

## 露と霜の化学

福崎紀夫

新潟県保健環境科学研究所 新潟市曾和 314-1

### Chemical Features of Dew and Frost

Norio Fukuzaki

Niigata Prefectural Institute of Public Health and Environmental Sciences,  
314-1 Sowa, Niigata-shi, Japan, 950-2144

#### 1. 緒言

露は地表面の物体や植物葉の表面に付着し、硫黄酸化物や窒素酸化物などのガス状大気汚染物質及びエアロゾルの乾性沈着を助長するとともに定着させ、それらを濃縮したのち蒸発する。霜も融解後は同様にはたらく。両者は植物葉や記念像、屋外芸術品、車体などに損傷を与える可能性が指摘されている<sup>1,2,3,4,5)</sup>。通常降水時開放型降水捕集装置の降水センサーは加熱されているため、こうした露や霜、また、霧の沈着を感知することができず、したがって、このような捕集装置では露や霜を捕集することはできない。また、雨雪量計等には記録されないことから、露、霜及び霧をオカルト沈着と呼び湿性及び乾性沈着と区別されることもある<sup>6)</sup>。通常気象観測においては、露の観測は実施されていないことから、年間の露発生日数や露水及び霜の年間沈着量に関する情報は少ない。露や霜にともなう化学成分沈着量は、湿性沈着における降水量に比べると少量と考えられ、これまであまり注目されてこなかったが、地物に濡れ表面を形成し乾性沈着を含め各種の化学反応を助長するなど注目すべき点も多いことから、これらについての国内外及び県内の測定例を紹介しその現状と課題について解説する。

## 2. 生成過程

### 2. 1 露

露は地面や地物の表面に大気中の水蒸気が凝結した水滴である。大気中に含有することが可能な水蒸気量（飽和水蒸気圧）は温度依存性があり、0℃で4.85g/m<sup>3</sup>、10℃で9.40g/m<sup>3</sup>である。大気が冷えてその飽和水蒸気圧に相当する温度に達し（相対湿度100%）、大気中に含まれている水蒸気が凝結を始める時の温度を露点と言い、露点が0℃以下の時は霜となる。晴れて風の無い、若しくは弱い日には、植物葉や金属表面は放射冷却により急速に冷却される。弱い風は、地物表面からさらに熱をうばう効果があり、これらの冷却効果により植物葉表面では周辺大気温度よりも1~2℃低い温度となり、相対湿度90%でも露ができる。さらに、金属表面は効果的に表面温度が低下するため相対湿度が50%の状態でも露を形成し、これは大気温度より数℃以上低くなっていることを示すとされる<sup>3)</sup>。

露の生成には降雨や降雪の場合と同様に凝結核の存在を必要とするが、雲粒の生成では大気中のエアロゾルを凝結核とするのに対し、露では大気に暴露されている種々の表面が凝結核として働く。露が成長するのにともない、表面上に多くの微小水滴が形成され、それらは次第に合体しさらに大きな水滴となる。こうした過程で、表面に既に乾性沈着した水溶性物質及び大気中からガス状及び粒子状物質を取り込み蓄積する。

一夜に生成可能な最大露水量は理論的には0.05ml/cm<sup>2</sup>程度とされ、これは降水量換算で0.5mmに相当する。報告されている実測最大値は、約0.1mmから0.54mmである<sup>3)</sup>。著者らの新潟市曾和での2001年4月から2002年4月までの年間を通した観測<sup>7)</sup>では一夜の最大露水量は、0.34mmであった。露水量は気象観測において測定されていないので、多くの地点での露水量に関する情報は乏しいが、一般的には年間50%以上の日数露や霜が発生し、絶対湿度が年間でもっとも高くなる夏季に露水量は多いとされている<sup>3)</sup>。

## 2. 2 霜

霜も露の生成と基本的には同じ過程で生成するが露点が 0℃以下の時は霜となる。霜は大気中の水蒸気が直接昇華して生成した氷の結晶で、鱗状、針状、羽毛状などの形をしている。一般に気温は地上 1.5mの高さで測定されることから、接地逆転によって地表面ではさらに数度低いことが多く、地上気温 2～3℃でも霜が降りることがあり、これは地表気温がさらに低いことによる。新潟市曾和での最大霜(水)量は、0.17mmであった<sup>7)</sup>。霜は固体であり結晶中に大気中の酸性物質を取り込みにくく酸性沈着過程としては特に重要とは考えにくい、融解した後は露と同様に水溶性汚染物質を取り込み濃縮後蒸発するので化学的には融解後が重要となるものと考えられる。

## 3. 捕集方法

### 3. 1 露及び霜の捕集方法

露や霜の採取には、気温の低下に伴って表面温度が低下し、また、地温を遮断し、かつ露水や霜の化学成分と化学的に不活性な地物代理表面が使用される。テフロンコーティングしたステンレスバットやポリエチレンシートの使用例もあるが、多くの場合厚さ 0.05~0.1mm 程度のテフロンシートが使用される。テフロンシートのみでは取扱が不便なことと断熱のため、通常、1～2枚のポリスチレン板(厚さ 3～5 cm 程度)、発泡スチロール箱やポリエチレンシートで包んだ銅などの金属板に、テフロンシートを張り付けたものが使用される<sup>1,4,5,7-10)</sup>。1m×1m 程度の広さがあれば pH 測定を含め化学成分の測定にほぼ必要な量が採取できる。こうした捕集装置を設置前に純水でよく洗浄し、キムワイプなどで水をよく拭き取り、夕暮れから翌朝まで大気に暴露する。捕集装置を地表面におく場合と数十 cm～数 m の高さに置く場合、数階建ての建物の屋上に置く場合がある。捕集後の露水は清浄なテフロン製へらで集めて駒込ピペットやポリエチレン製注射器等で吸い取りポリビン等に回収する。注射器を用いて吸い取るとそのまま孔径 0.45 μm のディスポーサブ

ルメンブランフィルターでろ過をするのに便利である。水平面と 30 度程度の勾配をつけて捕集板を設置すると<sup>5)</sup>と蓄積された露は、自動的に、若しくは、わずかな振動で捕集容器に流れ込むので試料の回収が便利であるが、大気暴露性に関して現実とやや違いが生ずることも考えられる。捕集面に角度を付けた場合には、捕集面積は水平投影面積となる。露水量は、前述のようにして回収した試料量から求める方法と大気暴露前後での捕集装置全体の重さの差から求める方法がある。後者では、測定時まで露水をこぼさないように気を付ける必要がある。回収した露水は孔径  $0.45\mu\text{m}$  のメンブランフィルターでろ過をする。霜は室温で融解後露水と同様に処理する。

### 3. 2 測定項目及び方法

測定・分析項目は、通常の水湿性沈着モニタリング<sup>11)</sup>と同様に、pH、導電率 (EC) 及び主要イオン成分 ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) の他、露水の化学成分で重要な弱酸を含めて測定する。弱酸として可能であれば、亜硫酸イオン ( $\text{SO}_3^{2-}$ )、亜硝酸イオン ( $\text{NO}_2^-$ ) 及び有機酸 (蟻酸 ( $\text{HCOOH}$ ) 及び酢酸 ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )) を測定する。有機酸の測定では、試料を冷蔵保存しても微生物活動による濃度減衰が生じやすいので、pH 及び EC 測定後殺菌剤としてチモールを加え保存する<sup>12,13,14)</sup>。測定値の精度管理に陽イオンと陰イオンのイオンバランスを用いるので、pH が 6 を超える試料では重炭酸イオン ( $\text{HCO}_3^-$ ) の存在を考慮する<sup>15,16)</sup> 必要がある。可能であれば  $\text{HCO}_3^-$  も実測する<sup>17)</sup>。有機酸を含む陰イオン及び陽イオンの測定にはグラジエントイオンクロマトグラフィーを用いると良い<sup>14)</sup>。この分析法においては、イオンクロマトグラフの溶離液に水酸化カリウム水溶液が使用され、高 pH 条件であるため、有機酸は解離及び未解離有機酸の総量として測定される。測定された pH において解離した有機酸量は次式によって計算される<sup>14)</sup>。

$$K = 10^{-pH} = [H^+][A^-]/[HA] \quad (1)$$

$$[A_{total}] = [A^-] + [HA] \quad (2)$$

ここで、 $K$  は有機酸の平衡定数、 $[HA]$ は未解離有機酸濃度、 $[A^-]$ は解離有機酸濃度、 $[A_{total}]$ は有機酸の全濃度である。(1)及び(2)から(3)が得られる。

$$[A^-] = \{[A_{total}] \cdot 10^{-pK}/[H^+]\}/\{1+(10^{-pK}/[H^+])\} \quad (3)$$

イオン成分測定標準液には、イオンクロマトグラフィー用標準溶液を、有機酸標準液には通常各有機酸のナトリウム塩を用いる<sup>14)</sup>。通常の試料のpH及びECは恒温槽を用いて25℃で測定する。試料量が約20mL以下の場合の測定には掘場製作所製Twin pH計(B-212)及びTwin EC計(B-173)を用いると良い。測定値の精度管理は、湿性沈着モニタリングマニュアルにしたがってイオンバランス及びECチェックを行う<sup>15,16)</sup>。

#### 4. これまでの測定結果

##### 4. 1 露及び霜の観測頻度

わが国で報告されている露及び霜の年間観測日数として、横浜市<sup>9)</sup>及び新潟市曾和<sup>7)</sup>の例がある。横浜における1998年の年間での露発生頻度は22% (観測日348日中に77日発生)で、冬季に多く観測されたことが報告されている。一方、新潟市曾和における2001年4月18日～2002年4月17日に測定された露及び霜の月別観測日数を図1に示す。この調査期間中、露102日、霜9日、計111日観測されている。観測日数に対する露・霜の発生観測日数の割合は、31% ((111/359)×100%)で、5月にやや多くの露の発生が観測された他には月別に目立った季節差は見られていない。前述のように横浜においては冬季に多くの霜観測日が見られたと報告されている<sup>10)</sup>が、日本海側では冬季には曇天、もしくは降水日数が多く露及び霜が観測される日数は少ない傾向にある。

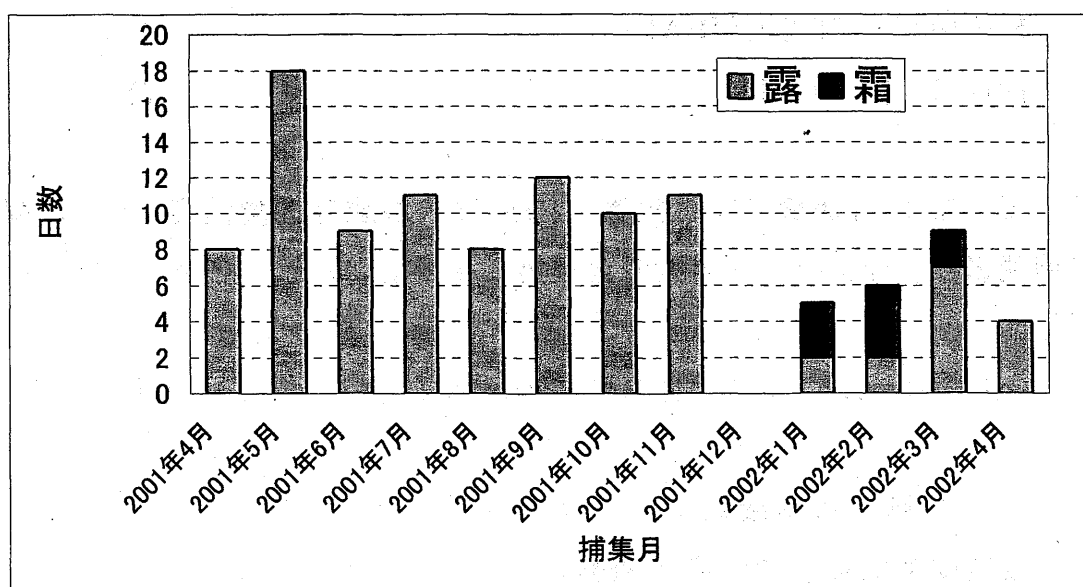


図1 露または霜が観測された日数（新潟市曾和）

#### 4. 2 pH 及び化学成分

これまで報告されている主な測定値を新潟市曾和における測定値とともに表1に示す。露水のpHは一般に霧水や降水に比較すると高いが、露水のpH範囲は広く、降水よりも低いpHの露水も報告されている。米国ペンシルベニア州アレゲーニー山地（標高838m）で採取された露水の捕集液量で重み付けした平均（「液量加重平均」という。）pHは4.04で、その範囲は、3.49～5.26である<sup>4)</sup>。Okochiら<sup>9)</sup>、及び竹内ら<sup>10)</sup>は、横浜市のほぼ中心地に位置する神奈川大学（横浜市六角橋）の研究棟屋上において精力的に露水の観測を行い報告している。これらによれば、pHの範囲は3.04～7.88であり、液量加重平均pHは、5.41(1994年、n=52)<sup>9)</sup>、5.93(1998年、n=68)<sup>10)</sup>である。このように露水は、調査地域によりかなり低いpHを示す場合もあるが、インディアナポリス（6.2～6.8、液量加重平均6.82）<sup>1)</sup>やアルカンザス（液量加重平均6.37）<sup>2)</sup>では、低いpHは報告されていない。

新潟市曾和における、露水、霜及び霧水の年間の液量加重平均pHは、それぞれ、5.9（範囲：4.6～7.9）、5.8（範囲：5.0～6.5）及び3.7（範囲3.3～6.4）であり、降水量で重み付けした降水（ろ過式捕集法で捕集、降水と一部の乾性沈着物を捕集している。）のpH4.7（範囲：4.2～7.1）

表1 報告されている露、霜、霧及びびるく捕集降水の液量重み付平均値

単位	インディアナ <sup>1)</sup> アルカンガス <sup>2)</sup> ペンシルベニア <sup>3)</sup> ミシガン <sup>5)</sup>				横浜 <sup>8)</sup>				新潟市曾和 <sup>7)</sup>				
	1988, 露	1989, 露	1983, 露	1982, 露	1994, 露霜 <sup>9)</sup>	1998, 露霜 <sup>9)</sup>	露 (A)	霜 (B)	霧	降水 (C)	(A/B)	(A/C)	(B/C)
n	20	93	16	31	52	68	102	9	17	28	11.3	3.64	0.32
降水量 <sup>b)</sup>	6.82	6.37	4.04		0.07		0.14	0.1	0.13	52.9	1.40	0.003	0.002
pH	6.9	94	8		5.41	5.93	5.9	5.8	3.7	4.7	1.01	1.26	1.23
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	3.9	7.8		14	454	467	145	91.5	269	24.9	1.58	5.82	3.67
Na <sup>+</sup>	1.3	9		9	128	102	116	288	715	181	0.40	0.64	1.59
K <sup>+</sup>	150	115		31	22.8	17	14.9	8.9	30.6	5.7	1.67	2.61	1.56
Ca <sup>2+</sup>	-	-		-	274	264	61.2	58.2	150	27	1.05	2.26	2.16
nss <sup>c)</sup> -Ca <sup>2+</sup>	32.6	11		9	66.3	34	30.8	56.6	168	85.2	0.54	0.36	0.66
Mg <sup>2+</sup>	31.6	66	73.81	40	271	306	77.5	103	380	64.8	0.75	1.20	1.58
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-	-		-	-	-	73.2	67.9	294	42.9	1.08	1.71	1.58
nss <sup>c)</sup> -SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	25.5	38	32	40	92.4	99	40.1	44.2	242	23.4	0.91	1.71	1.89
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4.0	NA <sup>d)</sup>	0.7		75.7	108	8.8	6.1	5.2	NA <sup>d)</sup>	1.44	-	-
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	6.1	NA <sup>d)</sup>	5	39	165	151	137	298	708	204	0.45	0.67	1.46
HCOOH	2.6	17.1			52.2	14	25	14.9	26.2	NA <sup>d)</sup>	1.68	-	-
CH <sub>3</sub> COOH	1.1	12.3			41.3	9	23.9	9	32.2	NA <sup>d)</sup>	2.66	-	-

a) 露もしくは霜 b) 露水の降水量換算値 c) 非海塩性 (nss: non sea salt), d) 測定値なし

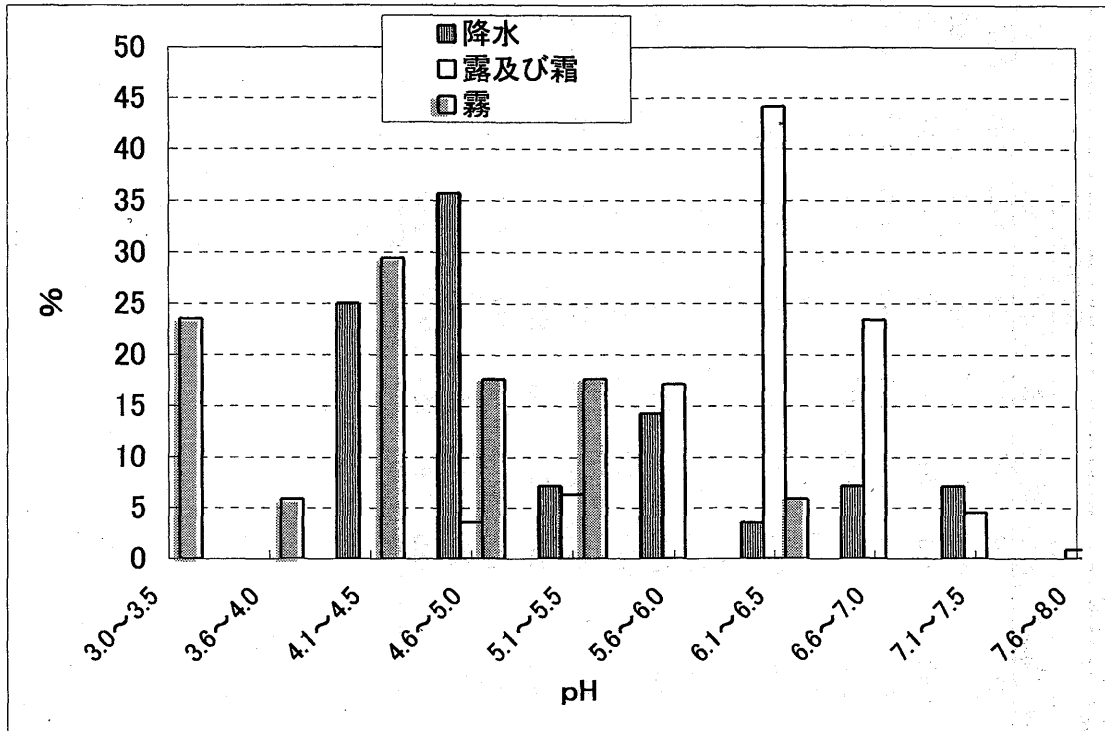


図2 露（霜を含む）、霧及び降水の pH 分布（新潟市曾和）。

に比較して、露水及び霜は共に高く霧水は低い値である。なお、新潟市曾和における露水（霜を含む）、霧及び降水の pH 分布を図2に示す。露水では pH 6.1~6.5 に最大頻度が見られるのに対し、降水では 4.6~5.0 に、霧では 4.1~4.5 に見られており明確な違いがある。

新潟市における露水はこのように降水や霧水に比較して高い pH を示す傾向がある。pH は酸性物質と塩基性物質のバランスで決まる値である。降水に比較して露水の pH が高い原因として、表1中に示した各イオン成分の平均濃度で比較した降水中濃度に対する露水中濃度比 (A/C, B/C) で、非海塩性 (nss-)  $\text{SO}_4^{2-}$  や  $\text{NO}_3^-$  の濃度比よりも  $\text{NH}_4^+$ 、nss- $\text{Ca}^{2+}$  及び  $\text{K}^+$  で高いことから、露水はこれらの前駆体である塩基性物質（アンモニアガス及び塩基性カルシウム塩などの塩基性エアロゾル粒子）の影響を受けていることが考えられる。なお、露水の pH が7以上を記録した3月下旬の試料では黄砂の影響<sup>18)</sup> が考えられる。

一方、前述したようにペンシルベニアの山岳地域や横浜市のような都市地域で見られるような低い pH の露水が観測される原因として、主に



山岳地域では大気中に  $nss-Ca^{2+}$  等を含む塩基性エアロゾル粒子濃度が低いことや都市及びその背後地域では酸性ガス濃度が高いことが考えられる。霧水が降水に比較して低い pH を示すことは良く知られており、これは降水に比較して粒径が小さく地表付近に長時間滞留し汚染物質を取り込みやすく、霧粒成長にともなう希釈効果が小さく、溶解した汚染物質濃度が高濃度となるためと考えられている<sup>19)</sup>。他方、露水では大気中に粗大粒子として存在し<sup>20)</sup>地物表面に重力沈降した  $nss-Ca^{2+}$  等を凝結核としやすいことに加え、露粒の成長による水による希釈効果が大きいことが露水の pH が低くならない大きな原因と考えられる。

こうした、化学成分的特徴から、露水成分は海塩粒子や塩基性成分を含むエアロゾルの地物表面への乾性沈着、露水による乾性沈着物中の溶解性成分の溶かし込み、並びに大気中のアンモニアガス、硝酸ガスなどのガス状物質及び粒子状物質、酢酸や蟻酸など有機酸の吸収プロセスによって形成されていることが考えられる。

#### 4. 3 露と霜の比較

露と霜の pH 及び濃度には違いがあるのであろうか。露と霜には、生成過程において、気温の違いによる空気中の水蒸気の凝結と昇華の違いが、また、地表面において液体状態と固体状態の違いがあり、これらから、液体状態である露はガス状物質を霜よりも溶かし込みやすいと考えられる。

インディアナポリスにおける測定では、露と霜で  $SO_4^{2-}$  を含む陰イオンと  $NH_4^+$  などの陽イオン濃度及び pH には両者間に目だつた違いは観測されていなく、両者間には大気からの汚染物質の除去過程には大きな差はないものと考察されている<sup>1)</sup>。一方、新潟市曾和における露水及び霜の平均 pH 及び成分濃度は、表 1 中の (露濃度/霜濃度、A/B) 比から見ると、pH では 4. 2 で述べたように同程度であり、海塩成分 ( $Na^+$ 、 $Cl^-$  及び  $Mg^{2+}$ ) では霜が高く、 $NH_4^+$ 、 $K^+$  並びに有機酸 ( $HCOOH$  及び  $CH_3COOH$ ) は露が高い値を示している。霜で海塩成分濃度が高い値となる原因としては、冬季には北西季節風の影響で、大気中に海塩が高濃

度存在しやすいこと<sup>20)</sup>が考えられる。一方、 $\text{NH}_4^+$ で露水が高い値を示す原因として、液体である露水がアンモニアガスを溶解しやすいこと及び夏季にアンモニアガス濃度が高いこと<sup>21)</sup>が考えられる。また、有機酸は露中濃度が霜中濃度を大きく上回っていることについては、大気中の有機酸が夏季における植物活動もしくは光化学反応に由来する部分が大きいとされており<sup>22-27)</sup>、それらの影響が大きいためと考えられる。さらに、エアロゾル中の $\text{K}^+$ も他の季節に比較し夏季に植物活動が活発化するため<sup>28)</sup>と考えられる。このように、新潟市曾和における露水と霜の化学成分間には成分差が見られている。

#### 4. 4 年間沈着量

露及び霜に伴う年間沈着量を調査した例は少ない。Wagnerらによるアルカンザス大学農場における露及び霜の調査<sup>2)</sup>では、降水量換算の露水及び霜の年間積算量は、年間降水量の1.7% (21.2mm) に相当し6月に多かったことが報告されている。一方、横浜市における測定では、1998年における年間霧水量の総和は7.7mmで、これは年降水量の0.4%に相当し冬季に多いことが報告されている。表2には新潟市曾和における、露(霜を含む)に伴う沈着量(A)及び降水量(B)をその比( $(A/B) \times 100\%$ )と共に示す<sup>7)</sup>。露水量(霜を含む)の年間積算値は15.0mmであり、これは同期間に測定された降水量1481.8mmの1.0%に相当する。イオン成分の内、この割合が大ききな値を示した成分は、 $\text{NH}_4^+$ (5.8%)、 $\text{nss-Ca}^{2+}$ (2.9%)、 $\text{K}^+$ (2.6%)などであり、逆に小さな値を示した成分は、 $\text{H}^+$ (0.1%)及び海塩成分( $\text{Na}^+$ (0.7%)、 $\text{Mg}^{2+}$ (0.8%)、 $\text{Cl}^-$ (0.7%))である。これらの沈着量は、前述のアルカンザスにおける測定結果<sup>2)</sup>[ $\text{H}_4^+$ (10%)、 $\text{Ca}^{2+}$ (25%)、 $\text{K}^+$ (21%)、 $\text{H}^+$ (0.06%)、 $\text{Na}^+$ (4%)、 $\text{SO}_4^{2-}$ (5%)、 $\text{NO}_3^-$ (5%)、 $\text{Cl}^-$ (4%)]に比較して $\text{H}^+$ を除き小さな値となっている。

表2 露、霜及び降水に伴う主要成分の年沈着量(新潟市曾和, meq/m<sup>2</sup>)<sup>7)</sup>

	露及び霜 (A) <sup>a)</sup>	降水 (B) <sup>b)</sup>	(A/B)*100
露水・降水量(mm)	15.0	1481.8	1.0
H <sup>+</sup>	0.02	29.9	0.1
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2.12	36.9	5.7
Na <sup>+</sup>	1.89	268.8	0.7
K <sup>+</sup>	0.22	8.4	2.6
Ca <sup>2+</sup>	0.91	40.1	2.3
nss-Ca <sup>2+</sup>	0.83	28.3	2.9
Mg <sup>2+</sup>	0.48	63.2	0.8
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.18	96.0	1.2
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.96	63.7	1.5
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.61	34.7	1.8
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.13	-	-
Cl <sup>-</sup>	2.20	302.4	0.7
HCOOH	0.37	-	-
CH <sub>3</sub> COOH	0.29	-	-

a)2001年4月18日から2002年4月17日

b)バルク捕集降水:2001年4月16日から2002年4月15日

#### 4. 5 乾性沈着への影響

地物表面における露及び霜の発生に伴う大気汚染物質の乾性沈着量の増加効果には、①露及び霜発生以前の乾いた表面へのガス状及び粒子状物質の乾性沈着のうち、露及び霜の発生が無ければ再飛散した部分の保持効果、並びに②露の発生に伴い一定時間表面がぬれることによる乾性沈着量の増加効果が考えられる。②には大気中の水溶性ガス状物質であるアンモニアガスや硝酸ガス等の露水への溶解、土壌成分や植物起源等の粒子状物質の沈着がある。Mulawa ら<sup>5)</sup>は米国ミシガン州 Warren において、テフロン表面に人工的に発生させた露水及び乾いた表面への乾性沈着速度を測定している。露が生成した表面への乾性沈着速度は、2～20 倍乾いた表面よりも大きいことを報告している(露/乾燥表面: NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(20)、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(7.0)、Mg<sup>2+</sup>(3.8)、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(3.1)、Ca<sup>2+</sup>(2.5)、Cl<sup>-</sup>(2.2)、Na<sup>+</sup>(2.0)、K<sup>+</sup>(2.0))。これは、露の存在が乾性沈着した粒子の保持及び水溶性ガス状物質の吸収の両者を促進するものであるとしている。また、大気中のエアロゾル粒子濃度を測定することにより、粒子成分の乾性沈着速度を

求めている。ガス状物質である  $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{SO}_2$ 、及び  $\text{NH}_3$  の沈着速度はエアロゾル粒子の沈着速度分を補正して得ている。これらを含め報告されているガス状及び粒子状物質の露への沈着速度を表3に示す。報告値にはかなりの幅が見られている。

表3 露表面への主な化学種の沈着速度

化学種	Pierson <sup>4)</sup>	Mulawa <sup>5)</sup>	竹内 <sup>9)</sup>
ガス状物質			
$\text{SO}_2$	0.04	$0.15 \pm 0.11$	0.121
$\text{HNO}_3$	0.24	$0.39 \pm 0.31$	1.28
$\text{HCl}$	-	$0.73 \pm 0.11$	0.305
$\text{NH}_3$	-	$1.9 \pm 1.55$	0.164
粒子状物質			
$\text{NH}_4^+$	0.024	-	0.152
$\text{Ca}^{2+}$	-	$0.46 \pm 0.36$	0.626
$\text{Na}^+$	-	$0.42 \pm 0.67$	0.492
$\text{K}^+$	-	$0.88 \pm 0.89$	0.330
$\text{Mg}^{2+}$	-	$0.41 \pm 0.20$	0.287
$\text{SO}_4^{2-}$	0.02	-	0.096
$\text{NO}_3^-$	-	-	0.110
$\text{Cl}^-$	-	-	0.093

新潟市曾和における露及び霜に伴う沈着量の測定値<sup>7)</sup>を表4に示す。1回の捕集毎 ( $\mu\text{eq}/\text{m}^2 \cdot \text{night}$ ) の露(A)、霜(B)及び霧(C)に伴う平均沈着量並びにこれらが見られなかった暖候期の夜の乾いたテフロン表面に対する平均乾性沈着量(D)及び冬季の乾性沈着量(E)を示す。A/Dで、露中の  $\text{H}^+$ 、 $\text{HCOOH}$  及び  $\text{NO}_2^-$  は、それぞれ、3.0、3.7及び6.3と他の化学種よりも大きい値を示している。 $\text{H}^+$ もこれらのグループに属しており、新潟市曾和においては、 $\text{NH}_4^+$ や  $\text{nss-Ca}^{2+}$ などの塩基性成分の乾性沈着により、現状では露や霜の酸性化はそれほど強くないが、潜在的には露の酸性化に蟻酸及び亜硝酸の寄与が大きいことが示唆される。露中の  $\text{NO}_2^-$  は、大気中亜硝酸ガスもしくは窒素酸化物(主に  $\text{NO}_2$ )に由来するものと考えられる<sup>1)</sup>。このように、露に伴う沈着量は  $\text{H}^+$ 、 $\text{HCOOH}$  及び  $\text{NO}_2^-$  等の成分で乾いたテフロン表面に対する乾性沈着量よりも多いものの、(A/D)はおおむね2以下であり、 $\text{NH}_4^+$ を含め多くの成分で乾性沈着との大きな差は見られていない。これは、逆にいうならば露水が無い

ときのテフロンシート上への乾性沈着の影響が大きいことを示すものと考えられ、露の酸性化を防いでいるものと考えられる。なお、霜に関しても同様に  $\text{HCOOH}$  及び  $\text{NO}_2^-$  は、冬季の乾きテフロンシート表面への乾性沈着より大きな値であるものの、露の場合に見られる大きな差は観測されていない。

表4 新潟市首和における露、霜及び霧に伴う沈着量及びテフロン表面への乾性沈着量 ( $\mu\text{eq}/\text{m}^2 \cdot \text{night}$ )<sup>7)</sup>

	n	H <sup>+</sup>	nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	HCOO <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	nss-Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
露(A)	102	0.20	8.8	5.6	18.8	3.4	3.8	1.2	15.8	2.0	7.7	4.2	20.0
霜(B)	9	0.17	6.9	4.5	30.3	1.5	1.1	0.6	29.3	0.9	4.6	5.8	9.3
霧(C)	17	17.92	26.8	22.0	64.5	2.4	2.9	0.5	65.2	2.8	10.8	15.2	24.5
暖候期乾性沈着量(D)	28	0.07	5.5	3.3	9.1	0.9	1.9	0.2	7.5	1.8	5.5	2.3	10.5
冬季乾性沈着量(E)	1	0.13	6.2	3.0	204.1	0.5	2.3	0.2	181.2	3.8	2.4	36.0	5.0
(A/D)		3.0	1.6	1.7	2.1	3.7	2.1	6.3	2.1	1.1	1.4	1.8	1.9
(B/E)		1.3	1.1	1.5	0.1	3.0	0.5	3.1	0.2	0.2	1.9	0.2	1.9
(C/D)		270	4.8	6.6	7.1	2.6	1.6	2.5	8.7	1.5	2.0	6.6	2.3

#### 4. 6 露の発生・蓄積・蒸発と化学成分

Foster ら<sup>1)</sup>及び Okochi ら<sup>9)</sup>は、露の発生・露水の蓄積及び蒸発過程と化学成分濃度の経時変化について報告している。太陽が沈み大気相対湿度が上昇し露点に達すると露が生成し、時間とともに、それまでの乾性沈着物や大気中からのガス状及び粒子状物質の取込により露水の化学成分濃度は上昇する。その後、露水が捕集器上に蓄積されると化学成分は希釈され濃度の低下が見られるが沈着量は増加を続ける。太陽が昇り気温が上昇すると露水は蒸発しはじめ化学成分は濃縮される。最後に露は蒸発・消滅し海塩粒子などは乾固するものと考えられるが、窒素系化学成分では特異な挙動を示すことが知られている。Takenaka らの報告<sup>29)</sup>によれば、露水中のアンモニウムイオン及び亜硝酸は、露水の乾燥過程で窒素ガスとして大気中に放出されるという。堺市の大阪府立大学で捕集された露水では、ガス状大気汚染物質に由来する  $\text{NH}_4^+$  及び  $\text{NO}_2^-$  濃度は雨水に比べて極めて高く、pH は約 6.5 である。露が蒸発し表面が乾燥するときには、露水中の  $\text{NH}_4^+$  と  $\text{NO}_2^-$  は  $\text{N}_2$  と  $\text{H}_2\text{O}$  に分解する。これまでも、高濃度の亜硝酸アンモニウム水溶液は不安定で  $\text{N}_2$  と  $\text{H}_2\text{O}$  に分解することは知られていたが、露の消滅過程において脱窒反応が起きているという。他方、硫酸系化学成分は溶液中で安定しているので、露の

消滅の際には蒸発乾固過程が起こっているものと考えられ、地物表面に対する影響が懸念されるがこれらに関する詳細なデータは報告されていない。

## 5. 結言

露は大気中の水蒸気が露点以下で地物表面に凝結したものであり、露点が  $0^{\circ}\text{C}$  以下では霜となる。露は地物表面にぬれ面を形成し、大気中のガス状及び粒子状物質の乾性沈着を助長しそれを保持する。酸性ガス状大気汚染物質濃度が高い都市地域や大気中に主に粗大粒子として存在する塩基性エアロゾル成分（カルシウム等）濃度が低い山岳地域では、露水が pH 3 程度の強い酸性を示す場合もあるが、一般的には露水の pH は降水よりも高い値を示す。露や霜に伴う水分沈着量は、通常年降水量の 2% 未満で各種化学成分沈着量は湿性沈着量の数から数十分の 1 である。新潟市曾和で捕集された露水及び霜による沈着水量は降水量の 1% であり、その pH は、それぞれ、5.9 及び 5.8 と降水や霧水に比べ酸性度は低く、現時点ですぐに重大な環境問題とはならないと考えられる。露や霜が消滅する際には  $\text{NH}_4^+$  及び  $\text{NO}_3^-$  は分解・脱窒される可能性があるが、硫酸塩系物質や非揮発性成分はそのまま濃縮されることが考えられる。これらの濃縮過程にともなう地物表面への影響については不明な点が多く今後の課題である。

## 文 献

- 1) J. Foster, R. Pribush, B. Carter: *Atmos. Environ.*, **24A**, 2229 (1990).
- 2) G. Wagner, K. Steele, M. Peden: *J. Geophys. Res.*, **97**(D18), 20591 (1992).
- 3) J. Wisniewski: *Water, Air, Soil Pollut.*, **17**, 361 (1982).
- 4) W. Pierson, W. Brachaczek, R. Gorse, J. Norbeck: *J. Geophys. Res.*, **91**(D3), 4083 (1986).

- 5) P. A. Mulawa, S. H. Cadle, F. Lipari, C. Ang, R. Vandervennet: *Atmos. Environ.*, **20**, 1389(1986).
- 6) M. Radojevic, R. Harrison ed.: *Atmospheric Acidity Sources, Consequences and Abatement*, Springer-Verlag, pp.87(1991).
- 7) 福崎紀夫, 近藤聡美, 大泉 毅: 大気環境学会誌, **38**, 236(2003).
- 8) 竹内 均監修: 地球環境調査計測事典 (第1巻陸域編①)、(株)フジテクノシステム, pp.442(2002).
- 9) H. Okochi, T. Kajimoto, Y. Arai, M. Igawa: *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **69**, 3355(1996).
- 10) 竹内政樹, 大河内 博, 井川 学: 大気環境学会誌, **35**, 158(2000).
- 11) 環境庁大気保全局大気規制課監修, 酸性雨調査研究会編: 酸性雨調査方法, ぎょうせい, pp.64(1993).
- 12) G. Ayers, N. Fukuzaki, R. Gillett, P. Selleck, J. Powell, H. Hara: *J. Atmos. Chem.*, **30**, 301(1998).
- 13) 福崎紀夫, 原 宏, G. P. Ayers: 大気環境学会誌, **34**, 35(1999).
- 14) 早坂英明, 福崎紀夫, 石塚紀夫: 大気環境学会誌, **37**, 265(2002).
- 15) The Second Interim Scientific Advisory Group Meeting of EANET: *Technical Manual for Wet Deposition Monitoring in East Asia*, (2000).
- 16) 環境省地球環境局環境保全対策課, 酸性雨研究センター: 湿性沈着モニタリング手引書 (第2版), pp. 54(2001).
- 17) 福崎 紀夫, T. Khodzher, 原 宏: 大気環境学会誌, **37**, 394(2002).
- 18) M. Ichikuni: *J. Geophys. Res.*, **83** (C12), 6249(1978).
- 19) 村野健太郎: 公害と対策, **25**, 725(1989).
- 20) 福崎紀夫, 大泉 毅: 新潟県衛生公害研究所年報, **7**, 107(1991).
- 21) 新潟県環境対策課: 酸性雨調査報告書(平成 6-8 年度), 103(1997).
- 22) W. Keene, J. Galloway: *Atmos. Environ.*, **18**, 2491(1984).
- 23) R. Talbot, K. Beecher, R. Harriss: *J. Geophys. Res.*, **93**(D2), 1638(1988).
- 24) E. Chapman, D. Sklarew: *Atmos. Environ.*, **20**, 1717(1986).

- 25) W. Keene, J. Galloway, J. Holden, Jr.: *J. Geophys. Res.*, **88**, 5122(1983).
- 26) W. Keene, J. Galloway: *Tellus*, **40B**, 322(1988).
- 27) W. Keene, J. Galloway: *J. Geophys. Res.*, **91(D13)**, 14456(1986).
- 28) 竹内丑雄 : 地球化学,**14**, 30(1980).
- 29) N. Takenaka, T. Suzue, K. Ohira, K. Morikawa, H. Bando, Y. Maeda:  
Environ. Sci. Technol., **33**, 1444(1999).