

大阪における2000～2007年度の湿性沈着および乾性沈着の化学成分

西川 嘉範

Chemical composition of wet deposition and dry deposition at Osaka during FY 2000–2007

Yoshinori NISHIKAWA

Summary

Acid deposition (wet and dry deposition) was monitored at Osaka during FY 2000–2007. Precipitation samples were continuously collected with an automatic wet-only sampler for every 24 hours. Ionic components of the collected samples were determined by ion chromatography. The annual rainfall volume weighted mean concentrations of SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+} were 11.3–21.3, 12.9–24.3, 11.7–14.8, 16.0–27.8, 8.5–18.4, 0.1–0.6, 4.0–6.8 and 1.4–2.3 $\mu\text{mol/L}$, respectively. The mean pH, pAi as potential acidity and pHe as effective acidity were 4.55–4.82, 4.19–4.46 and 4.11–4.32, respectively.

Particulate and gaseous samples were continuously collected by a four-stage filter pack in a weekly basis. The annual average concentrations of SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+} were 48.7–62.8, 51.7–60.8, 22.6–40.4, 107.3–137.4, 32.2–45.5, 2.2–5.8, 10.9–18.5 and 4.2–6.1 nmol/m^3 , respectively. On the other hand, those of SO_2 , HNO_3 , HCl and NH_3 were 71.7–118.6, 29.7–42.4, 31.6–43.6 and 179–267 nmol/m^3 , respectively. Concentration ratios of (gas) / (gas + particulate) for nitrate, chloride and ammonium showed apparent seasonal trends. Namely the ratio for HNO_3 and HCl showed ca. 10–20% in winter and ca. 70–90% in summer. Similarly, the ratio for NH_3 showed ca. 50% in winter and ca. 80% in summer. For the ratio for SO_2 , a clear seasonal trend was not observed, although it was somewhat high in winter.

The Kosa event, that is, dust and sandstorms from the Asian continent to Japan, was observed for 78 days in Osaka during FY 2000–2007, while precipitation was sampled 19 days. In the precipitations, the Kosa events brought about an increase of Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , SO_4^{2-} and NO_3^- , while decreasing sea salt components such as Na^+ and Cl^- , and NH_4^+ . Three day backward trajectories were performed at Kosa with precipitation and without precipitation days. Both trajectories came mostly from the Asian continent and changed widely from less than 6000m above the ground.

The maximum wet deposition for non-sea salt (nss)- SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ and nss- Ca^{2+} were 1.83, 1.63, 2.39 and 0.97 $\text{mmol/m}^2/\text{day}$, respectively. Concentration of air pollutants such as NO_2 , Ox, SPM and SO_2 were shown specific time variation near the Kosa event days.

はじめに

降水による大気汚染物質の輸送を「湿性沈着」、非降水時の粒子状物質やガス状物質による直接輸送を「乾性沈着」といい、湿性沈着と乾性沈着をあわせて「酸性沈着」とよんでいる。

酸性沈着による環境の酸性化は、地球環境問題であると同時に地域の環境問題でもあることから、様々な地域レベルでの取り組みが必要になってきている。ヨーロッパでは EMEP (European Monitoring and Evaluation

Program, <http://www.emep.int/>)、北アメリカではNADP (National Atmospheric Deposition Program, <http://nadp.sws.uiuc.edu/>)、東アジアではEANET (Acid Deposition Monitoring Network in East Asia, <http://www.eanet.cc/>)といった酸性沈着に係わる国際的なモニタリングネットワークが降水研究や大気汚染物質の長距離輸送を評価するために組織されている。

一方、国内では、全国環境研協議会(全環研)¹⁻⁴⁾、全環研の東海・近畿・北陸支部⁵⁻⁹⁾、大阪府酸性雨調査連絡会¹⁰⁻¹¹⁾といった国レベルや地域レベルのネットワーク

が酸性沈着の調査研究を行うために組織されている。

酸性雨(酸性沈着)問題は、湿性沈着(降水)および乾性沈着(粒子およびガス)の両過程により引き起こされていることから、降水時と非降水時の両者について、大気汚染全体の解析をすることが重要である。本報告では、2000年4月から2007年3月の8年間について、降水(湿性沈着)、粒子およびガス(乾性沈着)中のイオン成分濃度等の調査を行い、酸性沈着に関する種々の解析を行ったので報告する。

調査方法

1. 試料採取と分析方法

降水、粒子およびガス試料の採取は、大阪府環境農林水産総合研究所の屋上(緯度:北緯34.680°,経度:東経135.535°,高度:海拔20m)で実施した。降水は、冷蔵庫付の自動降雨時開放型採雨装置(DRS-200,DKK,Japan)により日単位(現地時間9:00から翌日の9:00まで)で捕集し、2000年3月から2007年1月の8年間採取した。粒子とガス試料は、4段ろ紙フィルターパック法(1段目:テフロンろ紙,2段目:ポリアミドろ紙,3段目:6% K_2CO_3 と2%グリセリンの含浸ろ紙,4段目:5% H_3PO_4 と2%グリセリンの含浸ろ紙)により原則1週間単位(月曜から翌月曜まで)で2000年3月から2007年3月の8年間採取した。フィルターパック法では、粒子状物質の全成分は1段目、酸性ガスの HNO_3 は2段目、 SO_2 および HCl は2段目と3段目、塩基性ガスの NH_3 は2段目と4段目に捕集される⁷⁾。

採取した降水試料は、1又は2週間毎に実験室に運び、ろ過し分析を行うまでは冷暗所で保管した。 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 濃度は、イオンクロマトグラフ法で定量した。pHと電気伝導度(EC)は、それぞれpH計(F-8型,堀場製作所)と比伝導度計(DS-8F,堀場製作所)により測定した。採取したフィルターパック試料(粒子,ガス)は、実験室内の冷暗所に保管し、試料の抽出および分析は2~3ヶ月分まとめて実施した。粒子状成分(SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+})とガス状成分(SO_2 、 HNO_3 、 HCl 、 NH_3)は、イオンクロマトグラフ法により定量した。

2. 測定データの検証

2000年の4月以降884の降水試料を採取したが、このうち、約10%の試料は全ての化学成分を測定するには量が少なすぎたため、pHとECは測定せずイオン成分を測定した。得られた降水の測定データについて、EANETの技術マニュアル¹²⁾に従って、イオンバランス(R1),

第1表 日降水試料(2000~2007年度)のR1とR2の平均値とその標準偏差

| R1=(C-A)/(C+A)×100(%) | | | | R2(c-m)/(c+m)×100(%) | | | |
|-----------------------|-----|----------|-----|----------------------|-----|-----------|-----|
| C+A(μeq/L) | 基準 | AVE±SD | N | C+A(μeq/L) | 基準 | AVE±SD | N |
| <50 | ±30 | 15.7±7.1 | 111 | <0.5 | ±20 | -10.5±5.7 | 74 |
| 50-100 | ±15 | 7.7±5.2 | 167 | 0.5-3 | ±13 | -4.8±3.4 | 525 |
| >100 | ±8 | 2.8±5.1 | 511 | >3 | ±9 | -1.9±3.4 | 190 |

A=[SO_4^{2-}]+[NO_3^-]+[Cl^-], C=[NH_4^+]+[Na^+]+[K^+]+[Ca^{2+}]+[Mg^{2+}]+[H^+]

AVE:平均値,SD:標準偏差,m:ECの測定値,c:ECの計算値,N:試料数

およびECの測定値と計算値よりR2を算出し、基準値と比較することによりデータの有効性を評価した。第1表にR1とR2の計算式および、それらの平均値と標準偏差を示す。R1とR2は殆ど要求された基準値の範囲内であり、データの精度保証・精度管理が良好であった。なお、その平均値はR1では正、R2では負であり、マイナーなアニオンの存在を暗示していた。

フィルターパック法で採取した粒子状およびガス状物質については、降水のようにデータの検証方法が確立されていない。8年間の395の4段ろ紙フィルターパック試料のうち、1段目PTFEろ紙上に捕集した粒子状成分について、アニオン合計A=([SO_4^{2-}]+[NO_3^-]+[Cl^-])とカチオン合計C=([NH_4^+]+[Na^+]+[K^+]+[Ca^{2+}]+[Mg^{2+}])のイオン比によりチェックを行った。AとCの平均濃度比は 0.98 ± 0.08 であり、その回帰直線は $A=1.0C+6$ ($R^2=0.944$, $n=395$)であった。純水で抽出した粒子状物質は殆どの場合pHが低くないので、イオンバランスは[H^+]を除いて計算しても問題なく、QA/QCも良好であった。

3. 後方流跡線解析

後方流跡線解析は大気汚染物質の由来経路を見積もるのに有用な方法であり、METEX (Meteorological Data Explorer)¹³⁾やHYSPLIT (Hybrid Single-particle Lagrangian Integrated Trajectory)¹⁴⁾といったデータ分析と表示システムがウェブページで供給されている。同じ緯度・経度・高度および時刻を出発点として、METEXとHYSPLITの比較検証のため、両方で流跡線を描いてみるところ、大抵の計算結果と流跡線図は異なったプログラムにもかかわらずよく似ていることが分かった。そこで、多くのトラジェクトリをまとめて重ね書きする際には描画プログラムを提供しているMETEXを、3本の高度別トラジェクトリによる解析にはHYSPLITを使用した。

結果および考察

1. 湿性沈着

2000～2007年度に採取した日降水試料の濃度範囲および降水量加重平均（VWM）濃度を第2表に示す。SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻、NH₄⁺、Na⁺、K⁺、Ca²⁺ および Mg²⁺ の各年度VWM濃度（μmol/L）は、それぞれ 11.3～21.3、12.9～24.3、11.7～14.8、16.0～27.8、8.5～18.4、0.1～0.6、4.0～6.8および1.4～2.3であった。同様に、日降水試料の湿性沈着量および降水量の最小値、最大値、平均値を第3表に示す。日降水試料中のSO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻、H⁺、NH₄⁺、Na⁺、K⁺、Ca²⁺ および Mg²⁺ の各年度の年間湿性沈着量（mmol/m²/年）は、それぞれ 13.8～18.8、14.7～21.5、10.7～20.6、

14.6～22.9、19.2～27.0、6.6～20.8、0.2～0.6、4.6～6.5および1.6～2.1であった。SO₄²⁻ および Ca²⁺ の海洋由来分を差し引いた非海塩性（nss-）のnss-SO₄²⁻ および nss-Ca²⁺ の年間沈着量は、対応する全SO₄²⁻ や全Ca²⁺ 沈着量の91～97%と多量を占めていた。降水量は年間806～1440mm、トータルの湿性イオン沈着量は、年間93～129mmol/m²で変化していた。8年間を通じた湿性沈着量の順位は、mmol/m²単位でNH₄⁺ > H⁺ > NO₃⁻ > SO₄²⁻ > Cl⁻ > Na⁺ > Ca²⁺ > Mg²⁺ > K⁺ であった。

日降水のpHはイオン成分の影響を受け、3.65～7.10の範囲で変化していた。水素イオン濃度は、降水中の酸性および塩基性成分のバランスによって決まるので、(1)式で示される。

第2表 日降水試料の濃度範囲と降水量加重平均濃度

| 年度 | 項目 | 範囲 | 平均 | 試料数 | 項目 | 範囲 | 平均 | 試料数 |
|------|---|-------------|------|-----|--|-------------|------|-----|
| 2000 | pH | 3.77 ~ 6.70 | 4.73 | 81 | EC (mS/m) | 0.22 ~ 11.6 | 1.61 | 81 |
| 2001 | | 3.67 ~ 6.28 | 4.55 | 70 | | 0.34 ~ 12.5 | 1.94 | 70 |
| 2002 | | 3.85 ~ 7.10 | 4.76 | 96 | | 0.23 ~ 13.3 | 1.47 | 96 |
| 2003 | | 3.74 ~ 6.37 | 4.82 | 105 | | 0.31 ~ 12.2 | 1.26 | 105 |
| 2004 | | 3.71 ~ 5.85 | 4.81 | 113 | | 0.21 ~ 14.5 | 1.24 | 113 |
| 2005 | | 3.79 ~ 6.96 | 4.64 | 97 | | 0.34 ~ 14.1 | 1.92 | 97 |
| 2006 | | 3.94 ~ 5.77 | 4.81 | 98 | | 0.20 ~ 12.0 | 1.38 | 98 |
| 2007 | | 3.65 ~ 5.95 | 4.73 | 87 | | 0.29 ~ 15.0 | 1.64 | 87 |
| 2000 | SO ₄ ²⁻ (μmol/l) | 1.6 ~ 168 | 17.8 | 91 | NO ₃ ⁻ (μmol/l) | 0.7 ~ 370 | 18.3 | 91 |
| 2001 | | 2.7 ~ 378 | 20.1 | 83 | | 1.8 ~ 618 | 18.3 | 83 |
| 2002 | | 1.1 ~ 169 | 14.6 | 101 | | 1.4 ~ 345 | 17.0 | 101 |
| 2003 | | 1.2 ~ 197 | 12.4 | 121 | | 1.4 ~ 191 | 12.9 | 121 |
| 2004 | | 0.9 ~ 177 | 11.3 | 122 | | 0.9 ~ 213 | 13.5 | 122 |
| 2005 | | 2.3 ~ 356 | 21.3 | 114 | | 1.4 ~ 243 | 24.3 | 114 |
| 2006 | | 0.9 ~ 141 | 14.4 | 109 | | 1.3 ~ 191 | 17.9 | 109 |
| 2007 | | 1.7 ~ 186 | 19.2 | 100 | | 2.1 ~ 288 | 22.2 | 100 |
| 2000 | Cl ⁻ (μmol/l) | 1.4 ~ 245 | 14.0 | 91 | NH ₄ ⁺ (μmol/l) | 4.8 ~ 295 | 27.8 | 91 |
| 2001 | | 1.5 ~ 885 | 14.8 | 83 | | 6.5 ~ 499 | 23.9 | 83 |
| 2002 | | 2.3 ~ 203 | 12.8 | 101 | | 4.3 ~ 291 | 24.5 | 101 |
| 2003 | | 0.9 ~ 205 | 11.7 | 121 | | 1.8 ~ 250 | 18.5 | 121 |
| 2004 | | 1.1 ~ 439 | 14.3 | 122 | | 1.0 ~ 253 | 16.0 | 122 |
| 2005 | | 1.5 ~ 366 | 14.4 | 114 | | 0.1 ~ 198 | 27.6 | 114 |
| 2006 | | 1.4 ~ 1147 | 12.6 | 109 | | 0.0 ~ 220 | 19.5 | 109 |
| 2007 | | 0.7 ~ 344 | 13.7 | 100 | | 3.2 ~ 232 | 27.8 | 100 |
| 2000 | Na ⁺ (μmol/l) | 0.6 ~ 201 | 9.9 | 91 | K ⁺ (μmol/l) | 0.0 ~ 14 | 0.6 | 91 |
| 2001 | | 0.8 ~ 683 | 10.8 | 83 | | 0.0 ~ 57 | 0.4 | 83 |
| 2002 | | 0.9 ~ 145 | 11.1 | 101 | | 0.0 ~ 12 | 0.2 | 101 |
| 2003 | | 1.1 ~ 163 | 8.9 | 121 | | 0.0 ~ 12 | 0.3 | 121 |
| 2004 | | 1.2 ~ 330 | 13.5 | 122 | | 0.0 ~ 9 | 0.1 | 122 |
| 2005 | | 2.8 ~ 290 | 15.2 | 114 | | 0.0 ~ 11 | 0.2 | 114 |
| 2006 | | 2.2 ~ 813 | 18.4 | 109 | | 0.0 ~ 13 | 0.4 | 109 |
| 2007 | | 0.4 ~ 200 | 8.5 | 100 | | 0.0 ~ 13 | 0.6 | 100 |
| 2000 | Ca ²⁺ (μmol/l) | 0.5 ~ 156 | 6.6 | 91 | Mg ²⁺ (μmol/l) | 0.0 ~ 35 | 2.1 | 91 |
| 2001 | | 0.3 ~ 173 | 5.7 | 83 | | 0.2 ~ 99 | 2.0 | 83 |
| 2002 | | 0.1 ~ 120 | 6.2 | 101 | | 0.1 ~ 23 | 1.9 | 101 |
| 2003 | | 0.2 ~ 148 | 4.4 | 121 | | 0.0 ~ 32 | 1.4 | 121 |
| 2004 | | 0.3 ~ 93 | 4.0 | 122 | | 0.0 ~ 42 | 1.4 | 122 |
| 2005 | | 0.3 ~ 322 | 6.8 | 114 | | 0.1 ~ 35 | 2.1 | 114 |
| 2006 | | 0.0 ~ 75 | 4.5 | 109 | | 0.0 ~ 84 | 1.8 | 109 |
| 2007 | | 0.3 ~ 100 | 6.1 | 100 | | 0.1 ~ 49 | 2.3 | 100 |

2007年度は2007年4月～2008年1月までのデータ（降雨採取機故障のため）

第3表 日降水試料の湿性沈着の最小値、最大値および年間沈着量

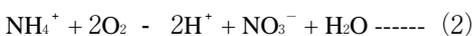
| 年度 | 項目 | 最小値 | 最大値 | 年間沈着 | 項目 | 最小値 | 最大値 | 年間沈着 | 項目 | 最小値 | 最大値 | 年間沈着 |
|------|-----------------------------------|---|---|------------------------------|-------------|---|---|---|------|---|------------------------------|------|
| | | ($\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{day}$) | ($\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{day}$) | (mmol/m^2) | | ($\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{day}$) | ($\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{day}$) | ($\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{day}$) | | ($\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{day}$) | (mmol/m^2) | |
| 2000 | SO ₄ ²⁻ | 5.5 ~ 684 | 17.3 | NO ₃ ⁻ | 7.2 ~ 1109 | 17.8 | Cl ⁻ | 6.3 ~ 1857 | 13.6 | | | |
| 2001 | | 3.1 ~ 1839 | 16.2 | | 3.4 ~ 1381 | 14.7 | | 2.1 ~ 1238 | 11.9 | | | |
| 2002 | | 6.2 ~ 577 | 13.8 | | 2.9 ~ 815 | 16.0 | | 4.1 ~ 1138 | 12.1 | | | |
| 2003 | | 3.1 ~ 925 | 15.6 | | 4.1 ~ 789 | 16.2 | | 3.0 ~ 817 | 14.6 | | | |
| 2004 | | 2.3 ~ 772 | 16.3 | | 1.8 ~ 887 | 19.4 | | 1.2 ~ 2856 | 20.6 | | | |
| 2005 | | 7.2 ~ 1042 | 18.8 | | 3.4 ~ 1283 | 21.5 | | 7.1 ~ 1293 | 12.7 | | | |
| 2006 | | 2.0 ~ 960 | 16.2 | | 4.1 ~ 1634 | 20.2 | | 4.9 ~ 817 | 14.2 | | | |
| 2007 | | 2.1 ~ 1080 | 15.0 | | 6.3 ~ 1127 | 17.4 | | 3.9 ~ 1040 | 10.7 | | | |
| 2000 | H ⁺ | 0.2 ~ 1154 | 17.9 | NH ₄ ⁺ | 26.3 ~ 1372 | 27.0 | Na ⁺ | 1.4 ~ 1626 | 9.6 | | | |
| 2001 | | 1.0 ~ 3791 | 22.9 | | 9.4 ~ 1309 | 19.2 | | 1.2 ~ 1018 | 8.7 | | | |
| 2002 | | 0.1 ~ 1047 | 16.5 | | 10.9 ~ 2390 | 23.0 | | 2.6 ~ 913 | 10.4 | | | |
| 2003 | | 0.9 ~ 885 | 18.9 | | 2.5 ~ 1745 | 23.3 | | 2.3 ~ 711 | 11.1 | | | |
| 2004 | | 7.7 ~ 1076 | 22.2 | | 5.9 ~ 974 | 23.0 | | 1.6 ~ 2330 | 19.5 | | | |
| 2005 | | 0.2 ~ 1414 | 20.4 | | 1.2 ~ 1515 | 24.4 | | 4.8 ~ 1015 | 13.4 | | | |
| 2006 | | 2.2 ~ 2101 | 17.3 | | 0.0 ~ 2110 | 21.9 | | 5.2 ~ 796 | 20.8 | | | |
| 2007 | | 7.1 ~ 892 | 14.6 | | 8.8 ~ 1096 | 21.9 | | 1.4 ~ 815 | 6.6 | | | |
| 2000 | K ⁺ | 0.0 ~ 66 | 0.60 | Ca ²⁺ | 0.9 ~ 611 | 6.46 | Mg ²⁺ | 0.0 ~ 136 | 1.99 | | | |
| 2001 | | 0.0 ~ 118 | 0.33 | | 1.3 ~ 282 | 4.61 | | 0.4 ~ 146 | 1.62 | | | |
| 2002 | | 0.0 ~ 19 | 0.18 | | 1.8 ~ 285 | 5.85 | | 0.7 ~ 115 | 1.78 | | | |
| 2003 | | 0.0 ~ 42 | 0.37 | | 1.4 ~ 344 | 5.48 | | 0.0 ~ 74 | 1.70 | | | |
| 2004 | | 0.0 ~ 29 | 0.19 | | 0.9 ~ 606 | 5.77 | | 0.0 ~ 245 | 2.04 | | | |
| 2005 | | 0.0 ~ 31 | 0.20 | | 0.6 ~ 806 | 6.03 | | 0.3 ~ 142 | 1.83 | | | |
| 2006 | | 0.0 ~ 31 | 0.40 | | 0.0 ~ 479 | 5.11 | | 0.0 ~ 96 | 2.05 | | | |
| 2007 | | 0.0 ~ 69 | 0.46 | | 1.6 ~ 767 | 4.76 | | 0.3 ~ 200 | 1.76 | | | |
| 2000 | nss-SO ₄ ²⁻ | 5.4 ~ 670 | 16.7 | nss-Ca ²⁺ | 0.9 ~ 606 | 6.3 | Total Ion | 61 ~ 8617 | 112 | | | |
| 2001 | | 3.0 ~ 1827 | 15.7 | | 1.3 ~ 279 | 4.4 | | 23 ~ 7780 | 100 | | | |
| 2002 | | 5.6 ~ 553 | 13.1 | | 1.0 ~ 274 | 5.6 | | 51 ~ 4509 | 100 | | | |
| 2003 | | 2.5 ~ 914 | 14.9 | | 1.4 ~ 335 | 5.2 | | 24 ~ 4961 | 107 | | | |
| 2004 | | 2.0 ~ 753 | 15.1 | | 0.8 ~ 599 | 5.3 | | 18 ~ 6424 | 129 | | | |
| 2005 | | 6.9 ~ 1034 | 18.0 | | 0.4 ~ 966 | 5.7 | | 54 ~ 5816 | 119 | | | |
| 2006 | | 1.4 ~ 951 | 14.9 | | 0.0 ~ 476 | 4.7 | | 41 ~ 8483 | 118 | | | |
| 2007 | | 2.0 ~ 1031 | 14.7 | | 1.5 ~ 749 | 4.6 | | 35 ~ 6171 | 93 | | | |

2007年度は2007年4月～2008年1月までのデータ Total Ion = SO₄²⁻ + NO₃⁻ + Cl⁻ + H⁺ + NH₄⁺ + Na⁺ + K⁺ + Ca²⁺ + Mg²⁺

[H⁺] = 酸性成分 - 塩基性成分

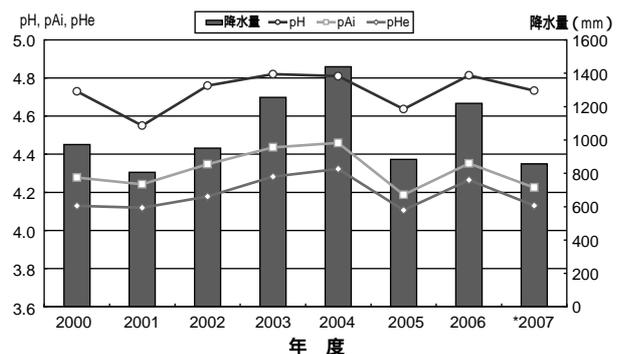
$$\begin{aligned}
 &= ([\text{H}_2\text{SO}_4] + [\text{HNO}_3]) - ([\text{NH}_3] + [\text{CaCO}_3]) \\
 &= ([\text{nss-SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]) - ([\text{NH}_4^+] + [\text{nss-Ca}^{2+}]) \text{ -----} \\
 &(1)
 \end{aligned}$$

降水中に見出されるnss-SO₄²⁻とNO₃⁻は酸性に寄与するのに対して、NH₄⁺とnss-Ca²⁺は塩基性に寄与する。しかしながら、NH₄⁺はバクテリアなどの作用により、土壌中では(2)式に示した酸化反応によりNO₃⁻に変化するので、土壌の酸性化に寄与するイオンであることを認識する必要がある。



さて、pHは水素イオン濃度に基づく指標、pH = -log[H⁺]で示され、降水のpHは(1)式で示したようにNH₄⁺やnss-Ca²⁺による中和が起こった後の状態を見ているこ

とになる。それでは中和が起こる前の元々あった酸濃度は(2[nss-SO₄²⁻] + [NO₃⁻])であり、これをAiとすると、NH₄⁺やnss-Ca²⁺による中和が起こる前(initial)のpHは



第1図 年降水加重平均のpH, pAi, pHeおよび降水量

$pAi = -\log(2[\text{Inss-SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-])^{15)}$ で見積もる事ができる。一方、 $[\text{NH}_4^+]$ は(2)式より $2[\text{H}^+]$ を放出するので、土壌にとっての実質的(effective)なpHは $pHe = -\log([\text{H}^+] + 2[\text{NH}_4^+])$ と見積もられる¹⁶⁾。降水のpHを現在とすると、pAiは過去、pHeは未来のpHとみることが出来る。第1図に年降水量加重平均のpH、pAiおよびpHeを降水量と共に示す。降水のpHが4.55～4.82であったのに対して、pAiは4.19～4.46、pHeは4.11～4.32であった。中和が起こる前のpAiがpHを0.4程度下げること、また、生態系の酸性化を考えると、降水のアルカリ化に寄与する NH_4^+ が、実は逆にpHを約0.5下げることが分かった。

2. 乾性沈着

第4表に2000～2007年度に週毎に採取したフィルター

パック法による粒子状とガス状成分の濃度範囲および年度平均値を示す。粒子状成分である SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} および Mg^{2+} の年度平均濃度の順位は $\text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ で、それぞれ48.7～62.8、51.7～60.8、22.6～40.4、107.3～137.4、32.2～45.5、2.2～5.8、10.9～18.5および4.2～6.1 nmol/m³であった。また、ガス状成分である SO_2 、 HNO_3 、 HCl および NH_3 の年度平均濃度の順位は $\text{NH}_3 > \text{SO}_2 > \text{HCl}$ 、 HNO_3 で、それぞれ71.7～118.6、29.7～42.4、31.6～43.6および179～267 nmol/m³であった。

硫酸塩、硝酸塩、塩化物、アンモニウムに対応する粒子状、ガス状および湿性沈着成分の8年間の月毎の濃度変動を第2図に示す。湿性沈着成分は、対応する粒子やガス状成分濃度の変動に比べて比較の変動が大きかった。

第4表 週フィルターパック法による粒子およびガス状物質の成分濃度範囲とその年度平均濃度

| (1) 粒子状成分 | | | | | (2) ガス状成分 | | | | |
|-----------|--|------------|-------|----|-----------|--|-------------|-------|----|
| 年度 | 項目 | 範囲 | 平均 | N | 年度 | 項目 | 範囲 | 平均 | N |
| 2000 | SO_4^{2-} (nmol/m ³) | 31.1 ~ 147 | 62.4 | 51 | 2000 | NO_3^- (nmol/m ³) | 23.2 ~ 141 | 59.8 | 51 |
| 2001 | | 13.5 ~ 130 | 58.4 | 51 | 2001 | | 19.6 ~ 155 | 60.8 | 51 |
| 2002 | | 21.5 ~ 134 | 49.8 | 51 | 2002 | | 17.3 ~ 132 | 56.7 | 51 |
| 2003 | | 20.3 ~ 108 | 48.7 | 46 | 2003 | | 13.2 ~ 116 | 51.8 | 46 |
| 2004 | | 20.7 ~ 112 | 53.9 | 46 | 2004 | | 16.0 ~ 112 | 55.4 | 46 |
| 2005 | | 19.4 ~ 155 | 61.7 | 51 | 2005 | | 16.3 ~ 148 | 58.8 | 51 |
| 2006 | | 30.7 ~ 141 | 62.8 | 49 | 2006 | | 20.7 ~ 159 | 58.4 | 49 |
| 2007 | | 19.0 ~ 181 | 56.7 | 49 | 2007 | | 12.6 ~ 139 | 51.7 | 49 |
| 2000 | Cl^- (nmol/m ³) | 2.4 ~ 130 | 40.4 | 51 | 2000 | NH_4^+ (nmol/m ³) | 44.7 ~ 212 | 131.1 | 51 |
| 2001 | | 3.9 ~ 115 | 37.4 | 51 | 2001 | | 19.0 ~ 257 | 132.1 | 51 |
| 2002 | | 3.0 ~ 97 | 34.9 | 51 | 2002 | | 23.0 ~ 262 | 116.4 | 51 |
| 2003 | | 2.4 ~ 74 | 28.9 | 46 | 2003 | | 31.3 ~ 196 | 107.3 | 46 |
| 2004 | | 2.6 ~ 84 | 28.5 | 46 | 2004 | | 29.8 ~ 204 | 113.1 | 46 |
| 2005 | | 2.0 ~ 63 | 25.2 | 51 | 2005 | | 33.4 ~ 283 | 137.4 | 51 |
| 2006 | | 1.4 ~ 81 | 26.1 | 49 | 2006 | | 27.0 ~ 362 | 131.9 | 49 |
| 2007 | | 1.0 ~ 80 | 22.6 | 49 | 2007 | | 27.5 ~ 342 | 121.5 | 49 |
| 2000 | Na^+ (nmol/m ³) | 17.4 ~ 75 | 45.3 | 51 | 2000 | K^+ (nmol/m ³) | 2.2 ~ 15 | 5.8 | 51 |
| 2001 | | 15.5 ~ 96 | 45.5 | 51 | 2001 | | 1.2 ~ 13 | 3.9 | 51 |
| 2002 | | 15.8 ~ 89 | 43.4 | 51 | 2002 | | 1.3 ~ 15 | 4.1 | 51 |
| 2003 | | 16.8 ~ 73 | 37.0 | 46 | 2003 | | 0.5 ~ 5 | 2.4 | 46 |
| 2004 | | 20.0 ~ 71 | 40.7 | 46 | 2004 | | 0.3 ~ 5 | 2.2 | 46 |
| 2005 | | 17.5 ~ 77 | 38.5 | 51 | 2005 | | 0.5 ~ 10 | 2.7 | 51 |
| 2006 | | 15.8 ~ 68 | 35.9 | 49 | 2006 | | 1.5 ~ 12 | 4.6 | 49 |
| 2007 | | 13.2 ~ 60 | 32.2 | 49 | 2007 | | 1.8 ~ 10 | 4.3 | 49 |
| 2000 | Ca^{2+} (nmol/m ³) | 7.4 ~ 68 | 18.5 | 51 | 2000 | Mg^{2+} (nmol/m ³) | 3.1 ~ 16 | 5.9 | 51 |
| 2001 | | 4.3 ~ 73 | 17.6 | 51 | 2001 | | 2.2 ~ 18 | 6.1 | 51 |
| 2002 | | 4.4 ~ 67 | 18.2 | 51 | 2002 | | 1.3 ~ 13 | 5.6 | 51 |
| 2003 | | 4.5 ~ 38 | 13.1 | 46 | 2003 | | 1.4 ~ 11 | 5.1 | 46 |
| 2004 | | 3.1 ~ 27 | 11.8 | 46 | 2004 | | 1.6 ~ 12 | 5.1 | 46 |
| 2005 | | 5.5 ~ 30 | 13.9 | 51 | 2005 | | 2.1 ~ 10 | 5.2 | 51 |
| 2006 | | 4.7 ~ 33 | 12.2 | 49 | 2006 | | 1.8 ~ 13 | 5.3 | 49 |
| 2007 | | 4.4 ~ 43 | 10.9 | 49 | 2007 | | 1.3 ~ 11 | 4.2 | 49 |
| 2000 | SO_2 (nmol/m ³) | 46.4 ~ 396 | 114.6 | 51 | 2000 | HNO_3 (nmol/m ³) | 4.4 ~ 165 | 42.4 | 51 |
| 2001 | | 35.4 ~ 278 | 118.6 | 51 | 2001 | | 6.3 ~ 119 | 33.0 | 51 |
| 2002 | | 27.9 ~ 195 | 79.4 | 51 | 2002 | | 5.9 ~ 113 | 30.6 | 51 |
| 2003 | | 26.0 ~ 152 | 71.7 | 46 | 2003 | | 4.6 ~ 118 | 29.7 | 46 |
| 2004 | | 34.8 ~ 157 | 79.2 | 46 | 2004 | | 4.7 ~ 103 | 32.2 | 46 |
| 2005 | | 26.9 ~ 231 | 81.6 | 51 | 2005 | | 3.8 ~ 127 | 34.3 | 51 |
| 2006 | | 28.0 ~ 188 | 76.2 | 49 | 2006 | | 6.7 ~ 139 | 35.1 | 49 |
| 2007 | | 27.2 ~ 148 | 74.3 | 49 | 2007 | | 6.6 ~ 131 | 31.3 | 49 |
| 2000 | HCl (nmol/m ³) | 6.1 ~ 82 | 43.6 | 51 | 2000 | NH_3 (nmol/m ³) | 135.9 ~ 368 | 267 | 51 |
| 2001 | | 12.6 ~ 67 | 38.7 | 51 | 2001 | | 70.6 ~ 355 | 240 | 51 |
| 2002 | | 11.1 ~ 59 | 31.6 | 51 | 2002 | | 117.2 ~ 345 | 236 | 51 |
| 2003 | | 12.0 ~ 66 | 31.6 | 46 | 2003 | | 77.2 ~ 324 | 200 | 46 |
| 2004 | | 11.1 ~ 80 | 36.9 | 46 | 2004 | | 109.7 ~ 308 | 215 | 46 |
| 2005 | | 8.0 ~ 61 | 33.7 | 51 | 2005 | | 97.6 ~ 320 | 216 | 51 |
| 2006 | | 12.3 ~ 59 | 34.1 | 49 | 2006 | | 84.9 ~ 359 | 195 | 49 |
| 2007 | | 7.7 ~ 68 | 32.8 | 49 | 2007 | | 106.4 ~ 278 | 179 | 49 |

N：有効データ数

第5表 大阪での黄砂観測日、全国の観測地点数および黄砂日の降水量

| 黄砂観測日* | 全国観測地点数* | 降水量** (mm) | 黄砂観測日* | 全国観測地点数* | 降水量** (mm) | 黄砂観測日* | 全国観測地点数* | 降水量** (mm) |
|------------|----------|------------|------------|----------|------------|------------|----------|------------|
| 2000. 4. 8 | 52 | 0.0 | 2002. 4. 9 | 46 | 1.2 | 2004. 5. 7 | 19 | 0.0 |
| 2000. 4. 9 | 30 | 0.0 | 2002. 4.10 | 64 | 0.0 | 2004. 5. 8 | 19 | 1.8 |
| 2000. 4.10 | 21 | 13.8 | 2002. 4.11 | 53 | 13.3 | 2005. 2.23 | 28 | 0.0 |
| 2000. 4.12 | 25 | 0.0 | 2002. 4.13 | 35 | 0.0 | 2005. 2.24 | 20 | 11.2 |
| 2000. 4.13 | 21 | 0.0 | 2002. 4.14 | 35 | 0.0 | 2005. 4.16 | 25 | 0.0 |
| 2000. 4.14 | 35 | 4.9 | 2002. 4.15 | 21 | 0.0 | 2005. 4.21 | 46 | 0.0 |
| 2000. 4.15 | 11 | 8.1 | 2002.11.12 | 54 | 0.0 | 2005. 4.22 | 30 | 0.0 |
| 2000. 4.22 | 32 | 0.0 | 2002.11.13 | 37 | 0.0 | 2005.11. 7 | 32 | 0.0 |
| 2000. 4.23 | 28 | 0.0 | 2003. 3.26 | 15 | 0.0 | 2005.11. 8 | 36 | 0.0 |
| 2001. 3. 4 | 9 | 0.0 | 2003. 3.27 | 29 | 1.4 | 2006. 3.23 | 26 | 0.0 |
| 2001. 3. 6 | 34 | 0.0 | 2003. 4.13 | 37 | 0.0 | 2006. 3.24 | 13 | 0.0 |
| 2001. 3. 7 | 42 | 0.0 | 2003. 4.14 | 22 | 1.5 | 2006. 4. 8 | 51 | 0.0 |
| 2001. 3.19 | 28 | 0.0 | 2004. 2.26 | 11 | 0.0 | 2006. 4. 9 | 32 | 0.0 |
| 2001. 3.20 | 31 | 0.0 | 2004. 3.12 | 40 | 0.0 | 2006. 4.18 | 51 | 0.0 |
| 2001. 3.21 | 40 | 0.0 | 2004. 3.13 | 9 | 0.0 | 2006. 4.24 | 51 | 0.0 |
| 2001. 3.22 | 43 | 0.0 | 2004. 3.14 | 12 | 0.0 | 2006. 4.25 | 54 | 0.0 |
| 2001. 3.23 | 33 | 0.0 | 2004. 3.15 | 17 | 0.0 | 2006. 4.30 | 31 | 0.0 |
| 2001. 3.24 | 26 | 2.6 | 2004. 3.16 | 12 | 0.0 | 2006. 5. 1 | 28 | 1.2 |
| 2001. 3.25 | 20 | 13.2 | 2004. 3.17 | 5 | 9.3 | 2007. 3.28 | 36 | 0.0 |
| 2001. 4.13 | 27 | 0.0 | 2004. 3.31 | 32 | 0.0 | 2007. 3.29 | 20 | 0.0 |
| 2001. 5.18 | 34 | 0.0 | 2004. 4. 1 | 8 | 11.4 | 2007. 4. 1 | 53 | 0.4 |
| 2002. 3.18 | 53 | 0.0 | 2004. 4. 3 | 28 | 6.8 | 2007. 4. 2 | 65 | 0.0 |
| 2002. 3.31 | 24 | 0.0 | 2004. 4.17 | 23 | 0.0 | 2007. 4. 3 | 35 | 0.0 |
| 2002. 4. 1 | 38 | 0.0 | 2004. 4.18 | 20 | 1.4 | 2007. 5.26 | 62 | 0.0 |
| 2002. 4. 2 | 45 | 0.0 | 2004. 4.22 | 41 | 2.1 | 2007. 5.27 | 56 | 0.0 |
| 2002. 4. 3 | 48 | 2.5 | 2004. 4.23 | 20 | 0.0 | 2008. 3. 3 | 55 | ---- |

*気象庁ホームページ(全国85地点で観測): http://www.data.kishou.go.jp/obs-env/kosahp/kosa_data_index.html

**降水量: 黄砂日に大阪府環境農林水産総合研究所で9:00から翌日の9:00まで採取

第6表 黄砂日と非黄砂日における降水中の陰・陽イオン成分のモル割合(%)およびその比

| 降水成分(%) | 黄砂日(A) | 非黄砂日(B) | 比(A/B) |
|-----------------------------------|-----------|-----------|--------|
| | AVE ± SD | AVE ± SD | |
| SO ₄ ²⁻ (%) | 36 ± 9 | 33 ± 11 | 1.11 |
| NO ₃ ⁻ (%) | 41 ± 12 | 37 ± 13 | 1.09 |
| Cl ⁻ (%) | 23 ± 12 | 30 ± 16 | 0.77* |
| NH ₄ ⁺ (%) | 40 ± 14 | 53 ± 19 | 0.75** |
| Na ⁺ (%) | 18 ± 12 | 28 ± 17 | 0.66** |
| K ⁺ (%) | 1.1 ± 1.1 | 0.7 ± 1.2 | 1.65 |
| Ca ²⁺ (%) | 23 ± 9 | 14 ± 8 | 1.67** |
| Mg ²⁺ (%) | 6 ± 3 | 5 ± 3 | 1.20 |

AVE: 平均値, SD: 標準偏差, データ数: (A) = 19, (B) = 776

測定地点: 大阪府環境農林水産総合研究所屋上

有意水準: *: <0.05, **: <0.01

った日の流跡線数は19で、降水のなかった日が58であった。いずれの流跡線も殆どが大陸からのものであり、高度6000m以下で広く変化していた。

5. 高い湿性沈着量

高い湿性沈着量のあった試料の特性を調べるために、その日付を8年の調査期間から抽出した。nss-SO₄²⁻、

第7表 黄砂日と非黄砂日における大気汚染物質濃度およびその比

| 大気汚染物質 | 黄砂日(A) | | 非黄砂日(B) | | 比(A/B) |
|-----------------------------|-------------|----|-------------|------|--------|
| | AVE ± SD | N | AVE ± SD | N | |
| SO ₂ (ppb) | 7.2 ± 2.5 | 78 | 5.3 ± 2.6 | 2823 | 1.36** |
| NO (ppb) | 17 ± 15 | 76 | 15 ± 18 | 2774 | 1.15 |
| NO ₂ (ppb) | 35 ± 11 | 76 | 28 ± 10 | 2774 | 1.24** |
| Ox (ppb) | 27 ± 10 | 78 | 23 ± 11 | 2773 | 1.22** |
| SPM (μg/m ³) | 61 ± 31 | 78 | 30 ± 15 | 2754 | 2.05** |
| PM 2.5 (μg/m ³) | 34 ± 12 | 56 | 20 ± 10 | 2162 | 1.65** |
| CO (ppm) | 0.73 ± 0.24 | 78 | 0.58 ± 0.25 | 2814 | 1.24** |
| CH ₄ (ppmC) | 1.89 ± 0.04 | 69 | 1.86 ± 0.06 | 2683 | 1.01** |
| NMHC (ppmC) | 0.32 ± 0.14 | 69 | 0.32 ± 0.17 | 2683 | 1.00 |

AVE: 平均値, SD: 標準偏差, N: 有効データ数

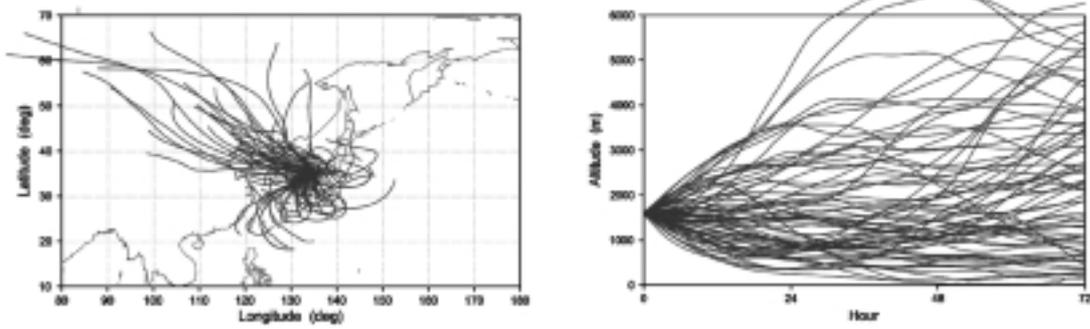
(日平均値, 2000~2007年度)

測定地点: 大阪府環境農林水産総合研究所屋上

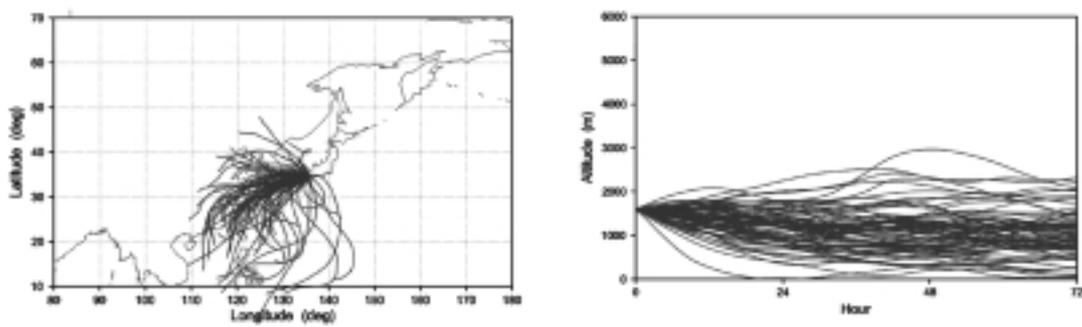
有意水準 **: <0.01

NO₃⁻, NH₄⁺, nss-Ca²⁺は、(1)式にあるように[H⁺]に参与する成分であることから、これらの4成分について沈着が多かった方から5番目までの日湿性沈着量を第8表に示す。2003/4/23, 2005/5/23, 2005/7/3, 2006/8/13では、nss-Ca²⁺を除き他の2~3成分を多く含んでいた。

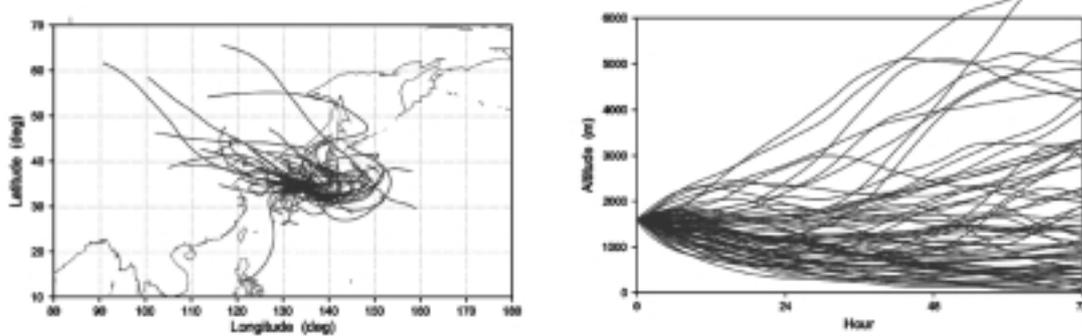
4月（春）



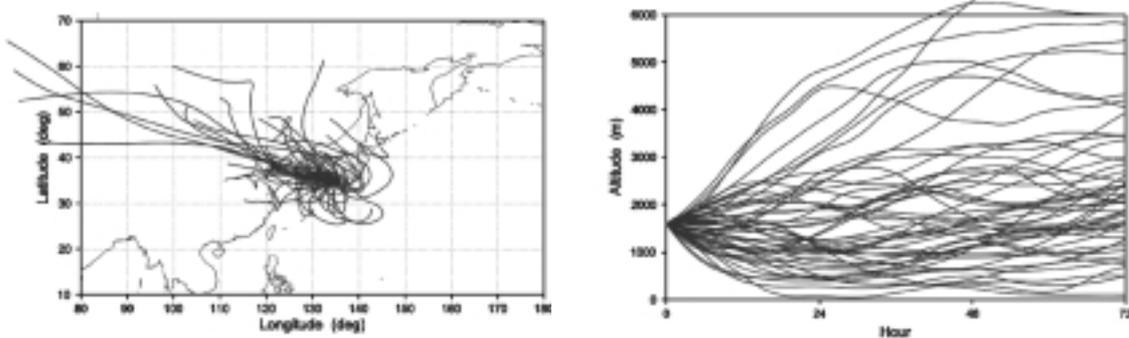
7月（夏）



10月（秋）

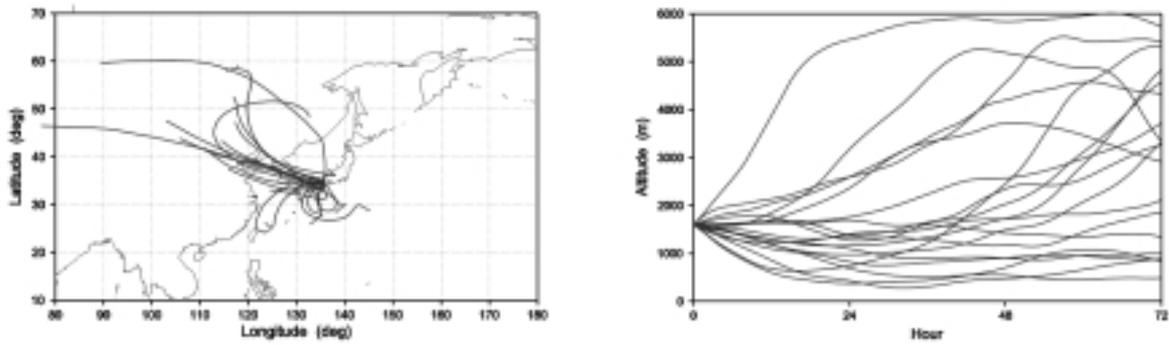


1月（冬）

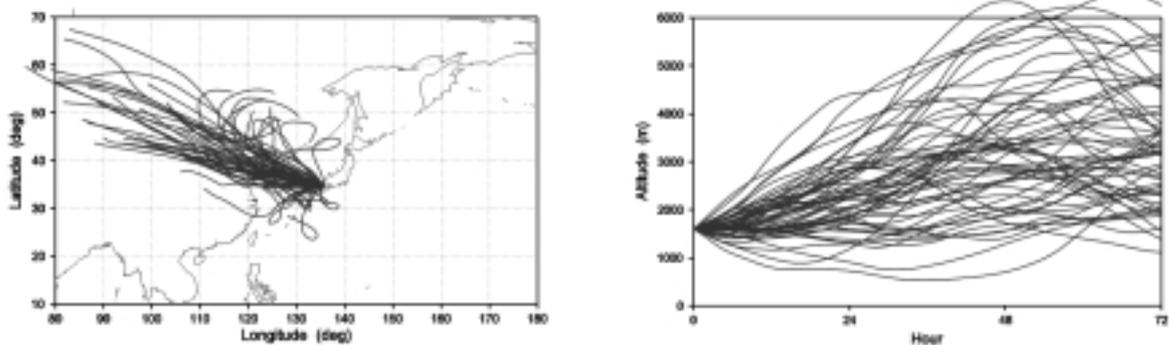


第4図 2000～2007年度における降雨採取日についての季節別の3日間後方流跡線チャート
 モデル：Kinematic，モード：Backward，位置：北緯34.680° 東経135.535° 高度1600m
 開始時間：降水を採取した日の21:00 (UTC)，トラジェクトリ時間：72時間

降水のあった黄砂観測日



降水のなかった黄砂観測日



第5図 2000～2007年度における降雨採取した黄砂日と降雨のなかった黄砂日の3日間後方流跡線チャート
 モデル：Kinematic，モード：Backward，位置：北緯34.680°東経135.535°高度1600m
 開始時間：大阪で黄砂を観測した日の21:00(UTC)，トラジェクトリ時間：72時間

第8表 日降水中nss-SO₄²⁻，NO₃⁻，NH₄⁺，nss-Ca²⁺ についての上位5番目までの湿性沈着量とその年月日
 (2000～2007年度)

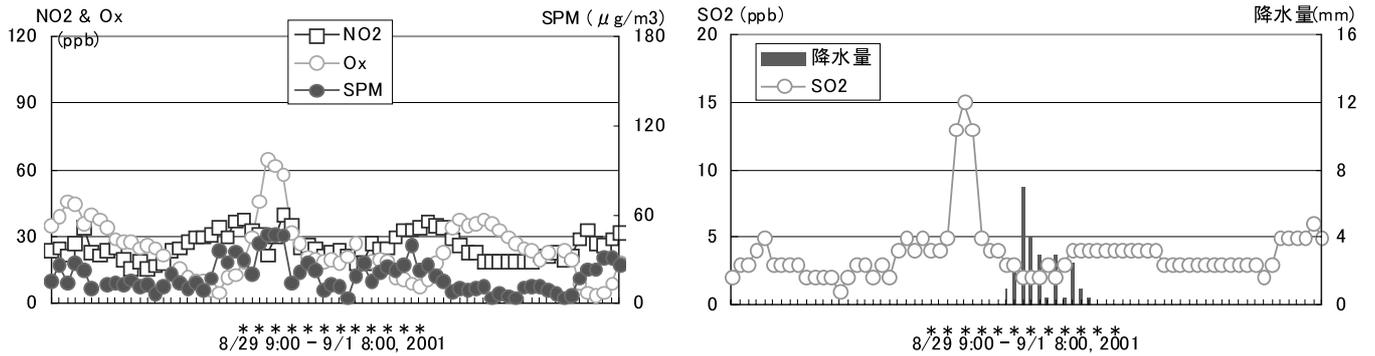
| 順位 | nss-SO ₄ ²⁻ mmol/m ² | 年/月/日 (降水量, mm) | NO ₃ ⁻ mmol/m ² | 年/月/日 (降水量, mm) | NH ₄ ⁺ mmol/m ² | 年/月/日 (降水量, mm) | nss-Ca ²⁺ mmol/m ² | 年/月/日 (降水量, mm) |
|----|--|--------------------|---|--------------------|---|--------------------|---|--------------------|
| 1 | 1.83 | 2001/8/30(28.1) | 1.63 | 2006/8/13(21.1) | 2.39 | 2002/11/25(27.0) | 0.97 | 2006/ 3/11(3.0) |
| 2 | 1.32 | 2005/7/ 3(44.1) | 1.40 | 2005/5/23(14.8) | 2.18 | 2005/ 7/ 3(44.1) | 0.73 | 2007/ 5/18(9.3) |
| 3 | 1.13 | 2005/5/23(14.8) | 1.38 | 2001/8/25(16.0) | 2.17 | 2003/ 4/23(39.1) | 0.63 | 2004/ 4/ 3(6.8) |
| 4 | 1.07 | 2003/4/23(39.1) | 1.21 | 2005/7/ 3(44.1) | 1.66 | 2005/ 5/23(14.8) | 0.61 | 2000/ 4/14(4.9) |
| 5 | 1.05 | 2006/3/11(3.0) | 1.11 | 2000/6/13(11.8) | 1.53 | 2006/ 8/13(21.1) | 0.39 | 2002/12/21(35.7) |

nss-SO₄²⁻，NO₃⁻，NH₄⁺，nss-Ca²⁺ の最も多い沈着量は，1日当たりそれぞれ1.83，1.63，2.39，0.97 mmol/m²であった。

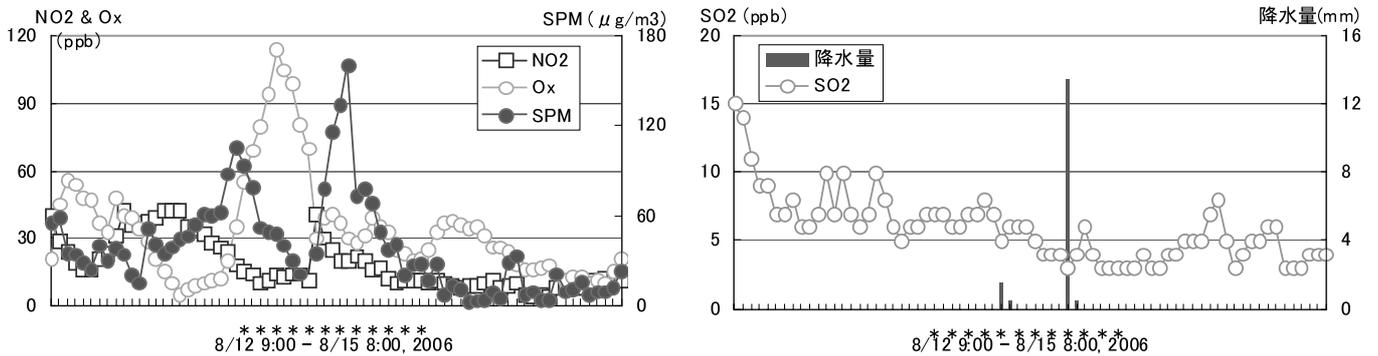
本調査では，同じ場所(当研究所)で大気汚染物質と気象パラメータが国設局としてモニタリングしていたことから，湿性沈着とこれらのモニタリング項目との関係を解析した。ここでは，第6図に上記4イオン成分に関

して最も多い湿性沈着日とその前後日の大気汚染物質(NO₂，Ox，SPM，SO₂)濃度と降水量の時間変化を示す。最も多いnss-SO₄²⁻沈着は2001/8/30に観測され，降水量のピークは20:00で，風速はかなり大きく(約4m/s)，SO₂ピーク(15ppb)は13:00であった。NO₃⁻沈着は2006/8/13に最も多く観測され，降水量のピークは8/14の1:00で，その前の時間にOx(114ppb)とSPM(161 μg/m³)の高濃度

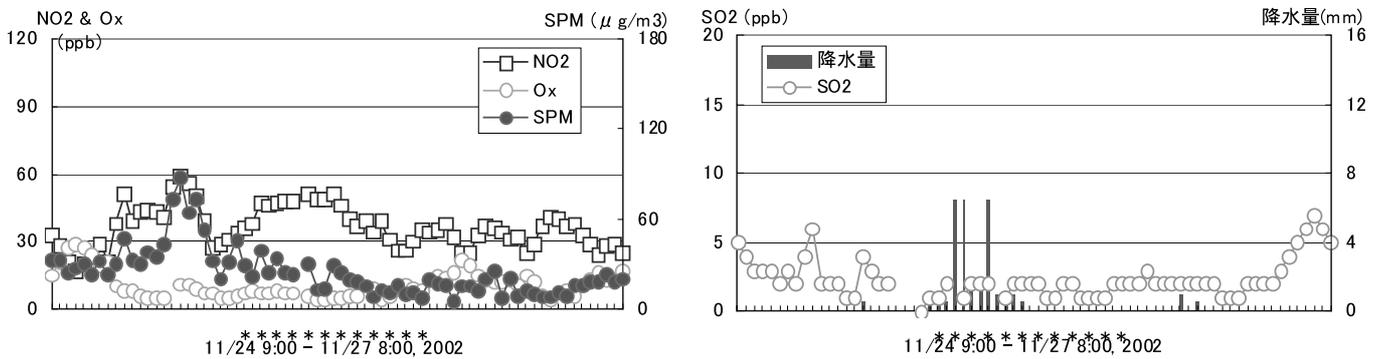
(1) nss-SO₄²⁻の最大沈着日(2001年8月30日)



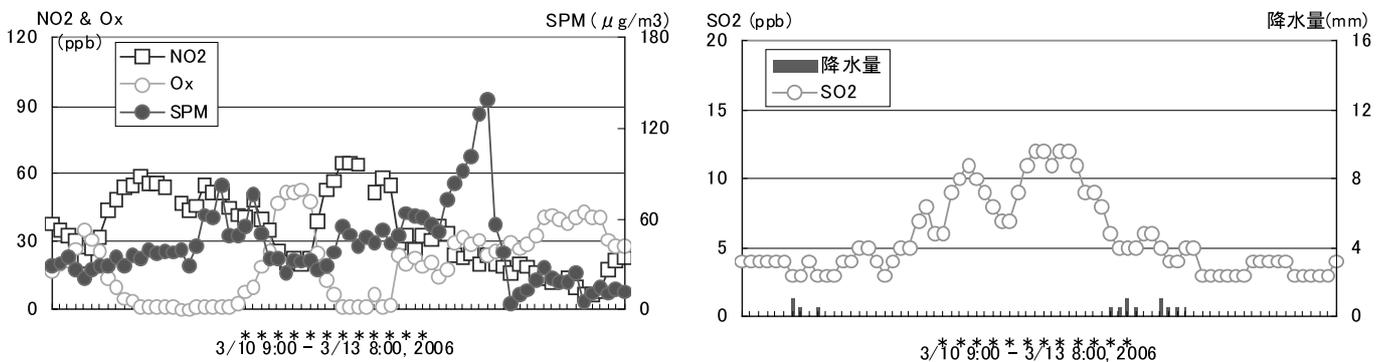
(2) NO₃⁻の最大沈着日(2006年8月13日)



(3) NH₄⁺の最大沈着日(2002年11月25日)

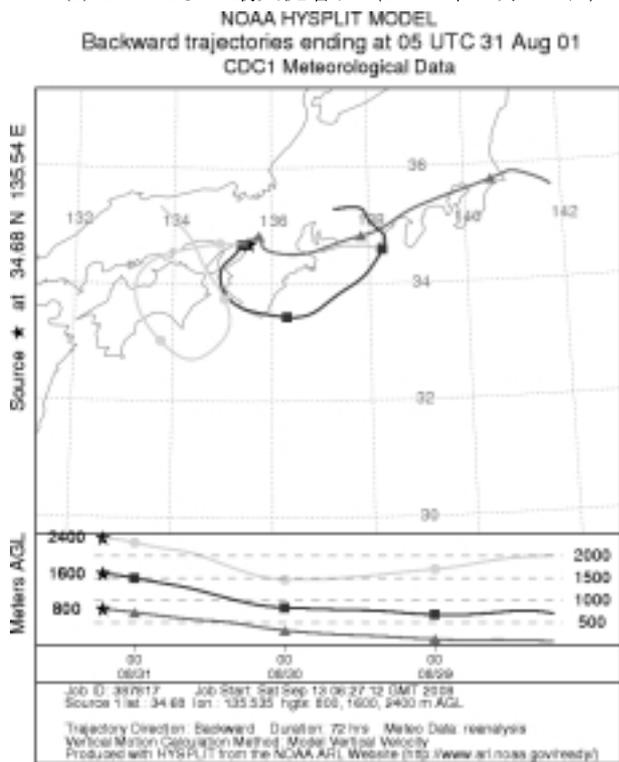


(4) nss-Ca²⁺の最大沈着日(2006年3月11日)

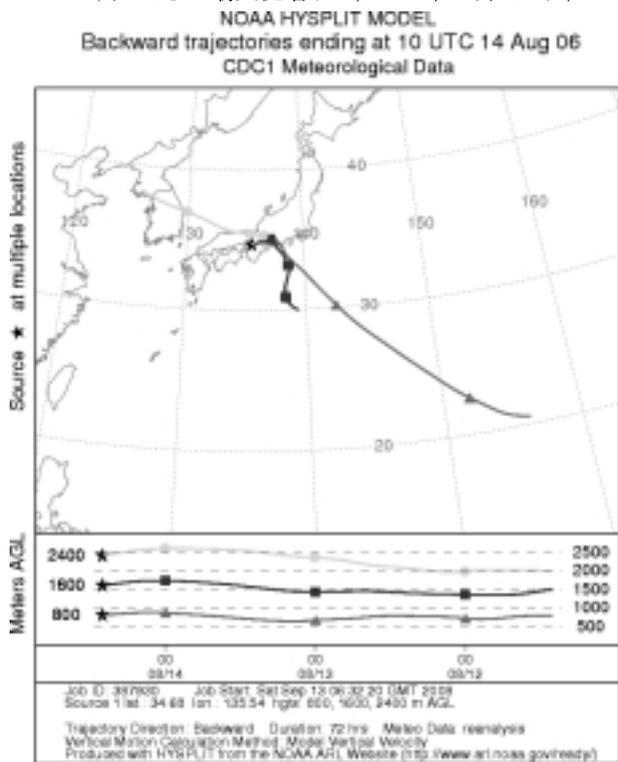


第6図 nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, nss-Ca²⁺で最も多い湿性沈着日を含む前後日の大気汚染物質(NO₂, Ox, SPM, SO₂)濃度と降水量の時間変化

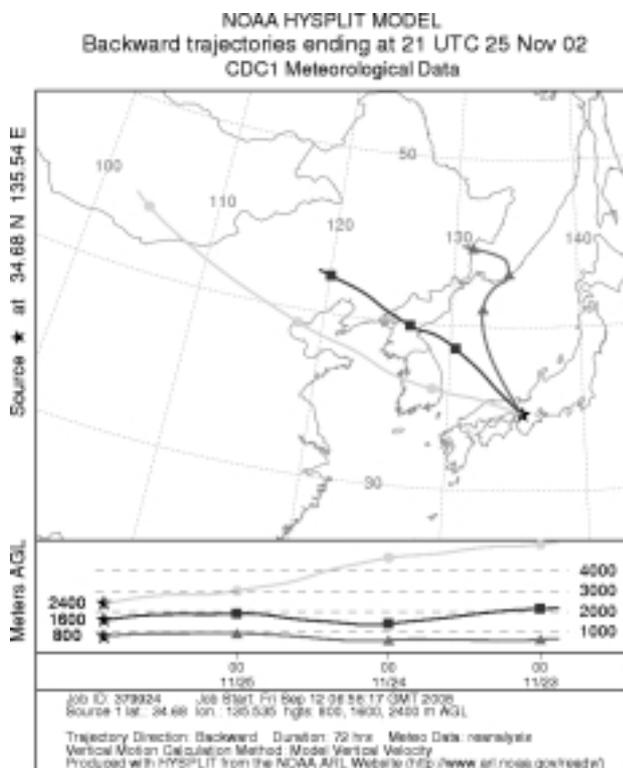
(1) nss-SO₄²⁻の最大沈着日(2001年8月30日)



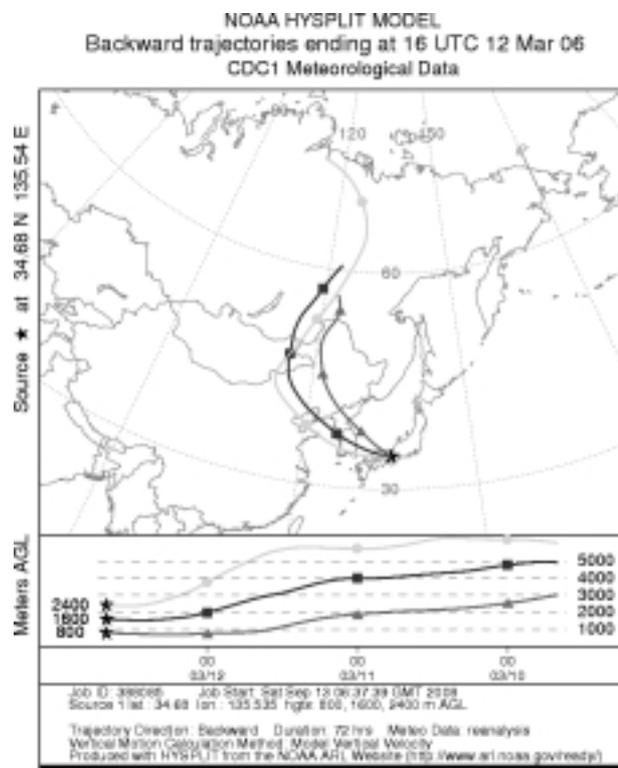
(2) NO₃⁻の最大沈着日(2006年8月13日)



(3) NH₄⁺の最大沈着日(2002年11月25日)



(4) nss-Ca²⁺の最大沈着日(2006年3月11日)



第7図 nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, nss-Ca²⁺についての最も多い湿性沈着観測日の3日間後方流跡線チャート
モデル: Vertical Velocity, モード: Backward, 位置: 北緯34.680° 東経135.535° 高度1600m
開始時間: 最大降水採取のUTC時間, トラジェクトリ時間: 72時間

ピークがあった。NH₄⁺の場合は、O_x濃度が日中と夜間を通じて極端に低濃度であった。nss-Ca²⁺の最大沈着は2006/3/11にみられ、3/12 7:00の降水量ピークの前に比較的高濃度のSO₂(12ppb)とNO₂(65ppb)のピークが観測されていた。

これらの最高湿性沈着観測日の降水ピーク観測時間(協定世界時に換算)を到達時に設定した場合の後方流跡線を第7図に示す。到達高度は800, 1600, 2400mの3高度、到達緯度経度は当研究所に固定し、HYSPLITにより3日間の後方流跡線解析を実施した。その結果、2001/8/30の流跡線は短距離で分散していたが、第6図からも分かるように、降雨前の比較的高濃度のSO₂とO_xが降水中のnss-SO₄²⁻の高沈着をもたらしたものと考えられた。2006/8/13と2002/11/25は中距離の流跡線であった。前者は、高度の高い2400mとそれより低い1600m, 800mでは全くの逆方向になっていた。降雨前の極端に高い濃度のSPMとNO₂とが1600m以下の太平洋上で高いO_xの酸化的環境の中でNO₃⁻の湿性沈着が多くなったものと思われた。一方、後者は北西方面からの流跡線であり、降水前のO_xが極端に低いことが還元的雰囲気をもたらした(第6図)、NH₄⁺の高沈着に寄与したと考えられた。2006/3/11はSPM濃度が降雨中でも60 μg/m³であり、流跡線より、大陸方面からの長距離輸送と考えられた。

． 摘 要

8年間を通じた調査の結果、湿性沈着量(mmol/m²)の順位は、多い方からNH₄⁺ > H⁺ > NO₃⁻ > SO₄²⁻ > Cl⁻ > Na⁺ > Ca²⁺ > Mg²⁺ > K⁺であった。年度VWMのpH(中和後の酸性度)、pAi(中和前の酸性度)、pHe(有効酸性度)は、それぞれ4.55～4.82, 4.19～4.46, 4.11～4.32であった。粒子状およびガス状成分濃度(nmol/m³)の順位については、それぞれNH₄⁺ > NO₃⁻, SO₄²⁻ > Na⁺ > Cl⁻ > Ca²⁺ > Mg²⁺ > K⁺およびNH₃ > SO₂ > HCl, HNO₃であった。硝酸塩、塩化物、アンモニウムに係わる粒子状とガス状成分濃度には明白な季節変動があった、すなわち、HNO₃とHClのガス状成分は、それぞれ、冬で約10%と20%、夏で約70%と90%であった。NH₃のガス状成分は、冬で約50%から夏で約80%であった。SO₂のガス状成分は、他のガスほど明瞭な季節変動は示さないものの、冬にはやや高かった。

黄砂時には、降水中のCa²⁺, K⁺, Mg²⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻が増加する一方で、海塩成分であるNa⁺, Cl⁻およびNH₄⁺の減少がみられた。大気汚染物質濃度が黄砂の影響を受ける程度は、SPM > PM_{2.5} > SO₂ > NO₂, CO > O_xの順であった。黄砂飛来日の後方流跡線解析では、ほとんどが

アジア大陸からであり、その高度は6000m以下で広く変化していた。

最も多い湿性沈着(nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, nss-Ca²⁺)のあった日をはさんだ3日間の大気汚染物質(NO₂, O_x, SPM, SO₂)濃度および降水量との関係や後方流跡線解析により検討したところ、NO₃⁻, NH₄⁺の高濃度沈着の原因が分かった。

． 謝 辞

本モニタリング調査の継続は、かつての仕事仲間であった田口圭介氏、井上香織氏、吉村健一郎氏、畑中弘氏らと共同でなされたものであり、ここに感謝の意を表する。

また、後方流跡線解析に関しては、METEX(国立環境研究所)およびHYSPLIT(NOAA ARL)のウェブサイトを利用したものであり、感謝の意を表する。

． 文 献

- 1) 全環研酸性雨調査研究部会(2005):「第4次酸性雨全国調査報告書(平成15年度)」, 全環研会誌, 30(2), 58-135.
- 2) 全環研酸性雨調査研究部会(2006):「第4次酸性雨全国調査報告書(平成16年度)」, 全環研会誌, 31(3), 118-186.
- 3) 全環研酸性雨調査研究部会(2007):「第4次酸性雨全国調査報告書(平成17年度)」, 全環研会誌, 32(3), 78-152.
- 4) 全環研酸性雨調査研究部会(2008):「第4次酸性雨全国調査報告書(平成18年度)」, 全環研会誌, 32(3), 78-152.
- 5) 玉置元則(1997):「-全公研, 東海・近畿・北陸支部 酸性雨情報交換会のあゆみ」, 全国公害研会誌, 22(1), 33-39.
- 6) 松本光弘, 植田直隆, 青山善幸, 都築英明, 西川嘉範, 田口圭介, 玉置元則, 平木隆年, 正賀充, 酒井哲男, 北瀬勝(1999):「インファレンシャル法による東海・近畿・北陸地域における乾性沈着量の評価 平成9年度全公研東海・近畿・北陸支部共同調査(乾性沈着量)」, 全公研会誌, 24(4), 190-198.
- 7) 玉置元則, 平木隆年, 藍川昌秀, 西川嘉範, 田口圭介, 松本光弘(2001):「乾性沈着モニタリングにおける4段ろ紙法の技術的評価」, 大気環境学会誌, 36(5), 308-317.
- 8) 田口圭介(2002):「全国環境研協議会による酸性

- 雨共同調査」, 環境技術, 31(11), 851-856
- 9) 全環研東海・近畿・北陸支部(2004): 「パッシブ簡易測定法の実用化検討 - 全環研東海・近畿・北陸支部共同調査研究(酸性雨) - 」, 全環研会誌, 29(1), 25-35.
- 10) 西川嘉範(2006): 「酸性雨(酸性沈着)と大阪府の関連業務について」, 大阪府環境情報センター所報, 25, 95-102.
- 11) 西川嘉範, 畑中弘(2008): 「大阪府域でのパッシブ簡易測定法による酸性ガスの測定」, 大阪環農水研報, 1, 6-12.
- 12) The Second Interim Scientific Advisory Group Meeting of Acid Deposition Monitoring Network in East Asia (2000). 6. Quality assurance/quality control. Technical Documents for Wet Deposition Monitoring in East Asia, pp54-62.
- 13) Zeng J., Katsumoto M., Ide R., Inagaki M., Mukai H. and Fujinuma Y. (2003). Data Analysis and Graphic Display System for Atmospheric Research Using PC access via CGER Website (<http://db.cger.nies.go.jp/metex/index.html>). Center for Global Environmental Research
- 14) Draxler, R.R. and Rolph, G.D., 2003. HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.
- 15) Hara H., Kitamura M., Mori A., Noguchi I., Ohizumi T., Seto S. Takeuchi T. and Deguchi T. (1995). Precipitation chemistry in Japan 1989-1993, Water, Air, Soil Pollut. 85, 2307-2312.
- 16) 原宏(2000): 「酸性雨とその影響」, 保健婦雑誌, 56(5), 406-412.