

## 大気降下物に関する解析評価

三田村徳子・園 正・宮野愛子・水嶋清嗣・服部達明

### 要約

大気から琵琶湖流域への窒素負荷を推定する目的で、これまで詳細な把握がされていなかった乾性沈着を中心に調査を実施した。乾性の窒素沈着量は、硝酸ガスの濃度上昇により、夏の昼に顕著に増加した。硝酸ガス濃度は、オキシダントの日変化量（日最高1時間値-日最低1時間値）と相関が高く、オキシダントの生成により発生するOHラジカルが、硝酸ガスの生成量を決定すると考えられた。この関係から、常時自動測定を行っているオキシダント濃度から硝酸ガス濃度を推定し、沈着量を算出することにより、過去の経年変化を知ることが可能である。また、粒子に比べ硝酸ガスの生成と沈着は、近傍で短時間に起きていると考えられた。

乾性降下物中の微小粒子状物質（PM<sub>2.5</sub>）は、2009年に新たに環境基準が設定され、滋賀県でも観測を開始した。このPM<sub>2.5</sub>の質量濃度は、年により高濃度の時期は異なるが、複数局で測定を開始した2012年度からの2年間の月平均値は春と夏に濃度が高く、成分測定を解析した結果、国内外の移流状況を推定することができた。同様に、多くの自治体で注意喚起が発表された2014年2月の事例について解析を加えたところ、東アジア大陸からの影響が大きかった。また、シミュレーションにより解析した事例は、成分測定から得られた結果と整合性がとれており、PM<sub>2.5</sub>の濃度上昇は東アジアからの移流だけではなく、国内発生の影響も重要であることが示唆された。

### 1. はじめに

大気降下物は、雨や雪、霧等の「湿性降下物」とガスや粒子の「乾性降下物」に分類される。湿性降下物の成分については1週間ごとの継続したデータがあるが、乾性降下物については十分な調査データや知見がなかった。大気から琵琶湖集水域への負荷量を推定するために、まずは乾性降下物を中心に詳細な観測を実施した。

この乾性降下物の粒子の中でも、2009年に新たに環境基準が設定された微小粒子状物質（PM<sub>2.5</sub>）は、越境移流の報道等により県民の関心が高まった。滋賀県の大気常時監視で毎年環境基準を達成できていない項目は、光化学オキ

シダント（Ox）とPM<sub>2.5</sub>である。PM<sub>2.5</sub>の監視体制は、環境省の試行事業として自排草津局（自動車排出ガス測定局）で2009年度から開始したが、県としては2012年1月から機器整備を進め、現在では9局で測定を実施しており、状況把握ができる体制が整った。

本研究は、常時監視や成分分析による測定値とシミュレーション解析により、大気から琵琶湖集水域への負荷量やPM<sub>2.5</sub>の実態把握を行うことを目的としており、これまでに得られた知見について報告する。

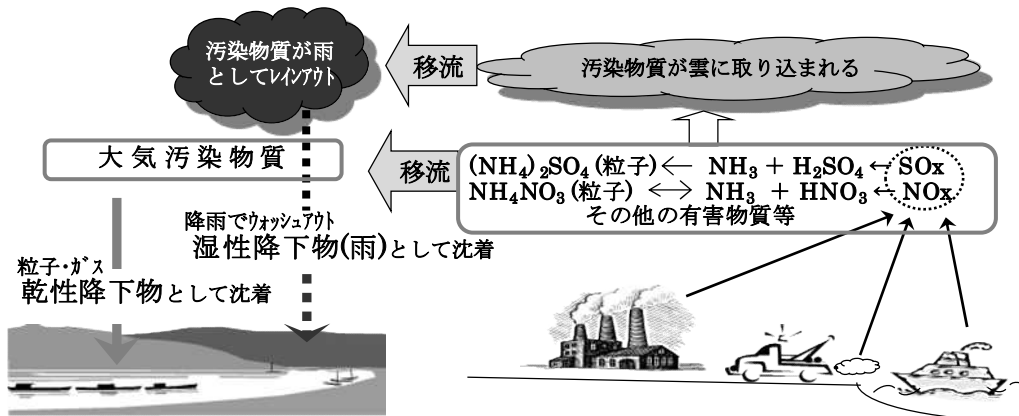


図1 大気降下物による窒素等の琵琶湖集水域への負荷（模式図）

## 2. 方法

湿性と乾性の大気降下物調査は、全国環境研協議会の酸性雨広域大気汚染調査研究部会で実施している方法に準じた。PM<sub>2.5</sub>の成分測定は、環境省のマニュアルに従った。

### 2.1. 調査地点および調査期間

#### 【調査地点】

湿性と乾性の降下物調査は、当センターで実施した。PM<sub>2.5</sub>の成分測定は、常時監視として24時間サンプリング（6時～6時）を実施している長浜局のデータを使用した。環境省環境研究総合推進費（5B-1101）として実施した当センターでの6時間単位のPM<sub>2.5</sub>成分測定結果についても一部解析を加えた。

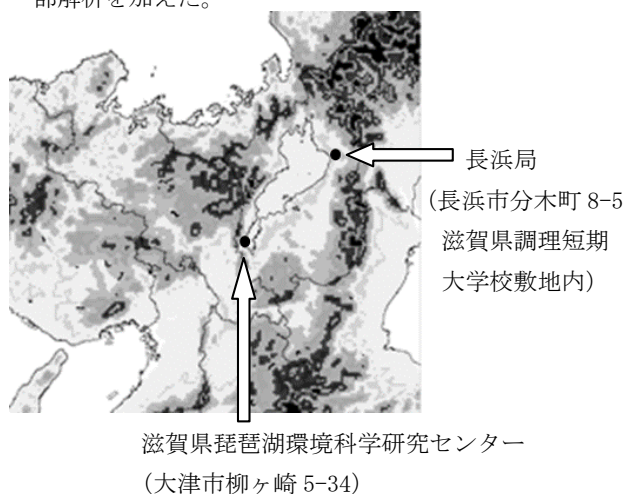


図2 調査地点

#### 【調査期間】

降下物調査（湿性・乾性）は、以下の期間で実施した。

- 2012年7月26日～8月9日
- 2012年10月23日～11月10日
- 2013年1月23日～2月7日
- 2013年3月8日～3月21日
- 2013年5月9日～5月23日
- 2013年7月24日～8月3日

PM<sub>2.5</sub>の成分測定期間は、環境省が設定した日程で実施した。上記と重複する期間が多いが、「3.2.2 PM<sub>2.5</sub>成分測定結果」の項で表3に記載しているため、ここでの説明は省略する。

### 2.2. 湿性降下物の測定方法

湿性降下物は、センサーが雨を感知して蓋が開く降雨時間開放式雨水採取装置にて採取した。測定項目は、pH、各種イオン成分とした。

### 2.3. 乾性降下物の測定方法

フィルターバック法（FP法）と自動測定機により粒子とガスの成分濃度を測定した。FP法の測定項目は、ガスは二酸化硫黄（SO<sub>2</sub>）、硝酸（HNO<sub>3</sub>）、アンモニア（NH<sub>3</sub>）、粒子は各種イオン成分とした。沈着速度は、北海道立総合研究機構環境科学研究センターのHPで公表されている野口らによる乾性沈着推計ファイル Ver. 4-1-1（インフレーション法）に気象データを入力し、土地利用に応じた値を測定物質ごとに求めた。入力した気象データは、風速、気温、湿度、日射量は当センターの気象観測装置による1時間値を使用し、雲量は彦根気象台の公表値を1時間ごとに平均化した。センターの土地利用は、半径1Kmの範囲で市街地6割、水面4割とした。このようにして求めた沈着速度とFP法で測定した大気濃度を掛け合わせて、乾性沈着量を算出した。

#### 2.3.1. サンプル時間と流量の検討

調査の前に、サンプリング時間と適正な吸引流量について、検討を行ったので、以下に記載する。

沈着速度の日内変動について、2012年夏の観測期間を例にして図3に示した。硝酸（HNO<sub>3</sub>）の沈着速度は、他の物質よりも約10倍大きいので、他の物質と分けて左軸のスケールで表示した。沈着速度は、多くの物質で昼に大きく夜に小さい日内変動がある。また、大気中濃度についても、光化学反応が活発な時期のオキシダント（Ox）や二酸化窒素（NO<sub>2</sub>）等、季節によっては日内変動する物質がある。このためFP法で測定する各物質についても、昼夜別にサンプリングすることが必要であると判断し、6～18時（昼）と18～6時（夜）で区別した。

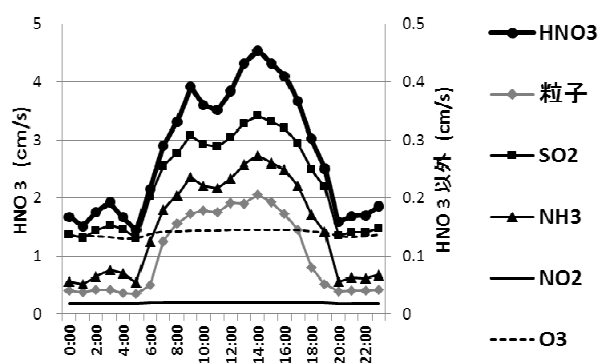


図3 沈着速度の日内変動（2012年7月26日～8月9日）

感度を上げるためには、流量を大きくすることが望ましいが、流量を上げると吸引する大気が漏れる比率が大きくなり、また、採取した粒子が大気中のガスと反応し実際の大気中成分を正確に測定できない確率が大きくなる。これらの影響をみるため、流量2, 5, 10, 20, 35, 40L/minで同時

に12時間サンプリングを5回実施し、計算で求めた各物質の大気中濃度を比較した(図4、2012年7月実施、気温は約25℃)。その結果、流量が大きくなるほど、算出した大気中濃度は低下した。粒子は、2L/minと比較して10L/minまでは80%前後を保てたが、ガスは、10L/min以上では急激に低下した。

これらの結果から、サンプリング流量を5L/minとし、昼夜を分けた12時間サンプリングを実施することにした。

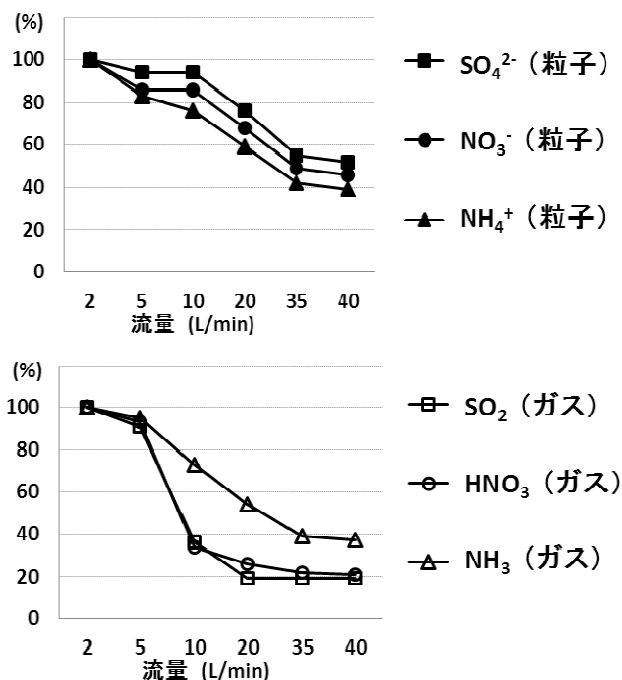


図4 流量別に算出した大気中濃度の比較

## 2.4. PM<sub>2.5</sub> 成分の測定方法

PM<sub>2.5</sub>成分の捕集は、イオンと炭素成分(水溶性有機炭素成分(WSOC)を含む)については47mm石英フィルター、無機元素については47mmPTFEフィルターを用いた。分析は、環境省の成分測定マニュアルに従った。

## 2.5. シミュレーション解析方法

今回の東アジア域大気シミュレーションモデルは、水平分解能50Km、グリッド数70×80で実施し、PM<sub>2.5</sub>の移流状況を計算により模擬的に示した。このモデルの概要は以下のとおりである。

気象モデル：WRF v3.1.1

客観解析データ(JMA GPV MSM, FNL)

排出源モデル(自作)

排出量データ：REAS2, MEGAN

化学輸送モデル：CMAQ v4.7.1

化学モジュール：CB05

粒子モジュール：CB05\_ae4\_aq

## 3. 結果と考察

### 3.1. 大気降下物の調査結果

湿性降下物に比べて詳細な把握がなされていなかった乾性降下物についての調査を中心に実施した。その結果は、以下のとおりである。

#### 3.1.1. 2012年夏の事例(図5)

2012年7月26日から8月9日までの降下物調査の結果を図5に示す。この期間を代表する天気図と後方流跡線(NOAA HYSPLIT MODEL・72時間)が、図5の下段である。期間前半は、日本の東海上にある太平洋高気圧の勢力が安定しており、流跡線は太平洋高気圧の周回流により瀬戸内から大阪湾を経て滋賀に向かっている。期間前半の自動測定では、オキシダント(Ox)とPM<sub>2.5</sub>は昼に高濃度であり、二酸化窒素(NO<sub>2</sub>)はオキシダント(Ox)の生成により消失するため、夜の方が高濃度であった。FP法では、粒子成分は硫酸イオン(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)とアンモニウムイオン(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)、ガス成分は二酸化硫黄(SO<sub>2</sub>)と昼の硝酸ガス(HNO<sub>3</sub>)が濃度上昇している。FP法では分粒していないので、図5のグラフに表示した粒子の成分は2.5μm以上の粗大粒子も含む。硝酸ガス(HNO<sub>3</sub>)は高温期には粒子への反応が進まないため、夏は粒子のイオン主成分は硫酸アンモニウムである。観測期間全体に、アンモニアガス(NH<sub>3</sub>)は、他の物質とは無関係な変動であり、近隣地域からの発生が考えられる。2012年7月31日からは台風9号の接近により南からの後方流跡線へと変わり、成分は前半の大気汚染物質が減少し、ナトリウムイオン(Na<sup>+</sup>)や塩化物イオン(Cl<sup>-</sup>)等の海塩粒子が増加している。

窒素成分の乾性沈着量は、OxやPM<sub>2.5</sub>等の大気汚染物質が高濃度である期間の昼に増加し、主な成分はHNO<sub>3</sub>ガスであった。HNO<sub>3</sub>ガスは、NO<sub>2</sub>やNH<sub>3</sub>等のガス、粒子中のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>と比べると濃度は低いですが、前述のように沈着速度が大きく、濃度と沈着速度の積である沈着量は、HNO<sub>3</sub>ガス濃度のわずかな増加でも沈着量が大きくなった。

湿性(雨)降下物は、調査期間の前半と後半に降雨があった。南からの湿った気流の影響で8月5日の夜と6日の昼と夜に1mmずつの降雨があり、海塩成分が多く含まれていた。これに対して7月28日夜の雨は、対流性の降雨である夕立によるもので、雨量が34mmと多いにもかかわらずSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>とNO<sub>3</sub><sup>-</sup>が多く含まれており、濃度と雨量の積である降下量が多くpHも低かった。このように、雨の成分濃度は、後方流跡線やFP法で測定した乾性降下物の成分を反映した結果となった。雨の降り方によっても成分濃度に違いがあると考えられ、今後の検討課題である。

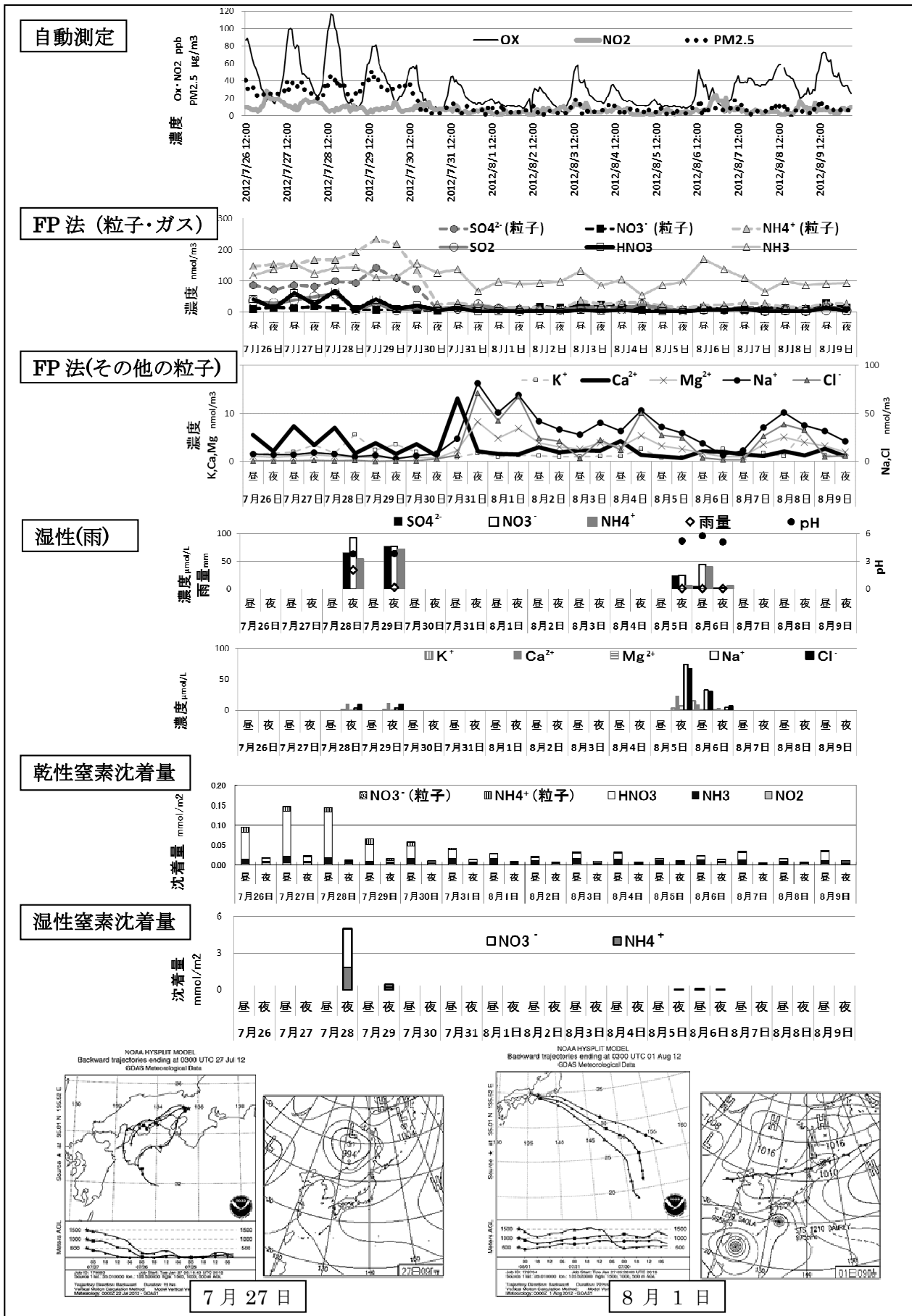


図5 2012年夏の気象降下物調査結果と後方流跡線(72時間)および天気図

### 3.1.2. 2013年夏の事例(図6)

2013年7月24日から8月3日の調査期間は、日本の南海上に太平洋高気圧が張り出していたが、偏西風の蛇行に伴い、上空に寒気が流入しやすく大気の状態が不安定で、日本列島は局所的に大雨となった地域があった。流跡線によると、東シナ海から日本海付近を経由して気流が到達している。2013年の太平洋高気圧は、九州の南海上に中心があり、2012年よりも西に位置しているため、この高気圧の淵を流れて東アジア大陸付近の気流が運ばれてきたと考えられる。調査地点の天候は曇や晴れで、降水は7月29日の昼に前線や低気圧の影響で約20mmと期間中最も

多かった。7月24日、26日、8月1日の昼にも10mm前後の降水があった。

粒子のイオン主成分が硫酸アンモニウムであること、NH<sub>3</sub>ガスは他の物質とは無関係な変動であることは、2012年の夏と同様である。HNO<sub>3</sub>ガス濃度も2012年の夏と同様に、昼に高く夜に低い昼夜変動があり、OxやPM<sub>2.5</sub>が高濃度である昼にHNO<sub>3</sub>ガスも高濃度であった。PM<sub>2.5</sub>濃度が昼に最も高かった28日より、Oxの最高1時間値が高かった25日と26日の方が、HNO<sub>3</sub>ガスが高濃度であり、HNO<sub>3</sub>ガスはPM<sub>2.5</sub>よりもOx濃度と一致した変動があった。

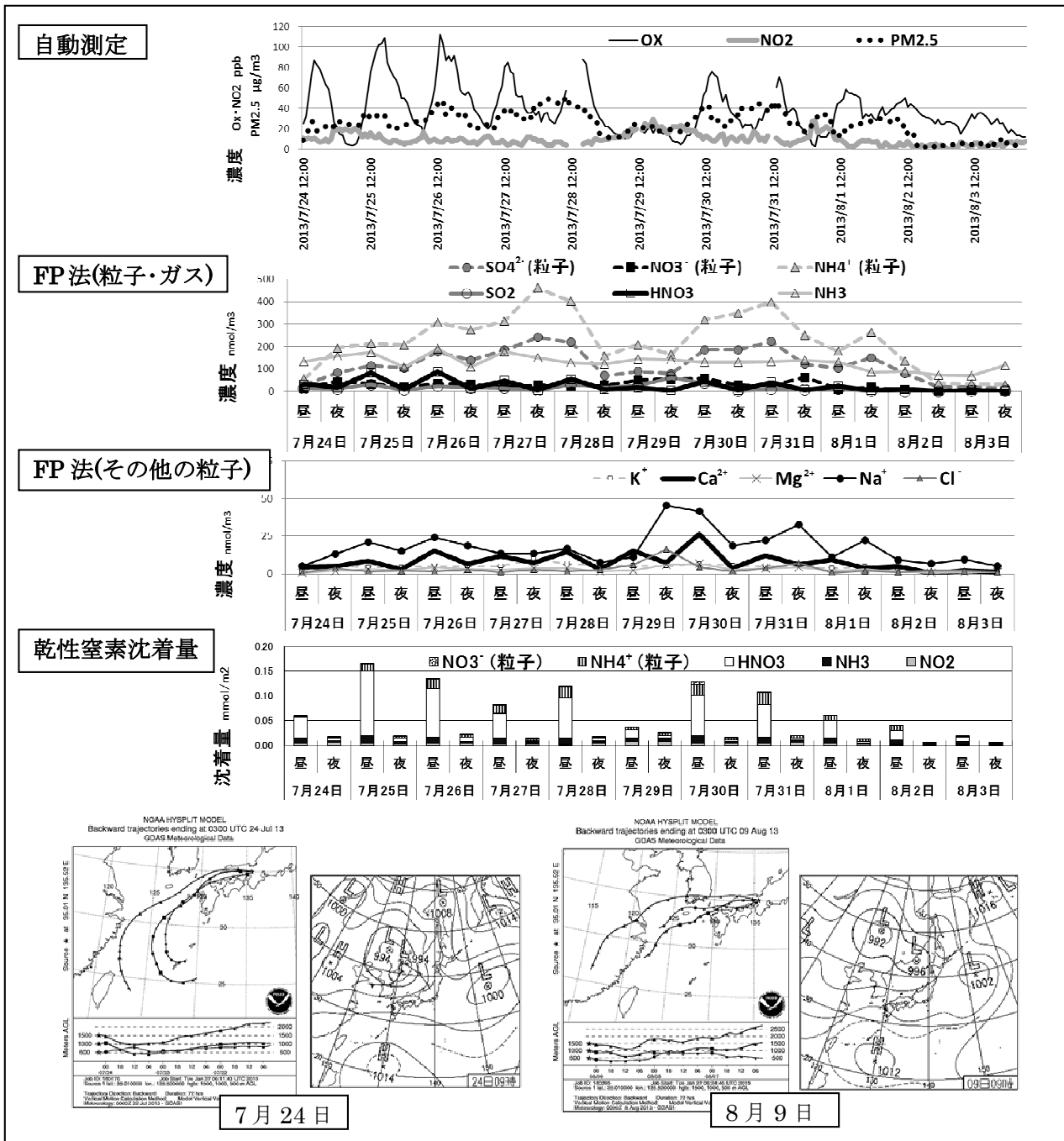


図6 2013年夏の乾性降下物調査結果と後方流跡線(72時間)および天気図

### 3.1.3. 黄砂の事例 (2013年3月・図7)

2013年3月9日は、黄砂の飛来とともにPM<sub>2.5</sub>が大きく濃度上昇し、Oxも3月にしては高濃度であった。彦根気象台での黄砂の観測日は、3月9～10日と19～20日であった。3月16～18日にかけてもFP法で測定した粒子中のカルシウムイオン(Ca<sup>2+</sup>)が濃度上昇しており、観測期間を通じて黄砂の影響を受けていると考えられる。PM<sub>2.5</sub>の濃度上昇と粒子中のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>およびSO<sub>2</sub>の濃度上昇は、よく一致しており、黄砂とともにPM<sub>2.5</sub>やSO<sub>2</sub>等の

大気汚染物質が飛来したと考えられる。夏とは異なり、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>も主要な粒子成分となっている。

また、窒素の乾性沈着量は、夏に沈着量が多かった日に比べると3月の黄砂日の方が少ない。これは、粒子中のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>とNH<sub>4</sub><sup>+</sup>やNO<sub>2</sub>が高濃度であっても、沈着速度が大きいHNO<sub>3</sub>ガス濃度がそれほど高くないためである(次項と比較)。ただし、ここで計算に使用している粒子の沈着速度は、微小なPM<sub>2.5</sub>粒子が対象であり、黄砂等の粗大な粒子による沈降の寄与は付加されていないと考えられる。

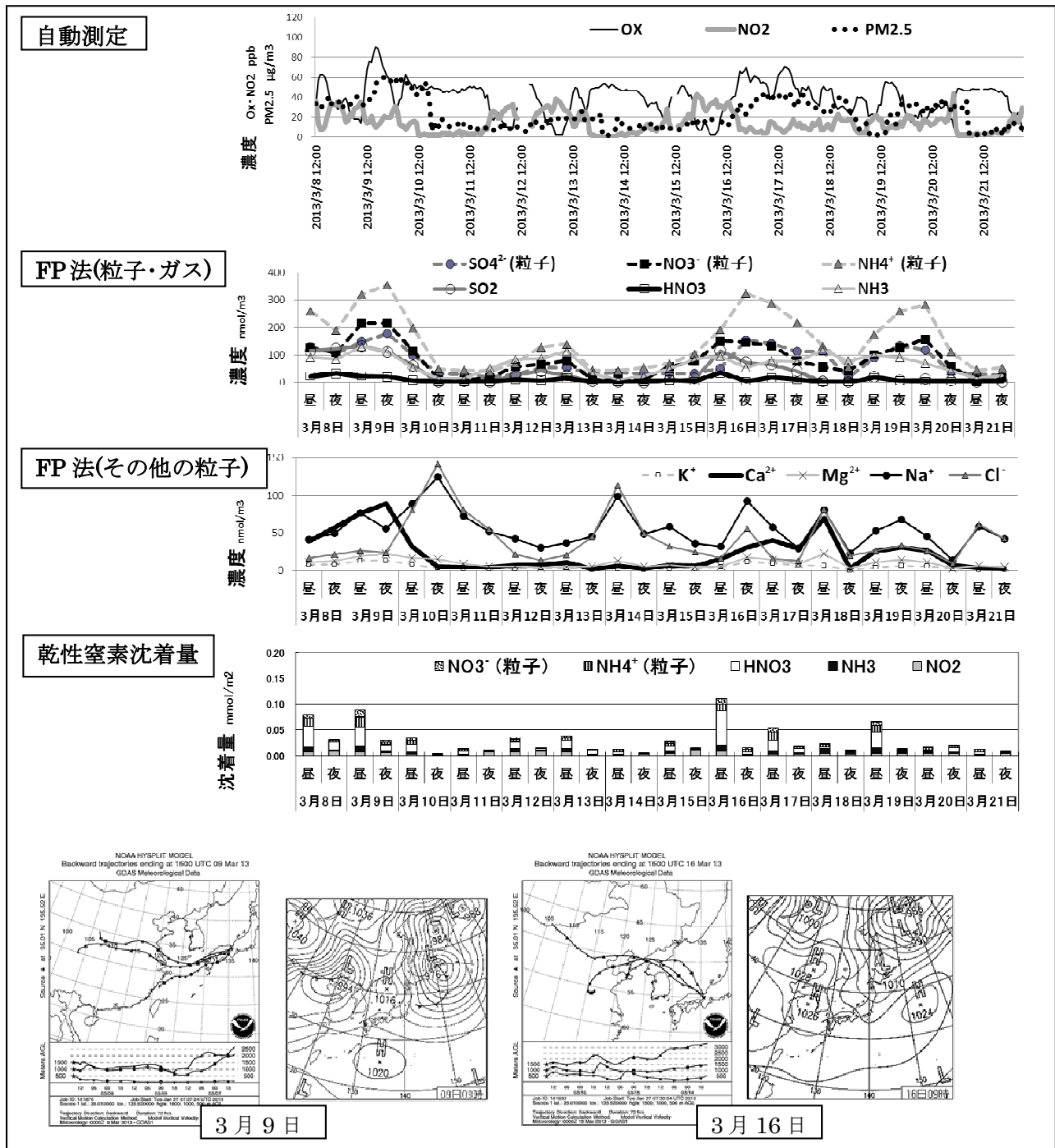


図7 2013年3月の乾性降下物調査結果と後方流跡線(72時間)および天気図

### 3.1.4. 乾性沈着量の季節変動

まず、前述の2013年夏の観測で最も沈着量が多かった7月25日と3月9日の黄砂飛来日に加えて、2013年冬の観測における沈着量最多日である1月24日について、窒素成分の沈着量と大気中の濃度を比較した(図8、図9)。表1に、対象とした日のPM<sub>2.5</sub>、SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>の日平均値とOxの最高1時間値を示した。2013年1月24日は、流跡線等から大陸起源の移流があったと推定されるが、PM<sub>2.5</sub>濃度は表1の中で最も低かった。

表1 対象とした日の自動測定値

	冬	黄砂日	夏
	2013/1/24	2013/3/9	2013/7/25
PM <sub>2.5</sub> 日平均値(μg/m <sup>3</sup> )	12.0	49.5	26.7
SO <sub>2</sub> 日平均値(ppb)	2	4	欠測
NO <sub>2</sub> 日平均値(ppb)	17	20	13
Ox 最高1時間値(ppb)	38	90	109

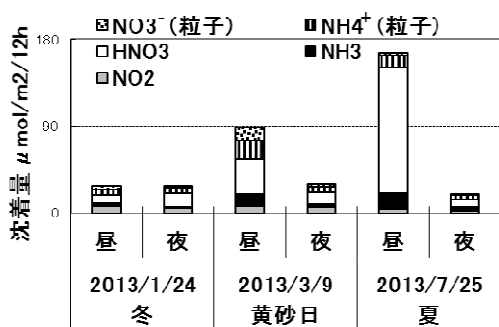


図8 窒素成分の乾性沈着量(冬・黄砂日・夏)

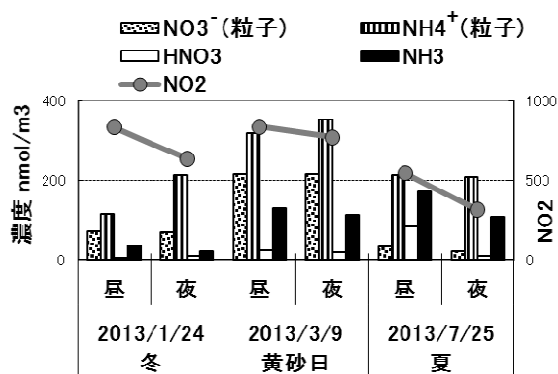


図9 窒素成分の大気中濃度(冬・黄砂日・夏)

窒素成分の乾性沈着量は、夏の昼に多く、これはHNO<sub>3</sub>ガスに由来する(図8)。HNO<sub>3</sub>ガスは、沈着速度が大きいため、大気中濃度の増加(図9)が大きく影響して窒素の沈着量が多くなっている。黄砂日は粒子やNO<sub>2</sub>濃度が増えるが、夏の昼ほどHNO<sub>3</sub>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。

次に、各測定期間中の昼夜別窒素乾性沈着量(12時間平均)について比較した(図10)。どの季節でも夜よりも昼の方がHNO<sub>3</sub>ガスの沈着量が多いため、窒素の乾性沈着量が増加している。特に夏の昼に顕著であった。

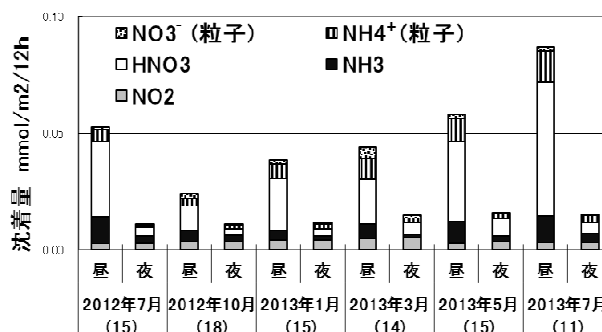


図10 昼夜別窒素乾性沈着量 ( )は調査日数

### 3.1.5. 硝酸(HNO<sub>3</sub>)ガスの成因

乾性降水物による窒素負荷を考えるうえで、HNO<sub>3</sub>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HNO<sub>3</sub>ガス濃度は異なる。このHNO<sub>3</sub>ガス濃度が変動する要因について、HNO<sub>3</sub>ガスが生成する過程(図11)を考慮して検討した。

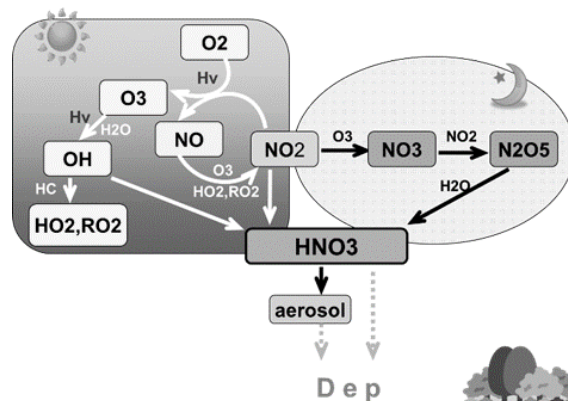


図11 硝酸(HNO<sub>3</sub>)ガスの生成過程

日中、NO<sub>2</sub>はOHラジカルとの反応によってHNO<sub>3</sub>ガスを生成する。HNO<sub>3</sub>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<sub>2</sub>はO<sub>3</sub>により酸化されNO<sub>3</sub>およびN<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を生成後、HNO<sub>3</sub>ガスになる(図11)。

測定結果から、夜に比べて昼のHNO<sub>3</sub>ガス濃度が高いことは明確である。Oxの1時間値が環境基準値60ppbを超えた日について昼と夜を比較すると、昼のHNO<sub>3</sub>ガス濃度は夜の約3倍、沈着量では約7.5倍であった。高濃度日の昼夜格差はさらに大きく、図6で示した2013年夏の結果のうち最も沈着量が多かった7月25日では、昼のHNO<sub>3</sub>ガス濃度は夜の約8.4倍、沈着量では約17.5倍であった。

そこで、夜よりも HNO<sub>3</sub> ガスの濃度と沈着量が多くなる昼について、HNO<sub>3</sub> ガス濃度の変動する要因を考えた。昼の HNO<sub>3</sub> ガス生成に関与し常時自動測定している NO<sub>2</sub> と O<sub>x</sub> (図 11) について、HNO<sub>3</sub> ガスとの相関をみた (図 12~14、表 2)。HNO<sub>3</sub> ガス濃度が 12 時間単位であるので、NO<sub>2</sub> と O<sub>x</sub> も 1 時間値を 12 時間分平均した。HNO<sub>3</sub> ガスと NO<sub>2</sub> の相関 (図 12) は、季節による傾向があり、全期間を通じては相関がない。この理由として、夏の昼は NO<sub>2</sub> の多くが光化学反応により O<sub>3</sub> の生成に消費されることと、冬等で拡散しにくい気象条件の時に NO<sub>2</sub> の高濃度日が出現することが挙げられる。NO<sub>2</sub> 濃度に比べると O<sub>x</sub> 濃度との相関 (図 13) は季節を問わず高いが、それよりも O<sub>x</sub> がその日にどれだけ生成されたかを表す O<sub>x</sub> 変化量との相関 (図 14) はさらに高かった。なお、O<sub>x</sub> 変化量は、以下のように計算した。

$$O_x \text{ 変化量} = \text{日最高 1 時間値} - \text{日最低 1 時間値}$$

また、図 14 の回帰式は、O<sub>x</sub> 変化量が 30ppb 以上であった場合を対象とした。

◆ 2012年7月 × 2012年10月 ▲ 2013年1月  
□ 2013年3月 \* 2013年5月 ◇ 2013年7月

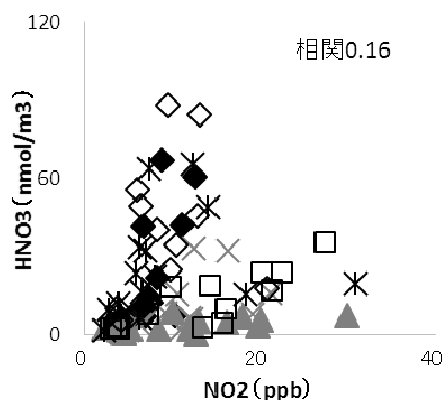


図 12 HNO<sub>3</sub> と NO<sub>2</sub> の関係 (昼)

◆ 2012年7月 × 2012年10月 ▲ 2013年1月  
□ 2013年3月 \* 2013年5月 ◇ 2013年7月

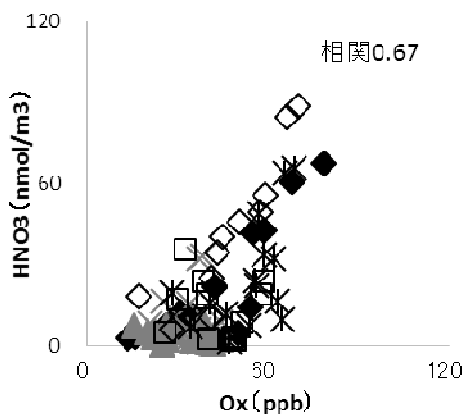


図 13 HNO<sub>3</sub> と O<sub>x</sub> の関係 (昼)

◆ 2012年7月 × 2012年10月 ▲ 2013年1月  
□ 2013年3月 \* 2013年5月 ◇ 2013年7月

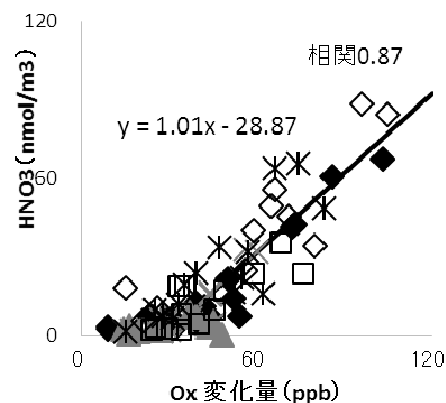


図 14 HNO<sub>3</sub> と O<sub>x</sub> 変化量の関係 (昼)

表 2 HNO<sub>3</sub> ガス濃度との相関 (全測定期間)

	NO <sub>2</sub> 濃度	O <sub>x</sub> 濃度	O <sub>x</sub> 変化量
昼	0.16	0.67	0.87
夜	0.43	0.26	0.53
日平均	0.26	0.59	0.87

(n=86)

上記の結果は、O<sub>x</sub> が生成されることによって発生する OH ラジカルが、NO<sub>2</sub> と反応して HNO<sub>3</sub> ガスを生成するというメカニズムをよく反映している。O<sub>x</sub> 自体の移流ではなく、O<sub>x</sub> と OH ラジカルが地域で生成される場合に、HNO<sub>3</sub> ガスが生成される。OH ラジカルは生成と消失の反応が速いため、NO<sub>2</sub> 濃度よりも OH ラジカル濃度の方が HNO<sub>3</sub> ガスの生成量に大きく影響すると考えられる。

また、気温により硝酸の粒子化率が変ることによる HNO<sub>3</sub> ガスと O<sub>x</sub> 変化量の相関関係への影響を考えた。硝酸の粒子化率と気温の関係を図 15 に示した。粒子化率は、 $[(\text{粒子中の NO}_3^-) / (\text{粒子中の NO}_3^- + \text{HNO}_3 \text{ ガス})]$  として % 表示した。

◆ 2012年7月 × 2012年10月 ▲ 2013年1月  
□ 2013年3月 \* 2013年5月 ◇ 2013年7月

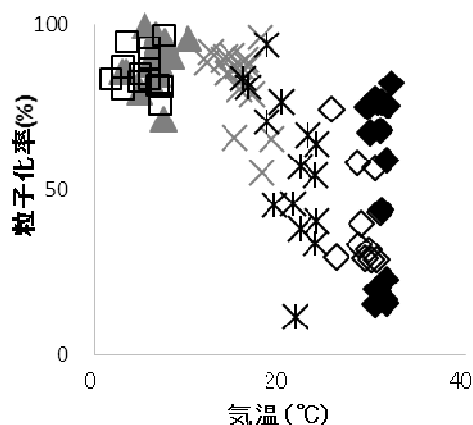


図 15 硝酸の粒子化率と気温の関係 (昼)



気温が低かった1月と3月の粒子化率は、どの調査日も70%以上であった。5月や7月の粒子化率は日により異なり、 $\text{HNO}_3$ ガスの生成量に差があることが一因であると考えられる。2013年3月の調査期間は、1月と同程度に気温が低く、黄砂飛来日は $\text{Ox}$ と $\text{HNO}_3$ ガスの濃度も比較的高かった。この3月の黄砂日のように、気温が低く $\text{HNO}_3$ ガス濃度が比較的高い日でも、 $\text{HNO}_3$ ガスと $\text{Ox}$ 変化量の相関は、図14で回帰線の下部に位置するものの、気温が高い季節と同様の関係が成り立っている。

季節を問わず $\text{HNO}_3$ ガスと $\text{Ox}$ 変化量の相関がよいことの原因として、 $\text{HNO}_3$ ガスと $\text{Ox}$ が高濃度となる5月や7月が全体の相関関係を決定づけており、冬は粒子化しやすいものの、光化学活性が低く $\text{HNO}_3$ ガスの生成量自体が少ないため影響が少ないことが挙げられる。これに加えて、粒子は大気中で生成された後も反応や変質を複雑に繰り返し、大気中での滞留時間も比較的最長いため、すでに粒子化された $\text{NO}_3^-$ が移流してくる可能性が高いことも要因であると推測される。粒子中の $\text{NO}_3^-$ に比べ、 $\text{HNO}_3$ ガスの生成と沈着は近傍で短時間に起きていると考えられる。

### 3.1.6. 硝酸沈着量の推定方法

$\text{HNO}_3$ ガス濃度を常に測定し続けることは困難であるが、 $\text{Ox}$ は自動測定であるため継続したデータがある。 $\text{Ox}$ の変化量から $\text{HNO}_3$ ガス濃度を図14の回帰式から計算すれば、過去にさかのぼって沈着量を推定できる。

例として、2012年と2013年の8月について、昼の沈着量を求めた(図16)。当センターには自動測定局はなく、調査期間中は移動測定車を設置して常時監視データを得ていたため、この計算に用いる $\text{Ox}$ 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。

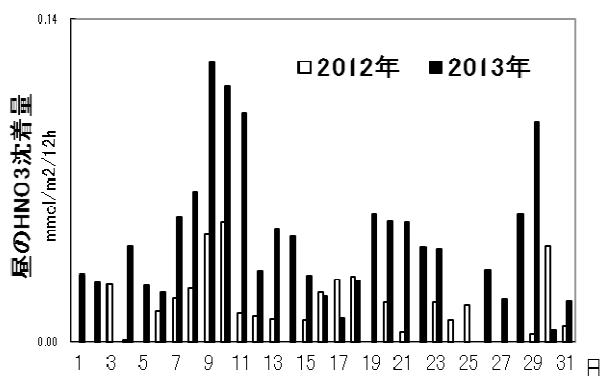


図16  $\text{Ox}$ 変化量から推定した昼の $\text{HNO}_3$ 沈着量  
2012年8月と2013年8月

2013年8月は2012年8月に比べて、 $\text{HNO}_3$ 沈着量が約3倍となり、 $\text{Ox}$ 高濃度日の増減により各年で沈着量は大き

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2013年8月9日、10日、29日は、特に沈着量が多くなった。

このように、窒素沈着の多くを占める $\text{HNO}_3$ ガス成分について、過去の $\text{Ox}$ 濃度から沈着量を推定することが可能であり、各自動測定地点における経年変化を知ることができる。

### 3.1.7. 窒素成分の沈着量

ここまで、十分な把握ができていなかった乾性沈着を中心に調査を実施してきた。この乾性沈着量と、もう一つの重要な大気から地上への負荷となる湿性沈着量を比較した(図17)。

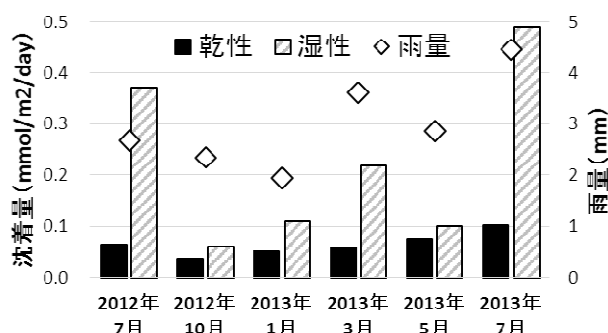


図17 乾性と湿性の窒素沈着量比較(調査期間中)

調査期間中における乾性と湿性の窒素沈着量を1日あたりに換算し、雨量を右軸に表示した。湿性沈着量が乾性沈着量よりも1.3~5.8倍多かったが、この比率は、雨量や汚染物質の移流状況等により、その時々で大きく変動するため、あくまで参考値である。湿性降下物は、大気汚染物質が雲に取り込まれるレインアウトと、雨として降り注ぐ過程で、粒子やガスが水に溶け込むウォッシュアウトがあり(図1)、湿性降下物と乾性降下物は複雑に関連している。

また、 $\text{HNO}_3$ ガスの沈着速度は、その物質特性から水面では極めて小さいため、琵琶湖に近い観測地点である当センターの沈着量は、森林地域よりも小さいと考えられる。窒素の乾性沈着量の時間的変動は、前述の3.1.6.による方法で住居地域に存在する測定局において推定することができる。しかし、県内全流域の沈着量分布を作成するには、住居地域だけではなく森林地域等の沈着量を推定する必要があり、今後はシミュレーションモデルを活用する予定である。

これからの課題は、湿性降下物も含めた県内全流域の沈着量と変動要因を推定することである。

### 3.2. PM<sub>2.5</sub>の現状把握

滋賀県のPM<sub>2.5</sub>常時監視は、2009年4月から環境省モニタリング試行事業として、自排草津局で開始した。その後、2012年1月に3局（東近江、長浜、高島）で県による測定を追加し、現在では9局で実施している。

#### 3.2.1. 滋賀県におけるPM<sub>2.5</sub>質量濃度

滋賀県が管轄している各測定局における月平均濃度の変動を図18に示す。草津局、守山局、甲賀局については、2013年度末から測定を開始したばかりであるため、この図から省いている。測定局の配置は、図19のとおりである。2012年度からは、複数の局で測定を開始したが、春と夏に高い傾向があり、各局の変動パターンは類似していた。この2年間で日平均値35μg/m<sup>3</sup>（環境基準値）を超える日数は、2012年度は春、2013年度は3月の他にも夏に

多かった（図20）。冬から春は移流による濃度上昇が考えられるが、夏においても高濃度となることがあり、その要因については以降の成分測定結果で解析する。2009年度からの自排草津局での測定結果では、図18のように年によって濃度の高い時期が異なる。各季節の気象概況は年により違いが見られ、大気汚染物質の移流や大気中の二次生成に影響を及ぼすことが考えられる。

環境基準の達成状況および日平均値35μg/m<sup>3</sup>を超過した日とその濃度については、研究報告書第10号の分析評価モニタリング3「大気環境のモニタリング」に詳しく記載している。短期基準（日平均値の98パーセントタイル値が35μg/m<sup>3</sup>を超過する有無）は2009年度から毎年非達成局があり、長期基準（年平均値15μg/m<sup>3</sup>）についても非達成局が存在する年がある。

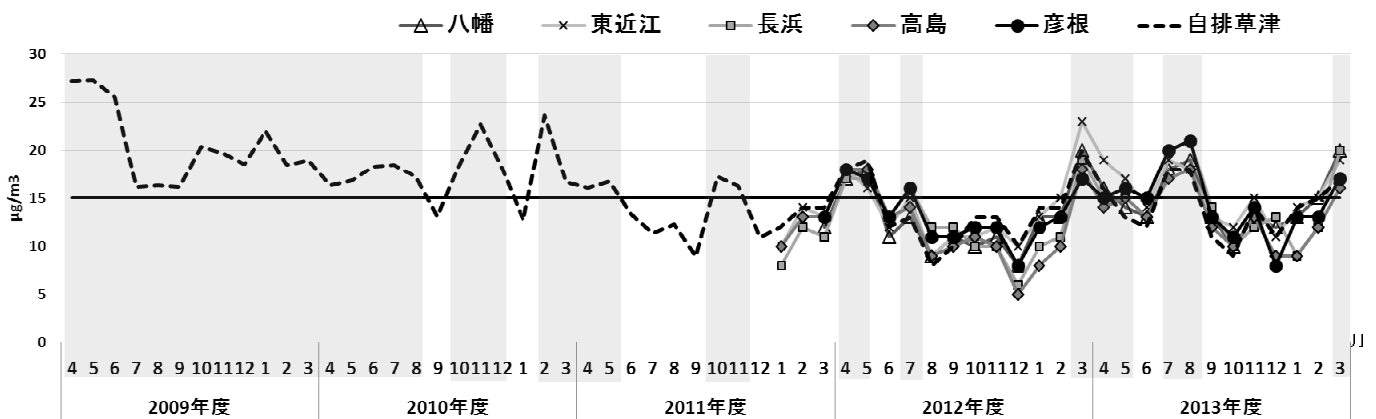


図18 PM<sub>2.5</sub>の月平均値の変動 (■は、15μg/m<sup>3</sup>を超える局があった月)

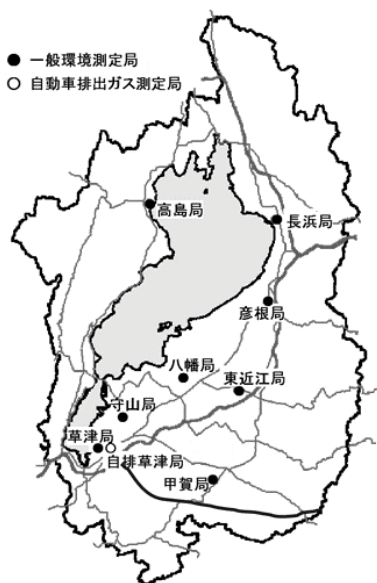


図19 PM<sub>2.5</sub>測定局配置図

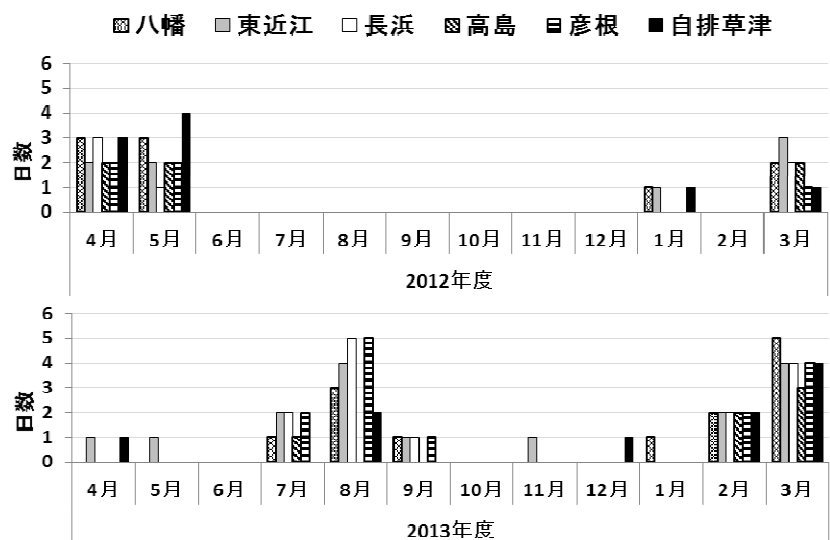


図20 日平均値35μg/m<sup>3</sup>（環境基準値）を超える各月の日数

### 3.2.2. PM<sub>2.5</sub> 成分測定結果

#### 24 時間サンプリングによる四季の比較

環境省が大気汚染防止法に定める常時監視としての PM<sub>2.5</sub> の成分測定は、2012 年度から長浜局で実施している。サンプリングは、午前 6 時からの 24 時間間隔で季節ごとに約 2 週間とし、環境省が作成したマニュアルに従って、イオン成分、炭素成分、無機元素成分を測定している。

成分測定のサンプリング時間に合わせて、PM<sub>2.5</sub> 質量濃度の自動測定 1 時間値を午前 6 時からの 24 時間分を平均して 24 時間値と表現し、表 3 にまとめた。成分測定の調査期間において、PM<sub>2.5</sub> 質量濃度の 24 時間値の最大が日平均環境基準値 35 μg/m<sup>3</sup> を超過したのは、2012 年春と 2013 年夏であった。30 μg/m<sup>3</sup> 以上では、2012 年夏と 2013 年春も含まれ、図 18 に示した月平均値が、2012 年度と 2013 年度では春と夏に高い傾向であったことと一致した。

表 3 各調査期間と PM<sub>2.5</sub> 質量濃度 24 時間値

	調査期間 (6時～6時)	24時間値 μg/m <sup>3</sup>		
		平均	最小値	最大値
2012年度	春 5/7～5/23	18.2	2.8	40.5
	夏 7/26～8/8	16.7	8.8	32.1
	秋 10/25～11/10	12.3	5.5	17.7
	冬 1/23～2/8	11.6	4.2	27.4
2013年度	春 5/3～5/27	17.1	5.5	32.1
	夏 7/26～8/9	22.3	6.0	44.7
	秋 10/25～11/11	14.1	1.9	23.7
	冬 1/22～2/6	11.6	2.9	24.0

調査期間における季節別成分測定結果を図 21 に示した。どの季節も SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> と NH<sub>4</sub><sup>+</sup> が多いことから、硫酸アンモニウムは粒子の主要成分であると考えられる。大気中での反応により SO<sub>2</sub> が酸化されて H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を生成し、NH<sub>3</sub> と塩を形成してできた硫酸アンモニウムは、変性が少ないことから長距離輸送されやすい。NO<sub>3</sub><sup>-</sup> は、気温の高い夏は粒子化しにくく、低温で粒子化しやすくなるので、冬季は NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 濃度が高い。また、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> は近隣の発生源の影響を受けると濃度上昇することが多い。他に、近隣の一次排出の影響を受けやすい物質は、有機炭素 (OC) から水溶性溶存炭素 (WSOC) を除いた OC-WSOC と元素状炭素 (EC) が挙げられる。WSOC は、光化学的二次生成や野焼き等で濃度上昇するといわれており、2012 年度は夏と秋、2013 年度は春と夏と秋が、他の季節よりも濃度が高かった。

このように、長浜局における調査期間中の PM<sub>2.5</sub> 成分組成は、硫酸アンモニウムや WSOC 等の大気中で反応して生成された二次粒子が主体であった。

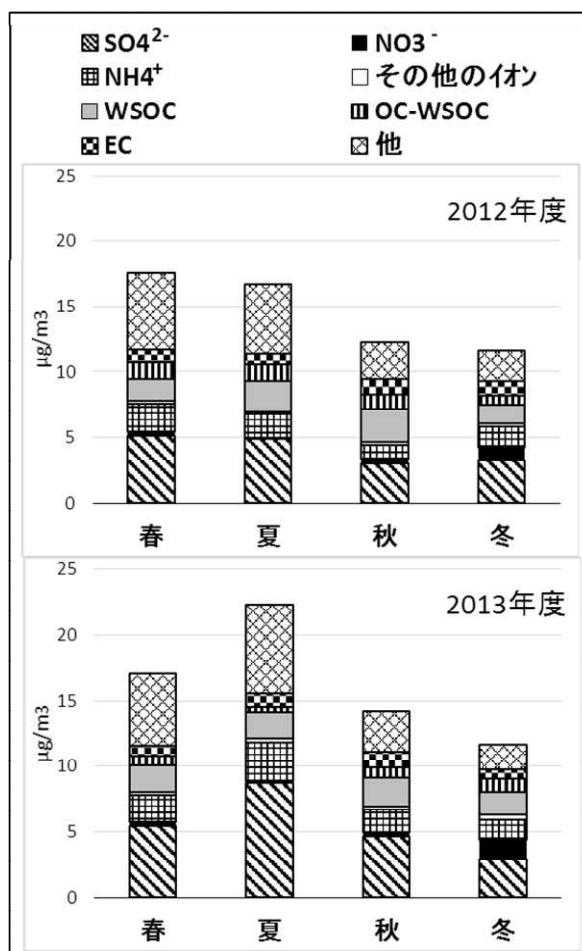


図 21 季節別 PM<sub>2.5</sub> 成分測定結果 (24 時間サンプリング)

PM<sub>2.5</sub> の高濃度日が存在した春と夏 (表 3) について、高濃度となった要因を次項で詳しく解析する。なお、秋と冬については、調査期間中に高濃度日が存在しなかったため、ここでは詳細な報告は省略した。

### 3.2.3. 春の PM<sub>2.5</sub> 成分測定結果

#### ——24 時間サンプリング (図 22)

2012 年と 2013 年の春季調査期間中、それぞれ最も PM<sub>2.5</sub> が高濃度であった日を選び、その前後日を含む測定結果を図 22 に示した。

図 22-3 に示した Pb/Zn は、日本の都市大気では 0.2 程度であるが、Pb 濃度が通常よりも高濃度かつ Pb/Zn が 0.5～0.6 を超えると、石炭燃焼由来の粒子である可能性が高くなることから、越境汚染のトレーサーになると報告されている。また、V/Mn は、日本の都市大気では 0.1～0.2 程度であり、重油燃焼粒子の影響が大きいと高くなる。

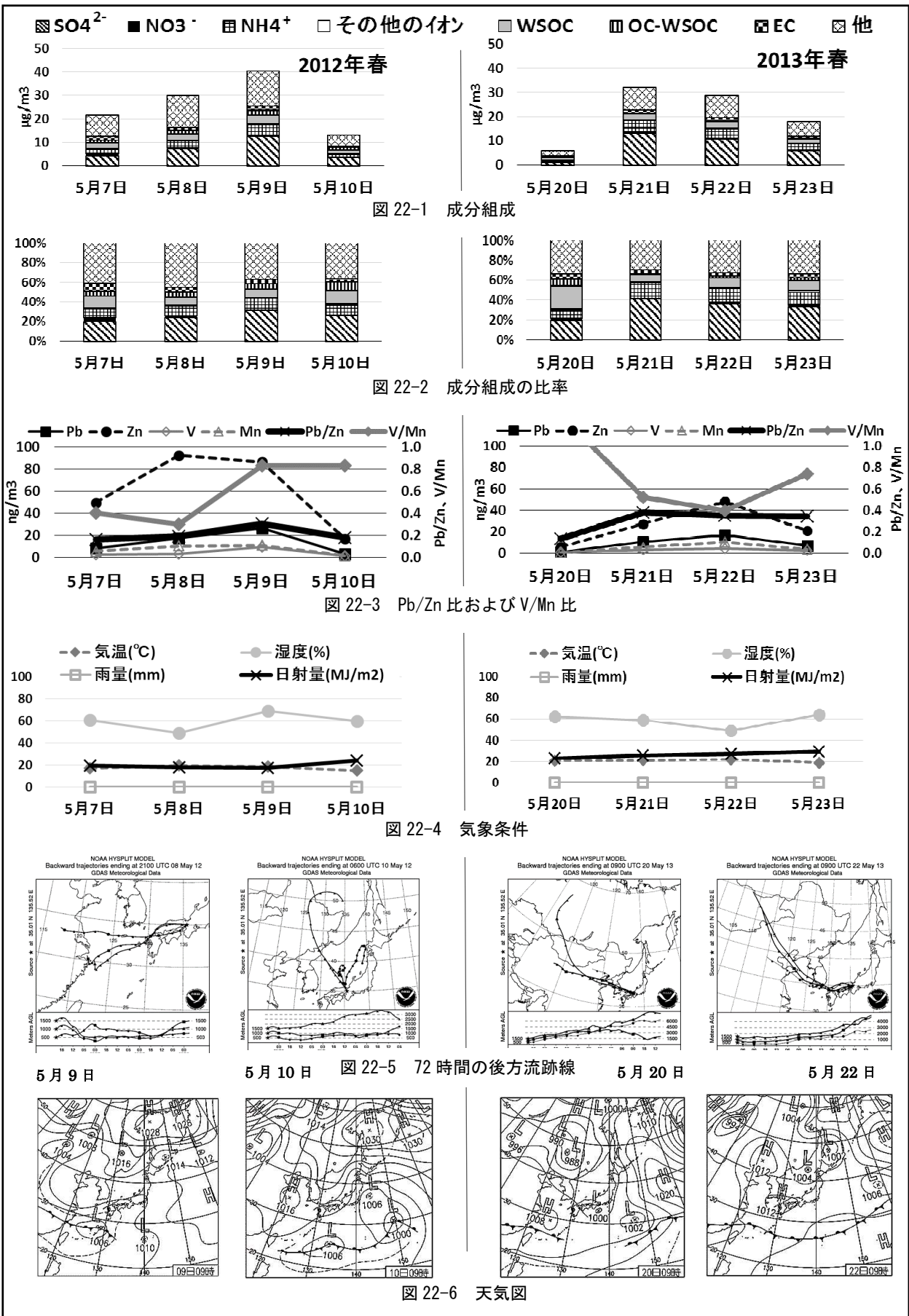


図 22 春の PM<sub>2.5</sub> 成分測定結果 (2012 年と 2013 年・24 時間サンプリング) と後方流跡線 (72 時間) および天気図

2012年春の調査結果は、図22の左部分に示している。期間中、最もPM<sub>2.5</sub>の24時間値が高かったのは、5月9日の40.5μg/m<sup>3</sup>であった。5月7日から9日までPM<sub>2.5</sub>濃度が徐々に上昇しており、図22-1に示した成分ではNO<sub>3</sub><sup>-</sup>を除いて濃度上昇している。特に上昇率が高かったのは、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>とNH<sub>4</sub><sup>+</sup>であった(図22-2)。5月9日は、Pb/Znがやや上昇しているが、V/Mnも値が上昇している(図22-3)ことから、石炭燃焼による越境汚染と同時に石油燃焼の影響があると推測される。この日の後方流跡線は、中国東岸から瀬戸内と近畿の都市部を經由した気流が描かれた(図22-5)。PM<sub>2.5</sub>濃度が低かった5月7日は、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>とNH<sub>4</sub><sup>+</sup>の比率は低く(図22-2)、Pb濃度とPb/Znも低値である(図22-3)。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>とECの比率がやや多い(図22-2)ので、地域の自動車排ガス等の成分が含まれていると考えられる。5月10日は、後方流跡線が中国や日本の都市部を經由せず、Pb等の無機元素を含めた各成分とPM<sub>2.5</sub>濃度は低かった。

2013年春の調査結果は、図22の右部分に示している。期間中は、5月21日にPM<sub>2.5</sub>の24時間値が最も高くなったものの、32.1μg/m<sup>3</sup>と大きな濃度上昇ではなかった。濃度が比較的高かった21日と22日の成分をみると、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>とNH<sub>4</sub><sup>+</sup>の比率が高く(図22-2)、Pb濃度とPb/Znも高く、V/Mnは低下している(図22-3)。2012年春の調査時と比較すると、越境移流の割合が大きいものの、濃度の上昇はそれほど大きくなかったと推測される。流跡線は、低濃度であった20日とやや濃度上昇した22日では、同じような方角で大差がない(図22-5)。強いていえば、22日はより低い高度で、国内の都市部を通過している。両日とも72時間の気流が、かなり遠方から到達しており、特に20日の方がより遠い。流跡線は、総観規模の気象学研究(気圧配置を予測する等、高度1000~10,000kmの気象現象を扱う研究)において開発されたものであり、私たちが生活している大気境界層内の気塊の流れを求めるには限界がある。天気図をみると、22日は本州から離れた南海上に前線が停滞しており(図22-6)、西日本では晴れて気温が上昇した。風速2m/sec前後の穏やかな日で、日本列島が停滞前線の北側に位置していたことから、西からの移流影響を受けていた可能性はある。

### 3.2.4. 夏のPM<sub>2.5</sub>成分測定結果 ——24時間サンプリング(図23)

春と同様、2012年と2013年の夏の調査期間について、解析を行った。長浜局での24時間サンプリングによる夏の成分測定結果を図23(2012年は左、2013年は右)に表示した。

2012年は、梅雨明け後、日本の東海上にある太平洋高気圧の勢力が安定していた。7月26日から29日までの間、

低気圧が朝鮮半島より北の中国東北部付近からオホーツク海上にあったが、本州はこの低気圧の影響はなく、継続して太平洋高気圧の勢力圏内であった(図23-6)。このため、図23-1で各観測日の総量で示されるPM<sub>2.5</sub>濃度の24時間値は、26日から29日までは変動が少なく、構成する成分の比もほぼ一定であった。Pb/Znは0.20以下と低く(図23-3)、石炭燃焼を起源とする越境移流は少なかった。後方流跡線(図23-5)は、瀬戸内海、大阪湾周辺の気流を示しており、国内を起源とする軽度のPM<sub>2.5</sub>濃度上昇であったと考えられる。30日からは台湾の南東にある台風や前線の影響を受け(図23-6)、太平洋からの気流に変化し(図23-5)、PM<sub>2.5</sub>濃度が低下した。

2013年夏の調査期間中は、太平洋高気圧の中心が例年よりもかなり西にあり、沖縄の南海上に位置するほどであった(図23-6)。また、偏西風の蛇行に伴い上空に寒気が流入しやすく大気の状態が不安定で、局地的に大雨となった地域があった。28日の夜と29日は、低気圧や前線の影響を受けて雨となり、降水量の合計がアメダス長浜で119mmと多かった(図23-4)。太平洋高気圧が西に大きく張り出していたこと、低気圧が日本海付近に位置していたことから(図23-6)、後方流跡線は中国大陸付近から到達している(図23-5)。この期間のPM<sub>2.5</sub>濃度は、27日の24時間値は44.7μg/m<sup>3</sup>、30日は37.0μg/m<sup>3</sup>と高濃度、雨が降った29日は低濃度であり、日による移流状況の変動が2012年よりも大きかったと推測する。PM<sub>2.5</sub>濃度が高かった7月27日、28日、30日は、Pb濃度が高く、Pb/Znは0.37~0.47であった(図23-3)ことから、越境移流の影響があったと考えられる。

2013年は、成分測定を実施していない期間である8月9日~11日と15日~16日にもPM<sub>2.5</sub>高濃度日が発生した。この8月の期間は、東北から九州にかけての広い範囲でPM<sub>2.5</sub>環境基準値を超過した。同時に、Ox濃度が上昇し、首都圏、瀬戸内、大阪湾周辺で光化学スモッグ注意報が発令され、滋賀県においても多くの地域で発令を行った。2013年夏は、猛暑であり雨量の地域差が大きく、気象庁の報道発表によると、この極端な天候は、西に強く張り出した太平洋高気圧の周りを流れる風が、平年と比べて非常に暖かかった中国東部から東シナ海の空気を西・東日本に運び、特に日本海側で大雨をもたらしたことが要因であると説明している。暖かい水蒸気とともに、大陸起源の大気汚染物質を日本に運んできたものと思われる。

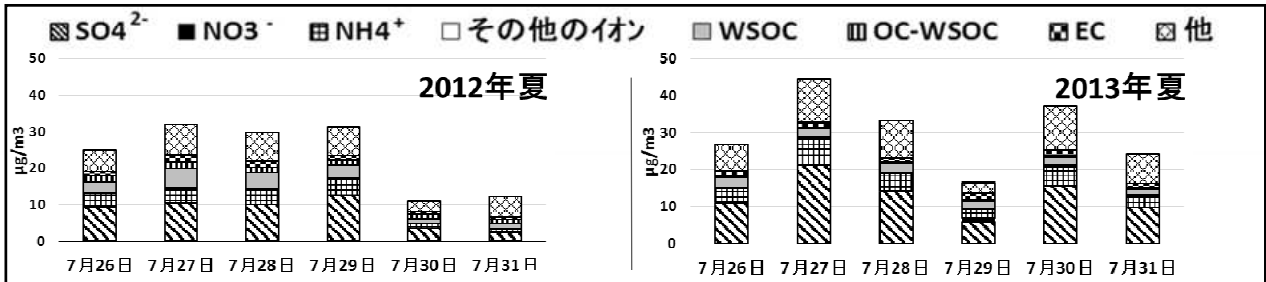


図 23-1 成分組成

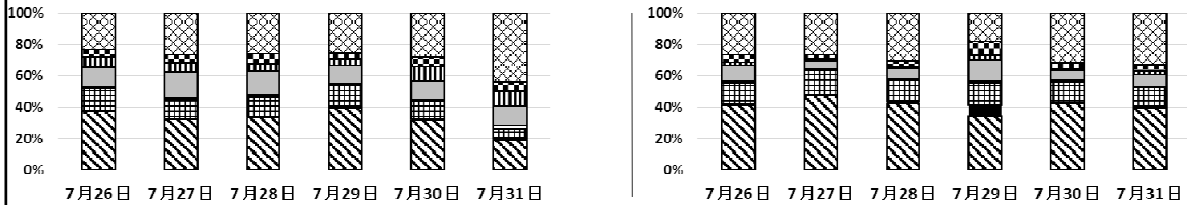


図 23-2 成分組成の比率

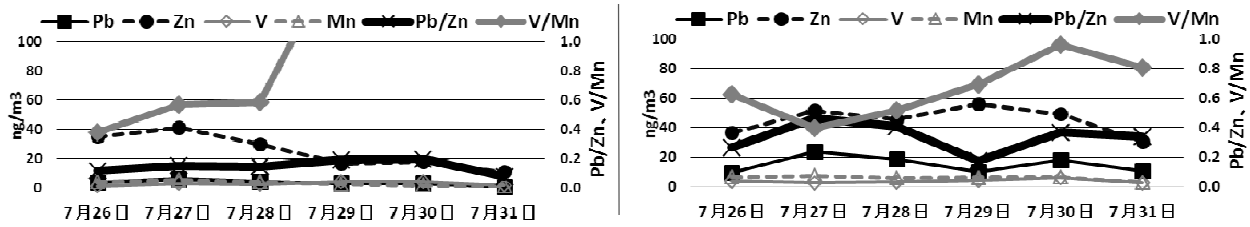


図 23-3 Pb/Zn 比および V/Mn 比

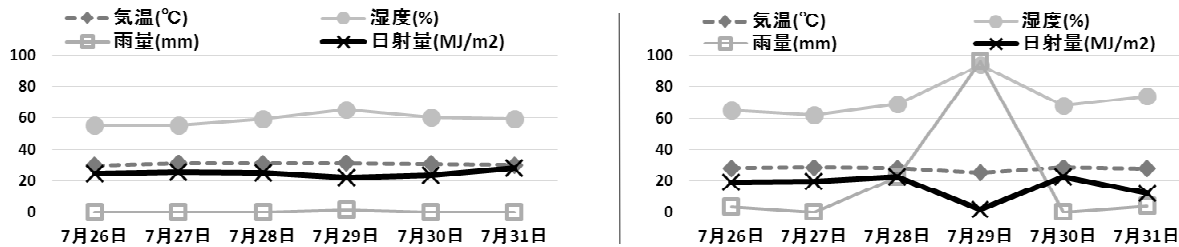


図 23-4 気象条件

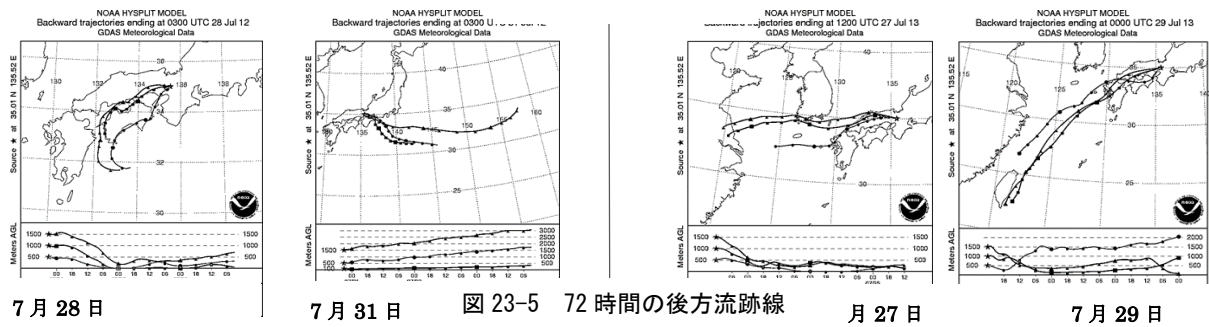


図 23-5 72時間の後方流跡線

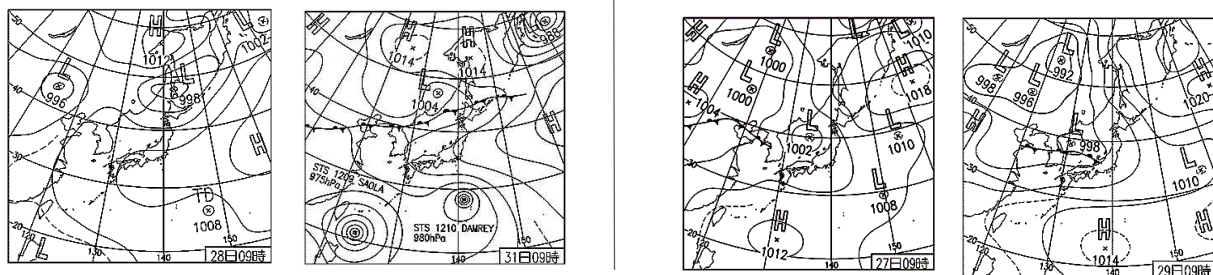


図 23-6 天気図

図 23 夏のPM<sub>2.5</sub>成分測定結果(2012年と2013年・24時間サンプリング)と後方流跡線(72時間)および天気図

### 3.2.5. 春と夏の自動測定結果 (図 24)

春と夏の成分測定期間について、ここまでの解析をまとめると、春について、2012 年は石炭燃焼粒子の越境汚染と石油燃焼粒子の複合、2013 年は越境汚染の影響、夏について、2012 年は国内汚染、2013 年は越境汚染が関与している。春と夏の調査期間中の長浜局の自動測定 1 時間値の推移を図 24 に示した。

広範囲に多くの大気汚染物質が移流した場合、PM<sub>2.5</sub> は昼夜の区別なく高濃度となるが、春や夏の光化学反応が活発な日は、Ox 濃度と NO<sub>2</sub> 濃度は日内変動をする。SO<sub>2</sub> は、国内の工場等からの発生が極めて低いので、脱硫装置を完備していない国外からの越境移流で濃度上昇することがある。2012 年の夏は、国内起源であると解析したにもかかわらず SO<sub>2</sub> 濃度が高いが、流跡線と天気図から桜島の活発な噴火が一因となっている可能性がある。

図 24 では、夏は春よりも Ox 濃度の日内変動と PM<sub>2.5</sub> 濃度がよく一致している。2012 年 7 月後半は、安定した太平洋高気圧の勢力下であり、NO<sub>2</sub> 濃度と Ox 濃度が日内変動を繰り返しており、国内起源と推定された PM<sub>2.5</sub> 濃度も緩やかではあるが日内変動を示している。2013 年夏も Ox 濃度と PM<sub>2.5</sub> 濃度の変動は、よく一致している。2013 年 7 月 27 日は、PM<sub>2.5</sub> が夜間に濃度低下していないが、図 23 で示したように Pb 濃度、Pb/Zn とともに高く、広域な越境移流が続いたと考えられる。

夏は、光化学反応による昼の二次生成が多いと考えられるため、6 時間ごとに成分測定した結果を次項に示す。

### 3.2.6. 夏の PM<sub>2.5</sub> 成分測定結果 ——6 時間サンプリング (図 25)

図 25 は、大津市にある当センターで 6 時間ごとにサンプリングして成分測定した結果である。左に 2012 年の結果を、右に 2013 年の結果を表示している。

両年の成分組成比較から以下のように考えた。2012 年の夏に WSOC 濃度が高い (図 25-1) 理由は、安定した太平洋高気圧の勢力下にあり、越境移流が少なかったことから、国内の汚染物質による Ox 濃度の上昇と粒子の二次生成が生じたためと考えられる。2013 年は越境汚染が加わったため、長距離を移動する間に粒子化が進行し変性が少ない硫酸アンモニウムがより多く形成された。2012 年は、昼の日射量が 2013 年よりも多く (図 25-3)、Ox 濃度も高い (図 24) ことから、国内における光化学反応が 2013 年よりも活発であった。

しかし、昼に二次生成による粒子化が進行し、PM<sub>2.5</sub> 濃度が増加するとしても、夜に減少する理由は不明である。PM<sub>2.5</sub> 濃度に追従して、夜に最も濃度低下が激しいのはその他の成分であった (図 25-2)。昼は光化学反応が活発であ

るため WSOC が増加し、同時にその他成分も大きく増加するが、夜は WSOC の低下よりもその他成分の低下が大きい。その他成分とは、C として測定している有機炭素を構成している C 以外の有機物成分を含む未測定物質の総量である。C 以外の有機成分の割合は、OC-WSOC (非水溶性有機炭素) に比べて WSOC (水溶性有機炭素) の方が高いとされており、WSOC の生成過程で増加することは考えられる。硫酸アンモニウムは変性が少ないにもかかわらず、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> と NH<sub>4</sub><sup>+</sup> は夜にやや減少していることから、粒子自体が移動していることが考えられる。夜間は大気境界層付近の上空に取り込まれて、昼は活発な対流により地上に戻ってくるという可能性もあるが、現時点では詳細は不明である。

以上のように、夏の日内変動の原因については詳細が不明であるが、越境移流の影響が少なくても、太平洋高気圧の勢力下にある日が長く続く場合は、急激ではないが日内変動を繰り返しながら、継続して PM<sub>2.5</sub> 日平均値が上昇することがわかった。

### 3.2.7. 2014 年 2 月の PM<sub>2.5</sub> 成分測定結果 ——6 時間サンプリング (図 26)

2014 年 2 月 25 日から 27 日にかけて、日本各地で PM<sub>2.5</sub> の濃度上昇が観測され、北陸や西日本を中心に注意喚起が発表された。この事例の測定結果を図 26 に示した。

図 26-6 の 2 月 26 日の注意喚起状況は環境省により公表されたもので、26 日に注意喚起を実施し、実際に日平均値が 70 μg/m<sup>3</sup> を超過した自治体を濃く塗りつぶして表示しており、日本海側の地域を中心に広域的に高濃度が観測された。環境省によると、この PM<sub>2.5</sub> 濃度上昇の要因は、大陸からの越境汚染と都市汚染の影響が複合している可能性が高いとしている。26 日 9 時の気象庁による天気図を図 26-7 に示したが、数日前から朝鮮半島付近から東進してきた移動性高気圧に覆われて全国的に晴れて気温も上昇した。高気圧が日本から離れ、オホーツク海上の低気圧の影響が強まる (図 26-8) と PM<sub>2.5</sub> 濃度が低下した。

滋賀県が管轄する測定局の 2 月 26 日の日平均値は、一般局で 47~65 μg/m<sup>3</sup>、自排局で 69 μg/m<sup>3</sup> であった。一般局である草津局と長浜局の測定値を図 26-1 と図 26-2 に示している。平常時ほとんど検出できないほどの低濃度である SO<sub>2</sub> が、大きく濃度上昇しており、粒子化せずにガスのまま越境移流してきたと考えられる。NO<sub>2</sub> は、両局で濃度上昇しており、特に草津局で大きいため、地域汚染の要素もある。当センターにおける成分測定結果では、最も高濃度であった 2 月 25 日 18~24 時は、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> と NH<sub>4</sub><sup>+</sup> の合計は約 60% と通常よりも増加していた (図 26-3、図 26-4)。Pb/Zn 比は 0.66 と高値であり (図 26-5)、石炭燃焼に由来する大陸からの移流影響が大きいと考えられた。

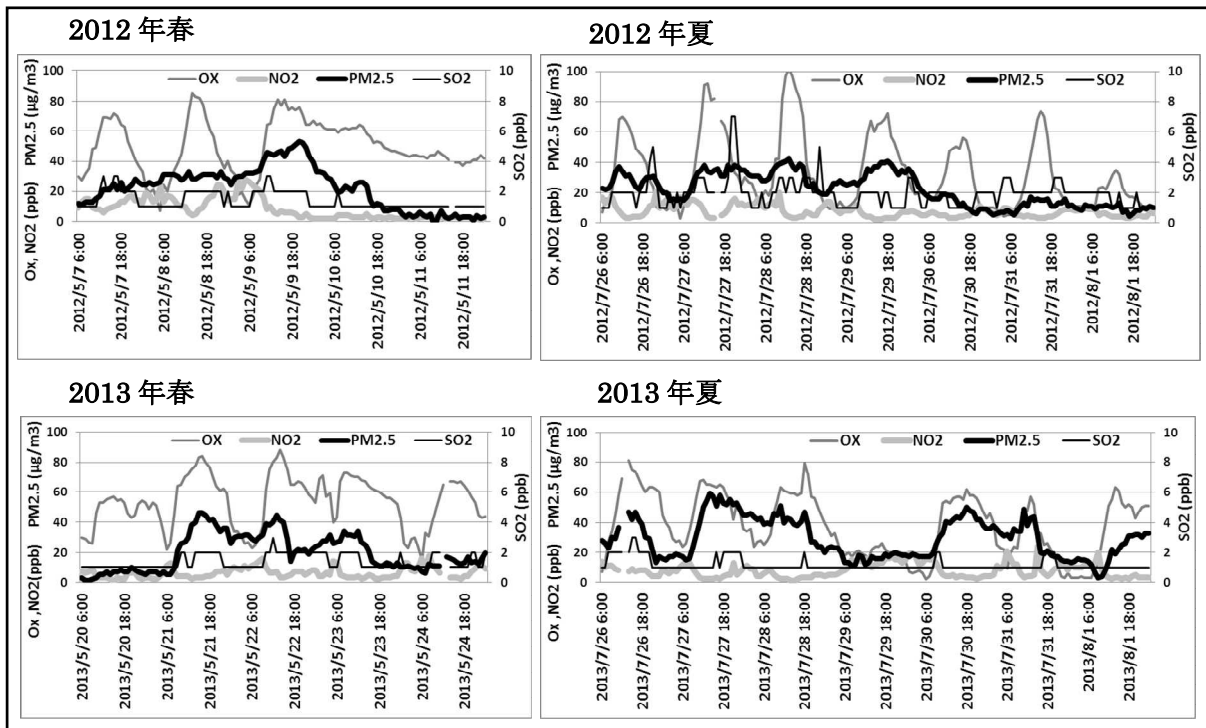


図 24 春と夏の自動測定 1 時間値の推移 (長浜局)

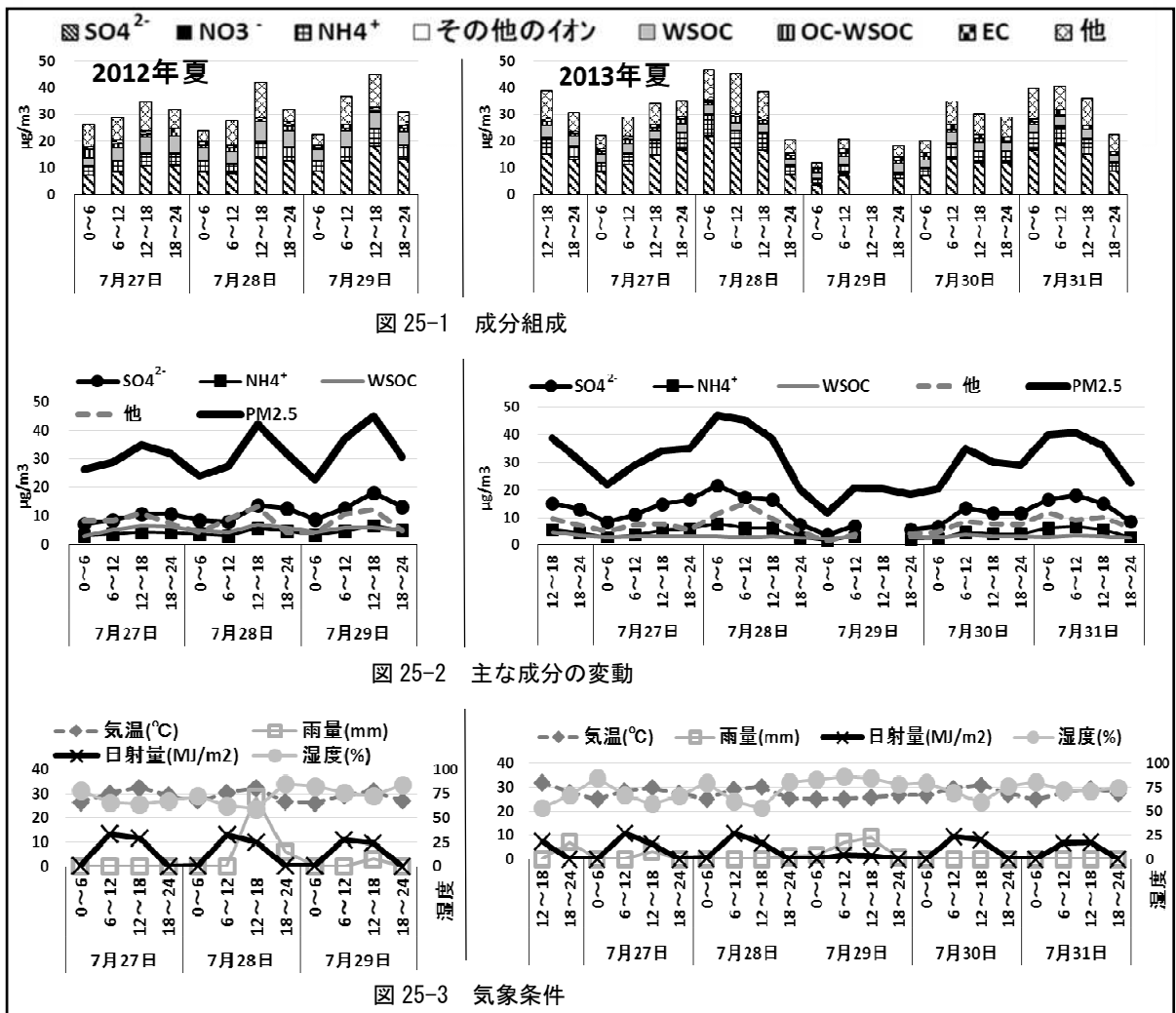


図 25 夏の PM<sub>2.5</sub> 成分測定結果 (2012 年と 2013 年・6 時間サンプリング・地点は当センター)



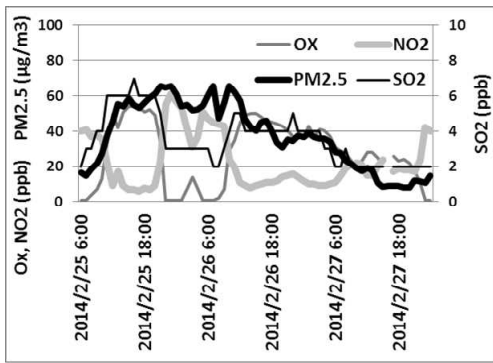


図 26-1 草津局の自動測定 1 時間値の推移 (PM<sub>2.5</sub> 濃度は、当センター)

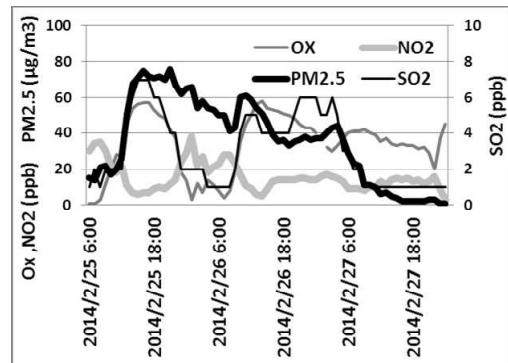


図 26-2 長浜局の自動測定 1 時間値の推移

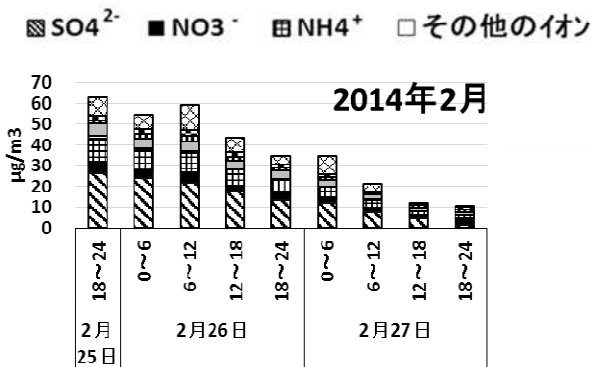


図 26-3 成分組成 (地点: 当センター)

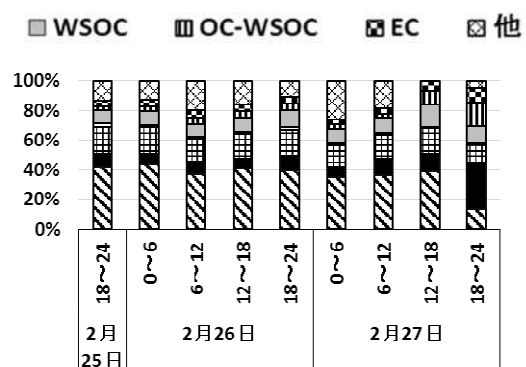


図 26-4 成分組成の比率 (地点: 当センター)

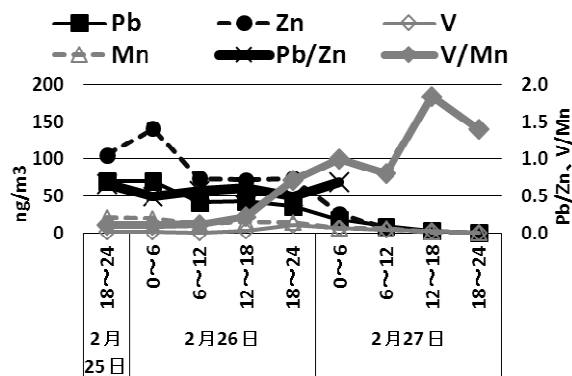


図 26-5 Pb/Zn 比および V/Mn 比 (地点: 当センター)



図 26-6 2月26日の注意喚起状況 (環境省 HP より)

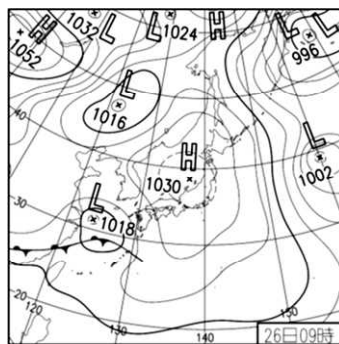


図 26-7 2月26日の天気図

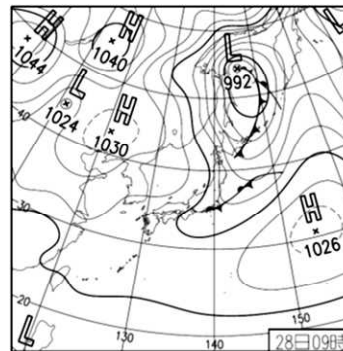


図 26-8 2月28日の天気図

図 26 2014年2月のPM<sub>2.5</sub>高濃度事例

### 3.2.8. PM<sub>2.5</sub> シミュレーション解析の例

WRF・CMAQ により計算した PM<sub>2.5</sub> の東アジア域シミュレーション解析結果を図 27 と図 28 に示す。

図 27 の 2012 年 7 月 27 日は、前述しているように、測定の結果から国内起源の寄与が大きいと考えられた日である。この日のシミュレーション解析は、小規模な国内発生ではあるが、PM<sub>2.5</sub> は環境基準を超過する程度に濃度上昇している。図 28 の 2013 年 3 月 9 日は、黄砂に伴って PM<sub>2.5</sub> が高濃度となった日である。この日のシミュレーション解析は、東アジアで蓄積された高濃度の PM<sub>2.5</sub> が広範囲に移流する様子を示している。この両日のシミュレーションは、成分測定から得られた移流状況の結果と整合性がみられる。実際の測定値から地域の現状を把握し、シミュレーションを加え解析することにより、移流の規模と分布を知ることができる。

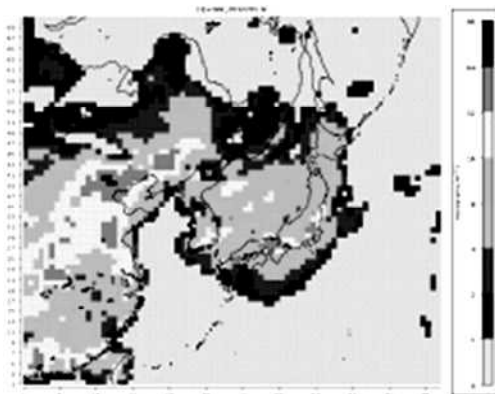


図 27 2012 年 7 月 27 日の PM<sub>2.5</sub> シミュレーション結果

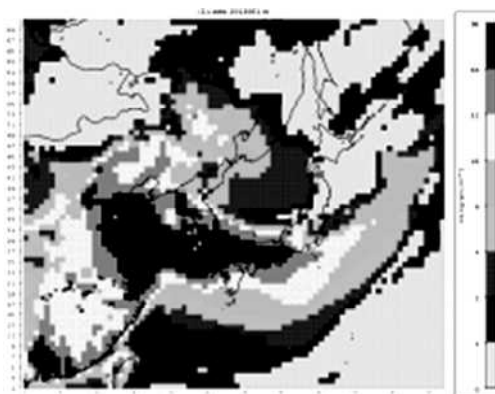


図 28 2013 年 3 月 9 日の PM<sub>2.5</sub> シミュレーション結果

2013 年 3 月 9 日のシミュレーション計算値と実測値の比較を図 29 に示した。東アジア版では、滋賀県は 50km 四方の 4 つのブロックに分かれるので、県の北東と南西エリアについて、グラフに表示した。計算値と自動測定値の濃度変動は、おおそ一致した傾向であった。低濃度の一致が悪い理由として、東アジア域ではメッシュが大きい、山や琵琶湖等も含めた全域で平均した発生源データと

なるため、自動測定機がある都市部や交通の影響を大きく受ける地域の計算濃度値が低いことが考えられる。高濃度域は、移流による汚染で、発生量が地域のものに比べて高濃度であるために、計算値と実測値の差が少ないと考えられる。

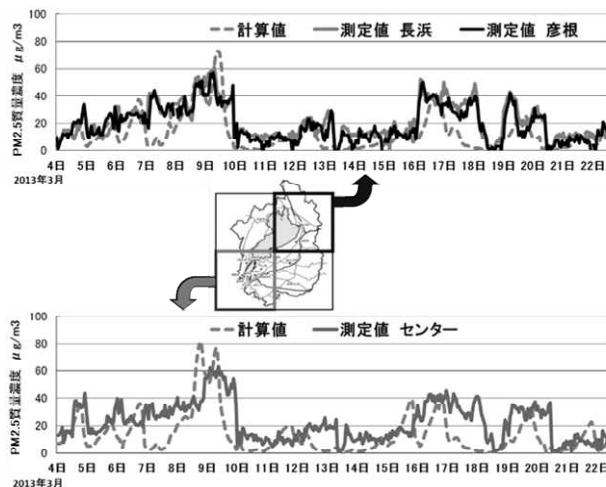


図 29 計算値と実測値の比較  
(2013 年 3 月 9 日の PM<sub>2.5</sub> 質量濃度)

図 30 は、PM<sub>2.5</sub> の成分濃度を計算値と実測値で比較したものである。実測値のイオン成分は、FP 法により測定したもので、EC は自動測定機の OBC (ブラックカーボン) の値であり、OC の測定は行っていない。シミュレーション計算結果は、実測の時間分解能にあわせて、県南西 12 時間分の平均とした。計算値は、実測値に比べて NO<sub>3</sub><sup>-</sup> が多いが、その理由として、実測している NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 以外の有機窒素等についても計算値では含まれていること等が考えられる。

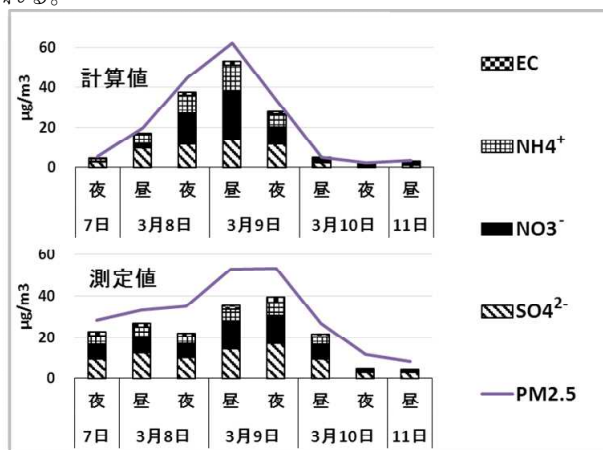


図 30 計算値と実測値の比較  
(2013 年 3 月 9 日の PM<sub>2.5</sub> 成分濃度)

シミュレーションは現在も改良を進めているが、日本域、近畿域の計算エリアで、低濃度域の地域汚染レベルにおける計算値と実測値の一致が、今後の課題となる。

### 3.2.9. 全国の研究機関との協力について

当センターは、環境省環境研究総合推進費 5B-1101「全国環境研究機関の有機的連携による PM<sub>2.5</sub> 汚染の実態解明と発生源寄与評価」(国立環境研究所・2011～2013 年度)に研究協力機関として参加した。この研究は、PM<sub>2.5</sub> についての全国的な把握、発生源プロファイルの更新、汚染物質を含めた寄与率の評価を目的としており、都市部と遠隔地を対にして全国に十数地点の観測サイトを展開し、同一の手法で PM<sub>2.5</sub> 質量濃度と時間分解能の高い成分濃度を測定し、モデル等を用いた解析を実施した。

遠隔地における PM<sub>2.5</sub> 濃度を東西方向に整理することで、秋から春は西高東低の傾向を示すことが明示され、西ほど越境汚染の影響が大きい広域的な輸送であると推測できた。都市部では遠隔地のベースからの上乗せを地域汚染として、越境汚染と地域汚染の成分の特徴を確認できた。また、成分測定結果を使用し、PM<sub>2.5</sub> が高濃度となった期間の発生源寄与をリセプターモデル等により推定した。解析の事例として、2012 年の夏は、重油燃焼(国内汚染)に由来する因子の増大による PM<sub>2.5</sub> の濃度上昇であったが、2013 年冬では、石炭燃焼(越境汚染)に由来する因子の増大が PM<sub>2.5</sub> の高濃度化に影響していた。このように、高濃度事例によって寄与率は大きく異なるものの、都市部では、越境汚染だけではなく、近傍の発生源も重要な寄与体であることが確認された。この環境研究総合推進費による研究の報告書およびデータは、2014 年度中に公開される予定である。

これまでは、高濃度時の PM<sub>2.5</sub> 成分測定を数多く実施できていなかったため、現在は、高濃度事例を中心にサンプリングを実施し、データを集積している。II 型共同研究(国立環境研究所と複数の地方環境研究所等の研究者が参加する共同研究)に参加することによって、高濃度日を事前に推定して得られた全国的な測定値と比較しながら、滋賀県における PM<sub>2.5</sub> の高濃度要因について解析する予定をしている。

## 4. まとめ

- ① 乾性降下物による窒素沈着量は、夜よりも昼の方が多く、昼の沈着量の多くは HNO<sub>3</sub> 成分であった。HNO<sub>3</sub> ガス濃度は昼に増加し、特に夏の昼に顕著であった。HNO<sub>3</sub> 濃度は、Ox の日変化量(Ox 日最高 1 時間値一日最低 1 時間値)と相関が高く、Ox の生成により発生する OH ラジカルが、HNO<sub>3</sub> ガスの生成量を決定すると考えられた。回帰式を使用して、常時測定値がある Ox 濃度から HNO<sub>3</sub> 濃度を推定し、沈着量を算出することができた。年により沈着量に差があり、過去の経年変化を知ることが可能である。また、粒子に比べ硝酸

ガスの生成と沈着は、近傍で短時間に起きていると考えられた。

- ② PM<sub>2.5</sub> の質量濃度は、県内においては 2009 年度から 1 局で実施しているが、年によって濃度の高い時期は異なった。複数局で測定を開始した 2012 年度と 2013 年度においては、春と夏に月平均値が高く、各局の変動パターンは類似していることがわかった。
- ③ 環境省が定める PM<sub>2.5</sub> の成分測定は、2012 年度から開始した。粒子の主要な成分は、大気中で反応して生成される二次生成粒子が主体であった。濃度が高かった春と夏の観測期間について解析したところ、2012 年春は石炭燃焼粒子の越境汚染と石油燃焼粒子の複合、2013 年春は越境汚染の影響、2012 年夏は国内汚染、2013 年夏は越境汚染が関与していることが示唆された。
- ④ PM<sub>2.5</sub> は、広域移流では昼夜の区別なく高濃度が持続することが多いが、国内汚染と推定された 2012 年夏の観測期間前半は、日内変動を繰り返しながら緩やかに濃度上昇をした。太平洋高気圧の勢力下で安定した気象条件が続いたため、光化学反応による二次生成が考えられ、6 時間単位の成分測定でもその可能性が示唆されたが、日内変動の詳細は不明である。
- ⑤ 2014 年 2 月の PM<sub>2.5</sub> 高濃度事例は、日本各地で濃度上昇が確認され、北陸や西日本を中心に注意喚起が発表された。NO<sub>2</sub> 濃度の上昇から地域の汚染物質が拡散しにくい気象条件であったことが推測されるが、SO<sub>2</sub> 濃度の上昇と成分測定の結果からは、大陸からの移流影響が大きいと考えられた。
- ⑥ 成分測定の結果から国内の寄与が大きいと推定した 2012 年 7 月 27 日と黄砂に伴い PM<sub>2.5</sub> が越境移流したと推定した 2013 年 3 月 9 日について、PM<sub>2.5</sub> シミュレーション解析を実施したところ、成分測定と一致した結果が得られた。PM<sub>2.5</sub> の濃度上昇は東アジアからの移流だけではなく、国内発生の影響も存在することが示唆された。

## 5. 結論

各季節の気象概況は年により違いが見られ、大気汚染物質の蓄積や移流、大気中での二次生成に影響を及ぼすことが考えられる。現在は、高濃度事例の成分測定を多数集積するとともに、PM<sub>2.5</sub> が高濃度となる気象要因を解析中である。

また、大気からの沈着については、詳細な把握がされていなかった乾性沈着を中心に調査を実施してきたが、今後は、湿性沈着を含めた琵琶湖集水域への負荷量分布と変動要因を解析する予定である。

## 6. 引用・参考文献

- 全国環境研協議会 (2014) : 第 5 次酸性雨全国調査報告書  
(平成 24 年度). 全国環境研会誌, 39, 100-146
- 全国環境研協議会 : 乾性沈着推計ファイル Ver. 4-1-1,  
[http://www.ies.hro.or.jp/seisakuka/acid\\_rain/kanseichinchaku/kanseichinchaku.htm](http://www.ies.hro.or.jp/seisakuka/acid_rain/kanseichinchaku/kanseichinchaku.htm)
- D. J. ジェイコブ (2002) : 大気化学入門, 216-219, 東京大学出版会, 東京
- 野口泉, 山口高志 (2010) : 大気からの窒素成分沈着. 地球環境, 15, 111-120
- 弓場彬江, 定永靖宗, 高見昭憲, 清水厚, 松井一郎, 杉本伸夫, 畠山四郎, 竹中規訓, 坂東博 (2012) : 清浄地域におけるガス状硝酸の日内変動要因解析. 大気環境学会誌, 47, 26-32
- 日置正, 紀本岳志, 長谷川就一, 向井人史, 大原利眞, 若松伸司 (2009) : 松山, 大阪, つくばで観測した浮遊粉じん中金属元素濃度比による長距離輸送と地域汚染特性の解析. 大気環境学会誌, 44, 91-101
- 村尾直人 (2011) : 大気モデルー第 6 講 流跡線解析ー.  
大気環境学会誌, 46, A61-A66