

硫酸イオンと硝酸イオンの 湿性沈着量と月間降水量との関係

中 村 圭 三*・三 谷 雅 肆**

1. はじめに

大気成分の沈着は比較的狭い地域内のもから数千 km にも及ぶものまで様々である。その沈着過程の把握は重要であり、それは沈着種の化学過程のほか、風による移動、雲粒による取り込み (rainout) や降水による雲底下での洗浄 (washout) などの物理過程についての知見が欠かせない。三谷・中村 (2007) は先に日本各地の主要イオンの沈着データから、種々の成分の月間降水量と乾湿総沈着量との関係性を評価し、日本列島における沈着特性の把握を試みた。

ここでは湿性沈着に限定し、rainout が支配すると考えられる (鶴田ほか 1988; 原 1997; 田中 1997) 非海塩性の硫酸イオン (nss-SO_4^{2-}) や硝酸イオン (NO_3^-) に注目し、また、沈着量に月間値を採ることによってその系の平均化、安定化を狙って、その月間降水量と湿性沈着量との関係から沈着機構や沈着特性を把握することを試みた。特に、各成分の大気中での物理過程や化学過程を想定し、その沈着過程の季節的、地域的特性について、気象条件に注目して考察した。

2. 資料および調査事項

使用した月間降水量と nss-SO_4^{2-} および NO_3^- の月間沈着量 (湿性沈着) のデータは、既に公表されている「環境省酸性雨対策調査総合とりまとめデータ集」(日本環境衛生センター 2004)、および「全国環境研協議会による第 3 次酸性雨調査データセット」(全国環境研協議会酸性雨調査研究部会 2005) から得た。 SO_4^{2-} で海塩起源と非海塩起源とに分けられていない

* 敬愛大学国際学部。knakamura@u-keiai.ac.jp

** 敬愛大学環境情報研究所。

—2008年4月24日受領—

—2008年12月19日受理—

データは、 Na^+ の沈着量を参照して海水の組成比から nss-SO_4^{2-} を推定した。

沈着の地域的、および季節的特性を評価するにあたり、日本列島を日本海沿岸地域と太平洋沿岸地域に、さらに富山県と静岡県を境にこれら両県を含む東部 (北部を含む) と両県より西の西部とに分け (第 1 表)、また季節は 11~2 月を寒候期、5~8 月を暖候期と区分し、3, 4 月、および 9, 10 月は各候期への過渡期と考えて検討対象から除外した。データは、2000 年 8 月の三宅島噴火の影響が及ばないように、1997 年 7 月から 2000 年 6 月までの 3 年間のものに限定した。

3. データ解析、および結果と考察

3.1 降水量と沈着量との関係

月間降水量と沈着量との関係を得るに当たり、幾つ

第 1 表 沈着量観測地点の地域区分。

[日本海沿岸地域/東部] 札幌, 札幌白石*, 竜飛岬, 八森 (秋田)*, 新潟, 新潟小新*, 小杉 (富山)*, 引用観測件数; 55 (寒候期) 65 (暖候期)
[日本海沿岸地域/西部] 輪島, 金沢*, 越前岬, 弥栄 (京都), 鳥取*, 松江, 益田, 北九州, 福岡* 引用観測件数; 80 (寒候期) 85 (暖候期)
[太平洋沿岸地域/東部] 名川 (青森)*, 仙台, 水戸*, 鹿島, 勝浦*, 市原, 東京, 横浜*, 静岡*, 引用観測件数; 58 (寒候期) 71 (暖候期)
[太平洋沿岸地域/西部] 豊橋*, 名古屋, 潮岬, 印南 (和歌山)*, 香北 (高知)*, 足摺岬, 宮崎*, 喜入 (鹿児島)* 引用観測件数; 56 (寒候期) 52 (暖候期)

* 「全国環境研協議会による全国第 3 次酸性雨調査データセット」より引用, 他は「環境省酸性雨対策調査総合とりまとめデータ集」より引用。

かの観測地点を1地域に、4ヵ月を1候期に、それぞれ一括する地域区分と季節区分を行ったが、データは地点ごと、年月ごとに偏ることなく分布し、それらの区分に問題の無いことが確認できた。

区分した各地域と候期における月間降水量と湿性沈着量との関係を記述するため、両者間の相関係数 r を求めるとともに、月間降水量 X と月間沈着量 Y の直線回帰を想定して回帰係数 a とその定数項 b を求め、第2表にまとめた。表には相関係数の検定の t と1%有意水準での棄却値を示したが、 t はこの棄却値を超え、その相関の有意性が確認できた。

得られた回帰直線を第1図と第2図に示す。暖候期の太平洋沿岸/東部における NO_3^- の沈着のように相関係数が著しく低く、その t が1%有意水準での棄却値と大差無いものもあったが、図にはそれを特に破線によって示した。三谷・中村(2007)は、先に各地の沈着データから以上と同様な解析を行った。今回は沈着を湿性沈着に限ったこと、候期の過渡的期間を除き1候期の月数を4ヶ月に絞ったことにより、前報に比して相関係数は高値を示した。また、 b は、これに反映すると考えられる乾性沈着を除いたため、前報に比して小さな値になったと推察される。 a は前報の結果と偏倚するものも幾つかあったが、ある程度の一致が得られ、前報より解析精度の向上が図られたと考える。

一般に降水による大気成分の沈着には、その成分の雲粒による rainout と雲底下での washout がある。

1回の降水において、その開始直後の比較的短い時間に降水の沈着成分濃度は極度に高くなり、その後急速に低下して一定濃度に収束することが観測されている(田中1997)。このような降水の濃度変化は、降水初期の比較的短い段階で顕著と考えられる washout と降水中継続する rainout の効果が重なり合った結果と考える。このような湿性沈着過程を想定して月間降水量 X に対する月間沈着量 Y の回帰直線、 $Y = aX + b$ について考えよう。

雲粒による rainout が支配的となれば、降水量の増加は直接湿性沈着量の増加につながり、降水量と沈着量とは直線関係を示すこととなる(Fukuda and Tsunogai 1975)。これは各降水間で降水量と雲粒内沈着成分量との比に大差のないことが前提となる。washout が無視できない場合でも、その寄与が月間降水量に関係しなければ同様であり、このとき、 aX は月間沈着量 Y への rainout の寄与、すなわち、 a は濃度の単位を持つと同時に、沈着量を降水量で除した単位を有し(第2表)、また、 b は washout の寄与となろう。しかし、washout の寄与が月間降水量に依存すれば、双方の寄与は回帰線上で区別できなくなる。

washout による沈着量は、その成分の地域における発生量や流入量、そして降水回数に影響され、単純に月間降水量のみで決まるとは考えにくい。鶴田ほか(1990)は Ca^{2+} の沈着で washout が顕著であること

第2表 月間降水量、 X と月間湿性沈着量、 Y との相関。

沈着種	候期	地域	回帰係数と定数項, 95%信頼区間		相関係数の検定			
			$a \times 10^3$ (mmol/m ²)/mm	b mmol/m ²	データ 数 N	相関係数 r	t	有意水準 1%棄却値
nss-SO ₄ ²⁻	寒候期	日本海沿岸/東部	24.0 ± 3.8	-0.22 ± 0.49	55	0.87	12.84	2.67
		日本海沿岸/西部	18.8 ± 3.5	0.74 ± 0.61	80	0.77	10.66	2.64
		太平洋沿岸/東部	12.1 ± 2.8	0.33 ± 0.25	58	0.76	8.75	2.67
		太平洋沿岸/西部	10.5 ± 2.7	0.35 ± 0.29	56	0.72	7.73	2.67
	暖候期	日本海沿岸/東部	7.0 ± 1.8	0.74 ± 0.27	65	0.71	7.94	2.66
		日本海沿岸/西部	7.2 ± 1.9	0.73 ± 0.45	85	0.64	7.61	2.64
		太平洋沿岸/東部	6.5 ± 2.4	1.07 ± 0.41	71	0.55	5.46	2.65
		太平洋沿岸/西部	6.0 ± 1.6	0.62 ± 0.47	52	0.73	7.65	2.68
NO ₃ ⁻	寒候期	日本海沿岸/東部	18.1 ± 3.2	-0.10 ± 0.42	55	0.84	11.37	2.67
		日本海沿岸/西部	18.0 ± 3.0	0.98 ± 0.52	80	0.80	11.88	2.64
		太平洋沿岸/東部	7.2 ± 2.1	0.63 ± 0.19	58	0.68	6.94	2.67
		太平洋沿岸/西部	11.4 ± 2.3	0.52 ± 0.25	56	0.80	9.81	2.67
	暖候期	日本海沿岸/東部	7.9 ± 2.1	0.77 ± 0.32	65	0.68	7.46	2.66
		日本海沿岸/西部	8.4 ± 2.5	1.01 ± 0.60	85	0.59	6.66	2.64
		太平洋沿岸/東部	6.7 ± 5.0	1.88 ± 0.86	71	0.31	2.68	2.65
		太平洋沿岸/西部	4.4 ± 2.1	1.40 ± 0.64	52	0.51	4.15	2.68

を示し、また三谷ほか (2000) と三谷・中村 (2007) は、 $nss-Ca^{2+}$ の月間沈着量が降水量にほとんど依存しないことを確認した。以上のことより、washoutが無視できないとき、その程度に応じて**b**は一定値をとらず、むしろ月間降水量と沈着量との関係におけるばらつきの要因になると考えられる。次項では、第1図と第2図の関係の直線性にはrainoutの効果を仮定し、washoutに対しては上記の点を想定して、 $nss-SO_4^{2-}$ や NO_3^- の季節的、地域的沈着特性について考察する。

地域区分で各沿岸地域を東西に分けたが、第2表の**a**、**b**、およびその信頼区間を考慮すれば、その差は大きいものではない。このことは第1図や第2図からも明らかであり、各地域を東西に分けずに考察する。

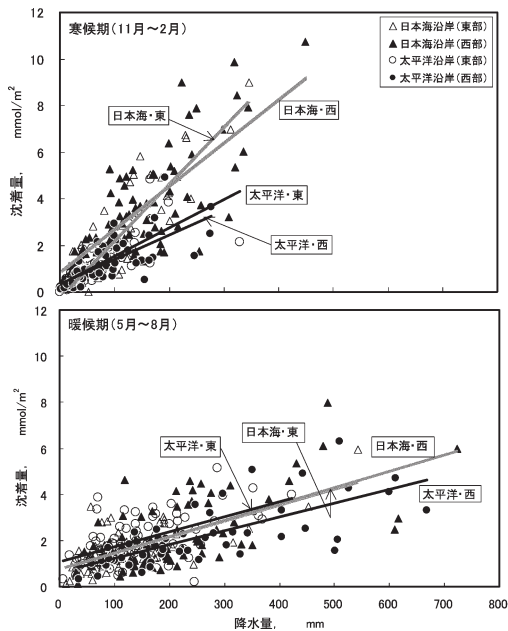
3.2 沈着の季節的、地域的、および成分的特性

暖候期の NO_3^- の沈着を除き、降水量と沈着量との関係は比較的高い相関を示した。 $nss-SO_4^{2-}$ や NO_3^- の主要起源である SO_2 や NO は、大気での酸化過程を経て硫酸や硝酸、あるいはそれらの塩となる。特に、 SO_2 の液相酸化が重要とされ (Hegg 1985; 指宿 1990)、 NO についても気相での NO_2 や N_2O_5 の生成を経て N_2O_5 の雲粒などでの液相酸化が重要であると考えられている (Barrie 1985; 指宿 1990)。また、

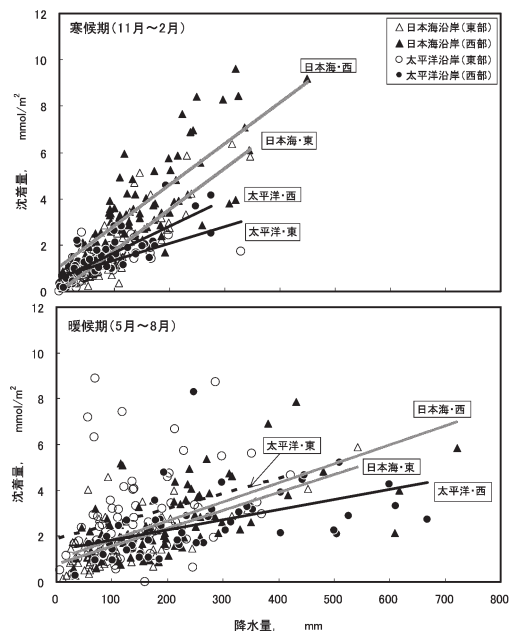
$(NH_4)_2SO_4$ は雲粒の核として知られる。以上のことから、両成分の沈着におけるrainoutの関与が推測され、第1図と第2図の直線関係が首肯される。

第1図と第2図から、降水量と沈着量との関係の沈着成分差や季節差、地域差について次の点が注目される。沈着成分については、 NO_3^- の場合より $nss-SO_4^{2-}$ の沈着でこの関係は良好な相関を示す。太平洋沿岸地域における NO_3^- の沈着では、この直線関係はほとんど認められない。また、季節差に関しては暖候期よりも寒候期に、地域差に関しては太平洋沿岸地域よりも日本海沿岸地域で、それぞれ高い相関を示している。以上の季節の特徴を生む要因として、次の2つが考えられる。(1) 夏季の強い日射のもとでの SO_2 や NO_2 の気相酸化で生ずる硫酸や硝酸のwashoutの効果。(2) 冬期と夏期の風系の異なる季節風の影響。(1)については以下で、(2)については次項で考察する。

先に、rainoutをもたらずとした SO_2 や N_2O_5 の液相酸化について記したが、光化学生成物OHラジカルによる SO_2 や NO_2 の硫酸や硝酸への気相酸化、なかでも硝酸の生成における光化学反応の関与も考えられる (Okita *et al.* 1976; 指宿 1990)。沈着成分の雲粒によるrainoutに、この硫酸や硝酸のwashoutが



第1図 各地域の月間降水量と沈着量との関係 ($nss-SO_4^{2-}$ の湿性沈着)。



第2図 各地域の月間降水量と沈着量との関係 (NO_3^- の湿性沈着)。

夏期の光化学反応の程度に応じて加わり、このことが降水量と沈着量との相関係数に影響したと推測される。特に、暖候期の太平洋沿岸地域における NO_3^- の沈着において、降水量と沈着量との間に直線関係が得られなかったことに、この washout の影響が示唆される。太平洋沿岸地域では日本海沿岸地域に比べて窒素酸化物の発生源や排出量が多く（森ほか 1991）、大気中での OH ラジカルの生成機会も多くなると推定できる。

3.3 沈着特性におよぼす風の影響

「高層気象年報」（気象庁 1997, 1998, 1999, 2000）から日本海沿岸（札幌、秋田、輪島、福岡）と太平洋沿岸（仙台、館野、潮岬、鹿児島）の高層大気の流れと風向の分布を各候期と各地域の 1 日 4 回（3, 9, 15, 21 時）の平均として求め、風向について次のような季節的特徴を得た。

800 hPa 等圧面より上層では季節を問わず常に西風であるが、これより下層では、寒候期の場合、風向は高度の低下とともに時計回りに小さく変化し、地上で北西あるいは北北西の風となり、地上から高層域まで東アジアの大陸からの風が卓越する比較的単純な風の鉛直分布を示す。このことと大陸沿岸域が沈着成分の重要な起源の一つであることを考慮したとき、寒候期の降水量と沈着量との間の高い相関が首肯できる。

日本列島に吹くシベリア高気圧からの北西季節風は、日本海上で積雲を成長させつつ日本列島の脊梁山脈に達し、日本海沿岸地域に多量の降雪をもたらす。このとき輸送された大陸起源の沈着成分と日本海沿岸地域で発生した成分は十分混合され、雲粒に取り込まれることによって、一定の降水量と沈着量との関係を生むと推定する。山脈を越えた季節風は太平洋沿岸に晴天をもたらすが、積雲の一部は山脈の低い部分をぬけ、この地域の一部に降水をもたらすこととなる（松本 2002）。この積雲に新たな水分や沈着成分の供給がなければ、雲粒内の沈着成分の濃度は日本海沿岸地域から変化しないであろうが、太平洋沿岸地域での新たな水分や nss-SO_4^{2-} と NO_3^- の供給が考えられ、 a はその影響を受けよう。実際、 a は日本海沿岸地域の降水に比べて小さくなった。冬期に太平洋沿岸地域の広い範囲に降水をもたらす他の要因として、シベリア高気圧からの寒気の吹き出しが弱まった際の東シナ海や四国沖で発生し東進する南岸低気圧がある（松本 2002）。その降水による nss-SO_4^{2-} や NO_3^- の比較的低い濃度が富士山とその近辺（丸田ほか 1993）や日

本海沿岸の上越市（今井ほか 1996）における観測からも報告されており、上の結果に対して南岸低気圧の影響が示唆される。

一方、暖候期の場合、高度の低下とともに西から反時計回りに大きく変化し、地上では日本海沿岸地域で南西から南南西の風、太平洋沿岸地域で南東の風が卓越する。このほか梅雨と梅雨明け後の盛夏、夏から秋にかけて増加する台風など、この季節は単調ではない。梅雨期にはインド洋起源の南西風と太平洋高気圧の南西縁を流れる南東から南西にかけての風、また盛夏には太平洋高気圧起源の南東季節風が卓越し（松本 2002）、風向が南東から南西の限られた範囲にある。その風の起源が沈着成分の起源となりにくい海洋上である点などの特徴もある。さらに夏の日射による大地の熱で高温となった大気は不安定となり、鉛直方向の流れも活発となろう。すなわち、一定し難い暖候期の降水量と沈着量との関係について、800 hPa よりも高層の西風、それ以下の南西あるいは南東からの季節風、そのほか特に都市部起源の汚染質を取り込んだ沿岸域の局地風など、寒候期に比してより複雑な沈着条件を考慮する必要がある。ここでは降水量や沈着量に月間値を採り事象の平均化を狙った。そのため個々の気象条件のもとでの沈着過程の詳細は直接には捉えられていない。複雑な系のこの平均化の妥当性については、一降水ごとの沈着過程の把握とともに、今後の課題としたい。

4. まとめ

日本列島を日本海と太平洋の沿岸地域に分け、また季節を寒候期と暖候期に分け、それぞれの地域と季節における月間降水量と nss-SO_4^{2-} および NO_3^- の湿性沈着量との関係を検討し、それらの沈着特性について考察した。月間降水量と沈着量との間に直線関係が認められたが、それには地域的、季節の特徴が認められ、これを沈着成分の物理過程や化学過程、地域の気象条件に関連づけて考察した。その際、沈着種の rainout を仮定し、その直線関係を説明した。

月間降水量と沈着量との直線関係に関して、一般には暖候期に比べて寒候期で、太平洋沿岸地域に比べ日本海沿岸地域で、それぞれその相関係数は高くなった。夏期における相関係数の低下の要因として、雲下での光化学反応生成物の washout が考えられる。この相関係数の低下は太平洋沿岸地域の NO_3^- の沈着過程で顕著であった。また、寒候期に比べて暖候期の多

様な風系の沈着量と降水量との関係への影響が示唆された。

寒候期における降水の nss-SO_4^{2-} や NO_3^- の濃度が日本海沿岸地域で高くなり、その成分の東アジアの大陸からの輸送が推定できるが、太平洋沿岸地域でその濃度は著しく低く、日本列島南岸を東進する南岸低気圧による降水の影響が示唆された。

参考文献

- Barrie, L. A., 1985 : Scavenging ratios, wet deposition, and in-cloud oxidation : An application to the oxides of sulphur and nitrogen. *J. Geophys. Res.*, **90**, 5789-5799.
- Fukuda, K. and S. Tsunogai, 1975 : Pb-210 in precipitation in Japan and its implication for the transport of continental aerosols across the ocean. *Tellus*, **27**, 514-521.
- 原 宏, 1997 : 日本の降水の化学. *日本化学会誌*, 1997, 733-748.
- Hegg, D. A., 1985 : The importance of liquid-phase oxidation of SO_2 in the troposphere. *J. Geophys. Res.*, **90**, 3773-3779.
- 指宿克嗣, 1990 : 酸性雨 (環境の酸性化) の原因物質. *季刊化学総説10 (大気の化学)*, 99-115.
- 今井昭二, 神谷直子, 林 康久, 1996 : 南岸低気圧が新潟県上越市の降雪の化学成分に与える影響. *日本化学会誌*, 1996, 208-211.
- 気象庁, 1997 : 高層気象年報 (CD-ROM) 1997版. 気象業務支援センター.
- 気象庁, 1998 : 同上1998版. 同上.
- 気象庁, 1999 : 同上1999版. 同上.
- 気象庁, 2000 : 同上2000版. 同上.
- 丸田恵美子, 土器屋由紀子, 坪井一寛, 1993 : 富士山における降水の化学成分と気象要因. *環境科学会誌*, **6**, 311-320.
- 松本 淳, 2002 : 日本の気候の特徴とその支配要因—季節的な特徴. 日本の気候 I, 吉野正敏監修・気候影響・利用研究会編, 二宮書店, 71-109.
- 三谷雅肆, 中村圭三, 2007 : 大気的主要イオンの沈着量と降水量との関係. *人間と環境*, **33**, 120-126.
- 三谷雅肆, 横平 弘, 野口 泉, 2000 : オホーツク海沿岸地域における酸性沈着. *日本化学会誌*, 2000, 347-356.
- 森 淳子, 大原真由美, 若松伸司, 村野健太郎, 田口圭介, 関口恭一, 玉置元則, 加藤拓紀, 北村守次, 大喜多敏一, 山中芳夫, 原 宏, 1991 : 酸性沈着物における硝酸イオンと硫酸イオンの当量比に関する考察. *日本化学会誌*, 1991, 920-929.
- 日本環境衛生センター, 2004 : 環境省酸性雨対策調査総合とりまとめデータ集 (CD-ROM). 酸性雨研究センター.
- Okita, T., S. Morimoto, M. Izawa and S. Konno, 1976 : Measurement of gaseous and particulate nitrates in the atmosphere. *Atmos. Environ.*, **10**, 1085-1089.
- 田中 茂, 1997 : 酸性雨モニタリングシステム—降水中の化学成分の自動連続測定装置開発と降水化学への応用. 日本化学会・酸性雨問題研究会編, 身近な地球環境問題—酸性雨を考える, コロナ社, 18-24.
- 鶴田治雄, 草野 一, 渡辺善徳, 太田正雄, 平野耕一郎, 1988 : 大気汚染物質の雲粒・雨滴による取り込み機構とその酸化反応 (第1報). *横浜市公害研究所報*, (12), 37-56.
- 鶴田治雄, 草野 一, 渡辺善徳, 太田正雄, 平野耕一郎, 1990 : 雲粒・雨滴による大気汚染物質の取り込み機構とその酸化反応 (第2報). *横浜市公害研究所報*, (14), 27-35.
- 全国環境研協議会酸性雨調査研究部会, 2005 : 全国環境研協議会による第3次酸性雨調査データセット. <http://www-cger.nies.go.jp/acid3/acid3-index.html>, 地球環境研究センター (最終閲覧2009年1月23日).

Relationship between the Monthly Amount of Wet Deposition of Sulfate and Nitrate Ions and the Precipitation

Keizo NAKAMURA* and Masashi MITANI**

* Faculty of International Studies, Keiai University, Sakura, Chiba, 285-8567, Japan.

** Institute of Environmental Studies, Keiai University, Sakura, Chiba, 285-8567, Japan.

(Received 24 April 2008 ; Accepted 19 December 2008)