

# 大気降下物に関する解析評価

三田村 徳子・園 正・水嶋 清嗣・宮野 愛子・服部 達明

## 1. 目的

大気汚染状況の監視結果からは光化学オキシダント濃度が増加傾向を示しており、また、新たな環境基準として平成 21 年 9 月から微小粒子状物質 (PM2.5) が設定されている。

本研究では、東アジアから日本、近畿に至る大気降下物の動態をシミュレーション解析し、常時監視データや成分分析の実測値と比較検証を行うことで、モデルを検証し、琵琶湖集水域への負荷量や微小粒子状物質 (PM2.5) の排出状況の把握、あるいは光化学オキシダントの生成機構解明に寄与する。

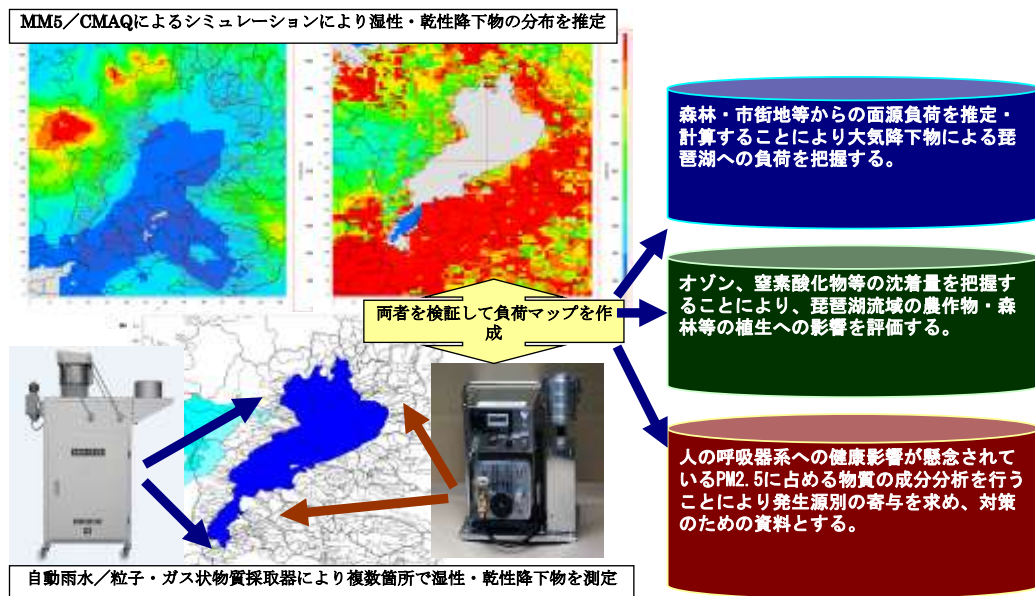


図1 研究全体のイメージ

## 2. 研究内容と結果

### 【サブテーマ(1)大気降下物の流域への負荷量把握】

大気降下物による窒素等の琵琶湖集水域への負荷量を把握するために、湿性降下物（雨等）に加え、乾性降下物（粒子・ガス）について調査した（図 3）。ここでは、乾性降下物の調査結果とその変動要因について報告する。

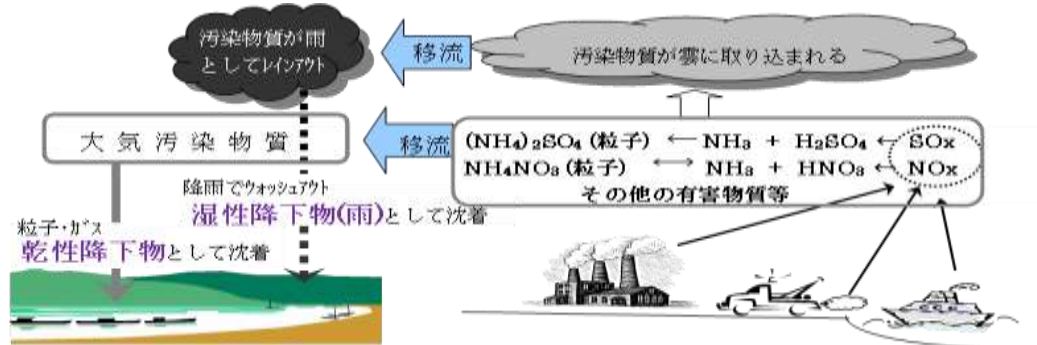


図2 大気降下物による窒素等の琵琶湖集水域への負荷

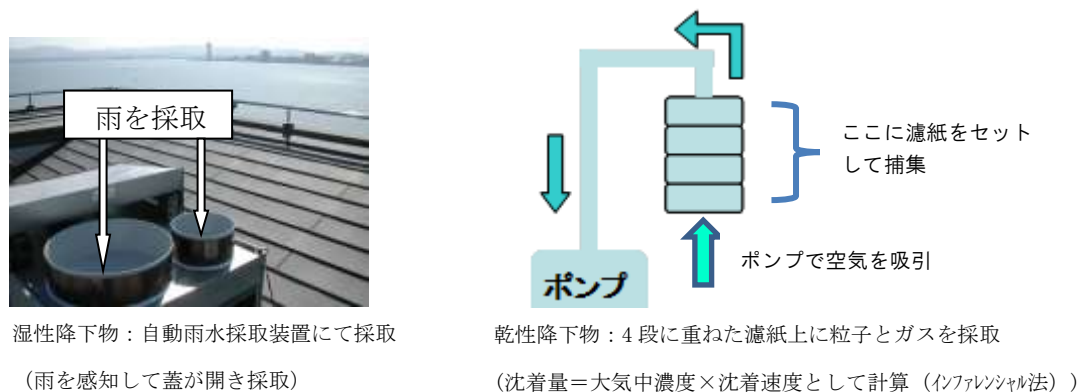


図3 大気降下物（湿性降下物と乾性降下物）の調査（当センターにて実施）

- 湿性降下物に比べて、測定や評価が難しい乾性降下物を中心に調査解析した結果、乾性降下物の窒素負荷のなかで、硝酸ガス(HNO<sub>3</sub>)由来の成分が最も多くを占めることが分かった。
- 硝酸ガス(HNO<sub>3</sub>)は、大気中濃度と沈着速度が昼に高く夜に低いので、その積である沈着量も昼の方が大きい。季節的には、夏が最も高濃度であるため、沈着量も大きいことが分かる。

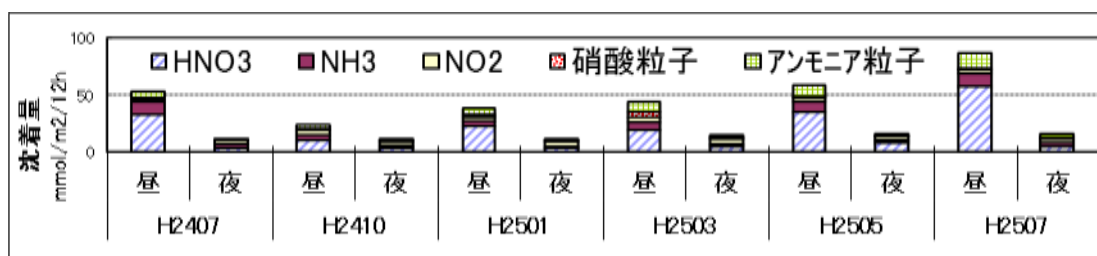


図4 各観測期間中（約2週間）の昼夜別窒素成分沈着量

- 硝酸ガス(HNO<sub>3</sub>)濃度とオキシダント(Ox)の関係を見ると、オキシダント(Ox)が高濃度となる日の昼に硝酸ガス(HNO<sub>3</sub>)濃度が高くなることが分かった(図5)。

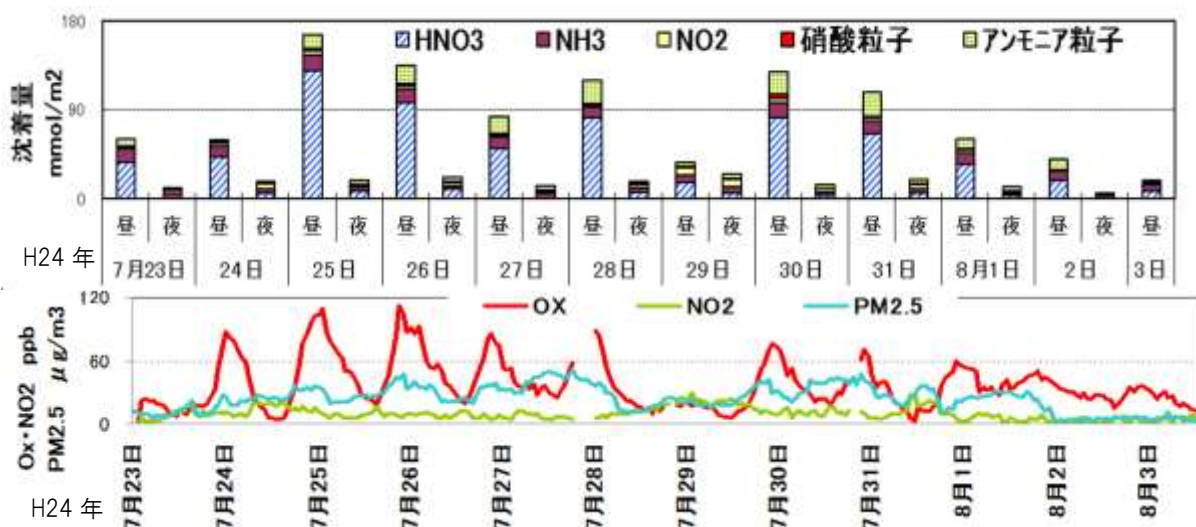


図5 平成24年7月における昼夜別窒素成分沈着量とオキシダント(Ox)

■サブテーマ(1)の調査結果から

○光化学反応が活発な日の日中、オキシダント(Ox, O<sub>3</sub>)が生成され、生じたOHラジカルとNO<sub>2</sub>の反応によって、硝酸(HNO<sub>3</sub>)が生成される(図6)。NO<sub>2</sub>は、オキシダント(Ox, O<sub>3</sub>)の生成で消費されるので、NO<sub>2</sub>と硝酸ガス(HNO<sub>3</sub>)の相関は悪いが、OHラジカルの発生につながるオキシダント(Ox)の生成量と硝酸ガス(HNO<sub>3</sub>)の相関は良く、どの季節であっても、同じ回帰直線上にあった。

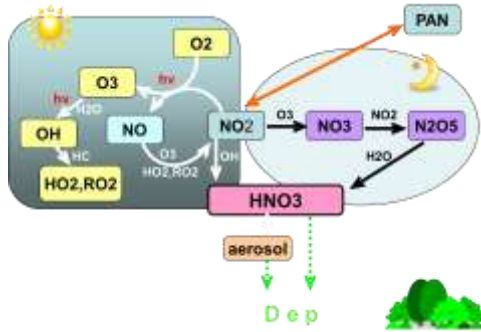


図6 硝酸ガス(HNO<sub>3</sub>)の生成過程

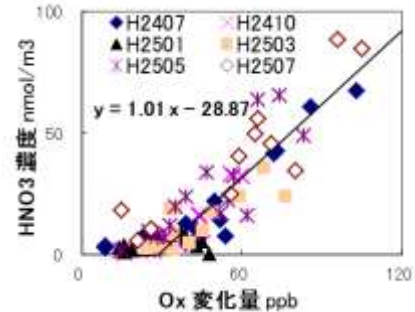


図7 硝酸ガス(HNO<sub>3</sub>)とOxの関係  
 $Ox$ 変化量(ppb) = 日最高1時間値 - 日最低1時間値  
 (図中の回帰式は、 $Ox$ 変化量が30ppb以上を対象とした)

○上記の回帰式(図7)から、自動測定機で常時データがあるオキシダント(Ox)濃度より、硝酸ガス(HNO<sub>3</sub>)濃度を推定し、沈着量の県内分布や時間的変動を推定できるようになった。平成24年8月および平成25年8月の硝酸ガスの沈着量を計算した例では、平成25年は24年の約3倍であり、年によって違いがあることが分かった。

【サブテーマ(2)微小粒子状物質(PM2.5)の現状把握】

微小粒子状物質(PM<sub>2.5</sub>)の大気中濃度とその成分を把握するため、機器の整備を進め成分測定の手法を検討した後、季節ごとに調査を実施した。また東アジア地域のシミュレーション計算を2回実施し、現在、排出源情報等の更新を進めている。

◇PM<sub>2.5</sub>質量濃度の測定

滋賀県では、平成24年1月から順次、PM<sub>2.5</sub>質量濃度の自動測定を実施している。

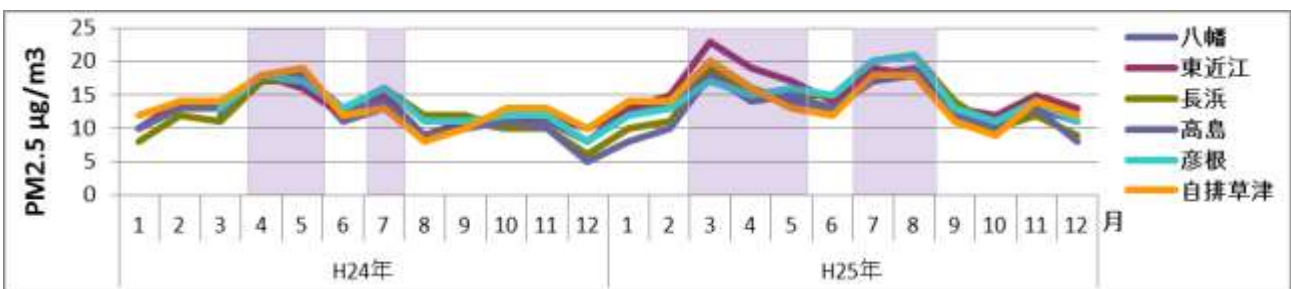


図8 PM<sub>2.5</sub>月平均値の変動 ( は、15µg/m<sup>3</sup>を超える局があった月)

○自動車排ガス測定局(自排草津局)を含む県下6つの測定箇所はいずれも、PM<sub>2.5</sub>の変動パターンは同じであった。

○春季は黄砂等の移流による濃度の上昇が考えられるが、夏季においても高濃度となることが分かった。

○年間を通じた環境基準の評価が可能となった平成24年度は、八幡局と東近江局と自排草津局において、短期基準が非達成であった(HPより「大気汚染常時監視測定結果報告書」を参照)。



◇PM2.5 成分の測定

長浜局で実施している各季節の成分測定期間の中から、PM2.5 の日平均値が  $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$  以上があった期間を選び、日平均値が最も高かった日と最も低かった日の成分比を図示し、(図 9 上部) 流跡線解析を実施した。

※横軸の ( ) は PM2.5 の日平均濃度である。低濃度日に比べて高濃度日はどの成分も濃度上昇したが、濃度上昇率を比較するために成分比として図示した。Pb/Zn は、石炭燃焼による移流の指標となる金属比として、右軸のスケールで示した。

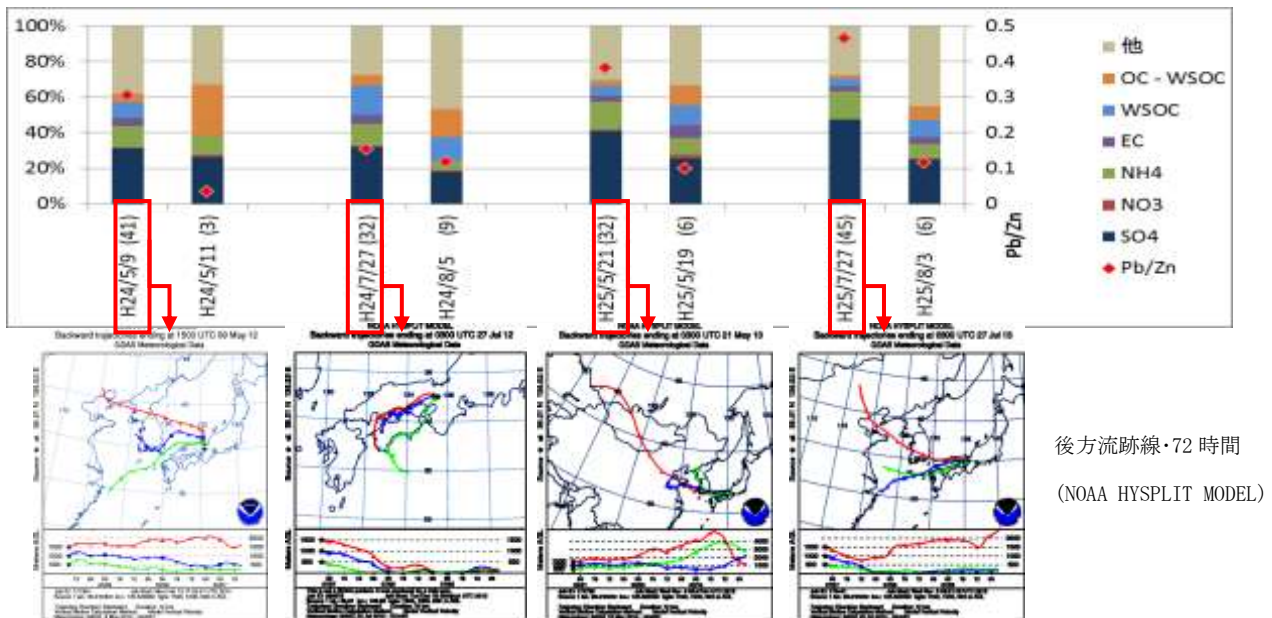


図 9 PM2.5 日平均値で  $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$  以上となった期間における成分比と後方流跡線解析

- 春季および夏季の PM2.5 の高濃度日は、いずれも硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) 成分の構成比が大きくなっていった。硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) は、光化学反応により  $\text{SO}_2$  が酸化されて硫酸アンモニウム等を生成し、変性が少ないため長距離輸送されやすい。水溶性有機炭素 (WSOC) も光化学反応等により二次生成される有機炭素であるが、硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) のように安定して存在しないため、地域での二次生成と捉えている。有機炭素 (OC、図中では「OC-WSOC」+「WSOC」) のうち水溶性有機炭素 (WSOC) の占める比率は、高濃度日で上昇している。
- Pb/Zn 比は日本の都市大気では 0.2 (~0.3) 程度で、この値の上昇が東アジアの石炭燃焼起源の移流の指標となると報告されている。非暖房期であるが平成 25 年 7 月 27 日の Pb/Zn 比が高い値を示したことから、東アジア大陸からの影響を受けていた可能性がある。
- 大気がどこから流れてきたかをみる後方流跡線解析 (図 9 下部) から、図 8 上部に示した 4 日間の高濃度日のうち、平成 24 年 7 月 27 日では国内からの移流の影響が高く、他は東アジア大陸からの移流の影響が含まれていることが考えられた。

### ◇PM2.5のシミュレーション（WRF・CMAQによる）

PM2.5が高濃度となった日について、シミュレーション解析を行った。

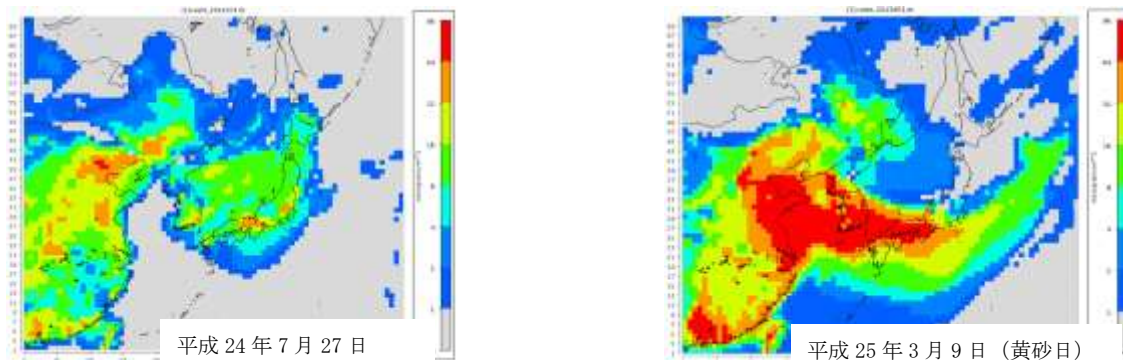


図10 PM2.5のシミュレーション

○平成24年7月27日頃のシミュレーション結果において、PM2.5の高濃度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。

○平成25年3月9日では、東アジアからの大きな汚染気塊の移流を示していた。

### ■サブテーマ(2)の調査結果から

○冬季は東アジア大陸からの移流により高濃度となる事例が多いと考えられているが、夏季においても高濃度日が出現することが分かった。

○春季と夏季の高濃度日は、二次生成粒子である硫酸アンモニウムの増加が大きかったが、東アジア大陸からの移流だけではなく、国内起源の影響も考えられた。

### 3. まとめ

○夏季は、光化学二次生成によりオキシダントとPM2.5が濃度上昇し、硝酸ガス由来の窒素沈着量も増加することが観測されたが、大陸からの移流の影響が大きいと予想される冬季を含め、今後はシミュレーションと各成分や気象条件等の解析により、大気汚染物質の高濃度要因と成分パターンを推定する。

○また、大気降下物の沈着量について、今回は乾性降下物を中心に報告をしたが、今後は湿性降下物を含めた県内分布と変動要因の解析を進めていく。