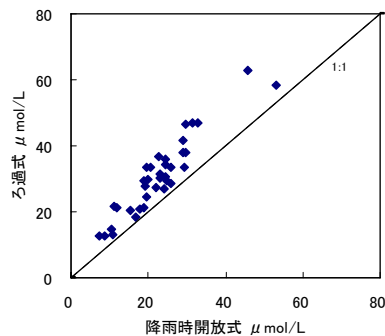


図 22 採取法による NO₃⁻ 濃度の相違

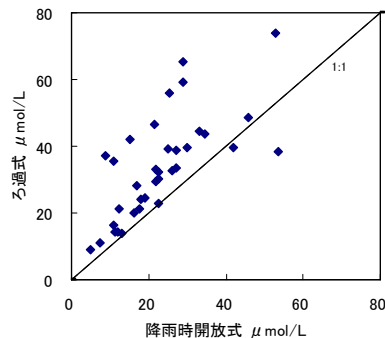


図 23 採取法による NH₄⁺ 濃度の相違

は、nss-SO₄²⁻の他にNO₃⁻、Cl⁻、Na⁺、Ca²⁺、Mg⁺であった。相関の悪い項目は、NH₄⁺、PO₄³⁻、K⁺で、夏季にろ過式で高濃度である現象が多かった。

これらの結果は調査地点の環境にも左右されものと思われるが、乾性降下物と湿性降下物をそれぞれ正確に分析することによって、両者をあわせた大気降下物の把握が可能となる。

3.5 湿性降下物のイオン組成の季節別傾向

柳が崎において降雨時開放式装置を用いて採取した雨

水について、イオン成分の月間当量濃度を算出し、主な陰イオン（アニオン）と陽イオン（カチオン）の関係を図24から図27に示した。また、季節別のイオン組成を図28から図31に表示した。

nss-SO₄²⁻とNH₄⁺当量濃度は、夏季はほぼ1:1であるが、春季と冬季はNH₄⁺が少ない(図24)。NO₃⁻とNH₄⁺の当量濃度比は、どの季節も1:1に近いが、冬季の方がNH₄⁺が不足している(図25)。図26から、nss-SO₄²⁻とNO₃⁻とNH₄⁺とH⁺でバランスがとれており、(NH₄)₂SO₄、NH₄NO₃、H₂SO₄、HNO₃が雨水に取り込まれていると考えられる。図26のカチオンにさらにnss-Ca²⁺を追加した図27では、春季と冬季で1:1から外れていたポイントも含めて、すべてが1:1のラインに近づく。気象庁は目視観測を行っている国内67地点について集計し黄砂観測日数を公表しているが、この黄砂観測日数が10日以上のある月と図26の春季の外れ値が一致する。黄砂が日本に到達するまでに、土壌(黄砂)粒子が変質し、CaSO₄やCa(NO₃)₂が形成されていると考えられる。図24で1:1のラインから大きく外れていた春季と冬季のnss-SO₄²⁻の方が、NO₃⁻よりも多くnss-Ca²⁺と粒子を形成している。図26と図27および図29から、夏季はnss-Ca²⁺を加えない方がイオンバランスがよく、夏季のnss-Ca²⁺は長距離輸送されて硫酸塩や硝酸塩となるのではなく、近傍のCaCO₃等が雨水に溶け込んだと思われる。

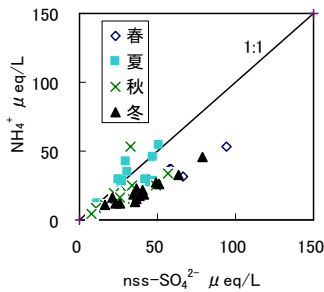


図24 雨水中のイオン濃度の関係 1

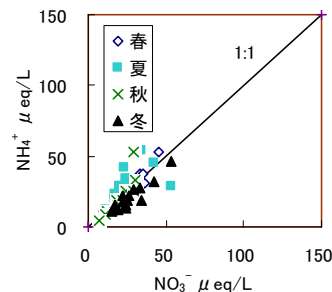


図25 雨水中のイオン濃度の関係 2

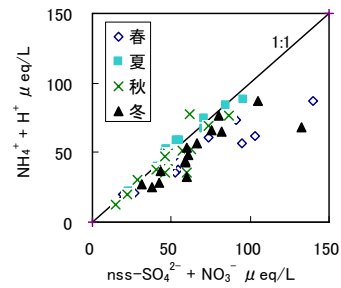


図26 雨水中のイオン濃度の関係 3

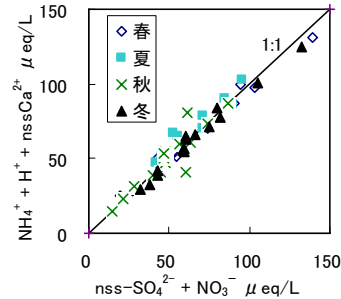


図27 雨水中のイオン濃度の関係 4

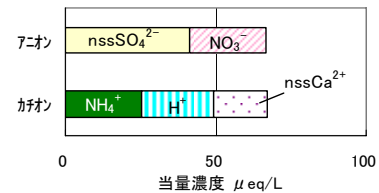


図28 雨水中の春季のイオン組成

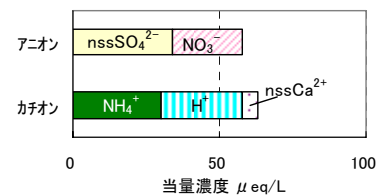


図29 雨水中の夏季のイオン組成

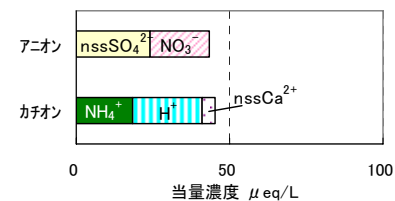


図30 雨水中の秋季のイオン組成

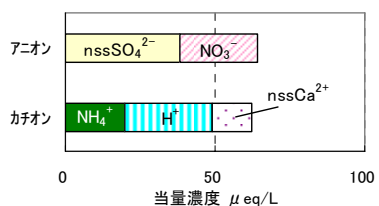


図31 雨水中の冬季のイオン組成

3.6 大気中粒子のイオン組成の季節別傾向

乾性降下物調査は、4段ろ紙法（フィルターパック法）により、ガスと粒子のイオン成分を測定しているが、湿性降下物のように以前から確立されていた方法ではなく、測定上の問題点があり、沈着機構も複雑である。測定地点は、当センター屋上（柳が崎）である。

粒子中の主なイオン成分は、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ であり、平成18年度の調査結果から算出した重量比を図32に示したが、夏季は SO_4^{2-} が66%と多く、冬季も SO_4^{2-} が最も多いが夏季に比べ、 SO_4^{2-} の比率は減少しており、代わって NO_3^- の比率が増えている。

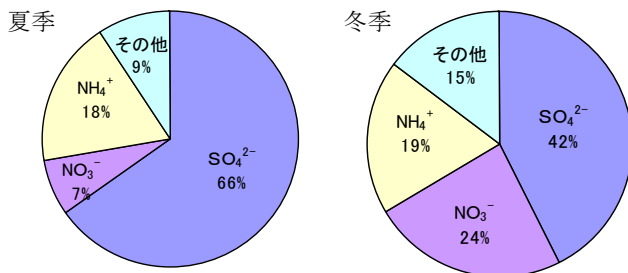


図32 大気粒子中のイオン成分の重量比

粒子の形態を推測するために、主な陰イオンと陽イオンの関係を図33から図36に示した。粒子中の nss-SO_4^{2-} と NH_4^+ の当量濃度比は、1:1~2:1の間にあるという報告が多く、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ や NH_4HSO_4 の形で存在していると考えられる。夏の NH_4^+ が nss-SO_4^{2-} に比べて濃度が低いのは、気温の上昇により粒子がガスとして再揮散するという測定上のアーティファクトも要因の1つである可能性がある。反対に冬では nss-SO_4^{2-} と NH_4^+ の当量濃度比は、 NH_4^+ が過剰である(図33)。 NO_3^- と NH_4^+ は、冬季の方が相関が良く、夏季は1:1のラインから最も外れており NO_3^- 濃度も低い(図34)。また、 nss-SO_4^{2-} と NO_3^- の和と NH_4^+ との当量濃度比は、どの季節も同一ライン上に並び相関が良い(図35)。以上のことから、夏季は $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ が主で、冬季には $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の他に NH_4NO_3 が形成されていると考えられ、 NH_4NO_3 は気温が高いと揮散してしまうが気温が低いと粒子化しやすい性質を反映している。図32のイオン成分の重量比においても、冬季は NO_3^- の比率が増えている。また、図35の NH_4^+ に nss-Ca^{2+} を加算すると、特に春や冬のポイントが1:1のラインに近づき(図36)、黄砂などの土壌粒子も nss-SO_4^{2-} や NO_3^- と粒子を形成していると考えられる。

微小粒子状物質($\text{PM}_{2.5}$)の環境基準が、平成21年9月に告示され、全国的に関心が高まっているが、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ や NH_4NO_3 は、この微小粒子領域に存在することがわかっている。微小粒子状物質削減対策のために、これらの発生源

の把握、大気中の挙動や二次生成機構の解明が望まれており、粒子状物質の成分分析については、さらに詳細な調査が必要である。

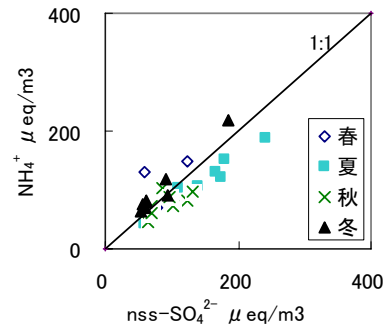


図33 粒子中のイオン濃度の関係 1

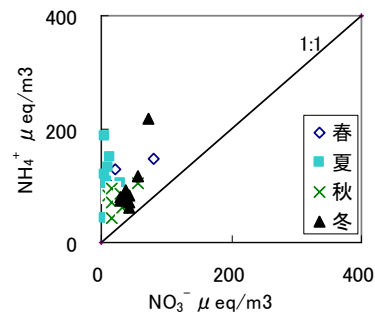


図34 粒子中のイオン濃度の関係 2

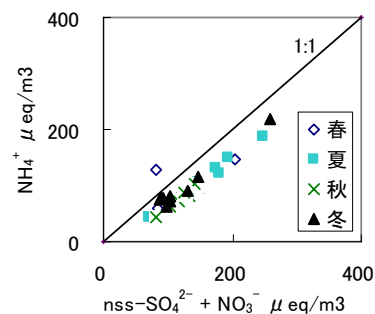


図35 粒子中のイオン濃度の関係 3

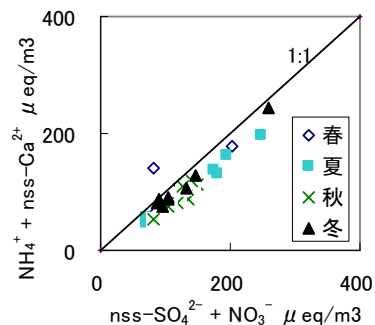


図36 粒子中のイオン濃度の関係 4

3.7 大気中のガスと粒子の季節別傾向

長期間のデータ蓄積がないため、ここでは、年間を通じて欠測がなかった平成 18 年度の結果について述べる（図 37 から図 40）。

nss-SO_4^{2-} （粒子）と SO_2 （ガス）は、年間の濃度変動が比較的少ないが、粒子化率は夏に高く冬に低い。 NO_3^- （粒子）と HNO_3 （ガス）、 Cl^- （粒子）と HCl （ガス）、 NH_4^+ （粒子）と NH_3 （ガス）については、夏はガス濃度が高く粒子化率が低く、冬は反対にガス濃度が低く粒子化率が高い。 HNO_3 濃度が夏に高い理由は、光化学反応により NO_x から HNO_3 が生成されるが、気温が高いために粒子ではなくガスの状態で存在するものが多いためと考えられる。また、 NH_3 濃度が夏に高いのは、気温上昇により土壌等から揮散するためであろう。 NO_3^- （粒子）や NH_4^+ （粒子）濃度は冬の方が高く、これは気温が低いために凝縮して粒子となりやすいためである。夏に nss-SO_4^{2-} （粒子）が高いのは、光化学反応により SO_2 から H_2SO_4 が生成されるが、 H_2SO_4 は HNO_3 と違って揮発性が非常に低いため、大気中で生成されるとすぐに NH_3 と反応して粒子を形成するためであると考えられる。

ここに記載した結果は 1 年間のみの集計であり、各年の気象状況等や測定条件によって、毎年ある程度は変動するものと思われる。

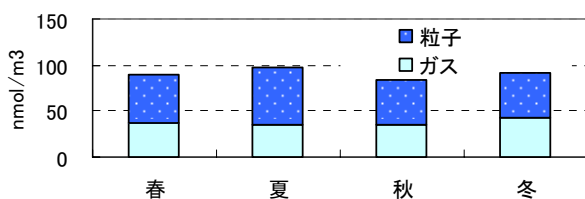


図 37 nss-SO_4^{2-} 粒子と SO_2 ガスの季節変動

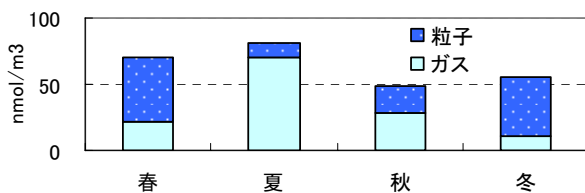


図 38 NO_3^- 粒子と HNO_3 ガスの季節変動

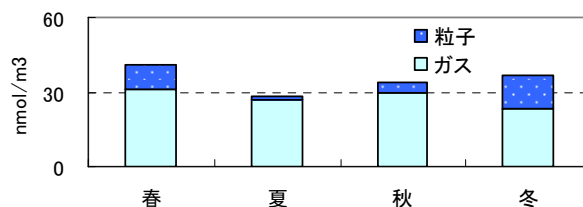


図 39 Cl^- 粒子と HCl ガスの季節変動

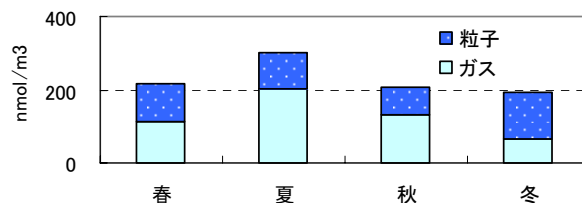


図 40 NH_4^+ 粒子と NH_3 ガスの季節変動

3.8 降雨と大気中粒子・ガスの関係

降雨によって大気中の粒子やガスの濃度がどのように変動するかをみるために、平成 18 年度の結果について図 41 から図 43 を作成した。乾性降水物の採取期間は 2 週間単位である場合が多いので、雨量、湿性降水物とも同一期間に換算して図に示した。

HNO_3 ガスと NH_3 ガスは夏季に多く、 NO_3^- 粒子と NH_4^+ 粒子は冬季に多い傾向がわかる。 NH_3 ガスは、 HNO_3 ガスと比較して、降水中にはそれほど溶解しないようである。

夏季から秋季にかけて、粒子とガスの大気中濃度は、雨量や湿性降水量とは逆のパターンである。しかし、冬季や春季については、粒子濃度もガス濃度も湿性降水量や雨量と同じ増減パターンを示している。粒子・ガス濃度と雨量および湿性降水量が逆の傾向を示すのは、ウォッシュアウトによって大気中の粒子やガスが雨に溶け込んで地上に降下するためであろう。反対に粒子・ガス濃度と雨量および湿性降水量が同じ傾向を示すのは、冬型の気圧配置により粒子やガスが移流し、降水にも溶け込むが、雨量がそれほど多くないため、大気中にある程度の量が残っていると考えられないだろうか。

1 年間だけの結果であるので、季節的な傾向としてとらえることには問題がある。気圧配置や雲の生成過程、降雨の強さや降雨量等の違いにより、汚染物質の輸送のパターンが異なるはずである。今後は、採取期間を短くして細かい変動をとらえ、後方流跡線や気象要因と照らし合わせて考えていくことが必要である。

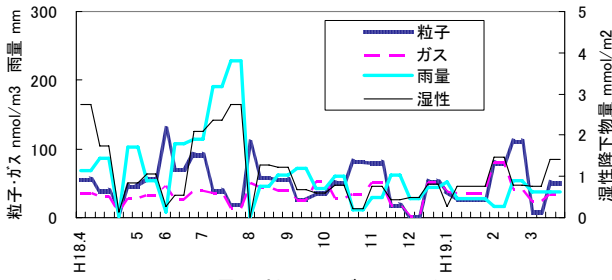


図 41 雨量と粒子・ガスの関係 1
(粒子 : $nss-SO_4^{2-}$ ガス : SO_2 湿性 : $nss-SO_4^{2-}$)

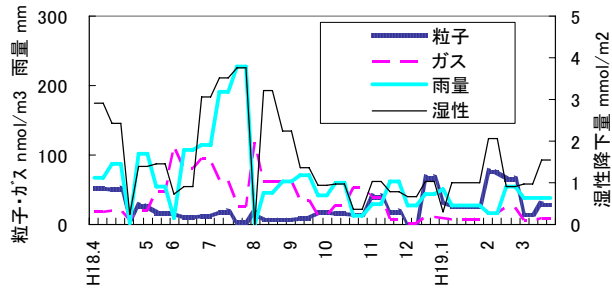


図 42 雨量と粒子・ガスの関係 2
(粒子 : NO_3^- ガス : HNO_3 湿性 : NO_3^-)

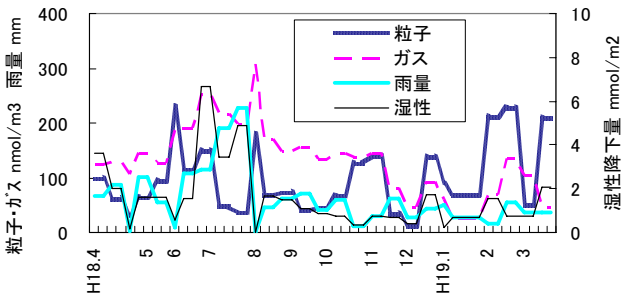


図 43 雨量と粒子・ガスの関係 3
(粒子 : NH_4^+ ガス : NH_3 湿性 : NH_4^+)

3.9 沈着量の推計に関して

ここまで、乾性降水物は大気中濃度として結果および考察をしてきたが、河川や湖沼への負荷、植物への影響等を評価するためには、それらへの沈着量を算出しなければならない。全環研の調査では、4段ろ紙法により測定した粒子およびガスの大気中濃度から、インファレンシャル法により乾性沈着量の推計を行っている。インファレンシャル法は気象データなどから沈着速度を算出し、これに各成分の大気中濃度を乗じて、乾性沈着量を求める方法である（沈着量＝沈着速度×大気中濃度）。沈着速度は、対象成分の輸送されやすさ、沈着しやすさ、風速や気温などの気象データ、対象成分の溶解度、地表面の被覆状況などから推定するもので、北海道環境科学研究センターのホームペ

ージで公開されている乾性沈着推計ファイルを用いている。このファイルでは、表面カテゴリーを市街地、森林、農地、草地、積雪、水面に分けて、この各表面カテゴリー別に粒子状の沈着速度とガス状の沈着速度を算出している。調査地点から1Km以内の土地利用割合を国土地理院のデータから求め、算出した表面カテゴリー別の沈着速度と対応させて、調査地点における沈着速度を求めている。

ここでは、全環研の調査報告により算出された柳が崎の乾性降水物の沈着量を湿性降水物量とあわせて示す。図44は平成18年度の年間の沈着量であるが、年度や地域によって沈着量は変動する。平成20年度の結果では、 HNO_3 ガスは平成18年度の2倍近くあったが、 NH_3 ガスは半分程度であった。平成20年度では、 $NO_3^- \cdot HNO_3$ の沈着量のうち、ガスが42%を占めていた。粒子に比べてガスの沈着速度は大きいため、同じ大気中濃度であってもガスの沈着量の方が大きくなる。平成18年度の結果について、 $NO_3^- \cdot HNO_3$ と $NH_4^+ \cdot NH_3$ を合わせて全窒素降水物として、その沈着量の経月変化を図45に表示した。夏季は、雨量が多いため湿性降水物量が多く、ガス濃度が高いため乾性降水物の沈着量も多い。ガスの成分によって各表面カテゴリーへの沈着速度は大きく異なり、例えば HNO_3 ガスでは沈着速度の大きい順に市街地、森林、農地、草地、最も小さいのは水面であった。全環研の全国調査報告によると、 $NO_3^- \cdot HNO_3$ でガスの沈着が約半分を占める地点がいくつかあり、柳が崎で HNO_3 ガスの沈着量が少ないのは、琵琶湖の近くであるため沈着速度が小さい水面の影響があると推測できる。調査地点の土地利用が市街地、森林、農地、草地、積雪、水面のどれに該当するかによって沈着量は変化するため、これを考慮した地点の選定が必要である。

また、図45に含まれていない窒素成分として、PAN等の有機物や NO_2 があり、 NO_2 は HNO_3 の沈着量よりは少ないと見込まれるが、今後これらも含めて算定する必要がある。

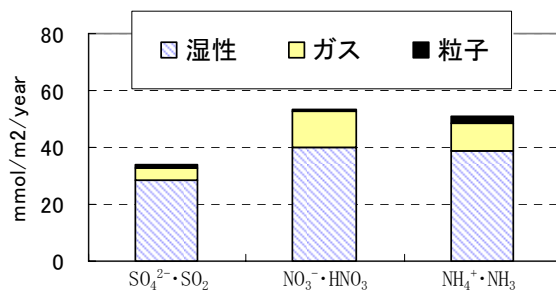


図 44 湿性降水物と乾性降水物の年間沈着量

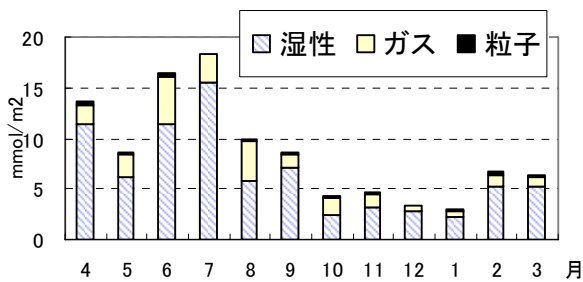


図 45 全窒素降下物沈着量の経月変化

4. まとめ

- ① 新旭と今津では、近隣であっても雨量をはじめとする気象条件に違いがみられ、イオン成分濃度、降水量ともに今津の方が高値である。
- ② 高島市の地点については、平成 19 年度までは、 $nss-SO_4^{2-}$ 、 NO_3^- ともに降水量が増加傾向であったが、ここ数年は減少している。
- ③ 越境汚染の指標になる $nss-SO_4^{2-}$ 濃度は、2月から4月が最も高値であり、8月から10月に比べて、今津では約2.1倍、降水量にすると月平均として2.6倍高値である。季節風の影響を受けて、滋賀県においても東アジア域からの大気汚染物質が飛来していると考えられる。2月から4月の高濃度期の降水量の増減が、年間の降水量の増減を決めている。
- ④ 自動採取装置に比べる過式採取装置は、 NH_4^+ 、 PO_4^{3-} 、 K^+ が特に高濃度であった。
- ⑤ 雨水に溶け込んでいる主な成分は、 $(NH_4)_2SO_4$ や NH_4NO_3 、 H_2SO_4 、 HNO_3 であり、黄砂の飛来により $CaSO_4$ や $Ca(NO_3)_2$ が含まれる。
- ⑥ 大気中粒子のイオン成分は、夏は $(NH_4)_2SO_4$ が主であり、冬は $(NH_4)_2SO_4$ の他にも NH_4NO_3 が形成される。黄砂などの土壌粒子 ($nss-Ca^{2+}$) も状況により粒子形成に関与していると考えられる。ガス状成分については、夏は HNO_3 や NH_3 濃度が高い。

5. 結論

冬季は季節風の影響を受けて、滋賀県においても東アジア域からの大気汚染物質が飛来していると考えられる。雨水中のイオン成分と大気中の粒子状、ガス状の成分は相互関係があり、季節に応じてイオン組成が変化する。地形や気象条件によって、降水量や大気降下物量に違いがあり、乾性降下物は、調査地点の土地利用割合によっても沈着量が異なる。

定点での継続調査はもちろん大切であるが、その地点での降水量の増減だけを見ていたのでは、全体像が把握できない。汚染物質の輸送経路を推定し、それに適した調査地

点を選択する必要がある。また、窒素による沈着量を求める際には、現在測定している項目以外に、有機物による沈着量についても加算しなければならない。降雨による大気中の粒子やガス濃度の変動と雨水への取り込みについての検討や、気圧配置や雲の生成過程、降雨の強さや雨量の違いによる大気降下物の変動、また、光化学反応等により大気中で変化しやすい物質の全体像をどのように求めていくのかが今後の課題である。

6. 引用文献

- 井上健・田中博子・服部達明・木下庸子・大野達雄(2001) : 滋賀県における降水の地域特性とその性状について。第9回世界湖沼会議。
- 環境省 地球環境局(2001) : 湿性沈着モニタリング手引き書 (第2版)。
- 野口泉・松田和秀(2003) : 乾性沈着推計ファイルの開発。北海道環境科学研究センター所報。
- 酸性雨調査法研究会(1993) : 酸性雨調査法。
- 全国環境研会誌(2008) : 第4次酸性雨全国調査報告書。
- 全国環境研協議会・酸性雨広域大気汚染調査研究部会(2009) : 酸性雨全国調査実施要領。