

## 論文

## 乾性、湿性降下物中化学成分と降下量の地点特性

古明地 哲人

## 要 旨

乾性、湿性降下物の測定を都市部、郊外、山間地と人為起源の大気汚染物質の発生量の多い地域から非常に少ない地域まで距離別に実施し、かつ、乾性降下物については採取法の比較も行った。

湿性降下物（降水による降下物）の pH は福生で4.74と最低値を示したが、これは二次生成による  $\text{NO}_3^-$  の降水中之取り込み量が多いことに起因すると考えられる。 $\text{NO}_3^-$ と同様の地点分布のパターンを示す化学成分はアンモニウムイオン ( $\text{NH}_4^+$ ) でありこれらの化学成分の主要な発生源は東京湾岸の都市部に存在し、この地域から内陸部に輸送される間に反応、変質（二次生成物質の生成）し降水中に取り込まれたと考えられる。他の地点では都市部の pH がつぎに低く、山間地は最も高い値を示した。

乾性降下物（非降水時の降下物）の降下量は水溶性化学成分の水面への降下量が非常に大きく、これらの結果から酸性ガス成分の環境水面、および、湿潤表面への降下量が相当に多いことが示唆された。

## 1 はじめに

降水等大気降下物の酸性化と人間活動による大気汚染物質の大気中への放出量との関係が地球環境の破壊という視点で認識されるようになってきたのは比較的最近のことである。わが国においても環境庁が国際的にも評価し得る調査を検討し、酸性雨の実態把握のため1983年度から5カ年計画で、第一次酸性雨対策調査を実施してきた<sup>1)2)3)</sup>。この調査からわが国の降水の水素イオン濃度指数（以下「pH」と記する。）は昭和59-昭和62年度の4年間の年平均で4.5-5.0であった。当所では1973年から降水調査を実施してきたが、この間の千代田の降水の年平均 pH は4.4-5.4であり酸性降水であった<sup>4)5)6)</sup>。最近では酸性降水だけでなく非降水時の降下物（以下「乾性降下物」と記する。）の降下量も測定され、生態系への影響も懸念されている<sup>7)</sup>。東京都においても酸性降水に対する調査だけでなく乾性降下物についても調査結果を明らかにし、大気化学的な評価、また影響に関する基本情報とする必要がある。本報告では東京湾岸から奥多摩を含む山間地まで現象別に大気降下物調査を行い、いくつかの知見を得たので報告する。

## 2 調査方法

- (1) 調査期間：1988年12月-1990年1月
  - (2) 調査地点：江東（東京都環境科学研究所屋上）  
千代田（東京都第2庁舎屋上） 福生（福生市役所屋上）  
奥多摩（小河内貯水池管理事務所芝地） 一之瀬（東京都水源林事務所落合出張所気象観測所）
  - (3) 乾性及び湿性（降水）降下物の採取：雨水自動採取機（江北商会、小笠原計器 R-750）による1カ月間の乾性（水添加0.350ml）及び湿性降下物の濾過式採取法を用いた採取<sup>8)</sup>
  - (4) 測定項目及び方法 pH：ガラス電極、導電率：導電率計（25°C）、硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ )、硝酸イオン ( $\text{NO}_3^-$ )、塩素イオン ( $\text{Cl}^-$ )、アンモニウムイオン ( $\text{NH}_4^+$ )、ナトリウムイオン ( $\text{Na}^+$ )、カリウムイオン ( $\text{K}^+$ )、マグネシウムイオン ( $\text{Mg}^{2+}$ )、カルシウムイオン ( $\text{Ca}^{2+}$ )：イオンクロマトグラフィー（DIONEX4000, 2000）
- 調査地点の配置を図1に示す。



図1 測定地点の位置

### 3 結果, 考察

#### (1) 降水中化学成分濃度年平均値の地点特性

図2, 3に降水中化学成分濃度年平均値の地点分布を東京湾の海岸線からの距離別に示した。図2からpHは江東, 千代田は約5.0, 福生は4.74ともっとも低く, 奥多摩は5.35, 一之瀬は5.15であった。分布の特徴は多摩地域で最も低く, 次に都心部であり, 山間部では高くなる傾向を示した。同様の比較を1979, 80, 81年について行うと千代田は4.4-4.6, 青梅(福生と同地域)は4.6-4.7, 奥多摩は4.6-4.8であり都心部から山間地まではほぼ同程度の値を示した。1980年代の初めと1989年とを比較すると後者で全地点ともpHは高い値を示した。

$\text{SO}_4^{2-}$ は江東, 千代田は同程度であり, 以下, 福生, 奥多摩, 一之瀬と明確な距離減衰を示した。これは東京湾岸に硫酸化物の主要な発生源が存在することを明らかに示していると考えられる。 $\text{nss SO}_4^{2-}$ (海塩由来以外の $\text{SO}_4^{2-}$ )の比率を見ると95-99%と全地点とも高い比率であり $\text{SO}_4^{2-}$ が海洋起源ではないことを示している。特に, 湾岸に近接している江東, 千代田は98%であり大部分が人為起源であると考えられる。また, 多摩地域, 山間地にはほとんど $\text{SO}_4^{2-}$ の発生源は存在せず, それらの地域には拡散, 移流によってもたらされたと推測される。 $\text{SO}_4^{2-}$ と同様な距離減衰を示す降水中の化学成分は $\text{Cl}^-$ であり, この化学成分は $\text{Na}^+$ との比較から $\text{SO}_4^{2-}$ とは逆に大部分が海洋起源であることを示している。つぎに,  $\text{NO}_3^-$ は特徴的に多摩地域の福生で高く,

ついで都心湾岸部, 山間地であった。この傾向は, 1970年代の後半において認められた傾向と同様であった。 $\text{NO}_3^-$ も $\text{SO}_4^{2-}$ と同様に前駆物質である $\text{NO}_x$ の発生源の大部分は湾岸付近及びその周辺であることから, 両者の距離減衰パターンの差異は大気化学的な大気中の動態の差ととらえることが妥当であると考えられる。岡ら<sup>12)</sup>は大阪で $\text{NO}_x$ の酸化転換率をフィールド調査結果から求め最高0.49を測定した。このように夏期の光化学オキシダント発生時期には $\text{PAN}$ ,  $\text{HNO}_3$ の生成速度が非常に大きいことを報告している。しかし,  $\text{NO}_x$ から $\text{NO}_3^-$ として降水中に取り込まれるまでには数時間を要し, この間に汚染気塊は発生源からかなりの距離を輸送されることになる。したがって, 多摩地域での降水中の $\text{NO}_3^-$ の高濃度は $\text{NO}_x$ の発生源からの反応を含む移流変質によると考えられる。 $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ はばらつきはあるが全体としては都市部で高く山間部で低くなる距離減衰パターンを示した。ただし, 非常に特徴的なのは両者の距離減衰パターンが全く対照的であることである。これは乾性降下物採取時のpHと $\text{NH}_3$ の採取量との関係から明らかにされたことと関係があると推測される。即ち,  $\text{Ca}^{2+}$ はpHを高めアンモニア(以下, 「 $\text{NH}_3$ 」と記す。)の捕集量を低下させることが認められている。事実, 図2のpHと $\text{Ca}^{2+}$ の分布パターンとは非常によく一致している。ただ, 両者とも主なる発生源の分布は湾岸, 及び, その周辺にあると考えられる。図3から $\text{Mg}^{2+}$ は $\text{Cl}^-$ 等と同様に海洋起源が主である明確で一様な距離減衰を示

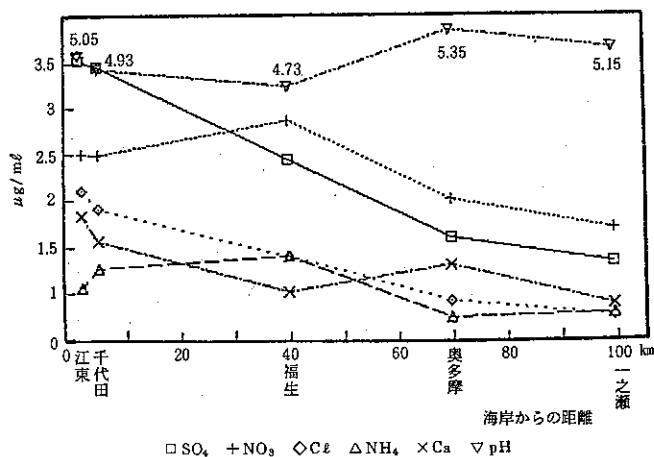


図2 降水化学成分の年平均値

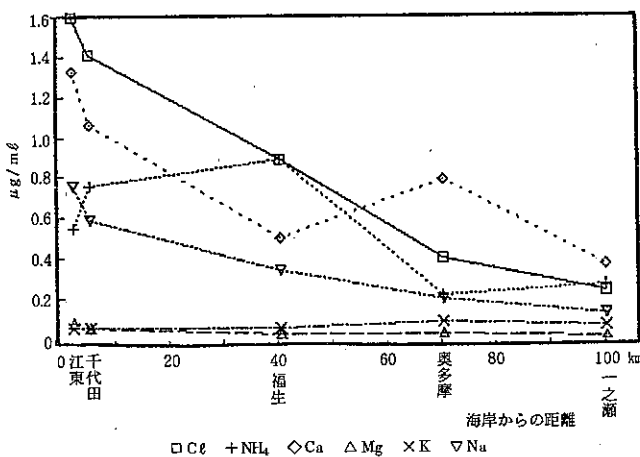


図3 降水中化学成分の年平均値

した。K<sup>+</sup>のみはむしろ山間地において高い傾向を示し土壌起源が主であると推測される。

(2) 乾性降下物の化学成分降下量 (水添加: 0)

乾性降下物の捕集法については多くの問題点が指摘されており未だ標準法は確立されていない<sup>14) 15)</sup>。しかし、同一の方法による地点間の降下量の比較、経年的なトレンドの測定には十分有効であると考えられる。本調査で二つの方法1)水添加: 0 (2)水添加: 350を用いた理由は乾燥表面、及び湿潤表面への乾性降下物降下量の測定を考慮したためである<sup>16)</sup>。図4、5に乾性降下物による化学成分の降下量 (水添加: 0) を示す。図4から化学成分の

乾性降下物降下量 (水添加: 0) のうち主要な3成分はSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Ca<sup>2+</sup>であることが明らかに認められる。これらのうちSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Ca<sup>2+</sup>はほぼ同様の地点分布パターンを示した。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>は大気中での2次生成反応 NO<sub>x</sub>→HNO<sub>3</sub>をしめす図2と類似のパターンを示した。また、これらを降水による降下量と比較すると、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>は降水による降下量が多く、Ca<sup>2+</sup>は逆に乾性による降下量が多いことが認められた。これらの差は大気中における化学成分の平均滞留時間の差によると考えられる。図5からCl<sup>-</sup>、Na<sup>+</sup>は降水の場合と同様に明確で一様な海岸からの距離減衰を示した。NH<sub>4</sub><sup>+</sup>は降水と比較する

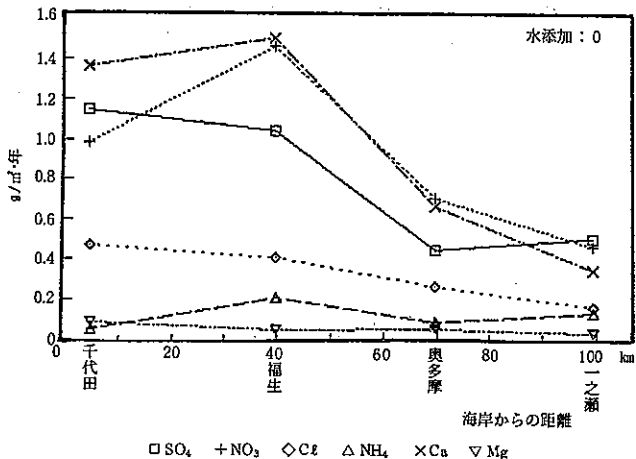


図4 乾性降下物による化学成分の降下量

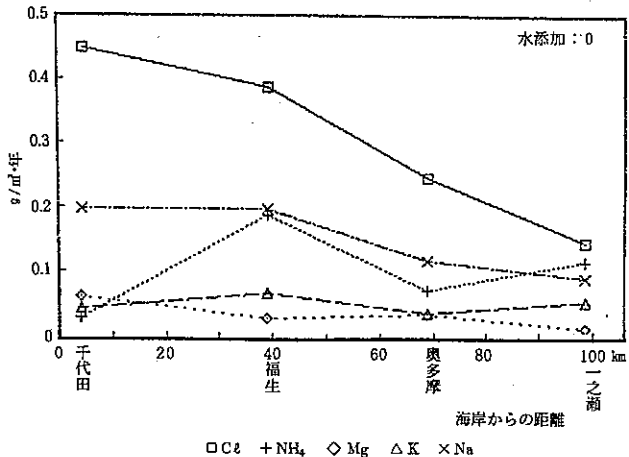


図5 乾性降下物による化学成分の降下量

と非常に小さく、これはNH<sub>3</sub>として沈着するには乾性降下物表面のpHが高く、また(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>として沈着するにはそれらの粒径が小さく沈着速度が小さいためであると考えられる。pHは5.21-6.41と降水より約1高い値を示した。

(3) 乾性降下物の化学成分降下量(水添加:350) 図6, 7に水添加の場合の化学成分の乾性降下物降下量を示した。水添加の場合水添加0に比較し相対的に降下量が多くなっていることが認められる。これは粒子状物質については水添加の効果により再飛散が抑制され、ガス状物質については溶解効果によるものと考えられる。

このことは特に福生のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>において顕著にみとめられた。また、水添加の場合の福生のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Ca<sup>2+</sup>の降下量は降水による降下量の約1/2であり、しかも他地点と比較しても大きく、この地点での湿潤表面へのこれら化学成分の降下量が相当に大きいことが認められた。これは高橋ら<sup>17)</sup>が杉衰退の影響要因の一つとして乾性降下物の重要性を指摘していることも関係すると考えられる。

#### 4 おわりに

人為的発生源からの大気汚染物質の発生量の多い都市

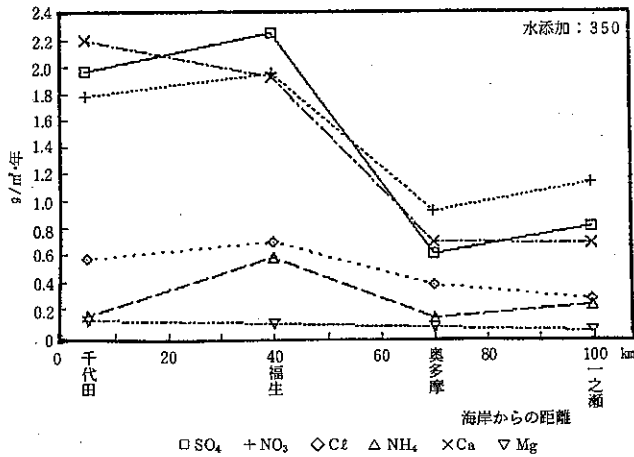


図6 乾性降下物による化学成分の降下量

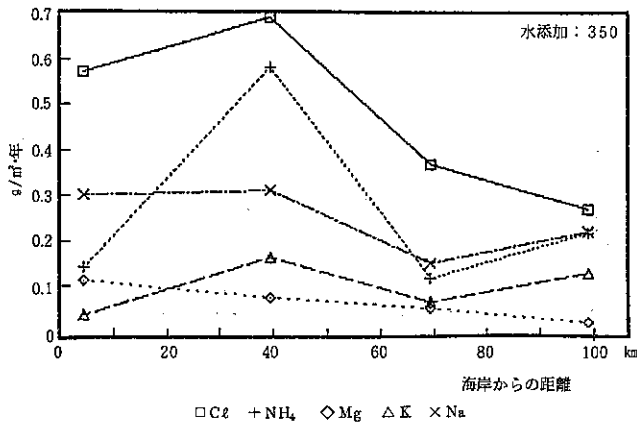


図7 乾性降下物による化学成分の降下量

部から郊外、山間地への大気汚染物質の広がり、変質、移流を降水等降下物降下量の環境分布量としてとらえ調査を行った。一次汚染物質の分布パターン ( $\text{Ca}^{2+}$ )、二次汚染物質 ( $\text{NO}_3^-$ )、前二者の中間的な物質 ( $\text{SO}_4^{2-}$ )、また、土壌起源 ( $\text{K}^+$ )、海洋起源 ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) の分布パターンを示す化学成分に大別出来ることが明らかにされた。今後はさらに酸性雨の生成機構を定量的に解明するためには発生源から排出された大気汚染物質が大気中を輸送される間にどの様に変質し、また降水中に取り込まれていくかについて反応を含む大気化学として研究していく必要がある。

参考文献

- 1) Swedish Ministry of Agriculture, Environment '82 Committee : Acidification Today and Tomorrow, (1982).
- 2) Commission of the European Communities : Acid Deposition, (1982).
- 3) S. Oden : The acidity problem outline of concepts, Water Air and Soil Pollution, 6, p.137-166 (1976)
- 4) 酸性雨対策検討会大気分科会 : 酸性雨対策調査報告書, (1990)

- 5) 古明地哲人ら：雨水成分調査について，東京都公害研究所年報 1975, p.104-112
- 6) 古明地哲人ら：乾性及び湿性降下物中化学成分の性状と降水量，東京都環境科学研究所年報 1990, p51-58
- 7) A.Sirois, et al., : An estimate of the importance of dry deposition as a pathway of acidic substances from the atmosphere to the biosphere in Canada, *Tellus*, 40B, 59-80 (1988)
- 8) 古明地哲人ら：降水の長期サンプリング法，第24回大気汚染学会講演要旨集, 549 (1983)
- 9) 古明地哲人ら：降水等降下物の地点別汚染特性，東京都公害研究所年報 1982, p.81-88
- 10) 古明地哲人ら：降中化学成分濃度の長期的推移とその特性，東京都公害研究所年報1984, p.79-86
- 11) 古明地哲人ら：降中化学成分濃度の長期的推移とその特性 (11) -青梅-，東京都公害研究所年報1985, p.94-100
- 12) 岡 憲司ら：夏期の大坂における窒素酸化物の酸化転換率の時間変動，大気汚染学会誌, 25, p.270-279 (1990)
- 13) 古明地哲人ら：乾性降下物捕集法の比較，第30回大気汚染学会講演要旨集, p.322 (1989).
- 14) 福山 力：乾性降下物の採取，酸性雨測定法に関する資料集，酸性雨対策検討会大気分科会, (1990).
- 15) 古明地哲人ら：乾性降下物の採取法，酸性雨測定法に関する資料集，酸性雨対策検討会大気分科会, (1990).
- 16) S.E.Schwartz : Acid Deposition : Unraveling a Regional Phenomenon, *SCIENCE*, 234, p.753-763 (1989).
- 17) 高橋啓二ら：関東地方における杉の衰退と酸性降下物による可能性，森林立地, 28, p.11-17 (1986).