

# 第4次酸性雨全国調査報告書(平成17年度)

## 全国環境研協議会

### はじめに

全国環境研協議会(全環研)による全国共同調査は、当初は国による酸性雨対策調査(昭和58年に第1次調査開始)を後追いするかたちで平成3年度(1991年度)に第1次調査をスタートしました。そしてこれまでに3年調査を継続して行い、平成17年度(2005年度)に第4次調査を終えて、測定データの評価、解析を実施して、その成果を取りまとめております。

この間、共同調査の成果は、(独)国立環境研究所での地球環境データベースプロジェクトで公開されたほか、全環研が取りまとめた酸性雨調査のためのマニュアルが、東アジアモニタリングネットワーク(EANET)で採り入れられるなど、全環研の、とりわけ乾性沈着量の把握、解析等に必要な調査方法に関する先進的な取り組みが、アジア地域での広域的な調査研究に貢献しています。

一方、国においては、平成12年度(2000年度)に第4次調査を終了し、以降の2年間の調査結果を含めた20年間の調査結果を総合的にとりまとめた報告書(平成16年6月)が作成されています。この中では、全国的に欧米並みの酸性雨が観測されており、また日本海側の地域では大陸に由来した汚染物質の流入が示唆されていること、現状では、酸性雨による植生衰退等の生態系被害や土壌の酸性化は認められなかったことを明らかにするとともに、岐阜県伊自良湖等への流入河川や周辺土壌においてpH低下等酸性雨の影響が疑われる理化学的な変化(ただし、これらの変化はいずれも直ちに人の健康や流域の植物、生態系などに何らかの影響を及ぼすレベルにはない)が認められており、このため環境省は、平成17年度(2005年度)か

ら3年間の予定で、集水域の酸性化のメカニズムの解明を行うための調査を開始しています。

また近年では、日本国内においても黄砂現象が顕著になってきており、平成17年2月には国において関係省庁連絡会議が設置されたほか、最近では、九州や中国地方、本州の日本海側の一部の地域で、観測開始以来はじめての光化学スモッグ注意報の発令が報じられていますが、これらの課題解決のために、大陸からの大気汚染物質の移流とその挙動に注目しながら、国立環境研究所と連携して全国的な情報を収集し知見の集積を図って行くうえで、地方試験研究機関の果たすべき役割は少なくないと思われれます。

この度は、調査研究部会として、乾性沈着濃度算出のためのプログラムの共同研究などを中心とした第4次調査の結果を報告いたしますので、この成果が、各地域での観測データの解析評価や、酸性雨対策を検討するうえでお役に立てば幸いです。

終わりに、全環研会員機関の皆さまには、財政状況等の試験研究機関を取りまく環境が一層厳しさを増す中で、調査研究部会の活動に積極的に参加しご支援いただき、感謝申し上げますとともに、環境省をはじめ(独)国立環境研究所及び(財)日本環境衛生センター／酸性雨研究センターに対しまして、引き続き物心両面でご支援、ご協力くださるようお願い申し上げます。

平成19年7月

全国環境研協議会  
酸性雨調査研究部会  
部会長 久武 正義  
(高知県環境研究センター所長)

## 1. 調査目的

酸性雨研究は、個々の地方公共団体の環境研究所でも独自に行われてきたが、酸性雨は広域の大気汚染が原因でもあり、合同で調査を行った方が各地点の状況がよく分かること、各機関が分担することにより多くの視点からの解析が可能となること、さらに調査方法および解析方法について情報交換が行えることなどから、表 1.1 に示すように平成3年度(1991年度)から全国環境研協議会(以下全環研)による全国調査を行ってきた。その結果、全国の湿性および乾性沈着について、地域特性、季節変化、火山・大陸の発生源の影響、乾性沈着速度評価などの多くの知見を得てきた。また、第1-3次調査データは国立環境研究所、地球環境研究センターにおける地球環境データベースにてデータ公開されており、第4次調査結果についても同様の予定である。

本調査の目的は、日本全域における酸性沈着による汚染実態を把握することであり、第4次では①国際標準の方法である降水時間開放型捕集装置(ウェットオンリーサンプラー)による湿性沈着の把握、②自動測定機、国際的モニタリングネットワークでも用いられているフィルターパック法およびパッシブ法による乾性沈着成分(ガス/エアロゾル)濃度の把握、③インファレンシャル法による乾性沈着速度算出および乾性沈着量評価、以上の3つが主なテーマである。

## 2. 調査内容

### 2.1 調査概要

平成17年度の調査参加機関は表 2.1 に示す48機関であり、湿性沈着調査地点は62地点、乾性沈着調査地点は72地点(フィルターパック法:36地点、パッシブ法:57地点)である。なお、一部には、他の学術機関との共同研究<sup>1,2)</sup>、国設局との共用データも含まれている。

平成17年度の調査期間は原則として平成17年3月28日～平成18年3月27日であり、季節および月の区切りは表 2.2 に示すとおりである。

本調査および報告書の作成は全環研・酸性雨調査研究部会が主導して行われたが、平成17～18年度の部会組織および報告書作成における担当を表 2.3 に示す。

### 2.2 調査方法

#### 2.2.1 湿性沈着

調査地点は1地点の場合は原則として都市域で実施し、複数地点の場合は都市域を含み、都市域から20-30km離れた地点または(および)地方に特有の地点で実施している。

調査は、通年調査とし、1週間単位での採取を原則とするが、2週間あるいはそれ以上での採取も可とし、その場合、冷蔵庫の設置等により試料の変質防止対策を推奨している。試料採取は原則月曜日に行い、なお、解析に用いるデータは表 2.2 に示す月単位である。

表 1.1 全国環境研協議会・酸性調査研究部会による酸性雨全国調査の主な調査内容

調査対象	第1次酸性雨全国調査	第2次酸性雨全国調査	第3次酸性雨全国調査		第4次酸性雨全国調査		
	降水成分	降水成分	湿性沈着	乾性沈着	湿性沈着	乾性沈着	
調査地点数	1991年度:158地点 1992年度:140地点 1993年度:140地点	1995年度:52地点 1996年度:58地点 1997年度:53地点	1999年度:47地点 2000年度:48地点 2001年度:52地点	1999年度:25地点 2000年度:27地点 2001年度:29地点	2003年度:61地点 2004年度:62地点 2005年度:62地点	2003年度:32地点 2004年度:34地点 2005年度:35地点	2003年度:59地点 2004年度:61地点 2005年度:59地点
調査手法	ろ過式採取法(バルク採取)による1週間単位の試料採取	バケツ(バルク採取)による1日単位の試料採取	降水時間開放型捕集装置(ウェットオンリー採取)による1週間単位の試料採取	フィルターパック法による1週間単位の試料採取	降水時間開放型捕集装置(ウェットオンリー採取)による1週間単位の試料採取	フィルターパック法によるガス及び粒子状成分調査、1週間単位の試料採取	パッシブサンプラーによるガス成分調査、月単位の試料採取
調査期間	通年調査	夏季及び冬季の2週間調	通年調査		通年調査		
データの公表	国立環境研究所地球環境研究センターホームページ( <a href="http://www.cger.nies.go.jp/acid/acid0.html">http://www.cger.nies.go.jp/acid/acid0.html</a> )に掲載	国立環境研究所地球環境研究センターホームページ( <a href="http://www.cger.nies.go.jp/acid2/acid2-0.html">http://www.cger.nies.go.jp/acid2/acid2-0.html</a> )に掲載	国立環境研究所地球環境研究センターホームページ( <a href="http://www.cger.nies.go.jp/acid3/acid3-index.html">http://www.cger.nies.go.jp/acid3/acid3-index.html</a> )に掲載		国立環境研究所地球環境研究センターホームページに掲載予定		
報告書の公表	全国公害研究会誌 VOL. 19, NO. 2, (平成4年度酸性雨全国調査結果報告書) 全国公害研究会誌 VOL. 20, NO. 2, (酸性雨全国調査結果報告書(平成3年度～平成5年度))	全国公害研究会誌 VOL. 21, NO. 4, (第2次酸性雨全国調査結果報告書(平成7年度)) 全国公害研究会誌 VOL. 22, NO. 4, (第2次酸性雨全国調査結果報告書(平成8年度)) 全国公害研究会誌 VOL. 23, NO. 4, (第2次酸性雨全国調査結果報告書(平成9年度))	全国公害研究会誌 VOL. 25, NO. 2, (第3次酸性雨全国調査結果報告書(平成11年度)) 全国公害研究会誌 VOL. 26, NO. 2, (第3次酸性雨全国調査結果報告書(平成12年度)) 全国公害研究会誌 VOL. 27, NO. 4, (第3次酸性雨全国調査結果報告書(平成11～13年度))		全国公害研究会誌 VOL. 30, NO. 2, (第4次酸性雨全国調査結果報告書(平成15年度)) 全国公害研究会誌 VOL. 31, NO. 3, (第4次酸性雨全国調査結果報告書(平成16年度))		



降水の捕集装置は降水時開放型であり、降雪地域においては、移動式の蓋の形状変更や凍結防止用ヒーターの装備などの対策をとることが望ましいが、ヒーターの使用が無理な場合は、冬季間、バルク捕集となることも可としている。また、ロート部および導管部の洗浄については、月単位の切れ目の日に実施することとし、洗浄後にフィールドブランク試料を採取し、精度管理に用いている。

降水量は、貯水量を捕集面積で割って算出する

表 2.2 調査期間の季節・月区分

季節	月	平成17年度		週
		開始日	終了日	
春	4	3月28日	5月2日	5
	5	5月2日	5月30日	4
夏	6	5月30日	6月27日	4
	7	6月27日	8月1日	5
	8	8月1日	8月29日	4
秋	9	8月29日	10月3日	5
	10	10月3日	10月31日	4
	11	10月31日	11月28日	4
冬	12	11月28日	12月26日	4
	1	12月26日	1月30日	5
	2	1月30日	2月27日	4
春	3	2月27日	3月27日	4

注)週単位の試料交換日は原則として月曜日とした

こととしており、測定項目および分析方法、手順については、湿性沈着モニタリング手引き書(第2版)(以下「手引き書」<sup>3)</sup>)に従い、イオンバランス(R<sub>1</sub>)および電気伝導率バランス(R<sub>2</sub>)により、基準範囲を超える場合は、再分析を行うなどの精度管理を行っている。また、分析精度の確保に関しては、環境省のモニタリングネットワーク(以下JADS)の測定局を対象に行われている分析機関比較調査(本調査参加機関の一部も参加)に参加し、全環研としても解析を行うことにより、分析データの信頼性を確保しているところである。

2.2.2 乾性沈着

乾性沈着調査はフィルターパック法、パッシブ法および自動測定機による方法を採用した。フィルターパック法、パッシブ法における測定項目別の捕集ろ紙を表 2.4 に示す。

2.2.2.1 フィルターパック法

フィルターパック法(以下FP法)は、1段目で粒子状物質を、2段目でHNO<sub>3</sub>などを、3段目でSO<sub>2</sub>、HClを、4段目でNH<sub>3</sub>を捕集する4段ろ紙法<sup>4,5)</sup>を全環研として採用した。

調査地点は、可能な限り湿性沈着調査地点と同

表 2.3 全国環境研協議会酸性雨調査研究部会組織

部会役職	所 属	氏 名	担当年度	H17年度報告書担当部分	
部会長	福岡県保健環境研究所	吉村 健清	H17-18		
理事委員	鹿児島県環境保健センター	宮田 義彦	H17-18		
支部委員	山形県環境科学研究センター	小野 保博	H17		
支部委員	〃	水戸 盛雄	H18	D	
支部委員	千葉県環境研究センター	押尾 敏夫	H17-18	D	
支部委員	富山県環境科学センター	溝口 俊明	H17-18	D, 7	
支部委員	香川県環境保健研究センター	小山 健	H17		
支部委員	〃	串田 光祥	H18	D	
支部委員	長崎県衛生公害研究所	森 淳子	H17		
支部委員	〃	横瀬 健	H18	D, S	
委員	北海道環境科学研究センター	野口 泉	H17-18	1, 2, 6.2	
	新潟県保健環境科学研究センター	武 直子	H17-18	4.1.3, 5.1, 5.4, 6.2, S	
	埼玉県環境科学国際センター	松本 利恵	H17-18	5.3	
	千葉県環境研究センター	押尾 敏夫	H17-18	3	
	京都府保健環境科学研究センター	辻 昭博	H18	5.2, 7	
	大阪府環境情報センター	西川 嘉範	H17-18	6.1	
	兵庫県立健康環境科学研究センター	山本 匡利	H17		
	名古屋環境科学研究センター	山神真紀子	H17-18	6.1	
	山口県環境保健研究センター	嘉村久美子	H17-18	5.1, 5.2, 5.4	
	沖縄県衛生環境研究所	友寄 喜貴	H17-18	4	
	有識者	(財)日本環境衛生センター	大泉 毅	H17-18	
		明星大学理工学部環境システム学科	松田 和秀	H17-18	
(独)国立環境研究所		村野健太郎	H17-18		
〃		向井 人史	H17-18		
〃		勝本 正之	H17-18		
事務局	環境省	吉森 信和	H17-18		
	福岡県保健環境研究所	大石 興弘	H17-18		

注)「報告書担当部分」におけるDはデータ収集、Sは精度管理、数字は報告書の章を示す。

表 2.4 測定項目

項目	捕集ろ紙名	
FP	粒子状成分	テフロン(PTEE)
	SO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +ポリアミド
	HNO <sub>3</sub>	ポリアミド
	NH <sub>3</sub>	リン酸+ポリアミド
	HCl	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +ポリアミド
N式	O <sub>3</sub> , SO <sub>2</sub> , HC	NaNO <sub>2</sub> +K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
	NO <sub>2</sub>	TEA
	NO <sub>x</sub>	TEA-PTIO
	HNO <sub>3</sub>	ポリアミド
	NH <sub>3</sub>	リン酸
O式	SO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +
	NO <sub>x</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +TEA+PTIO
	NH <sub>3</sub>	クエン酸
	O <sub>3</sub>	NaNO <sub>2</sub>

一地点を選定することとなっており、通年調査で、採取単位は1週間～2週間である。なお、解析に用いるデータは月単位である。試料採取は、第3次調査<sup>4)</sup>と同様に次の4種のろ紙を装着し、毎分1～5Lの吸引速度で連続採取を行い、積算流量計、あるいは平均流量から採気量を求めている。

なお、全環研のFP法に関するマニュアルは東アジア酸性雨モニタリングネットワーク(以下EANET)でも英訳されて用いられており、詳細な手順などはこれまでの報告<sup>4)</sup>およびEANETの技術資料<sup>6)</sup>などを参照されたい。

#### 2.2.2.2 パッシブ法

パッシブ法は、目的のガス成分を捕集するための試薬が含浸されたろ紙、あるいは目的のガス成分と反応を起こすための試薬が含浸されたろ紙を用い、捕集量あるいは試薬成分変化量を測定し、濃度を求める方法である。パッシブ法においては、そのまま試薬含浸ろ紙を晒す方が捕集量は多くなるが、粒子状物質の沈着や風の強さなどの影響を除外するため、目的ガス成分がろ紙にたどり着くまでの抵抗を設ける必要がある。本調査では抵抗方法として、テフロンフィルターで覆う方法(テフロン膜抵抗)であるN式パッシブ法(以下N式法)と細孔を開けたサンプラーのカバーによる(拡散長抵抗)方法であるO式パッシブ法(以下O式法)を用いている。

調査地点は大都市(例えば県庁所在地)・工業地域、中小都市地域、田園地域、山林地域などからその目的に応じ1地点以上選定する。可能ならば1地点はフィルターパック法又は自動測定機による測定を実施している地点を選定することとなっている。調査は通年であり、採取単位は1ヶ月である。

N式法は、東海・近畿・北陸支部(2004)<sup>7)</sup>およびNishikawa et al. (2006)<sup>8)</sup>が報告している方法で、対象項目が多く、安価で抵抗値も小さく、ガス成分の捕集量も多いため、低濃度でもブランク値の影響は小さく分析の定量下限値の影響も少ないなどの利点があり、予算の少ない地方公共団体の環境研究所でもより多くの調査結果が得られる方法である。一方、検量線作成にあたっては、自動測定機やFP法による濃度との比較検討が必要であり、東海近畿北陸を中心に検討され、関東および中四国などでも適応可能地点が多いことが確認されてきたところである。なお、詳細な手順などはこれまでの報告<sup>4)</sup>などを参照されたい。

O式法は、THE OGAWA SAMPLERとして欧米でもモニタリングに用いられている方法であり、測定方法としてはFP法と同様に世界的にも良く知られている。本方法は、拡散長抵抗方法を用いており、濃度と捕集量の関係が理論的に証明されており、他の方法と比較することなく濃度の算出が可能である。また捕集効率が100%に近く、分子拡散係数が得られれば、他の成分でも測定が可能である。しかし、抵抗が大きく、成分捕集量がN式に比べて少ないため、ブランク値および分析の定量下限値の影響を受けやすい。特にSO<sub>2</sub>に関しては、現在の日本の状況では発生源のある都市部などの地域以外では精度の高い測定結果を得るのは困難である。また、ブランク値などの関連から原則として市販のろ紙を用いており、ランニングコストもかかることとなる。なお、詳細な手順などはこれまでの報告<sup>4)</sup>およびマニュアル<sup>9)</sup>などを参照されたい。

#### 2.2.2.3 自動測定機のデータ

自動測定機による測定値は、大気汚染常時監視測定局データなどを月単位に集計し用いている。本データの目的はN式法の検量線作成のため、あるいはFP法、N式法およびO式法による測定

表 2.5 排出量区分基準に対応する排出量の範囲

排出量区分	半径20km 範囲の平均排出量 (t ha <sup>-1</sup> y <sup>-1</sup> )		
	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	NH <sub>3</sub>
S	< 80	< 187	< 45
M	80 ~ 422	187 ~ 983	45 ~ 236
L	422 <	983 <	236 <

注1) 排出量データは、「財団法人 計量計画研究所：平成11年度環境庁委託調査 大気汚染物質排出量グリッドデータ整備業務報告書、2000」より引用した。

注2) NO<sub>x</sub> は NO<sub>2</sub>換算である。

注3) S は全国平均排出量の4/25を中央値とする範囲とした。

注4) M は S の上限値を下限値とし全国平均排出量を中央値とする範囲とした。

注5) 全国平均排出量は、全国総排出量/国土面積として求めた。

注6) L は M の上限値を超えた場合とした。

注7) 排出量は2次メッシュであり、1つのメッシュを10km×10kmとした。

注8) 対象範囲は地点を含む2次メッシュ、その上下左右およびその周囲の13個の2次メッシュの値から算出した。

結果の精度確認のために用いた。また、一部は乾性沈着量の評価にも用いている。本データには高濃度地域に対応するための常時監視データも含まれており、一部はFP法より精度が低い場合もある。

### 2.2.3 調査地点の属性および調査内容

広域的な環境調査データを解析する場合、目的に応じてデータおよび地点を選択することが有効である。

環境省の酸性雨モニタリング、EANETなどでは、モニタリングの目的、あるいは発生源(都市域)からの距離に応じて調査地点を区分している。これは、モニタリングデータを解析する場合に、この区分に応じて、都市の影響や、汚染物質の長距離輸送の状況を考慮し、対象地点を選んで解析するためである。

本調査では、計量計画研究所(2000)<sup>10)</sup>によるSO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>およびNH<sub>3</sub>排出量の情報を用いて調査地点を区分し、必要に応じて区分別、排出量別の解析を実施した。それぞれの排出量は2次メッシュ(約10km四方)で得られており、調査地点周辺(半径20km相当：対象範囲を、地点を含むメッシュを中心に、その上下左右およびその周囲の総計13個のメッシュの値を用いた)の排出量を基に、排出量区分を「L (large), M (middle), S (small)」の3つに分類した。L, M, Sの区分基準は、表2.5のとおりである。

### — 参考文献 —

- 1) 母子里のデータは、北大北方生物圏フィールド科学センターとの共同研究による。
- 2) 天塩FRSのデータは、国立環境研地球環境研究セン

- ター、北大北方生物圏フィールド科学センターおよび北大工学研究科との共同研究による。
- 3) 環境省環境保全対策課：湿性沈着モニタリング手引き書(第2版)、2001
- 4) 全環研：第3次酸性雨全国調査報告書(平成11~13年度のまとめ)、28、2-196、2003
- 5) 松本光弘、村野健太郎：インファレンシャル法による樹木等への乾性沈着量の評価と樹木衰退の一考察、日本化学会誌、1998(7)、495-505、1998
- 6) Acid Deposition Monitoring Network in East Asia：東アジアにおけるフィルターバック法に関する技術資料、[http://www.eanet.cc/jpn/docea\\_f.html](http://www.eanet.cc/jpn/docea_f.html)
- 7) 全環研東海・近畿・北陸支部：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一、全国環境研究会誌、29(1)25-35、2004
- 8) Y. Nishikawa, M. Yamagami, T. Mizoguchi and K. Murano: Field Measurement of Acidic Gases in the Atmosphere with a PTFE Membrane Resistance-Type Passive Sampler, 12<sup>th</sup> International Joint Seminar on Regional Deposition processes in the Atmosphere, 13-15 November 2006 Beijing, China, Proceedings, 90-100, 2006
- 9) 平野耕一郎、斉藤勝美：短期暴露用拡散型サンプラーを用いた環境大気中のNO、NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>およびNH<sub>3</sub>濃度の測定方法(訂正版)、<http://www.city.yokohama.jp/me/kankyuu/mamoru/kenkyu/pub/>
- 10) 計量計画研究所：平成11年度環境省委託業務報告書 大気汚染物質排出量グリッドデータ整備業務報告書、2000

## 3. 気象概況および最近の大気汚染物質発生源の状況

本調査の背景として、強風・大雨等を含む気象概況を以下に示す。なお、平成15および16年度の結果については前報<sup>1,2)</sup>を参照いただきたい。

### 3.1 平成17年度の気象概況

4月は、東・西日本では、高温・少雨・多照となり、西日本を中心に記録的な少雨・多照となる場所があった。一方、北日本では低気圧が通過することが多く、日本海側では曇りや雨または雪の日が多く、記録的寡照となる場所があった。また、北海道では下旬に積雪となる場所があり、南西諸島も上旬や中旬に寒気の影響を受けやすかった。降水量は、全国的に少なく、東日本の日本海側と西日本ではかなり少なかった。

5月は、東・西日本では、少雨・多照となった。北・東日本を中心に低温となった。南西諸島は、曇りや雨の日が多かった。降水量は、北日本の日本海側では平年並だったが、その他は全国的に少なく、東日本の日本海側ではかなり少なかった。

6月は、梅雨前線は本州南岸から日本の南海上に位置することが多く、南西諸島を除く地方の梅

雨入りは平年に比べ遅かった。北・東・西日本では晴れて気温の高い日が多く、西日本を中心に記録的な少雨となった。一方、梅雨前線が停滞することが多かった南西諸島では中旬以降大雨の日が続き記録的な多雨となり、下旬後半に活発な梅雨前線のかかった北陸地方や東北南部でも大雨となった。降水量は、北日本から東日本にかけての日本海側では平年並だったが、東日本の太平洋側では少なく、北日本の太平洋側と西日本ではかなり少なかった。一方、南西諸島ではかなり多かった。

7月は、梅雨前線が7月に入り北上して、日本付近に停滞することが多くなり、また、前線の活動も活発となって、東・西日本ではまとまった量の雨となった。さらに下旬には台風第7号が接近・上陸した。中旬後半には、台風第5号が日本の南海上を西進したのに伴い、太平洋高気圧が北に張り出し、西・東日本ではほぼ平年の時期に梅雨明けとなった。北日本では、低温となった。東・西日本では前半に平年を下回ったものの、月半ば以降、気温も高くなり、月平均気温は平年並となった。南西諸島では気温も高かったが、降水量は、台風第5号の影響のあった先島諸島では多かった一方、その他の地点では記録的に少なく、地域差が大きかった。降水量は、北日本から東日本にかけての太平洋側と西日本で多かった。一方、北日本から東日本にかけての日本海側では平年並だった。南西諸島ではかなり少ない地点とかなり多い地点があった。

8月は、西日本を中心に、全国的に気温の高い日が多かった。北・東日本の日本海側は多雨となったが、西日本は少雨となり、四国地方を中心に渇水が続いた。また、北・東日本を中心に平年に比べ雷雨となる日が多かった。上旬には台風第9号が先島諸島に接近し、26日に台風第11号が三浦半島を通過後、千葉市付近に上陸した。下旬には台風第13号が先島諸島に接近した。降水量は、北日本の日本海側、北陸地方、関東甲信地方などで多かった。一方、北海道の太平洋側や西日本などでは少なかった。南西諸島は平年並だが、多いところと少ないところに分かれた。

9月は、上旬には東西に広く伸びた前線が南下したことや、大型で非常に強い勢力に発達した台

風第14号が九州の西岸を比較的ゆっくりとした速度で北上したため、各地で日雨量の記録を更新する等、記録的な大雨となった所があった。その他の日は、北・東日本の日本海側を中心に雨の降る日もあったが、全国的に高気圧に覆われ残暑の厳しい日が多かった。このため、月平均気温は全国で高かったが、北日本では下旬の気温は平年並となった。降水量は、台風第14号の影響により九州地方や四国地方の一部で平年を大きく上回った。その他の地方では少なく、東日本の太平洋側ではかなり少なかった。

10月は、月平均気温は全国的に高温となった。東・西日本では10月の日最高気温の記録を更新した地点もあった。秋雨前線は本州南岸に停滞することが多かった。このため、東北地方から西日本にかけての太平洋側を中心に曇りや雨の日が多かった。また、北日本の日本海側では、平年に比べ晴れの日が多かった。台風の発生は2個(平年3.9個)と少なかったが、台風第19号が1日に先島諸島に接近し、台風第20号が18日に伊豆諸島南部に接近した。降水量は、北海道、九州北部、沖縄地方などで少なかった他は、概ね平年並だった。

11月は、上旬や下旬は晴れて気温の高い日が多かったが、中旬には日本付近に強い寒気が南下して気温の低い日が多く、気温の変動が大きかった。6～7日は、東・西日本を中心に大雨となり、月末には、北日本を中心に大荒れとなった。また、中旬には北日本を中心に冬型の気圧配置が続いたが、その他の日は晴れの日が多く、特に北・東日本の太平洋側では1946年の統計開始以来、それぞれ月間日照時間の多い記録の2位と3位となった。降水量は、北海道のオホーツク側でかなり少なく、東北地方から近畿地方にかけての太平洋側と沖縄地方で少なかった。一方、北・西日本の日本海側では多く、その他の地域では平年並だった。

12月は、全国的に気温の低い日が多く、20年ぶりの全国低温となった。特に、中旬からは、各地で記録的な大雪や暴風となり、東海地方から九州南部にかけて積雪を記録した所があった。一方、東・西日本の太平洋側では、降水量は少なく、東日本の太平洋側では晴れる日が多かった。また、北海道の一部でも、平年に比べて晴れる日が多

かった。降水量は、北日本と東・西日本の日本海側で多かった。一方、東日本から西日本にかけての太平洋側では少なかった。南西諸島では平年並だった。

1月は、上旬は全国的に低温となったが、中旬前半には、東日本以西を中心に高温となるなど、寒暖の変動が大きかった。月平均気温は北・東日本では低温となったが、西日本では平年並、南西諸島では高温となった。上旬は、日本海側を中心に大雪となったが、中旬以降は低気圧が本州南岸を通過しやすくなったため、東・西日本の太平洋側と南西諸島では、月降水量が多かった。21日に

本州南岸を東進した低気圧の影響で、関東地方平野部を中心に大雪となった。降水量は、東日本の日本海側でかなり少なく、北日本では少なかった。一方、東日本と西日本の太平洋側、および南西諸島では多かった。

2月は、気温の変動が大きく、曇りや雨または雪の日が多かった。上旬は、日本海側の地方を中心に大雪となる日があり、太平洋側の地方や伊豆諸島でも積雪となる等、気温の低い日が多かった。中旬以降は気温の高い日が多く、15日は記録的な高温となる所もあった。また、太平洋側の地方を中心に曇りや雨の日が多かった。特に、低気

表 3.1 調査期間中の大風、大雨(雪)の出現状況

年度	エピソード	内容	期間
2003	梅雨前線による大雨	梅雨前線が日本海に停滞。 東日本～西日本大雨(特に西日本)	7/18 ~ 7/21
	台風第10号	日本列島を縦断。全国で大雨、西日本で暴風 室戸岬で最大瞬間風速69.2m/s。	8/7 ~ 8/10
	台風第14号	猛烈な勢力で宮古島を通過。 宮古島で最大瞬間風速74.1m/s。	9/10 ~ 9/14
2004	台風第10・11号	台風接近・通過時を中心に暴風。 九州地方～東海地方の太平洋側で300mmを超える大雨。	6/18 ~ 6/22
	平成16年新潟・福島豪雨	新潟県中越地方や福島県会津地方で記録的な大雨。	7/12 ~ 7/14
	平成16年福井豪雨	福井県や岐阜県で大雨。 福井県美山では1日で平年の月降水量を上回る降水量。	7/17 ~ 7/18
	台風第10・11号	相次いで四国に上陸。 徳島県で、これまでの日本の記録を上回る日降水量1317mm。	7/29 ~ 8/6
	台風第15号, 前線	四国地方や九州地方などで非常に激しい雨。 日本海側の各地で、台風接近時を中心に暴風。	8/17 ~ 8/20
	台風第16号	高松・宇野港などで観測開始以来最も高い潮位を観測。 瀬戸内中心に高潮被害顕著。	8/27 ~ 8/31
	台風第18号	沖縄地方から北海道地方にかけて、各地で猛烈な風。 広島で最大瞬間風速60.2m/s, 札幌で50.2m/s。	9/4 ~ 9/8
	台風第21号, 秋雨前線	三重県では1時間に130mmを超える猛烈な雨。 尾鷲の日降水量740.5mm。	9/25 ~ 9/30
	台風第22号, 前線	台風の中心付近では猛烈な雨や風。 静岡県石廊崎で最大瞬間風速67.6m/s。	10/7 ~ 10/9
	台風第23号, 前線	広い範囲で大雨。 土砂崩れや浸水等により甚大な被害。	10/18 ~ 10/21
2005	梅雨前線による大雨(1)	日本海から北陸、東北地方に伸びた梅雨前線の活動 北陸地方を中心に日降水量が200mm超	6/28
	梅雨前線による大雨(2)	活発な梅雨前線が東北地方から九州地方へゆっくり南下 1-3日中国・四国地方, 4日長野県～九州地方, 5-6日九州地方	7/1 ~ 7/6
	梅雨前線による大雨(3)	活発な梅雨前線が九州地方南部から本州上へ北上 8日鹿児島・熊本・宮崎県, 9日静岡県, 10日熊本・大分県	7/8 ~ 7/10
	台風第11号	台風が硫黄島南西海上を北上後、関東地方に接近・上陸 24日宮崎県, 25-26日伊豆諸島, 関東地方, 静岡・山梨・宮城県	8/24 ~ 8/26
	台風第14号, 前線	大東島から山陰沖に暴風域を維持し比較的ゆっくり 3日京都府, 鳥取・新潟・福島県, 4-5日東京都, 埼玉・神奈川県	9/3 ~ 9/8
	平成18年豪雪	12月から1月上旬にかけて非常に強い寒気が日本付近に南下 日本海側の山沿いを中心に大雪	12月 ~ 3月



圧が発達しながら通過した1日は東日本太平洋側で、26日は太平洋側で大雨となる所があった。月降水量は、東日本から西日本にかけての太平洋側を中心に多かった。一方、東日本の日本海側では少なかった。南西諸島では平年並だった。

3月は、上旬には、気温の高い日が多かったが、中旬には、所によっては大雪となったほか、東日本以西では気温が平年を下回るなど、気温の変動が大きかった。28日から29日にかけて、日本の北と南を通過した低気圧が北海道付近で発達し、北日本では風雪が強く荒れた天気となり、また、広く寒気が入ったことにより、西日本ではサクラの開花後の季節外れの降雪となった。北海道を中心に北日本では日照時間がかなり少なかった。一方、西日本の太平洋側と南西諸島では日照時間が多

かった。月降水量は、北日本と東日本の日本海側、および南西諸島で多く、北陸地方から近畿地方の日本海側ではかなり多かった。一方、東日本の太平洋側では少なく、西日本では平年並だった。

3.2 調査期間中の大風、大雨(雪)の出現状況

調査期間中の大風、大雨(雪)の出現状況を表3.1に示す<sup>3)</sup>。

3.3 SOx, NOx 排出量の状況

固定発生源由来のSOx, NOx排出量については、環境省が年度別に集計している<sup>4)</sup>。1978年度から2002年度における年度別全国排出量推移を図3.1に、都道府県別固定発生源由来のSOx, NOx排出量および排出強度をそれぞれ図3.2および図3.3に示す。

SOx排出量については1978年度から1986年度までは年ごとに減少し、その後は横ばい傾向を示し、2002年度の排出量は93億molであった。NOx排出量については、1978年度から1982年度までは年ごとに減少し、その後は微増から最近は横ばい傾向を示し、2002年度における排出量は189億molであった。

都道府県別では、排出量自体は面積の大きい北海道で大きいのが、排出強度は小さく、一方で比較的面積の小さい沖縄では排出強度が大きかった。全体的に関東周辺、東海地域、瀬戸内海地域などで排出量および排出強度が大きい都道府県が多く見られている。

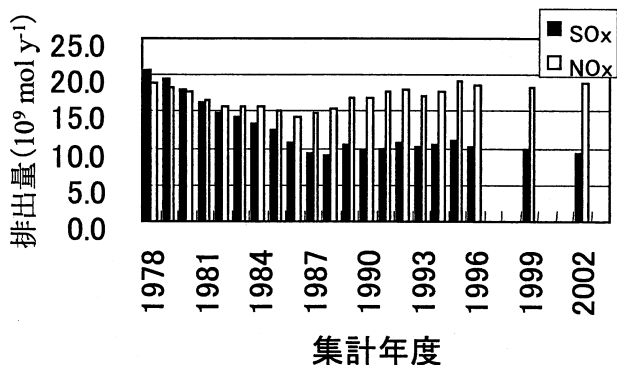


図3.1 日本における固定発生源由来のSOx, NOx排出量年度推移

(環境省環境管理局：「平成14年度大気汚染状況報告書」(平成15年)

(<http://www.env.go.jp/air/osen/kotei/h16/result.xls> より作成)

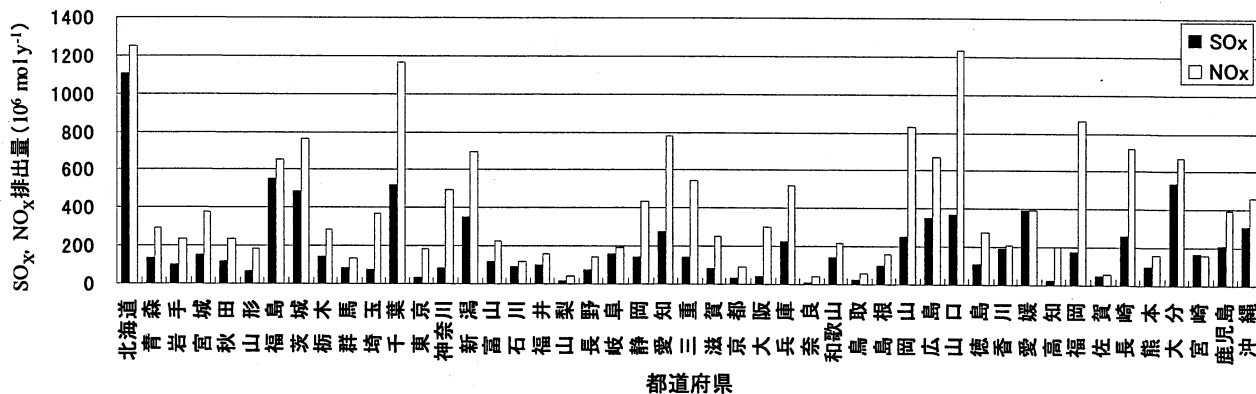


図3.2 都道府県別固定発生源由来のSOx, NOx排出量(2002年度)

(環境省環境管理局：「平成14年度大気汚染状況報告書」(平成15年)

(<http://www.env.go.jp/air/osen/kotei/h16/result.xls> より作成)

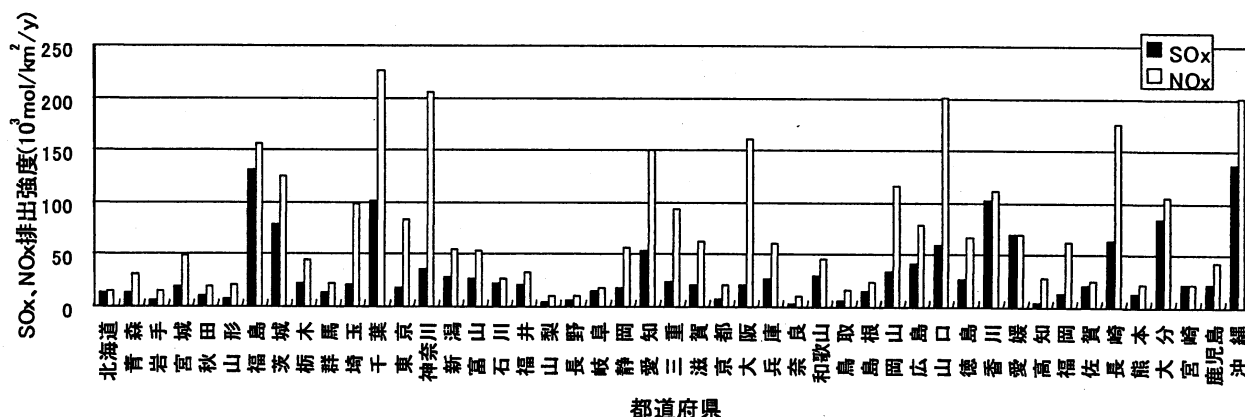


図 3.3 都道府県別固定発生源由来のSOx, NOx 排出強度(2002年度)

(環境省環境管理局:「平成14年度大気汚染状況報告書」(平成15年)

(<http://www.env.go.jp/air/osen/kotei/h16/result.xls> より作成)

#### —参考文献—

- 1) 全国環境研協議会:第4次酸性雨全国調査報告書(平成15年度),全国環境研会誌,30(2),19-37,2005
- 2) 全国環境研協議会:第4次酸性雨全国調査報告書(平成16年度),全国環境研会誌,31(3),13-33,2006
- 3) 気象庁報道発表資料より
- 4) 環境省環境管理局:「平成14年度大気汚染状況報告書」(平成15年),<http://www.env.go.jp/air/osen/kotei/h16/result.xls>

## 4. 湿性沈着

湿性沈着調査では,日本全域における湿性沈着による汚染実態を把握することが主目的である。ここでは,湿性沈着調査における,平成15~17年度3年間のとりまとめについて報告する。

湿性沈着調査には,平成15年度48機関61地点<sup>1)</sup>,16年度49機関62地点<sup>2)</sup>,17年度48機関62地点の参加があった。測定地点の変更などの理由から,年間データが平成15~17年度3年間継続して有効となったのは,53地点であった。また,報告値の一部には,他の学術機関との共同研究および国設局との共用データも含まれている(表 2.1 参照)。

なお,平成17年度における湿性沈着の主要成分濃度の月別測定結果などについて,付表 1.1~1.8 に示した。平成15および16年度の結果については前報<sup>3,4)</sup>を参照いただきたい。

## 4.1 データの精度

地域別・季節別のイオン成分の挙動等について解析するまえに,各機関の測定データの精度について,以下の評価を行った。平成15および16年度の精度については,前報<sup>1,2)</sup>に述べているため,ここでは17年度の精度について主に記述する。

### 4.1.1 データの完全度

各機関から報告されたデータにおいて,月間または年間データ同士を比較検討する場合,欠測を考慮したデータの完全度が高いことだけでなく,各データ間の測定(試料採取)期間のズレ(適合度)が小さいことも重要である。そこで,各機関から報告されたデータについて,全環研酸性雨調査研究部会(以下,全環研)で指定した月区切りに基づいて,完全度(測定期間の適合度を含む)の評価を行った。

測定期間のズレおよび欠測期間を合わせて評価するための指標として,完全度(測定期間の適合度を含む)を次式により定義した。

完全度=全環研の指定期間と適合した日数/  
(全環研の指定期間の日数+全環研の指定期間から外れる日数)

この完全度を基に,月間データの場合は60%未満,年間データの場合は80%未満のデータについては解析対象から除外した。ただし,月間データの完全度は基準以下であるがデータが存在する場合,年間データの集計には用いている。

月間データの場合,平成15年度は732個の月間データ中17データ(2.3%)<sup>1)</sup>,16年度は712個の月

表 2.1 調査地点の属性及び調査内容

Table with columns: 支都府県名, 地点名, 調査機関名, SO2排出量, NOx排出量, NH3排出量, 地域区分, 緯度, 経度, 湿度, 乾性, 標高, 海岸からの距離, サンブロー設置位置, 土地利用など. Rows include locations across various Japanese prefectures like Hokkaido, Aomori, Miyagi, etc.

注1) SO2, NOx および NH3排出量による地域区分, S(斜体: 少ない地域)~M~L(太字: 多い地域)
注2) NJ: 北部, JS: 日本海側, EJ: 東部, CJ: 中央部, WJ: 西部, SW: 南西諸島
注3) △: 環境省の委託事業, □: 北大との共同研究成果, ◆: 国立環境研・地球環境研センターとの共同研究成果, ×: 測定した欠測扱い
注4) ▲: パッシブ一部実施
注5) Wet: 湿性, FP: 4段ろ紙, O: O式, N: N式, Auto: 常時監視局

間データ中18データ(2.5%)<sup>2)</sup>、17年度は742個の月間データ中25データ(3.4%)が除外された。年々、完全度が悪化する傾向にある。多くの捕集装置が老朽化し故障が頻発しやすくなったこと、緊縮財政により早期の補修が困難になってきたことなどが、一因であると考えられる。

また、年間データの場合、平成15年度は61個の年間データ中1データ(1.6%)<sup>1)</sup>、16年度は62個の年間データ中4データ(6.5%)<sup>2)</sup>、17年度は62個の年間データ中3データ(4.8%)が除外された。なお、上越については平成17年12月～18年3月の4ヶ月にわたり、捕集装置の故障により常時開放による試料採取となっていた。しかし、全環研の定めた酸性雨共同調査実施要領<sup>5)</sup>において、「降雪地域においては、冬季間、バルク捕集となることもやむを得ない」としているため、同期間を有効とし、月間および年間データの集計に用いた。

#### 4.1.2 イオンバランス(R<sub>1</sub>)および電気伝導率バランス(R<sub>2</sub>)

表 4.1.2.1 に示すように、東アジア酸性雨モニタリングネットワーク(EANET)および環境省の「湿性沈着モニタリング手引き書(第2版)」<sup>6)</sup>に従って、イオンバランス(R<sub>1</sub>)および電気伝導率バランス(R<sub>2</sub>)による2つの検定方法を用い、測定値の信頼性を評価した。なお、各機関における試料の採取および分析は、原則週単位で行われているため、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は個々の試料毎に評価すべきである。しかし、全環研への報告値は月区切りを採用しているため、本報告では月単位の加重平均値を用い、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>を評価した。

イオンバランス(R<sub>1</sub>)による評価は、図 4.1.2.1 のような状況であった。図中の直線の内側は許容

範囲内であることを示している。平成17年度は、全ての項目が測定された716個のデータ中、R<sub>1</sub>が許容範囲内にあったデータは665データ(適合率93%)であった。年間にR<sub>1</sub>が範囲外となった月データが4つ以上となった地点は、青森名川(4データ)、市原(9データ)、平塚(7データ)、静岡北安東(4データ)および静岡小黒(7データ)の5地点であった。関東周辺に集中していることから、周辺の環境を反映していることも考えられた。なお、R<sub>1</sub>範囲外のデータが関東周辺に集中する傾向は平成15および16年度も同様であった。

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、pHおよびイオン成分濃度等を総合的に判断した結果、原因は不明であるが、市原におけるpH報告値は高めに見積もられている可能性が高いと推測された。そのため、平成17年度の集計では市原のpH測定値は参考値として扱い、解析からは除外することとした(他のイオン成分は解析に用いた)。

なお、市原を除いたR<sub>1</sub>適合率は94%であり、平成15年度(96%)<sup>1)</sup>、16年度(96%)<sup>2)</sup>と同程度であった。

電気伝導率バランス(R<sub>2</sub>)による評価は、図 4.1.2.2 のような状況であった。平成17年度は716個のデータ中、R<sub>2</sub>が許容範囲内にあったデータは691データ(適合率97%)であり、平成15年度(98%)<sup>1)</sup>、16年度(98%)<sup>2)</sup>と同程度であった。

R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>の適合率から、近年の分析精度は高い水準で安定していることが伺えた。

平成17年度におけるR<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>の全体的な分布傾向は、R<sub>1</sub>がプラス側58%であり、R<sub>2</sub>がマイナス側65%であった。すなわち、分析対象項目のイオン成分については、 $\Sigma C_i > \Sigma A_i$ 、かつ  $A_{cal} < A_{obs}$

表 4.1.2.1 R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>の許容範囲

$\Sigma C_i + \Sigma A_i$ ( $\mu\text{eq L}^{-1}$ )	$R_1(\%) =$ $\{(\Sigma C_i - \Sigma A_i) / (\Sigma C_i + \Sigma A_i)\} \times 100$	$A_{obs}$ ( $\text{mS m}^{-1}$ )	$R_2(\%) =$ $\{(A_{cal} - A_{obs}) / (A_{cal} + A_{obs})\} \times 100$
<50	±30	<0.5	±20
50~100	±15	0.5~3.0	±13
>100	±8	>3.0	±9

$\Sigma A_i = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-] + [\text{Cl}^-]$  但し、当量濃度( $\mu\text{eq L}^{-1}$ )

$\Sigma C_i = [\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+] + [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]$  但し、当量濃度( $\mu\text{eq L}^{-1}$ )

$A_{cal}$ : 測定対象イオンの当量濃度に極限当量電気伝導率を乗じた積算値

$A_{obs}$ : 降水試料の電気伝導率測定値

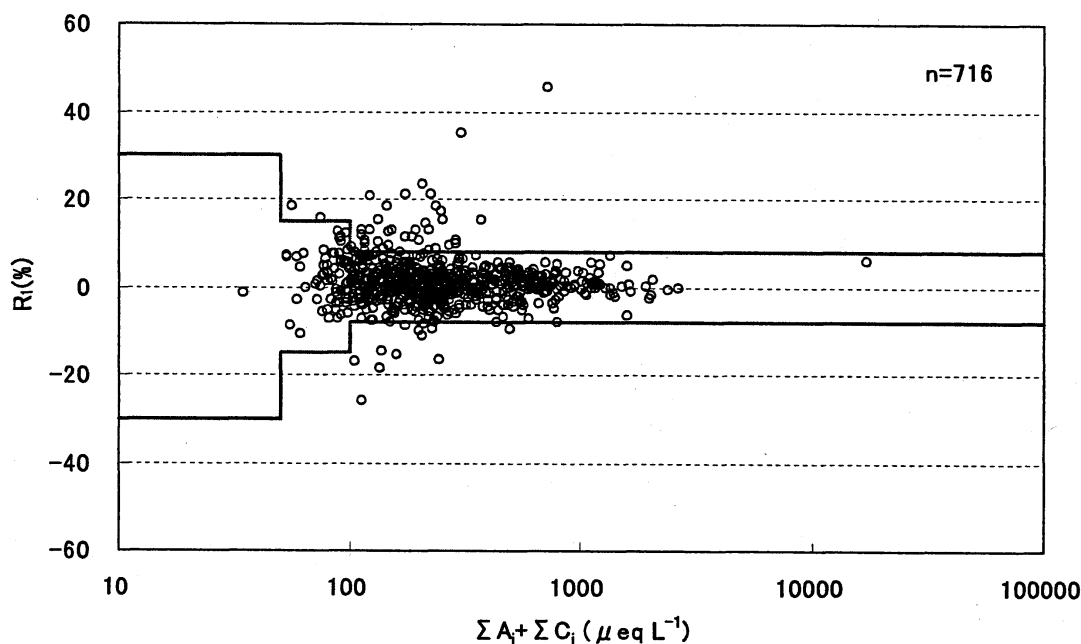


図 4.1.2.1 湿性沈着におけるイオンバランス( $R_1$ )と合計イオン等量濃度( $\Sigma A_i + \Sigma C_i$ )の関係 (平成17年度)

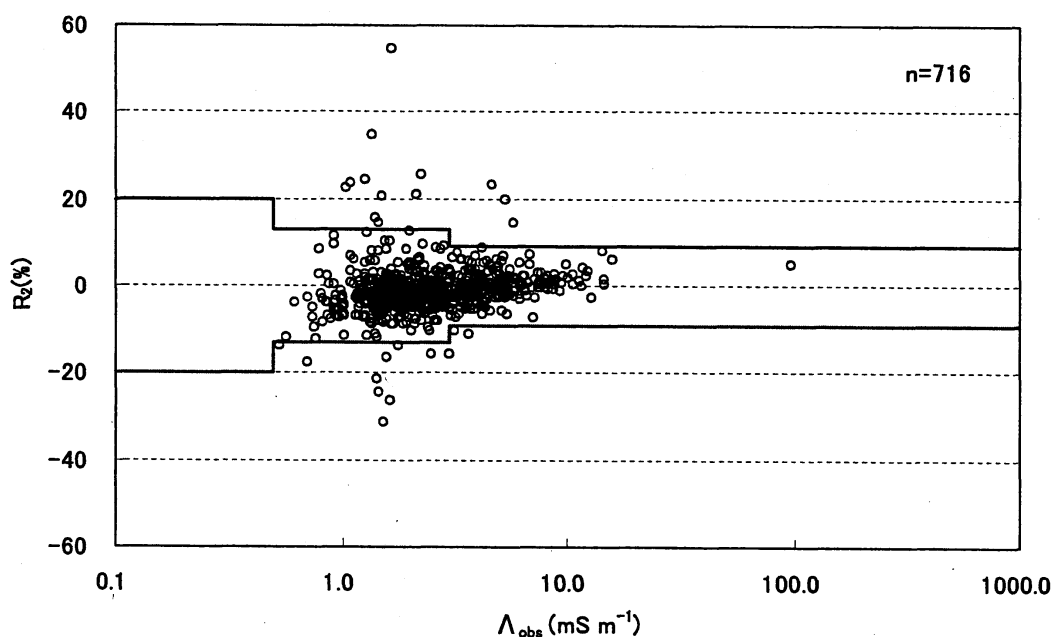


図 4.1.2.2 湿性沈着における電気伝導率バランス( $R_2$ )と電気伝導率測定値( $\Lambda_{obs}$ )の関係 (平成17年度)

となる試料が多い分布傾向を示す。この傾向は、平成15、16年度と同様であった。個々の試料について検討すべきであるが、 $R_1$ および $R_2$ の分布傾向は、分析対象項目以外の陰イオン( $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 等)の存在を示唆しているものと考えられた。

#### 4.1.3 フィールドブランク

ここでは、本調査において実施された平成16および17年度のフィールドブランク試験の結果を取

りまとめ、捕集装置による試料汚染について解析および評価を行ったので報告する。(以下、フィールドブランクを「FB」と略記する。)

##### 4.1.3.1 FB試験の実施状況

平成16および17年度のFB試験の実施地点は28および33地点(全調査地点62地点の45および53%)であった。平成16年度に比較して平成17年度は5地点増加したことにより、全調査地点の過半数の地点で実施された。実施地点数を支部別に比較す

ると(図4.1.3.1), 北海道東北, 東海近畿北陸で多く, 関東, 中国四国で少なかった。図中のパーセンテージは支部内の地点数に対する実施割合であり, 関東が特出して小さかった。

なお, 捕集装置は, ロート部から試料容器まで流路が一系統である US-330, US-333, US-300, 流路が二系統である US-400(全環研への報告は一系統分のみ), 流路が複数容器に個別に繋がる US-420など(以上小笠原計器製作所製)様々なものが使用されている。FB 試験が実施された地点の装置は, それぞれ17, 1, 2, 4, 4台であり, その他, 流路一系統機種3台, 流路複数系統機種4台であった。このうち高松は平成17年11月より US-300から US-330に機種変更しているが, US-300に計上した。US-420など流路複数系統機種では, FB 試料と降水試料の流路が異なる場合があるため, FB と降水の比較では, 若干の注意を要する。

#### 4.1.3.2 捕集装置による試料汚染についての評価

環境省調査においては, FB 試験と合わせて, FB 採取時に用いた純水を測定し報告することとなっているが, 本調査では純水についての報告は求めているため, FB 報告値についてのみ検討した。なお, 酸性雨研究センターから提供を受けた環境省調査の FB 調査結果を解析すると, 平成16, 17年度の環境省調査において, 測定対象成分の純水中濃度は30地点中21地点で測定され, ほとんどが湿性沈着モニタリング手引き書(第2版)<sup>6)</sup>に示さ

れた管理目標値の定量下限値以下であることが確認できた。

降水試料は, ①捕集装置に残存する前降水の成分<sup>7)</sup>, ②捕集装置のロート部への粉じんの混入および残留雨滴へのガスの吸収<sup>8)</sup>などにより汚染されると考えられ, FB 試験によりその影響が確認できる可能性がある。

ここでは, FB 試験の結果から, 捕集装置洗浄効果の確認, 捕集装置に由来する降水試料への汚染影響の検討, を試みた。

まず, 捕集装置洗浄効果の確認を行った。FB と FB 採取前の降水(以下, 前降水という)を比較し, 相関関係があれば, ①の影響が予想され, 捕集装置の洗浄が不十分である可能性が示唆される。本来は, FB 採取直前の一降水試料と比較すべきであるが, 本調査では月単位のデータのみを報告対象としているため, 今回は FB 採取月のデータと比較した。

まず, 2年間で FB の成分が10月以上測定された地点を抽出し, FB(各成分 $0.1\mu\text{mol L}^{-1}$ 以上)と前降水の成分濃度(月間値)の相関係数を求めた。ここで, FB の成分濃度は100mL 中の成分濃度に換算し, 月に複数回試験が実施された場合はより月区切りの日に近い日のデータを使用した。

FB と前降水中の成分濃度に有意な相関関係が認められたのは, 得られたデータセット128中20 ( $\text{SO}_4^{2-}$ : 1,  $\text{NO}_3^-$ : 4,  $\text{Cl}^-$ : 4,  $\text{NH}_4^+$ : 1,  $\text{Na}^+$ : 5,  $\text{Ca}^{2+}$ : 3 および  $\text{Mg}^{2+}$ : 2)であり, FB

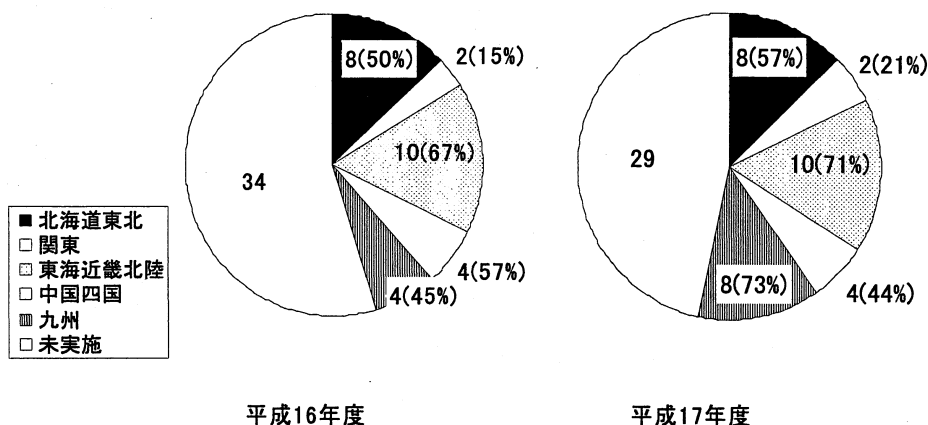


図 4.1.3.1 支部別フィールドブランク実施地点数 ( )は支部内の湿性沈着調査地点に対する実施割合

に前降水の影響が認められたケースは少なかった。

前降水との濃度比が10%以上(低濃度成分の $K^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ は20%以上)のFBデータを、捕集装置洗浄が不十分である目安として、そのデータ数およびFB総データ数に対する割合を成分別に表4.1.3.1に示した。FBと前降水の相関が低かった要因は、②の影響や前降水としてFB採取直前の一降水を定義しなかった影響も否定出来ないが、前降水の10および20%以上の濃度を示したデータが4~28%と総じて低い割合であることから、捕集装置の洗浄が効果的に実施されていたことが示唆された。

次に、洗浄後の捕集装置に由来する汚染が、FB採取後の降水(以下、後続降水という)に影響を与える可能性について、検討した。

FBの成分濃度を検水量と捕集装置の捕集面積から沈着量に換算し、後続降水の成分沈着量に対する割合(FB/降水)を求めた。表4.1.3.2にその最大値を示す。 $K^+$ :4地点、 $Mg^{2+}$ :1地点で沈着量比が20%以上の場合があった。流路が一系統である機種では、FBが高濃度を示した場合、後続降水への汚染が起こる可能性が示唆された。(流路が複数ある機種では、FB高濃度は特定の流路による場合も想定されるため、後続降水へ影響が現れる確率は、一系統機種よりも低いと考えられる。)このため、FBと後続降水と比較は、流路一系統機種のみに絞って解析した。後続降水への汚染が起こる原因としては、①FBが高い濃度で検出された(FBの沈着量が多かった)場合、②後続降水の沈着量が少なかった場合、の2点が考えられる。図4.1.3.2にFB中の $K^+$ 濃度が後続降水中の湿性沈着量に影響する事例を示す。平成17年11月のFBの $K^+$ 濃度は $1.0\mu\text{mol L}^{-1}$ (沈着量: $3.2\mu\text{mol m}^{-2}$ )とそれまでのレベルと同等であっ

たが、平成17年12月の降水中の $K^+$ 湿性沈着量が特に低く、原因②によりFBの割合が大きくなったと考えられた。このように、後続試料への汚染は、原因②によって起こるケースが多かった。しかしながら、 $K^+$ 、 $Mg^{2+}$ は他成分に比較して低濃度であり、この程度の汚染が起こったとしても降水のイオンバランス等への影響は少ないものと考えられる。

#### 4.1.3.3 FBの許容濃度

ここでは、降水試料への汚染の影響が小さいFB濃度の推奨値設定を検討した。FB試験を実施する毎に、各機関にて捕集装置の洗浄確認等の自主管理が実行できるようにとの目的がある。

前項より、後続降水への汚染の有無を予測するためには、後続降水とFBの沈着量を比較することが有効であると考えられた。汚染の目安としては、地点毎の月沈着量平均値の10%( $K^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ は20%)とした。その値を捕集面積と検水量100mLで成分濃度に換算し、その最低濃度を表4.1.3.3に示した。FBの成分濃度がこの濃度より低ければ、捕集装置から後続降水へ10%( $K^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ は20%)以上の汚染が起こる可能性は低いと考えられる。

許容濃度は、調査地点毎の沈着量の大小により差がみられるが、地点毎にFB許容濃度の推奨値を設定するのは現実的な対応ではないと思われるため、全国一律の推奨値を検討した。FB試験実施地点数は、4.1.3.1項に前述したとおり地域毎に偏りがあるため、全国一律の推奨値としては、表4.1.3.3の地点毎最低濃度全国中央値を提案したい。ただし、 $K^+$ 、 $Mg^{2+}$ は湿性沈着モニタリング手引き書(第2版)<sup>3)</sup>に示された管理目標値の定量下限値より低い値となったため、定量下限値を推奨値とした。この推奨値を沈着量に換算したものと、各地点の月間湿性沈着量を比較すると、

表 4.1.3.1 フィールドブランクのデータ数(平成16, 17年度)

地点名	$SO_4^{2-}$	$NO_3^-$	$Cl^-$	$NH_4^+$	$Na^+$	$K^+$	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$
前降水の10%以上のデータ数A*1	25	25	95	106	146	165	103	57
総データ数に対する割合(%)*2	4	4	16	18	25	28	18	10

\*1 :  $K^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ は20%以上

\*2 : 総データ数:588

\*2 :  $K^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ は20%以上

表 4.1.3.2 フィールドブランクと後続降水(月間値)との比較：沈着量比(mol/mol)の最大値

		単位：%								
地点名	機種	流路*6	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
利尻	DRM-2000*1	複	1.5	1.3	4.1	2.5	4.5	5.4	1.3	3.8
札幌北	US-420*2	複	0.5	0.4	1.5	0.6	2.4	2.3	0.2	0.3
尾花沢	US-420*2	複	2.0	0.5	3.3	1.4	2.2	77.0	4.1	6.3
河内	US-400*2	複	1.0	0.8	1.5	0.8	2.6	37.0	8.1	30.2
埼玉騎西	US-400*2	複	0.0	0.0	0.3	0.9	0.3	2.3	0.0	0.0
新潟大山	US-750*2	単	0.1	0.1	0.5	0.2	4.3	1.6	0.4	0.7
新潟小新	US-330H*2	単	0.1	0.1	0.1	0.2	0.3	1.1	0.4	0.1
新潟曾和	US-330H*2	単	0.6	0.2	1.4	1.1	1.3	2.1	0.9	1.2
長岡	US-330H*2	単	0.0	0.2	0.0	0.3	0.0	0.4	0.0	0.1
上越	US-330H*2	単	0.1	0.1	0.0	0.3	0.0	0.3	0.0	0.1
小杉	US-333H*2	単	0.0	0.2	1.8	0.1	2.4	0.2	1.3	0.1
金沢	US-330H*2	単	0.1	0.2	0.7	1.3	1.6	2.3	3.8	1.4
鳥越	US-330H*2	単	0.1	0.0	0.1	1.0	0.3	0.6	2.2	0.5
伊自良湖	US-420*2	複	0.1	0.1	0.1	0.4	0.3	1.1	0.8	0.3
静岡小黒	US-300*2	単	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
名古屋緑	US-330H*2	単	1.0	1.0	2.2	0.5	2.1	7.5	1.1	0.7
豊橋	US-400*2	複	0.5	0.8	0.7	1.2	2.2	7.3	0.7	0.4
四日市	US-330H*2	単	0.4	4.1	2.4	1.4	4.5	25.5	1.3	0.3
大津	US-330H*2	単	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	2.4	0.4	0.0
大津柳が崎	US-330H*2	単	1.4	0.0	0.4	0.5	0.0	0.0	0.9	0.0
京都八幡	ARS-100*3	複	0.8	1.7	1.3	2.1	3.3	12.9	7.6	10.4
大阪	ARS-200*4	複	3.1	2.7	5.3	1.6	5.9	99.2	8.6	4.5
海南	US-330H*2	単	0.0	0.3	1.6	2.3	1.9	7.8	1.7	2.0
松江	US-400*2	複	0.1	0.1	0.7	0.1	0.6	1.1	0.1	0.1
広島安佐南	US-330*2	単	0.2	0.2	1.2	0.2	1.4	4.9	0.8	1.9
高松	US-300*2, US-330*2	単	0.0	0.1	0.3	0.3	0.2	1.5	0.9	2.3
香北	US-330*2	単	0.0	0.0	0.1	0.0	0.1	0.5	1.4	0.0
福岡	US-330H*2	単	0.4	0.1	1.0	0.0	1.5	3.7	1.4	2.0
式見	ORS-100*5	単	0.5	1.0	0.7	5.8	0.3	1.7	0.5	0.3
阿蘇	US-330D*2	単	0.2	0.1	0.7	0.6	1.2	2.9	1.3	0.6
熊本	AR-107*3	単	0.5	0.9	4.0	1.9	3.2	3.8	1.2	1.0
人吉	US-330HD*2	単	0.4	0.5	1.4	0.6	1.6	7.4	2.1	1.4
大分久住	C-U427型*2	複	0.1	0.3	2.3	3.5	4.2	4.1	3.7	0.0
宮崎	US-330*2	単	0.0	0.0	0.2	0.0	0.3	0.2	0.7	0.5
辺戸岬	US-420*2	複	0.5	0.2	0.2	7.5	0.2	0.4	2.8	0.2

\* 1：東亜 DKK 製，\* 2 小笠原計器製作所製，\* 3 紀本電子工業製，\* 4 電気化学計器製，\* 5 旺計社製  
高松は平成17年11月に US-300 から US-330 へ機種変更

\* 6：捕集容器への流路数 pH, EC 自動測定流路分は除く。US-300 は捕集ロートから捕集容器への流路が二系統あるが、全環研への報告は一流路分のみ

太字：10%以上(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>)，20%以上(K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>)

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>：1地点(1データ)，NO<sub>3</sub><sup>-</sup>：1地点(1データ)，Cl<sup>-</sup>：3地点(3データ)，NH<sub>4</sub><sup>+</sup>：1地点(1データ)，Na<sup>+</sup>：4地点(6データ)，K<sup>+</sup>：4地点(19データ)，Mg<sup>2+</sup>：3地点(3データ)，Ca<sup>2+</sup>：1地点(1データ)で、その比が10%(K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>は20%)以上となった。K<sup>+</sup>の19データのうち15データは大阪であり、K<sup>+</sup>の推奨値は大阪にとってやや不相当であると判断されたが、全国一律のFBの目安(暫定推奨値)となるものと

考えられる。また、この推奨値を用いて電気伝導率(pH=5.6と仮定)を算出すると、0.25mS m<sup>-1</sup>となる。FB試料回収後、直ぐに電気伝導率を測定すれば、この値を目安として、イオン分析をする前に捕集装置の洗浄が十分であったかどうかを測定機関自身が推定することが出来ると考えられる。

以上の考察から、FB試験は捕集装置の管理に非常に有益であると考えられた。FB試験が実施



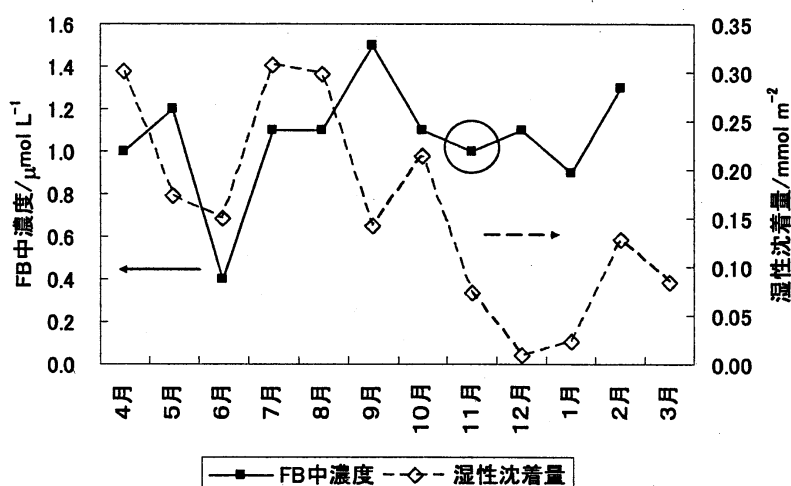


図 4.1.3.2 フィールドブランクの成分濃度が後続降水へ影響する例 (平成17年度; K<sup>+</sup>)

図中の○印のフィールドブランクを沈着量換算すると、翌月の湿性沈着量の20%以上に相当する

されていない地点では、捕集装置の洗浄の状況が分からず、試料汚染の程度を評価できないことが問題であると考えられた。湿性沈着調査の精度を上げるためには、降水試料の回収時に捕集装置の流路洗浄を徹底し、後続降水への影響を防止するとともに、定期的にFB試験を行い、捕集装置からの汚染状況を確認する必要があると考えられる。

## 4.2 pH, EC およびイオン成分濃度

ここでは、平成15～17年度3年間を総合した湿性沈着調査におけるイオン成分濃度について報告する。

なお、試料採取時にオーバーフローがあり、降水量の算出ができない試料については、近接の気象観測所等の降水量データを採用した。

解析対象は、4.1.1項で示したとおり、完全度(測定期間の適合度を含む)が、月データで60%以上、年データで80%以上のデータを有効とした。

### 4.2.1 降水量および酸性成分濃度による地域区分

全国に分布する調査地点をいくつかの地域区分に分類し、その地域毎の特徴を把握するために、降水量および湿性沈着の汚染状況を把握するのに重要な酸性成分( $\text{nss-SO}_4^{2-}$  および  $\text{NO}_3^-$ )濃度のそれぞれについて、クラスタ分析を行った(図 4.2.1.1)。なお、クラスタ分析には平成15～17年度3年間のデータにおいて欠測がない地点のみを用い、グループ間平均連結法(平方ユークリッド距離)によりクラスタ化した。なお、大里につい

ては、一部のデータが参考値(常時開放捕集)であり解析の対象外であるが、南西諸島の地理的特異性を確認するためにクラスタ分析には採用した。

クラスタ分析の結果を基に、降水量、 $\text{nss-SO}_4^{2-}$  および  $\text{NO}_3^-$  濃度の大小、季節変動および地理的条件等を考慮し、「北部(NJ: Northern Japan area)」「日本海側(JS: Japan Sea area)」「東部(EJ: Eastern Japan area)」「中央部(CJ: Central Japan area)」「西部(WJ: Western Japan area)」および「南西諸島(SW: Southwest Islands area)」の6つの地域区分に分類した(図 4.2.1.2)。欠測のみられた地点については、近隣地点のデータと比較しながら、上記の区分に分類した。

地点毎の地域区分分類は、図 4.2.1.2 および表 4.2.1.1 に示す。なお、区分の境界付近に測定地点が存在しないなどの理由から、境界線については明確に設定できないが、今回の解析では県境や山脈などを基準に適当に線引きした。

また、排出量区分は、調査地点の周辺における  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$  および  $\text{NH}_3$  排出量を基に、L、M、Sの3つに分類した(分類方法は2.2.3項参照)。

### 4.2.2 pH, EC およびイオン成分濃度の年加重平均値

湿性沈着調査における降水量および湿性イオン成分濃度について、平成15～17年度を平均した年加重平均濃度等を表 4.2.1.1 に示す。最高値、最低値、平均値については、特異的な単年度の影響を避けるため、3年間のデータが継続して有効となった地点(53地点)についてのみ集計対象とし

表 4.1.3.3 フィールドブランクの許容濃度

単位： $\mu\text{mol L}^{-1}$

地点名	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{NH}_4^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$
利尻	1.4	1.2	2.1	1.8	1.9	0.3	0.6	0.6
札幌北	2.6	2.0	1.1	3.8	0.7	0.3	1.0	0.4
尾花沢	2.4	3.1	0.9	3.3	1.0	0.9	0.5	0.5
河内	1.0	1.5	1.0	1.6	0.6	0.04	0.7	0.4
埼玉騎西	1.1	2.1	1.3	1.8	0.8	0.1	1.3	0.3
新潟大山	4.1	4.1	3.9	4.8	3.0	0.5	1.5	0.9
新潟小新	4.4	5.6	3.8	5.6	2.9	0.6	1.3	0.8
新潟曾和	4.4	5.4	4.5	4.7	3.9	0.4	1.3	1.0
長岡	7.7	8.0	5.1	7.5	4.6	1.1	2.2	1.4
上越	6.8	6.9	3.4	7.2	3.3	0.9	2.5	1.3
小杉	6.6	7.3	2.7	7.3	2.1	0.9	1.5	0.8
金沢	6.2	7.4	2.4	6.3	2.1	0.6	1.2	0.5
鳥越	6.0	7.4	2.2	5.7	2.5	0.7	1.6	0.6
伊自良湖	6.3	7.0	6.3	3.2	4.4	0.6	1.5	1.0
静岡小黑	9.8	6.5	20.6	4.4	20.5	2.3	8.5	6.4
名古屋緑	2.0	2.4	3.2	2.4	2.0	0.4	1.6	0.7
豊橋	1.3	1.9	3.8	1.9	2.5	0.5	1.5	1.6
四日市	2.7	3.1	5.3	4.0	4.7	0.7	2.9	1.7
大津	2.9	3.1	4.1	3.7	3.2	0.4	0.5	0.5
大津柳が崎	1.2	1.4	0.3	2.1	0.2	0.2	0.2	0.08
京都八幡	1.1	1.7	1.8	1.4	1.4	0.2	0.8	0.3
大阪	1.2	2.0	1.6	2.3	1.5	0.02	0.8	0.3
海南	2.1	2.8	5.0	2.0	2.3	0.4	1.1	0.7
松江	2.7	3.3	5.3	3.2	4.3	0.5	0.8	1.1
広島安佐南	2.9	5.0	3.5	2.2	2.5	0.5	1.1	0.7
高松	3.0	3.9	3.5	3.1	2.3	0.7	2.3	1.4
香北	2.2	3.1	3.3	2.1	2.7	0.3	1.0	0.7
福岡	6.2	5.3	14.0	7.2	12.5	1.1	1.6	2.6
式見	3.4	2.0	10.3	1.4	9.0	0.9	1.9	2.5
阿蘇	4.3	3.3	6.1	5.1	3.0	2.0	2.1	1.0
熊本	2.5	1.6	1.8	1.9	1.1	0.2	0.6	0.4
人吉	4.1	2.6	5.9	3.4	4.7	0.9	1.4	1.0
大分久住	2.1	1.7	1.4	1.8	0.2	0.3	0.2	0.3
宮崎	2.0	2.1	4.5	2.2	4.0	0.3	0.7	1.0
辺戸岬	4.7	0.3	7.9	0.3	6.6	0.3	0.4	1.5
中央値	2.9	3.1	3.5	3.2	2.5	0.5	1.3	0.8
推奨値	2.9	3.1	3.5	3.2	2.5	1.0	1.3	1.0

平成15から17年度の湿性沈着量(月間値)を月別に平均し、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Na}^+$ についてはその10%を、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ についてはその20%を捕集面積と検水量100mlで成分濃度に換算し、その最小値を示した。

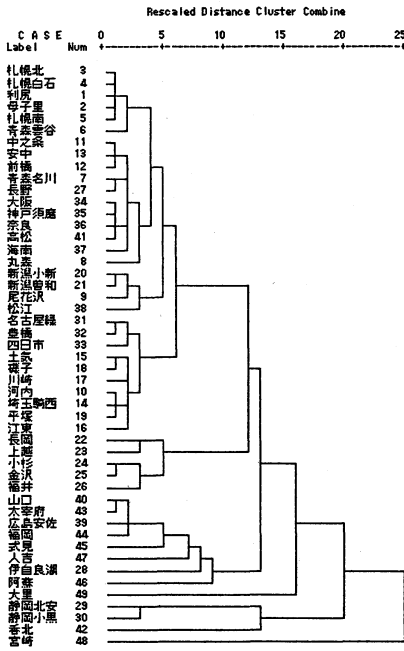
た。仙台若林、若桜および大津柳が崎については、年間値が有効となった年度はなかったが、参考値として示した。また、有効年度が1年以上ある地点における、降水量および主要イオン成分濃度について、地域区別に箱ひげ図を示した(図4.2.2.1)。nss- $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ および $\text{NH}_4^+$ について

は、排出量区分別も併せて示した。さらに、参考のため、平成15~17年度単年度別の有効データによる、降水量および主要イオン成分濃度の加重平均値を表4.2.2.1にまとめた。

平成15~17年度を平均した年降水量は、789(利尻)~2,995mm(宮崎)の範囲にあり、単純平均は

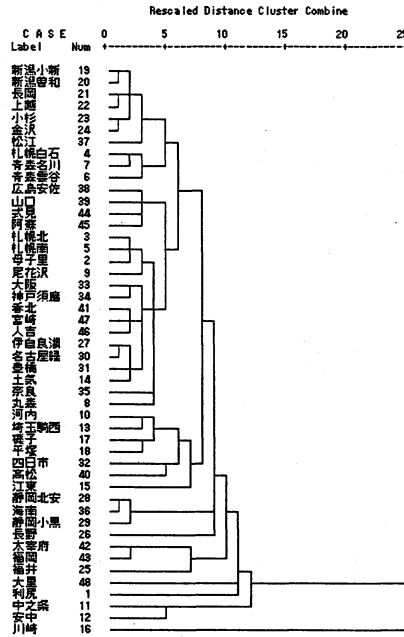
降水量

Dendrogram using Average Linkage (Between Groups)



nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

Dendrogram using Average Linkage (Between Groups)



NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

Dendrogram using Average Linkage (Between Groups)

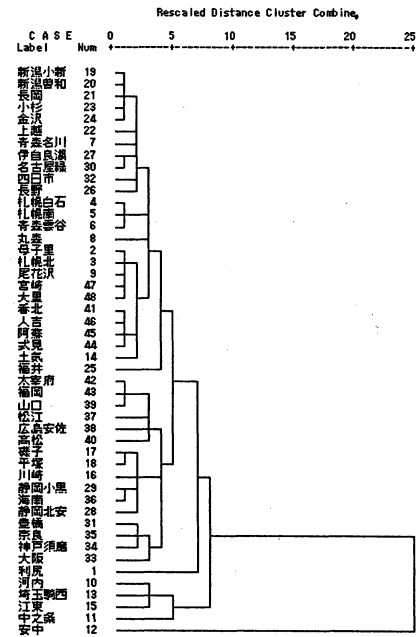


図 4.2.1.1 クラスタ分析結果 (平成15-17年度)

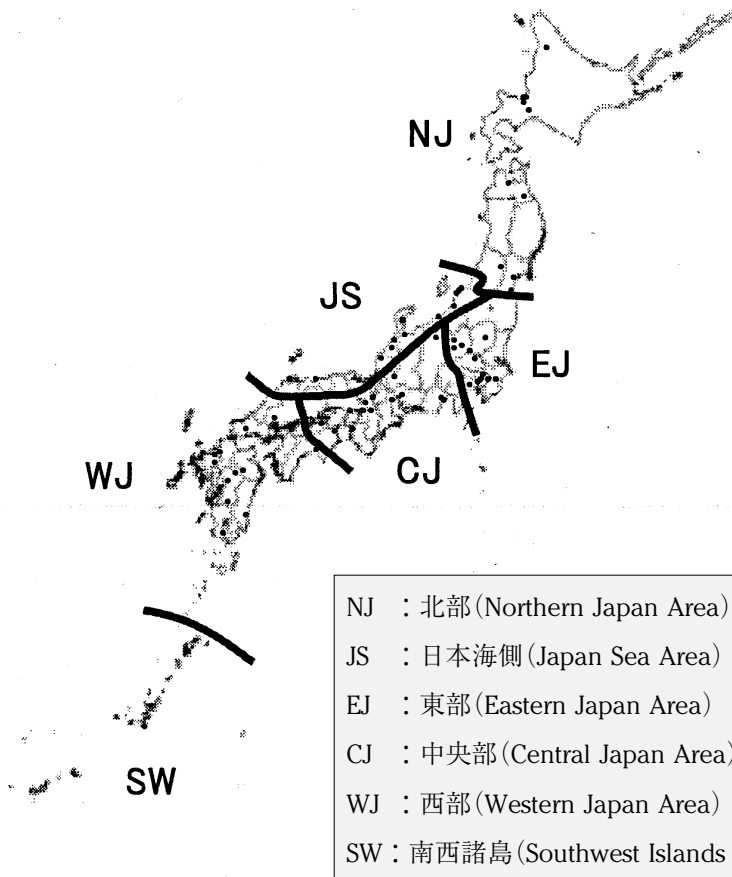


図 4.2.1.2 地域区分



1,743mmであった。調査地点の追加・削減等により、単純には比較できないが、第3次調査の単年度平均(1,668~1,758mm)<sup>9)</sup>と同程度であった。地域別では、日本海側で多く、北部および東部で少ない傾向を示した。中央部および西部では分布の幅が大きい。中央部では全国平均値より少ない側に、西部では多い側に分布が偏る傾向にあった。

年平均pHは、4.40(安中)~4.99(青森名川)の範囲で、加重平均は4.63であり、第3次調査の単年度加重平均(4.61~4.81)<sup>9)</sup>と同程度であった。H<sup>+</sup>濃度に換算すると、加重平均は23.4μmol L<sup>-1</sup>であった。地域別では、日本海側および東部(特に北関東)で高く、北部および南西諸島で低い傾向がみられた。

年平均電気伝導率は、1.32(人吉)~5.25mS

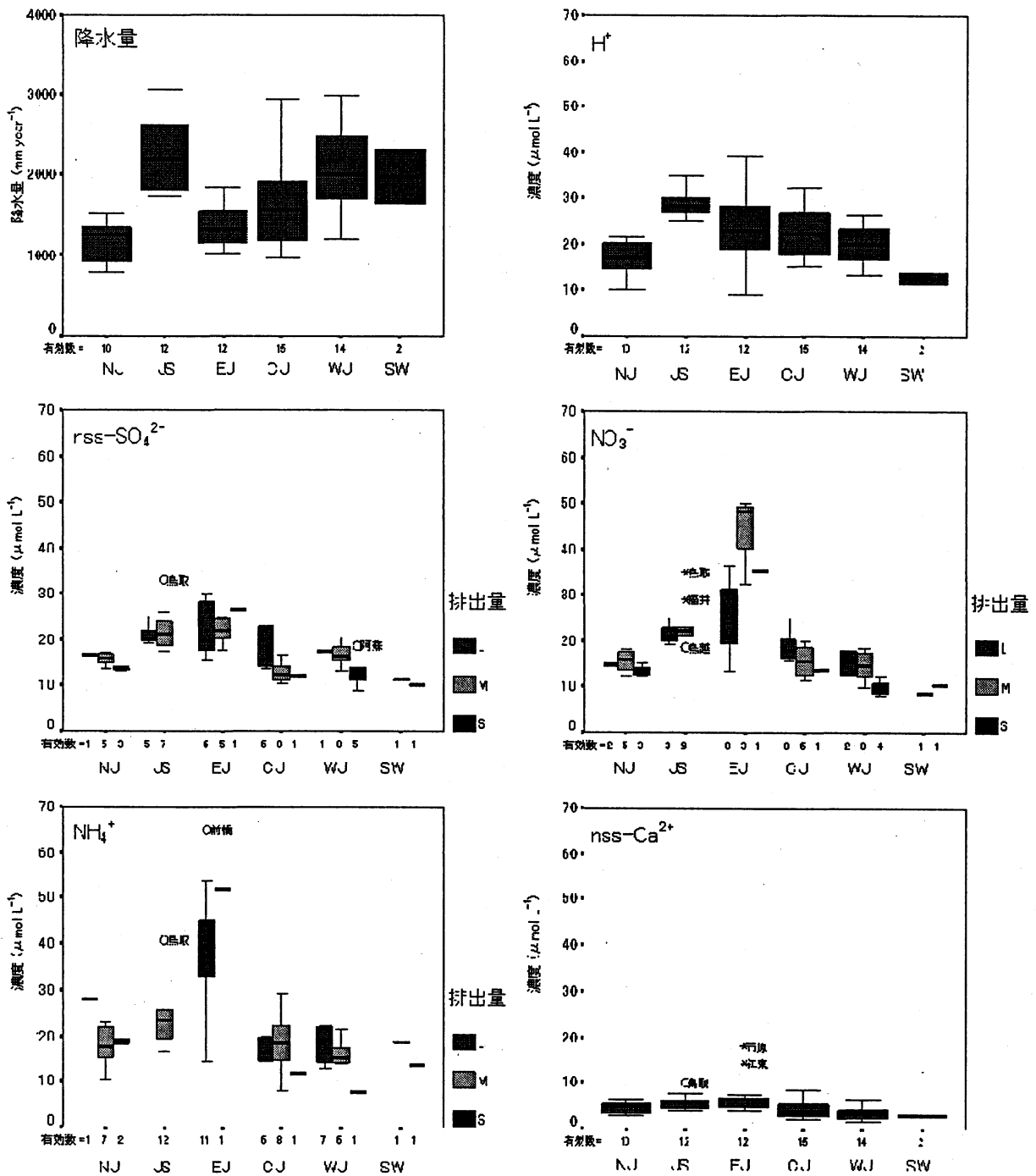


図 4.2.2.1 降水量および主要イオン成分の年加重平均濃度の分布(平成15~17年度)

表 4.2.2.1 降水量と主要イオン成分の年加重平均濃度

	(単位)	H15年度	H16年度	H17年度
降水量	(mm)	1,729	2,006	1,518
pH		4.63	4.70	4.58
EC	(mS m <sup>-1</sup> )	2.49	2.51	3.05
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	(μ mol L <sup>-1</sup> )	17.5	14.1	21.0
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	( % )	19.1	15.6	22.0
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	( % )	22.6	17.3	25.6
nss-Ca <sup>2+</sup>	( % )	4.6	3.6	5.6

m<sup>-1</sup> (福井)の範囲で、加重平均は2.66mS m<sup>-1</sup>であり、第3次調査の単年度加重平均(2.03~2.40 mS m<sup>-1</sup>)<sup>9)</sup>と比較すると、高い傾向を示した。地域別では、日本海側で高い傾向を示した。

ほとんどが海塩粒子からの寄与と考えられるNa<sup>+</sup>およびCl<sup>-</sup>では、次のとおりであった。

年平均Na<sup>+</sup>濃度は、8.2(長野)~215.7μmol L<sup>-1</sup> (利尻)の範囲で、加重平均は73.0μmol L<sup>-1</sup>であり、第3次調査の単年度加重平均(51.7~57.0μmol L<sup>-1</sup>)<sup>9)</sup>に比較して、高い傾向を示した。

年平均Cl<sup>-</sup>濃度は、13.2(大分久住)~245.6 μmol L<sup>-1</sup> (利尻)の範囲で、加重平均は84.7μmol L<sup>-1</sup>であり、第3次調査の単年度加重平均(60.8~67.5μmol L<sup>-1</sup>)<sup>9)</sup>に比較して、高い傾向を示した。Na<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>濃度ともに、地域別では、日本海側で高い傾向がみられた。

次に湿性沈着の汚染状況を把握するのに重要なイオン成分(nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>およびnss-Ca<sup>2+</sup>)について記す。ここで、“nss-”は「非海塩性」を表し、海塩性イオン(Na<sup>+</sup>をすべて海塩由来として算出)を差し引いたことを示す。

降水の酸性化の原因となる酸性成分については、次のとおりであった。

年平均nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度は、8.9(香北)~26.4 μmol L<sup>-1</sup> (中之条)の範囲で、加重平均は17.3 μmol L<sup>-1</sup>であり、第3次調査の単年度加重平均(15.7~20.9μmol L<sup>-1</sup>)<sup>9)</sup>と同程度であった。地域別では、日本海側および東部で高い傾向を示した。

年平均NO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度は、8.1(香北)~50.1μmol L<sup>-1</sup> (安中)の範囲で、加重平均は18.8μmol L<sup>-1</sup>であり、第3次調査の単年度加重平均(15.9~

19.1μmol L<sup>-1</sup>)<sup>9)</sup>と同程度であった。地域別では、東部(特に北関東)で顕著に高い傾向を示した。

東部において、SO<sub>2</sub>およびNO<sub>x</sub>の排出量L地点は大都市圏に、M地点は北関東地方に集中している。nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度では、L地点とM地点で差が小さく、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度では、周辺での排出量の少ないM地点のほうが、排出量の多いL地点よりも濃度が高い傾向にあり、その傾向は夏季に顕著であった。この現象は平成15、16年度でも同様である<sup>1,2)</sup>。

両イオン成分の濃度差は、前駆物質のSO<sub>2</sub>およびNO<sub>2</sub>の変換速度の差が原因のひとつと考えられる。L地点である大都市圏で発生したSO<sub>2</sub>およびNO<sub>2</sub>は、M地点である北関東地方まで移動する間に、SO<sub>2</sub>からSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>への変換は進まないが、NO<sub>2</sub>からNO<sub>3</sub><sup>-</sup>への変換は進み、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度が排出量の多い大都市圏よりも、排出量の少ない北関東地方で高くなると解釈される<sup>10)</sup>。また、夏季は太平洋側からの南寄りの風向が卓越することから、発生源となる大都市圏の北側周辺部でも濃度が高くなるものと考えられる。その他、地形的要因(平野・山麓等)、気象的要因(風向、日射、前線活動等)、反応過程に対する別の汚染物質(O<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>等)の関与等、様々な複合的要因が影響しているものと考えられる。

降水の酸性化を抑制する塩基性成分については、次のとおりであった。

年平均NH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度は、7.7(香北)~65.0μmol L<sup>-1</sup> (前橋)の範囲で、加重平均は21.6μmol L<sup>-1</sup>であり、第3次調査の単年度加重平均(19.4~22.3μmol L<sup>-1</sup>)<sup>9)</sup>と同程度であった。地域別では、東部で顕著に高い傾向を示した。

年平均  $\text{nss-Ca}^{2+}$  濃度は、1.5(香北)～8.3 $\mu\text{mol L}^{-1}$  (静岡北安東)の範囲で、加重平均は4.4 $\mu\text{mol L}^{-1}$ であり、第3次調査の単年度加重平均(5.1～7.7 $\mu\text{mol L}^{-1}$ )<sup>9)</sup>に比較して、低い傾向を示した。平成15～17年度は、黄砂の影響が第3次調査時に比較して少なかったこと<sup>11)</sup>も原因のひとつと考えられる。地域別では、他の成分に比較して、地域間の差が小さい傾向にあった。

図 4.2.2.1 において、北部、中央部および西部の  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  濃度、中央部および西部の  $\text{NO}_3^-$  濃度、西部の  $\text{NH}_4^+$  濃度は、それぞれの排出量区分  $\text{L} > \text{M} > \text{S}$  の順に高く、周辺の排出量と一致する傾向がみられた。ただし、地点毎に降水量が異なるため、この傾向が周辺排出量を反映しているものであるのか、降水による希釈の効果であるのか不明である。

そのため、降水量の影響を除いた、周辺排出量と  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  および  $\text{NH}_4^+$  濃度との関連を検討するため、降水量を制御した偏相関を地域区分別に求めた(表 4.2.2.2)。なお、周辺排出量には、排出量区分を分類する際に使用した、調査地点およびその周辺を含むグリッド(調査地点周辺半径20km相当)の、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$  および  $\text{NH}_3$  排出量の各合計を用いた。なお、南西諸島は2地点のみであるため、除外した。

表 4.2.2.2 より、有意に相関が高かったのは、西部における  $\text{NO}_x$  排出量と  $\text{NO}_3^-$  濃度の関係のみであった。図 4.2.2.2 に西部における月間降水量と  $\text{NO}_3^-$  濃度の関係を示す。比較のため、東部における関係も併せて示した。西部では、同程度の降水量を比較すると、 $\text{NO}_3^-$  濃度は  $\text{L} > \text{M} > \text{S}$  となる分布傾向が確認できた。一方、東部では、L, M, S で分布傾向に大きな差はみられなかった。西部は他地域に比較して、日射が強い、気温が高

いなどの気象的特徴があり、それらの要因により  $\text{NO}_2$  から  $\text{NO}_3^-$  へ変換しやすいことなどが予想されたが、明確な原因は不明であり、今後も引き続き検討していく必要があると考えられる。

また、 $\text{nss-SO}_4^{2-}$  および  $\text{NH}_4^+$  では、すべての地域区分において周辺排出量と有意な相関がみられなかった。 $\text{SO}_2$  から  $\text{SO}_4^{2-}$  への変換速度、 $\text{NH}_3$  溶解度の降水中 pH 依存性<sup>12)</sup>、集計グリッドの大きさ、移流速度等の空間的・時間的スケールを考慮すると、周辺排出量が降水中の濃度に対する直接的寄与は比較的小さいと推察された。乾性沈着では、周辺排出量とある程度相関が高いことが予想され、周辺排出量、ガス成分、粒子状成分および湿性沈着を総合的に評価することが重要であると考えられた。

次に、地域区分別の平均イオン組成を、図 4.2.2.3 に当量濃度( $\mu\text{eq L}^{-1}$ )で示す。各地域区分とも、全体の陰イオンと陽イオンのバランスと同時に、非海塩性イオンのみのイオンバランスもよくとれていた。このことから、降水の酸性度(pH)は、降水中に溶け込んだ  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  および  $\text{NO}_3^-$  と、 $\text{NH}_4^+$  および  $\text{nss-Ca}^{2+}$  のバランスにより、降水の酸性度(pH)が決定されていると考えられた。

合計イオン濃度は、日本海側および南西諸島において、東部、中央部、西部の2倍以上あることが特徴的であった。特に南西諸島におけるイオン成分の約90%が海塩性イオンで占めており、海塩粒子の影響が突出して高かった。

非海塩性イオンは、東部 > 日本海側 > 中央部 > 北部 > 西部 > 南西諸島の順であった。海塩性イオンに比較して顕著な地域差はみられなかった。

酸性成分では、 $\text{nss-SO}_4^{2-}$  は東部および日本海側、 $\text{NO}_3^-$  は東部で高い傾向がみられた。塩基性成分では、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{nss-Ca}^{2+}$  とともに、東部で高い

表 4.2.2.2 降水量を制御した偏相関係数

地域区分	地点数	$\text{nss-SO}_4^{2-}$ vs $\text{SO}_2$	$\text{NO}_3^-$ vs $\text{NO}_x$	$\text{NH}_4^+$ vs $\text{NH}_3$
NJ	7	0.48	-0.08	0.33
JS	9	-0.32	-0.52	-0.36
EJ	9	0.55	-0.09	0.33
CJ	12	0.52	0.03	0.07
WJ	11	-0.04	0.71**	0.25

\*\*p<0.01

\*p<0.05

西部

東部

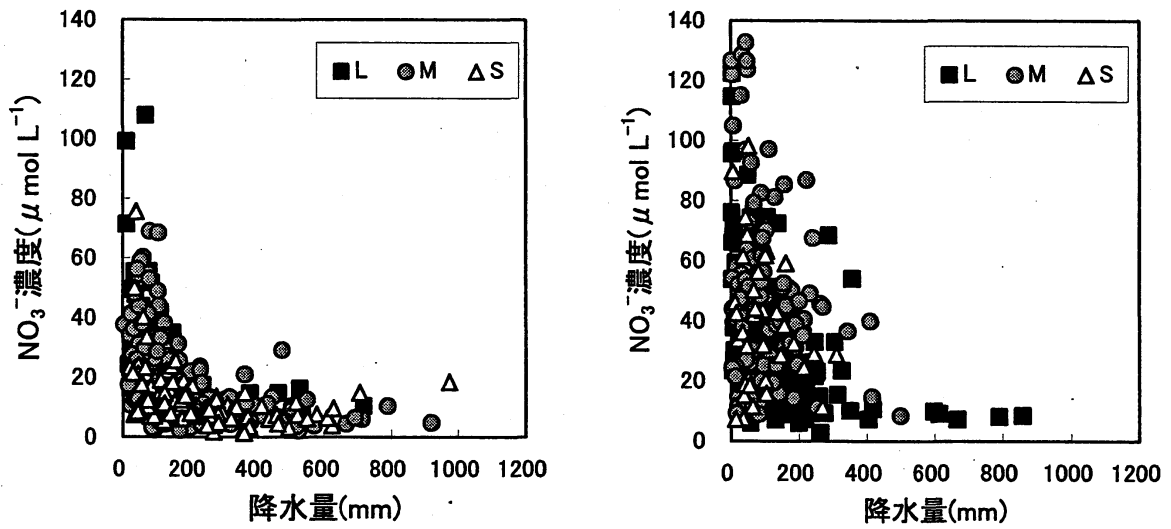


図 4.2.2.2 西部および東部における月間降水量と NO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度の関係

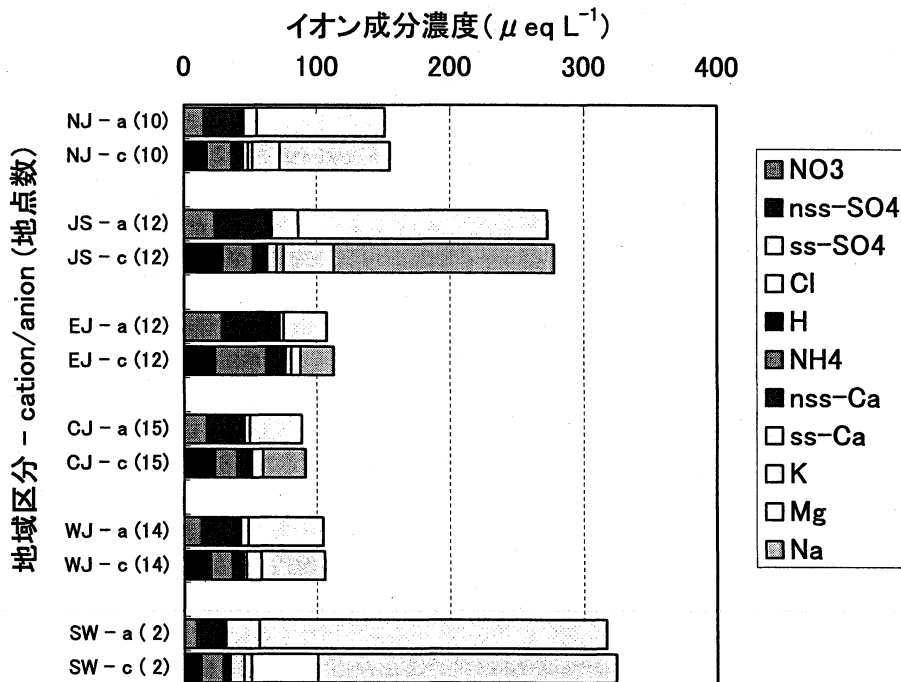


図 4.2.2.3 地域区別のイオン組成(平成15~17年度)



傾向がみられた。これらの酸および塩基性成分のバランスでほぼ決定されると考えられる  $H^+$  は、日本海側で最も高く、南西諸島で最も低くなった。日本海側／南西諸島の  $H^+$  濃度比は1.9であった。

#### 4.2.3 pH, EC およびイオン成分濃度の季節変動

湿性沈着による汚染実態を把握するのに重要と考えられる項目について、平成15～17年度の3年間を代表した季節変動を地域区分別に図 4.2.3.1 に示す。地域区分別の月間代表値としては、まず、各地点毎に平成15～17年度の月別の中央値を求め、次に、月別に地域区分内で求めた中央値を採用した。なお、中央値を採用した理由は、データ数が比較的少ないため、平均値を採用すると1つの外れ値に引きずられて、代表性が乏しくなると考えられたためである。

降水量は、西部において、夏季に多く、冬季に少ない傾向が顕著であった。東部および中央部では、西部ほどではないが、夏多冬少の傾向を示した。日本海側では、夏季には東部および中央部と同程度であるが、冬季には多くなる夏少冬多の季節変動を示した。北部では、年間を通して降水量が少ない傾向にあった。南西諸島では、6月の降水量が多く、他地域に比較して梅雨が1ヶ月程早いことが特徴的であった。

$H^+$  濃度は、東部では夏季に高く、冬季に低くなる傾向が顕著であった。一方、日本海側では、冬季に高くなる傾向が顕著であった。西部では、日本海側ほど顕著ではないが冬に高い傾向がみられた。中央部は、季節変動が少ない傾向を示した。北部および南西諸島では、年間を通し、他地域より低い傾向にあった。

$nss-SO_4^{2-}$  濃度は、東部では夏季に他地域に比較して高い傾向がみられた。日本海側では夏季に低く、冬季に高くなる傾向がみられた。西部では、日本海側ほど顕著ではないが夏低冬高の傾向がみられた。なお、山口、福岡、太宰府における冬季の濃度は日本海側と同レベルに達していた。北部では春季(3～4月)に他地域より高く、その他の季節は低い値で推移する傾向が特徴的であった。南西諸島では、年間を通し、他地域より低い傾向を示した。

$NO_3^-$  濃度は、東部では、5～6月に顕著に高

く、9～11月に低くなる季節変動を示したが、年間を通じて他地域に比較して高い濃度レベルで推移していた。日本海側では、冬季に高くなる傾向がみられた。中央部および西部では、日本海側ほど顕著ではないが冬に高い傾向がみられた。なお、高松、広島阿佐南、山口、福岡、太宰府における冬季の濃度は日本海側と同レベルに達していた。北部では、 $nss-SO_4^{2-}$  濃度と同様に春季(3～4月)に他地域より高く、その他の季節は低い値で推移する傾向がみられた。南西諸島では、年間を通し、他地域より低い傾向を示した。

$NH_4^+$  濃度は、年間を通して、東部で他地域に比較して顕著に高い傾向を示した。季節変動は、 $nss-SO_4^{2-}$  および  $NO_3^-$  と比較的類似した傾向を示していた。

$nss-Ca^{2+}$  濃度は、春季(3～4月)に高い傾向がみられ、この傾向は北部で顕著であった。その他の季節は、他のイオン成分に比較して、低い値で推移していた。

総合すると、東部では、夏季に  $nss-SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$  および  $NH_4^+$  濃度が高い傾向がみられた。また、これらのバランスにより決定されると考えられる  $H^+$  も夏季に高い傾向を示した。夏季における東部では、大都市圏で発生した大気汚染物質の影響が示唆された。一方、日本海側では、冬季に、 $nss-SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$  および  $NH_4^+$  濃度が高い傾向がみられ、 $H^+$  も冬季に高い傾向を示した。地理的要因や冬季の風向等を考慮すると、大陸からの汚染物質の移流が示唆された。中央部および西部では、日本海側ほど顕著でないが夏低冬高の傾向がみられた。北部では、春季に  $nss-SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$ 、 $NH_4^+$  および  $nss-Ca^{2+}$  濃度が高い傾向が特徴的であった。南西諸島では、年間を通し、他地域より低い傾向を示した。

#### 4.3 イオン成分湿性沈着量

イオン成分の年沈着量や月沈着量の有効データ(完全度を満たした測定値)を用いて、地点間や地域間の比較を行った。

##### 4.3.1 年間沈着量

平成15～17年度3年間のデータが継続して有効となった地点(53地点)における、年降水量および主要イオン成分の年間沈着量について表 4.3.1.1 に示した。表 4.3.1.1 には、参考のため、平成15

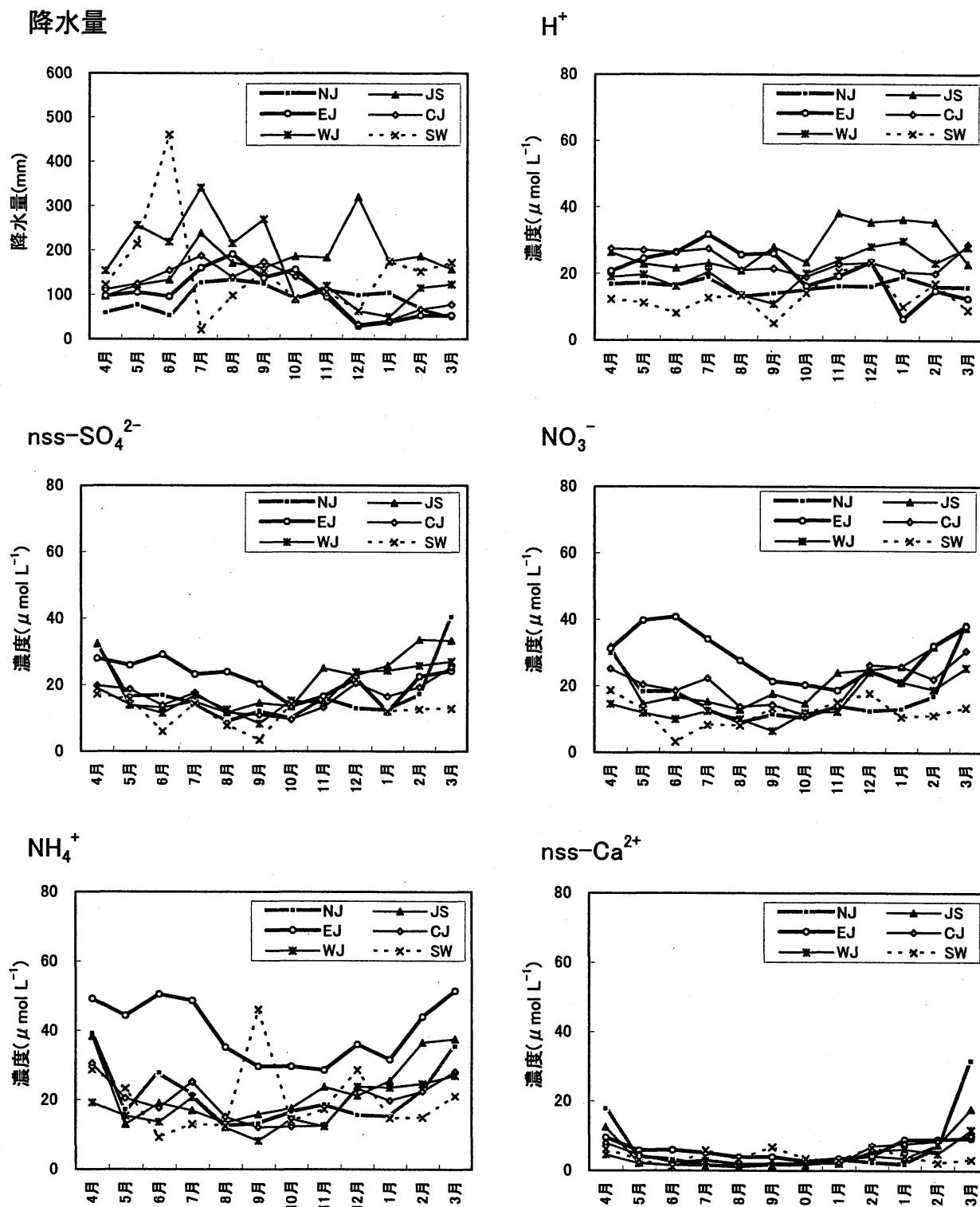


図 4.2.3.1 イオン成分濃度の地域別季節変動(平成15-17年度中央値)

～17年度単年度別の有効データによる，中央値，最大値，最小値を併せて示した。また，主要イオン成分の沈着量について，有効な年間値が得られた年度が1年以上ある地点を対象に，地域区分別に箱ひげ図を示した(図 4.3.1.1)。

平成15～17年度を平均した沈着量は以下のとおりであった。

nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>沈着量は，11.1(利尻)～60.1 mmol m<sup>-2</sup>year<sup>-1</sup> (長岡)の範囲にあり，中央値は28.6 mmol m<sup>-2</sup>year<sup>-1</sup>であった。地域別では，日本海側で多く，北部で少ない傾向を示した。伊自良湖および阿蘇では，各地域区分の分布を上回り，日本海側に匹敵する沈着量があった。

NO<sub>3</sub><sup>-</sup>沈着量は，9.8(利尻)～65.4 mmol m<sup>-2</sup>year<sup>-1</sup> (福井)の範囲にあり，中央値は31.1 mmol m<sup>-2</sup>year<sup>-1</sup>であった。地域別では，日本海側，次いで東部で多く，北部および南西諸島で少ない傾向を示した。伊自良湖では，中央部の分布を上回り，日本海側に匹敵する沈着量があった。

一方，NH<sub>4</sub><sup>+</sup>沈着量は，13.2(札幌南)～76.5 mmol m<sup>-2</sup>year<sup>-1</sup> (前橋)の範囲にあり，中央値は33.5 mmol m<sup>-2</sup>year<sup>-1</sup>であった。地域別では，東部および日本海側で多く，北部で少ない傾向を示した。阿蘇では，西部の分布を上回り，東部および日本海側と比較しても多い地点に属していた。

nss-Ca<sup>2+</sup>沈着量は，2.7(利尻)～24.3 mmol m<sup>-2</sup>year<sup>-1</sup> (静岡北安東)の範囲にあり，他の非海塩成分に比較して，沈着量が1/5程度と少なく，中央値は6.8 mmol m<sup>-2</sup>year<sup>-1</sup>であった。地域別では，日本海側で多く，北部で少ない傾向を示したが，分布の幅は小さかった。

H<sup>+</sup>沈着量は，9.0(青森名川)～95.9 mmol m<sup>-2</sup>

year<sup>-1</sup> (金沢)の範囲にあり，中央値は36.9 mmol m<sup>-2</sup>year<sup>-1</sup>であった。地域別では，日本海側で多く，北部および南西諸島で少ない傾向を示した。中央部では分布の幅が大きく，伊自良湖では，日本海側と比較しても多い傾向にあった。

次に，NH<sub>4</sub><sup>+</sup>の土壌や湖沼への影響を考慮した沈着量について検討した。NH<sub>4</sub><sup>+</sup>は降水中では中和成分として働くが，土壌に負荷された後は土壌酸性化を，閉鎖系水域に負荷されると富栄養化をもたらす。潜在水素イオン (Heff=H<sup>+</sup>+ 2 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)は土壌の酸性化の，全無機態窒素(ΣN=NO<sub>3</sub><sup>-</sup>+ NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)は湖沼の富栄養化の指標として用いられている<sup>10)</sup>。HeffおよびΣNの年間沈着量について，地域区分別に箱ひげ図を示した(図 4.3.1.2)。

HeffおよびΣNの沈着量は，日本海側，次いで東部で多く，北部で少ない傾向を示した。Heffでは，阿蘇，伊自良湖において，ΣNでは，伊自良湖において，日本海側に匹敵する沈着量があった。

#### 4.3.2 沈着量の季節変動

地域別の降水量および主要イオン成分沈着量の季節変動を図 4.3.2.1 に示す。4.2.3項と同様に，月間代表値としては中央値を採用した。

H<sup>+</sup>沈着量は，東部，中央部および西部では，夏季に多く冬季に少ない傾向がみられた。一方，日本海側では，冬季に多い傾向が顕著であった。北部および南西諸島では，年間を通じて少ない傾向にあった。

nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>，NO<sub>3</sub><sup>-</sup>およびNH<sub>4</sub><sup>+</sup>の沈着量は，類似した季節変動を示した。東部では，暖候期(5～10月)に多く，寒候期(11～3月)に少ない傾向がみられた。中央部および西部では，暖候期の沈

表 4.3.1.1 降水量と主要イオン成分の年間沈着量の中央値

(単位)	H15年度	H16年度	H17年度	H15-17平均
降水量 (mm y <sup>-1</sup> )	1,574 631(利尻) 3,007(阿蘇)	1,924 895(利尻) 3,872(香北)	1,399 709(神戸須磨) 2,737(金沢)	1,650 789(利尻) 2,995(宮崎)
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mmol m <sup>-2</sup> y <sup>-1</sup> )	28.4 8.6(利尻) 65.1(福井)	27.6 10.9(利尻) 59.9(上越)	28.0 11.6(奈良) 79.1(福井)	28.6 11.1(利尻) 60.1(長岡)
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (μg)	30.6 8.4(利尻) 66.6(福井)	30.4 9.1(利尻) 56.1(上越)	30.0 11.9(利尻) 80.4(福井)	31.1 9.8(利尻) 65.4(福井)
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (μg)	34.9 11.8(利尻) 81.9(磯子)	30.7 11.6(札幌南) 70.8(前橋)	36.3 12.5(奈良) 83.6(前橋)	33.5 13.2(札幌南) 76.5(前橋)
nss-Ca <sup>2+</sup> (μg)	6.4 2.4(熊本) 36.2(市原)	6.4 1.8(利尻) 34.7(静岡北安東)	7.3 2.6(徳島) 24.2(福井)	6.8 2.7(利尻) 24.3(静岡北安東)
H <sup>+</sup> (μg)	33.2 5.8(青森名川) 103.2(伊自良湖)	37.2 10.7(太田) 85.9(金沢)	37.3 8.1(青森名川) 110.2(金沢)	36.9 9.0(青森名川) 95.9(金沢)

※数値は，中央値 最小値(地点名) 最大値(地点名)を示す。

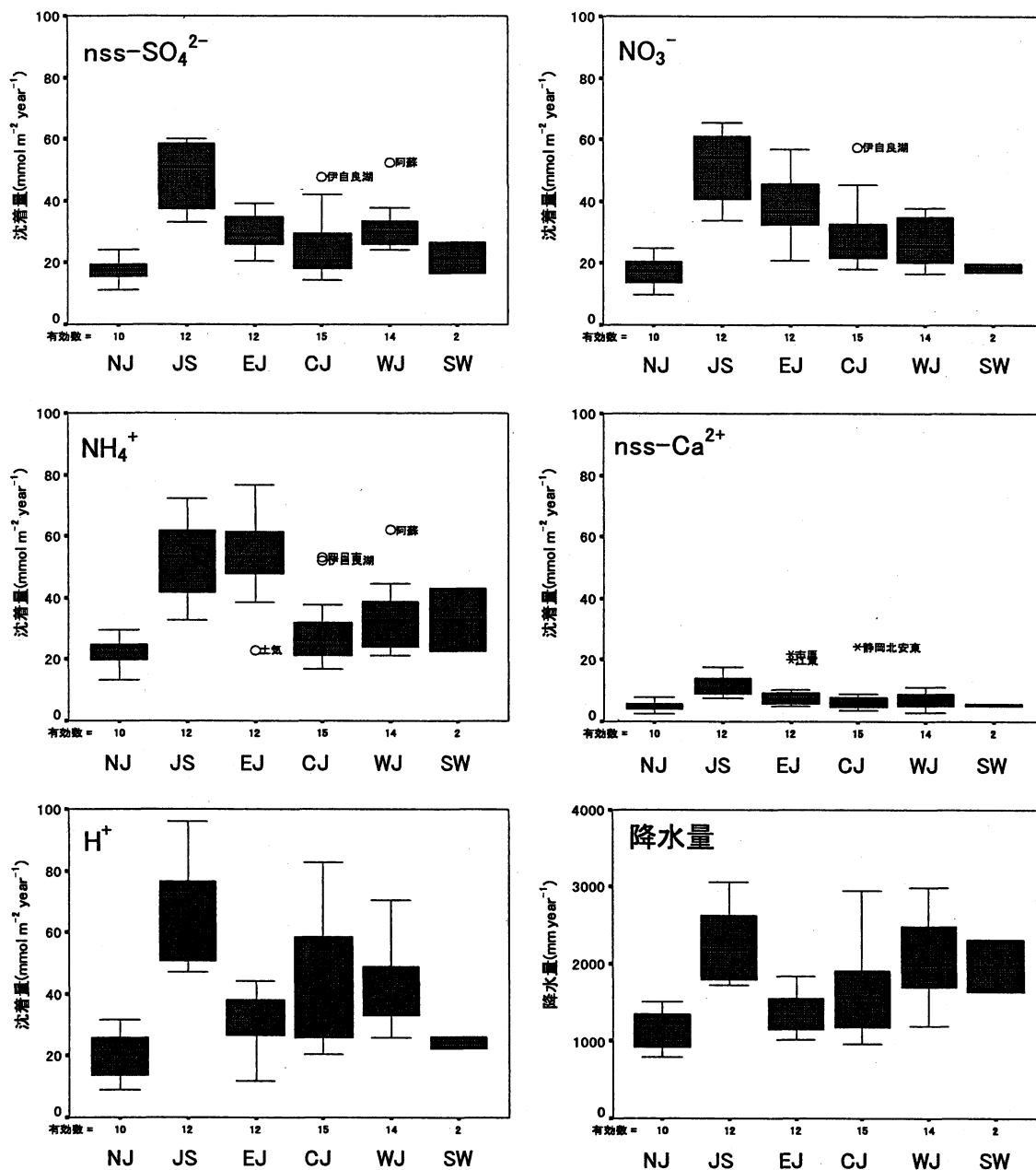


図 4.3.1.1 主要イオン成分年間沈着量および降水量の分布(平成15~17年度)

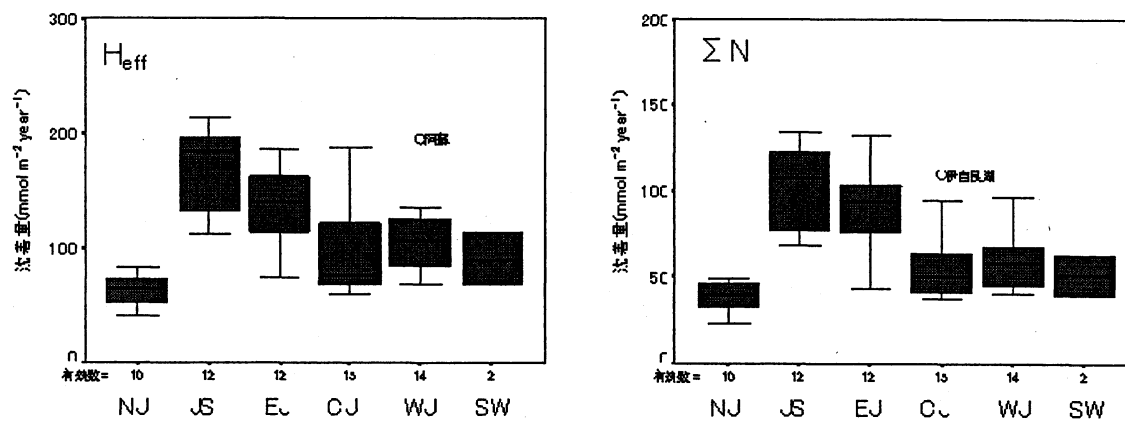


図 4.3.1.2 H<sub>eff</sub> および ΣN の年間沈着量の分布(平成15~17年度)

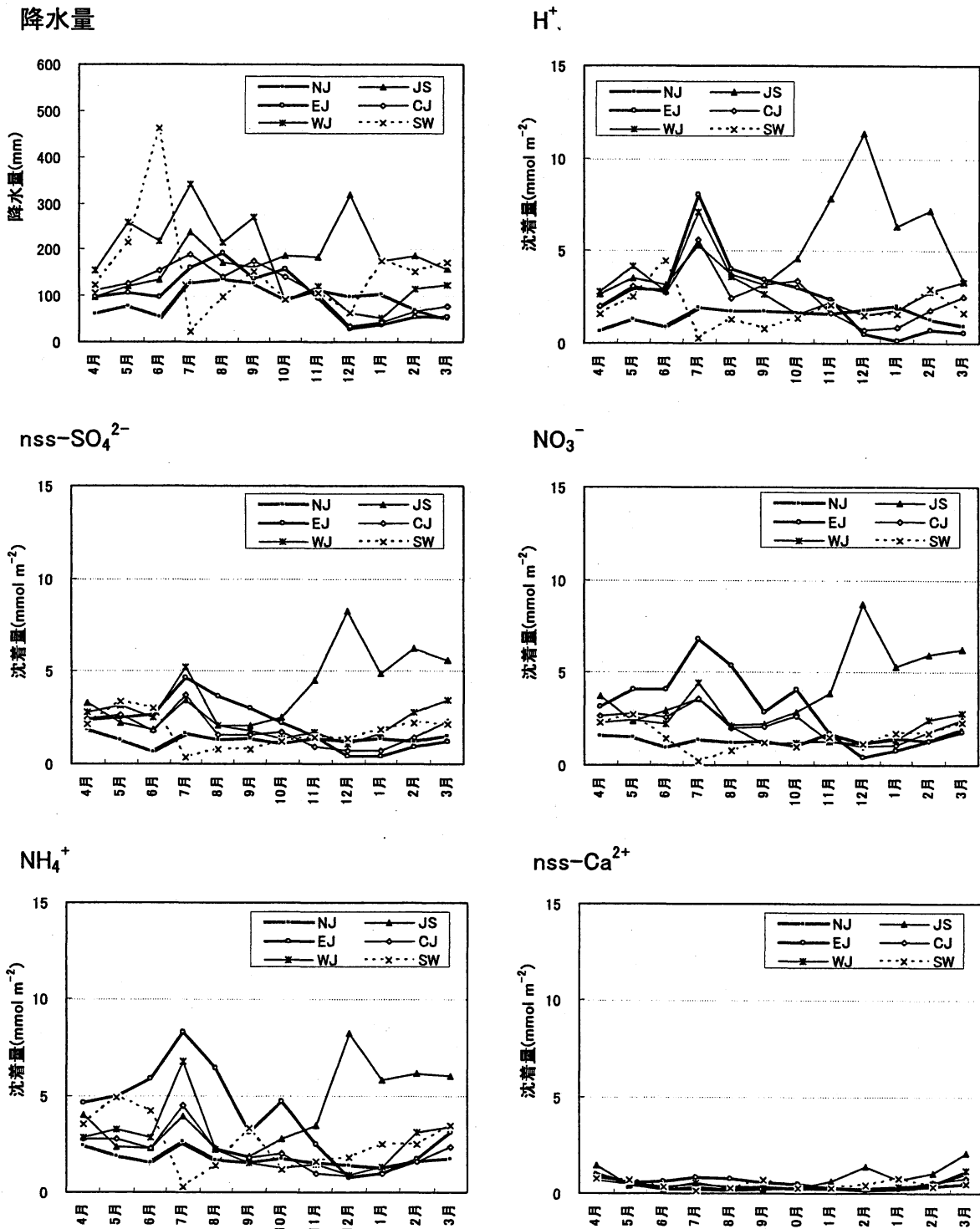


図 4.3.2.1 イオン成分沈着量の地域別季節変動(平成15-17年度中央値)

着量は東部ほど多くないが、類似した季節変動を示した。一方、日本海側では、寒候期(11~3月)に多い傾向が顕著であった。北部および南西諸島では、年間を通して、沈着量が少ない傾向を示した。

nss-Ca<sup>2+</sup>沈着量は、nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

の沈着量に比較して、少なかった。

降水量およびイオン成分濃度の季節変動を総合すると、北部では、降水量が通年少なく、イオン成分濃度も春季を除いて低い傾向にあるため、沈着量は年間を通して少ない傾向がみられた。日本海側では、降水量は夏少冬多、イオン成分濃度も

夏低冬高の傾向にあり、沈着量は夏少冬多の傾向が顕著であった。一方、東部では、降水量は夏多冬少、イオン成分濃度も夏高冬低の傾向にあり、沈着量は夏多冬少の傾向が顕著であった。中央部および西部では、降水量は夏多冬少、イオン成分濃度は夏低冬高の傾向にあり、沈着量は夏多冬少の傾向を示した。南西諸島では、他地域に比較して、降水量は同程度であるが、濃度レベルが通年低く、沈着量は年間を通して少ない傾向がみられた。

#### —参考文献—

- 1) 全国環境研協議会：第4次酸性雨全国調査報告書(平成15年度)，全国環境研会誌，30(2)，19-37，2005
- 2) 全国環境研協議会：第4次酸性雨全国調査報告書(平成16年度)，全国環境研会誌，31(3)，13-33，2006
- 3) 全国環境研協議会：第4次酸性雨全国調査報告書(平成15年度)(II)付表編，全国環境研会誌，30(3)，42-49，2005
- 4) 全国環境研協議会：第4次酸性雨全国調査報告書(平成16年度)(II)付表編，全国環境研会誌，31(4)，34-42，2006
- 5) 全国環境研協議会酸性雨調査研究部会：第4次酸性雨全国調査実施要領，2003
- 6) 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き書(第2版)，2001
- 7) 玉置元則他：ろ過式大気降下物採取装置の捕集効率低下をもたらす因子，兵庫県立公害研究所研究報告，No.20，1-12，1988
- 8) 環境庁大気保全局大気規制課監修酸性雨調査法研究会：酸性雨調査法，57，1993
- 9) 全国環境研協議会：第3次酸性雨全国調査報告書(平成11～13年度のまとめ)，全国環境研会誌，28(3)，13-25，2003
- 10) 酸性雨対策検討会：酸性雨対策調査総合取りまとめ報告書，2004
- 11) 気象庁：黄砂観測日数，[http://www.data.kishou.go.jp/obs-env/kosahp/kosa\\_shindan.html](http://www.data.kishou.go.jp/obs-env/kosahp/kosa_shindan.html)
- 12) EANET: The Periodic Report on the State of Acid Deposition in East Asia, I-3. 342, 2006

## 5. 乾性沈着(FP法)

本章では、汚染物質の大気中濃度およびそれらと気象要素等から算出される沈着速度との積から乾性沈着量を評価すること(インファレンシャル法)を目的に、FP法によるガスおよび粒子状成分濃度調査を観測した結果を示す。

平成17年度(以下、表題以外はH17年度と略す。他年度も同様の)のFP法による乾性沈着調査は、27機関36地点で実施された(ただし、松江および大里は解析から除外)。成分濃度の月別測定結果な

どは付表2.1～2.15に示した。調査地点の属性情報として、全国を6地域に分割した区分(地域区分：北部(NJ)，東部(EJ)，日本海側(JS)，中央部(CJ)，西部(WJ)，南西諸島(SW))と、周辺排出量の大小による区分(SO<sub>2</sub>，NO<sub>x</sub>およびNH<sub>3</sub>排出量区分：L，M，S)(詳細は2.2.3参照)と季節区分(春季(3～5月)，夏季(6～8月)，秋季(9～11月)および冬季(12～2月))を利用して解析を行うこととした。

### 5.1 データの精度

#### 5.1.1 データの完全度

FP法による測定結果について、湿性沈着の場合と同様にデータの完全度(測定期間の適合度を含む)を指標とし、月平均の場合は60%未満のデータについて、年平均の場合は80%未満のデータについては解析対象から除外した(表5.1.1)。月平均濃度の完全度が60%未満の場合も、年平均濃度の完全度が80%を満たせば、平均濃度の解析対象とした。

また、FP法は流量の変動が大きい場合、流量がかなり少ない場合(0.5Lmin<sup>-1</sup>以下)に異常値になりやすいことが報告されており<sup>1,2)</sup>、非意図的な流量変動(流量0.5Lmin<sup>-1</sup>以下や流量変動30%以上)については解析対象から除外することとした。H17年度は大分久住が除外となった。

#### 5.1.2 定量下限値

前年度と同様に、EANETの基準値(粒子状成分：0.01μg m<sup>-3</sup>，ガス状成分0.1ppb)を定量下限値として用いた<sup>3)</sup>。FP法の場合は、1Lmin<sup>-1</sup>を基準に(X Lmin<sup>-1</sup>の場合は下限値が1/X倍となる。)を判定を行った(表5.1.1)。定量下限値の判定は、月平均濃度および年平均濃度に対して行い、定量下限以下をゼロとした。

なお、定量下限(感度)向上のためには、採取量の増加および抽出液量を減らすことで対応が可能である。

### 5.2 FP法による大気中成分濃度について

FP法は、前段のF<sub>0</sub>ろ紙上で以下の副反応(アーティファクト)が起こるため、粒子状成分のCl<sup>-</sup>，NO<sub>3</sub><sup>-</sup>およびNH<sub>4</sub><sup>+</sup>，ガス状成分のHNO<sub>3</sub>，HClおよびNH<sub>3</sub>の測定値に誤差が発生する<sup>4)</sup>。

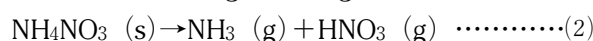


表 5.1.1 乾性沈着調査(FP法)の有効データ(平成15~17年度)

	地点数	月間							年間							
		欠測数	データ数	<適合度	参考値 <sup>1)</sup>	適合数	<DL値	有効割合	欠測数	データ数	<適合度	参考値 <sup>1)</sup>	適合数	<DL値	有効割合	
HNO <sub>2</sub>	H15	32	10	374	13	12	349	51	93	0	32	3	1	28	3	88
	H16	34	4	404	16	12	377	29	93	0	34	1	1	32	0	94
	H17	36	20	400	25	12	363	37	91	2	34	3	1	30	1	88
SO <sub>2</sub>	H15	32	10	374	13	24	337	0	90	0	32	3	1	28	0	88
	H16	34	7	401	19	12	370	1	92	0	34	2	1	31	0	91
	H17	36	20	400	23	12	365	1	91	2	34	3	1	30	0	88
HCl	H15	31	10	362	13	12	337	4	93	0	31	3	1	27	0	87
	H16	34	7	389	17	12	360	4	93	0	33	2	1	30	0	91
	H17	36	20	400	23	12	365	5	91	2	34	3	1	30	0	88
NH <sub>3</sub>	H15	32	10	374	13	24	337	0	90	0	32	3	2	27	0	84
	H16	34	4	404	17	24	363	0	90	0	34	1	2	31	0	91
	H17	36	20	400	23	12	365	0	91	2	34	3	1	30	0	88
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	H15	32	10	374	13	12	349	0	93	0	32	3	1	28	0	88
	H16	34	4	404	16	12	376	0	93	0	34	1	1	32	0	94
	H17	36	20	400	24	12	364	0	91	2	34	3	1	30	0	88
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	H15	32	10	374	13	12	349	0	93	0	32	3	1	28	0	88
	H16	34	4	404	16	12	376	0	93	0	34	1	1	32	0	94
	H17	36	21	399	24	12	363	0	91	2	34	3	1	30	0	88
Cl <sup>-</sup>	H15	32	10	374	13	12	349	5	93	0	32	3	1	28	0	88
	H16	34	4	404	16	12	376	1	93	0	34	1	1	32	0	94
	H17	36	20	400	24	12	364	5	91	2	34	3	1	30	0	88
Na <sup>+</sup>	H15	32	10	374	13	12	349	2	93	0	32	3	1	28	0	88
	H16	34	4	404	16	12	376	0	93	0	34	1	1	32	0	94
	H17	36	20	400	24	12	364	1	91	2	34	3	1	30	0	88
K <sup>+</sup>	H15	32	10	374	13	12	349	6	93	0	32	3	1	28	0	88
	H16	34	4	404	16	12	376	0	93	0	34	1	1	32	0	94
	H17	36	20	400	24	12	364	3	91	2	34	3	1	30	0	88
Ca <sup>2+</sup>	H15	32	10	374	13	12	349	9	93	0	32	3	1	28	0	88
	H16	34	4	404	16	12	376	1	93	0	34	1	1	32	0	94
	H17	36	20	400	24	12	364	5	91	2	34	3	1	30	0	88
Mg <sup>2+</sup>	H15	32	10	374	13	12	349	18	93	0	32	3	1	28	0	88
	H16	34	4	404	16	12	376	3	93	0	34	1	1	32	0	94
	H17	36	20	400	24	12	364	10	91	2	34	3	1	30	0	88
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	H15	32	10	374	13	12	349	0	93	0	32	3	1	28	0	88
	H16	34	4	404	16	12	376	0	93	0	34	1	1	32	0	94
	H17	36	20	400	24	12	364	0	91	2	34	3	1	30	0	88

1) 参考値：適合度及び定量下限値未満以外の理由(非意図的に流量変動が大きかった、全ろ紙を分析していなかったなど)で参考値となったデータのみをカウント。対象地点は大分久住(H16, H17), 京都八幡(H15), 太宰府(H15 SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H16 NH<sub>3</sub>)

2) 松江, 大里

$\text{NaCl(s)} + \text{HNO}_3(\text{g}) \rightarrow \text{NaNO}_3(\text{s}) + \text{HCl(g)} \cdots(3)$   
 気温が上昇する夏季や、海塩の影響を受けやすい地点ほどアーティファクトの影響が大きくなると考えられ、誤差を考慮したうえで評価する必要がある。

### 5.2.1 ガス状成分濃度

FP法による大気中SO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, HClおよびNH<sub>3</sub>の測定結果を検討した。3カ年のデータのうち、H15および16年度データは公表しており<sup>2,5)</sup>, H17年度データは、付表2.1~2.4に示す。解析対象は、特異な一過性の値に影響されないように、3カ年とも有効年間値が得られた地点とした。解析対象の地点数については、SO<sub>2</sub>は24地点、HNO<sub>3</sub>は26地点、HClは24地点、NH<sub>3</sub>は25地点であった。

全国平均および中央値の3カ年の経年変化を表5.2.1に示す。平均値は突出した値に左右されや

すいため、中央値を併記した。平均値および中央値の経年変化は、いずれもほぼ横ばいに推移した。

全国の地点別3カ年平均濃度を表5.2.2に示す。参考値を含む全調査地点(37地点大里以外)の結果と属性情報として、排出量区分および地域区分を掲載した。

前回の第3次調査では、2年目のH12年度に、三宅島噴火による火山性ガス放出量増加を反映して、関東~近畿地方のSO<sub>2</sub>濃度が高くなる影響が現れたが<sup>4)</sup>, 第4次調査の期間では、三宅島の火山性ガス放出量は顕著に減少しており<sup>6)</sup>, 三宅島噴火の影響を測定結果から見出せなかった。

5.2.1.1 全国の最低および最高値の調査地点  
 単年度ごとに年平均濃度の最低値を見ると、SO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, HClおよびNH<sub>3</sub>とも、北海道北部で

表 5.2.1 ガス状成分の平均値及び中央値の経年変化

項目	平均値				中央値			
	H15	H16	H17	3カ年	H15	H16	H17	3カ年
SO <sub>2</sub>	55.5	51.3	49.7	52.2	45.4	46.2	44.0	45.8
HNO <sub>3</sub>	20.8	20.3	21.3	20.8	20.3	19.8	19.5	19.4
HCl	24.8	24.8	22.3	24.0	21.6	24.4	23.2	23.0
NH <sub>3</sub>	139.6	134.3	128.0	134.0	106.1	100.9	102.1	100.1

(単位：nmol m<sup>-3</sup>)

3カ年とも有効年間値を得た地点について、その年平均濃度を集計対象とした。

n=24(SO<sub>2</sub>), n=26(HNO<sub>3</sub>), n=24(HCl), n=25(NH<sub>3</sub>)

人為的汚染が極めて少ないと考えられる利尻もしくは母子里で観測された。

単年度ごとに、年平均濃度の最高値を見ると、SO<sub>2</sub>の最高値は、3カ年とも神戸須磨で記録された。第3次調査でも、江東(東京)(176.3nmol m<sup>-3</sup>)に次いで2番目が神戸須磨であった。神戸須磨は、交通量の多い高速道路や周辺の工業地域の影響が考えられた。なおH15年12月～H16年3月の4ヶ月間に記録された特異な高濃度だけは、SO<sub>2</sub>乾式自動測定機との連動性が無く、原因は特定できなかった。仮に、この期間をH16あるいはH17年度の12月～3月相当の値と置き換えても、全国最高値に変わりはない。

HNO<sub>3</sub>の最高値は、3カ年とも騎西で記録された。交通量の多い首都圏の広域的汚染を反映したものと考えられた。

HClの最高値は、豊橋(H15)、札幌白石(H16およびH17)で記録された。

NH<sub>3</sub>の最高値は、3カ年とも前橋で記録された。前橋は、第3次調査でも最高値であり、433.0 nmol m<sup>-3</sup>を記録した。近傍で盛んな畜産業の影響を受けていると考えられた。

なお、喜入については、H15年10月～H17年3月に、ガス状成分が規則性の無い特異な変動を示し、月平均濃度が全国最高値を記録することもあったが、SO<sub>2</sub>乾式自動測定機との連動性が無く、周辺の桜島の火山性ガス等の影響も否定できないものの、原因は特定できなかった。

#### 5.2.1.2 全国の季節変動の特性

全国の季節別月平均濃度を図 5.2.1 に、全国の

平均値および中央値の経月変化を図 5.2.2 に示す。平均値は突出した値に左右されやすいため、中央値を併記した。各調査地点における3カ年の経月変化は、毎年類似の濃度変動パターンの繰り返しが見られ、また多くの調査地点に共通する支配的なパターンが認められた。

SO<sub>2</sub>の季節変動は、緩やかであるが秋季に最も低く、冬季に最も高くなる傾向が支配的なパターンとして見られた。原因として、夏季は光化学反応が活発となり、SO<sub>2</sub>からH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>への酸化反応や粒子状硫酸塩の形成が進むこと、冬季は大気安定であること等が考えられた。極端なパターンとして、札幌北と札幌白石の2地点は、4月から10月までは100nmol m<sup>-3</sup>以下の範囲で変動も少ないが、冬季は150～200nmol m<sup>-3</sup>に増加した。重油等の暖房施設からの排出量の増加や、しばしば発生する逆転層の影響によるものと考えられた。

HNO<sub>3</sub>の季節変動は最も明確に表れ、夏季は高く冬季は低くなる傾向が支配的なパターンであった。夏季に相当な高濃度を示しても、ほとんどの地点で冬季になると10nmol m<sup>-3</sup>以下に低下した。原因として、夏季は光化学反応が活発となりNO<sub>2</sub>からHNO<sub>3</sub>への酸化反応が促進されることと、冬季は気温低下によりHNO<sub>3</sub>からNO<sub>3</sub><sup>-</sup>への形成が進むこと等が考えられた。

HClの季節変動は、HNO<sub>3</sub>と同様に夏季は高く冬季は低くなる傾向が支配的なパターンであったが、その変動はHNO<sub>3</sub>に比べて緩やかであった。ただし、測定結果は、先に示す(1)および(3)式の反応による誤差を含むと考えられた。



表 5.2.2 ガス状成分の地点別 3 カ年平均濃度(平成15~17年度平均値の算術平均)

No.	地点名	排出量区分*1			地域*2 区分	SO <sub>2</sub>	HNO <sub>3</sub>	HCl	NH <sub>3</sub>	有効年*3
		SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	NH <sub>3</sub>						
1	利尻	S	S	S	NJ	8.8	3.2	18.4	17.3	AA
2	母子里	S	S	S	NJ	12.3	2.1	6.3	54.2	AA
3	札幌北	M	M	M	NJ	100.7	6.0	14.2	124.2	AA
4	札幌白石	M	L	M	NJ	85.5	13.9	41.2	90.8	AA
5	青森雲谷	M	M	M	NJ	19.6	6.5	11.3	42.3	B3
6	新潟小新	L	M	M	JS	37.0	17.2	30.6	93.7	AA
7	新潟曾和	L	M	M	JS	23.8	16.1	28.8	86.5	AA
8	長岡	M	M	M	JS	37.6	20.1	19.5	140.3	AA
9	上越	L	M	M	JS	44.6	18.3	24.4	85.4	AA
10	小杉	L	M	M	JS	28.8	19.2	23.5	135.8	AA
11	金沢	M	M	M	JS	39.8	15.8	21.6	40.7	AA
12	福井	M	M	M	JS	55.5	11.9	22.5	84.5	AA
13	前橋	M	M	L	EJ	47.0	32.1	18.5	526.4	AA
14	河内	M	M	L	EJ	49.4	7.0	8.7	157.7	B3
15	騎西	L	L	L	EJ	61.8	51.8	41.1	230.3	AA*4
16	長野	M	M	M	CJ	47.5	19.6	11.7	97.3	AA
17	豊橋	M	M	L	CJ	74.6	26.4	42.5	234.5	AA
18	名古屋緑	L	L	L	CJ	65.5	28.5	24.4	197.5	AA
19	伊自良湖	M	M	M	CJ	18.7	15.0	10.2	47.4	AA
20	大津	L	L	M	CJ	(53.2)	(23.7)	(18.5)	(141.9)	D2
21	大津柳が崎	M	M	L	CJ	(41.8)	(35.2)	(26.3)	(106.9)	D3
22	京都八幡	M	L	L	CJ	30.6	13.6	16.5	124.4	C2
23	奈良	M	L	L	CJ	41.6	25.0	28.4	118.0	AA
24	大阪	L	L	L	CJ	79.2	33.3	35.3	218.0	AA
25	神戸須磨	L	L	M	CJ	130.7	29.9	35.7	137.0	AA
26	海南	S	S	S	CJ	66.3	17.1	26.7	77.3	AA
27	徳島	M	M	L	CJ	91.7	28.6	36.6	181.6	AA
28	香北	S	S	S	WJ	19.7	9.8	13.6	134.1	AA
29	湯梨浜	M	M	M	JS	21.7	13.1	34.5	85.3	B3
30	松江	M	M	M	JS	44.3	12.9	20.8	75.9	B1
31	広島安佐南	M	M	M	WJ	53.5	25.1	21.9	100.1	AA
32	山口	M	M	M	WJ	42.3	23.5	18.8	96.3	AA
33	太宰府	M	L	L	WJ	85.3	31.2	29.5	186.8	AA*4
34	大分久住	S	S	M	WJ	(165.7)	(29.0)	(40.5)	(112.3)	D1, 2, 3
35	喜入	M	M	L	WJ	193.9	40.0	106.5	258.0	B1
36	鹿児島	L	L	M	WJ	(137.6)	(21.4)	(60.1)	(208.5)	D3
37	辺戸岬	S	S	S	SW	22.1	0.0	45.3	36.4	C3
全国最低値*5,6						8.8	2.1	6.3	17.3	
全国最高値*5,6						130.7	51.8	42.5	526.4	
全国中央値*6						45.8	19.4	23.0	100.1	
全国平均値*6						52.2	20.8	24.0	134.0	

\*1：排出量区分(周辺エリアにおける SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> 及び NH<sub>3</sub>の排出量に基づく区分)

\*2：地域区分(NJ：北部, JS：日本海側, EJ：東部, CJ：中央部, WJ：西部, SW：南西諸島)

\*3：有効年間値を得た年度([AA] H15-17, [B1] H15-16, [B2] H15-17, [B3] H16-17, [C1] H15, [C2] H16, [C3] H17, [D1] H15参考値, [D2] H16参考値, [D3] H17参考値)

\*4：騎西は SO<sub>2</sub>及び HCl を B2 とした。太宰府は SO<sub>2</sub>を B3, HCl を C3 及び B2 とした。

\*5：全国最低値は網掛け, 全国最高値は白抜きで示した。

\*6：全国最低, 最高, 中央及び平均値の集計対象は, 3 カ年とも有効年間値を得た地点とした。

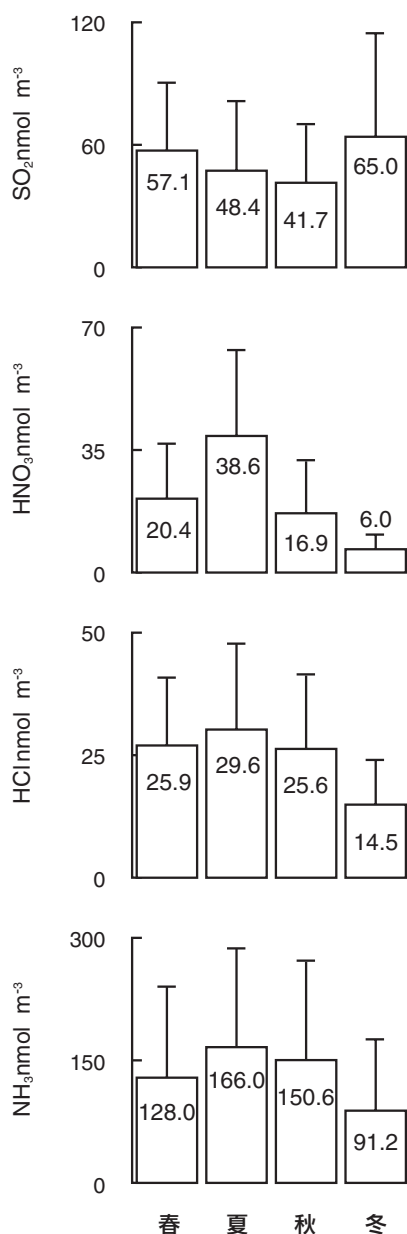


図 5.2.1 ガス状成分の季節変化(最上段：SO<sub>2</sub>，二段：HNO<sub>3</sub>，三段：HCl，最下段：NH<sub>3</sub>)

3 ヶ年とも有効年間値を得た地点について，その月平均濃度を春季，夏季，秋季及び冬季に分類して平均値を算出した。データは平均+S. D. で示した。

n=204~215(SO<sub>2</sub>)，n=221~232(HNO<sub>3</sub>)，n=204~215(HCl)，n=213~224(NH<sub>3</sub>)

NH<sub>3</sub>の季節変動は，夏季は高く冬季は低くなるパターンが多く見られた。ただし，測定結果は，先に示す(1)および(2)式の反応による誤差を含むと考えられた。

#### 5.2.1.3 全国の地域区分による検討

4 章の中で提案した地域区分に沿って，平均濃

度を算出した。地域区分別平均濃度組成を図 5.2.3 に示す。東部の騎西を含めて3 ヶ年とも有効年間値を得た地点を解析対象とした。地域区分 SW は単年度の測定であったため，解析から除外した。その結果，酸性ガス(SO<sub>2</sub>+HNO<sub>3</sub>+HCl)および塩基性ガス(NH<sub>3</sub>)ともに，北部，日本海側および西部では全国平均より低濃度となり，首都圏，中京圏および関西圏等の大都市を含む東部および中央部では全国平均より高濃度となった。東部では，塩基性ガスが酸性ガスより高濃度となった。東部は前橋と騎西(計2 地点)の平均ではあるが，東部地域における NH<sub>3</sub>については，自動車交通量が多い首都圏からの広域的な移流・輸送の可能性を含めて，今後測定地点を増やす等の現状把握が検討課題と考えられた。

#### 5.2.2 粒子状成分濃度

FP 法の F0 段 PTFE ろ紙で捕集された粒子状成分の大気濃度について検討を行った。

なお，前年度の報告書<sup>5)</sup>のとおり，Na<sup>+</sup>は Mg<sup>2+</sup>との相関及びその比からほぼ海塩由来であると考えられる。非海塩由来成分については，湿性沈着成分と同様に粒子状成分における SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>及び Ca<sup>2+</sup>濃度について Na<sup>+</sup>濃度を基準に海塩組成比から海塩由来分を算出し，その残りを非海塩由来成分濃度とした。

##### 5.2.2.1 各地点の年平均・月平均濃度等

粒子状物質の H15 から17 年度の3 ヶ年の年平均濃度の概要を表 5.2.3 に示す。

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の H17 年度年平均濃度の最高値は太宰府次いで辺戸岬，徳島であった(それぞれ79.4，68.1，66.6 nmol m<sup>-3</sup>，以下単位省略)。H17 年度最低濃度は青森雲谷次いで札幌白石であった(24.0，24.8)。3 ヶ年有効な年平均濃度が得られた地点のうち，3 ヶ年平均濃度の最高値は太宰府(66.6)で，最低値は母子里(23.6)であった。

NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の H17 年度年平均濃度の最高値は前橋次いで騎西であった(77.1，60.9)。H17 年度最低濃度は札幌白石次いで青森雲谷，母子里であった(6.1，7.6，8.0)。3 ヶ年の平均濃度最高値は前橋(77.7)で，最低値は札幌白石(6.2)であった。

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>の H17 年度年平均濃度の最高値は神戸須磨次いで前橋であった(138.6，135.0)。最低濃度は利尻次いで青森雲谷であった(27.3，41.5)。3

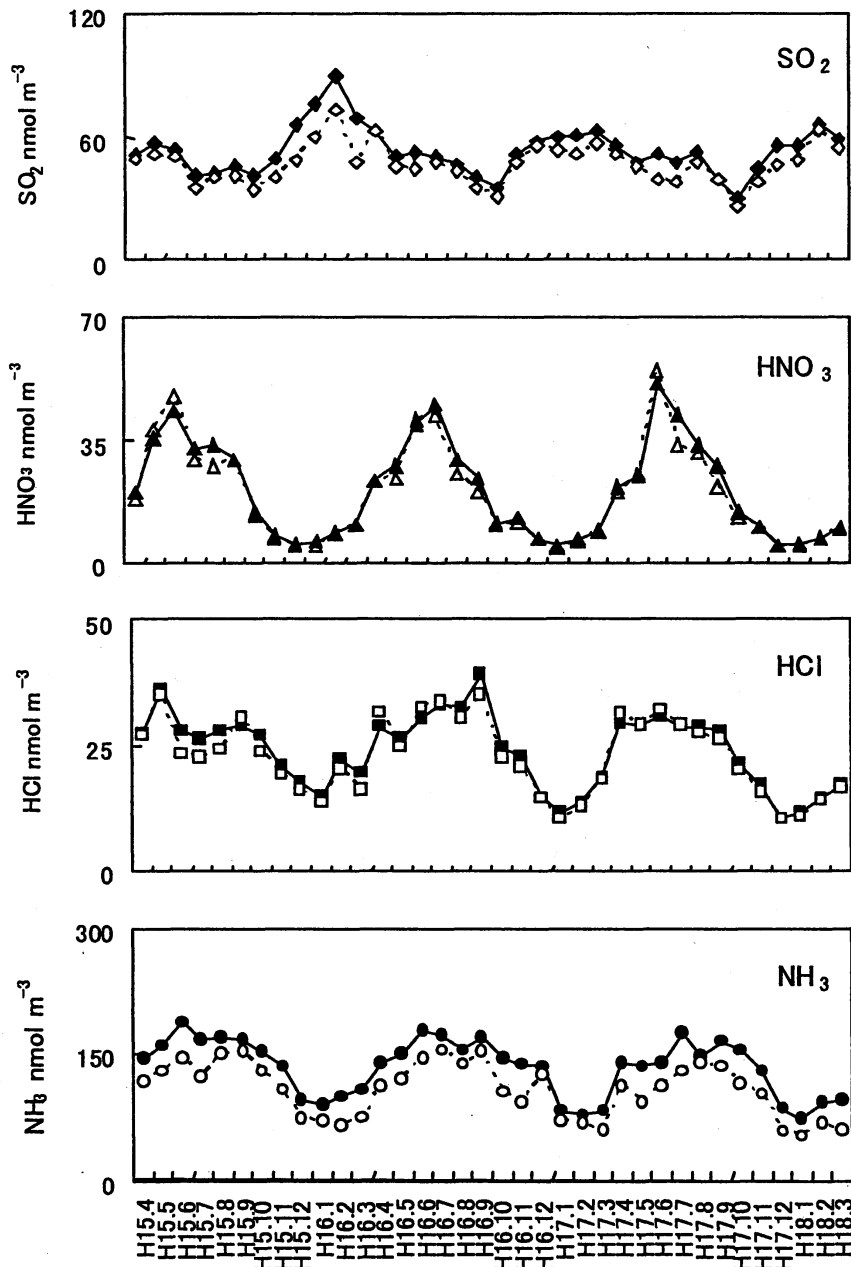


図 5.2.2 ガス状成分の平均値及び中央値の経月変化

(最上段：SO<sub>2</sub>，二段：HNO<sub>3</sub>，三段：HCl，最下段：NH<sub>3</sub>) 実線：平均値 点線：中央値

3カ年とも有効年間値を得た地点について，その月平均濃度を集計対象とした。

n=18~25(SO<sub>2</sub>)，n=20~26(HNO<sub>3</sub>)，n=18~24(HCl)，n=19~25(NH<sub>3</sub>)

カ年の平均濃度最高値は前橋(131.7)で，最低値は利尻(23.3)であった。

Cl<sup>-</sup>のH17年度年平均濃度の最高値は辺戸岬次いで新潟小新であった(230.9, 73.2)。H17年度最低濃度は伊自良湖次いで香北であった(1.1, 2.4)。3カ年の平均濃度最高値は新潟小新(82.1)で，最低値は伊自良湖(1.4)であった。

Na<sup>+</sup>のH17年度年平均濃度の最高値は辺戸岬次

いで新潟小新であった(261.1, 88.2)。辺戸岬，新潟小新ともにNa<sup>+</sup>,Cl<sup>-</sup>が高濃度で観測されているため海塩の影響が強かったと考えられる。最低濃度は河内次いで長野および札幌白石であった(7.1, 8.7, 8.9)。3カ年の平均濃度最高値は新潟小新(97.9)で，最低値は札幌白石(8.9)であった。

Mg<sup>2+</sup>の年平均濃度の最高値は辺戸岬次いで新

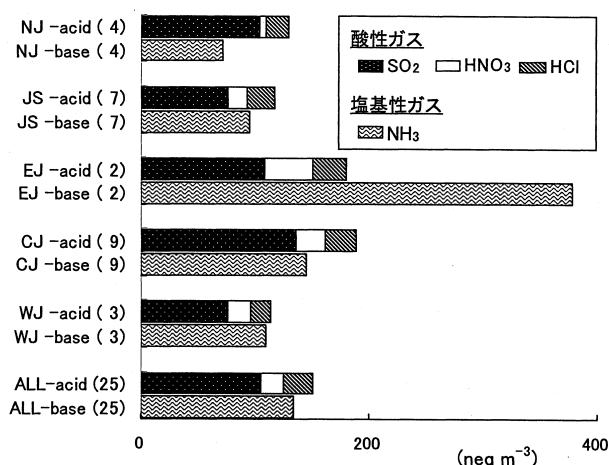


図 5.2.3 地域区分別ガス状成分3カ年平均濃度組成

3カ年とも有効年間値を得た地点にEJ区分の騎西を加えた25地点で、その3カ年平均濃度を地域区分別に分類して平均値を算出した。

acid: 酸性ガス, base: 塩基性ガス, ( )内は地点数

潟小新であった(31.3, 9.7)。最低濃度は河内次いで札幌白石, 長野であった(0.7, 1.1, 1.2)。3カ年の平均濃度最高値は新潟小新(11.1)で、最低値は札幌白石(1.0)であった。

Ca<sup>2+</sup>のH17年度年平均濃度の最高値は奈良次いで太宰府であった(18.7, 17.5)。H17年度最低濃度は札幌白石次いで青森雲谷であった(1.4, 2.3)。3カ年の平均濃度最高値は奈良(19.8)で、最低値は札幌白石(1.5)であった。

K<sup>+</sup>のH17年度年平均濃度の最高値は徳島次いで辺戸岬であった(15.1, 8.8)。H17年度最低濃度は青森雲谷次いで長野, 大阪であった(2.0, 2.7, 2.7)。3カ年の平均濃度最高値は奈良(19.8)で、最低値は札幌白石(2.5)であった。

#### 5.2.2.2 平成17年度地域区分年平均濃度

地点毎の有効月平均値について地域区分ごとに算術平均を行い、当量濃度組成を比較して図5.2.4に示す。粒子状成分の当量濃度組成は陰イオン・陽イオン共に南西諸島が最も高く、北部が最も低濃度であった。西部, 東部, 中央部および日本海側は陰イオン・陽イオン共にほぼ同程度の濃度であった。

陰イオンは、南西諸島を除けばnss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の占める割合が高かった。特に西部は陰イオン合計値の75%を占めた。南西諸島でCl<sup>-</sup>の割合が59%と高く東部でNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の割合が高かった。

陽イオンは、南西諸島を除けばNH<sub>4</sub><sup>+</sup>の割合が高く、特に東部はNH<sub>4</sub><sup>+</sup>が71%と高く、中央部, 西部および日本海側でも50%を超えた。また南西諸島でNa<sup>+</sup>の比率が67%と高く、北部および日本海側でも34および30%とやや高い比率を占めた。これらの地域はCl<sup>-</sup>も多く、海塩の影響を強く受けていると考えられた。

どの地域区分も、概ねH<sup>+</sup>が未測定でも陽イオンと陰イオンのバランスがとれていた。同様の結果は、昨年度の報告書<sup>2,5)</sup>の中で、PTFEろ紙(F<sub>0</sub>)抽出液に対するイオンバランスとして示した。3カ年のNa<sup>+</sup>とCl<sup>-</sup>の有効月平均値について、地域区分および季節別に分類して、粒子状成分濃度のイオンバランスを求めた。図5.2.5に東部について示す。特徴として、全地域で夏季に陰イオン>陽イオンが観測され、陰イオン/陽イオン比は0.922(東部)~0.997(北部)と東部でその傾向が最も顕著だった。この原因として、未測定の前H<sup>+</sup>(pH)の影響が考えられた。黄砂時のイオンバランスは大きく崩れず良好であった。

#### 5.2.2.3 3カ年地域区分別経月変化

地域区分別の経月変化を検討した。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>およびCa<sup>2+</sup>は、nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, nss-Ca<sup>2+</sup>を対象とした。

nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度は、どの地域もほぼ同様の経月変化を示した。しかし3年間を通じて西部は高濃度を示した。全調査地点の3年間の中央値は、H15年度43.3, H16年度45.0, H17年度51.0であり、H17年度に最も高い濃度を示した。

NO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度は、夏季低濃度・冬季高濃度の傾向を示す地域が多かった。この傾向はCl<sup>-</sup>およびNH<sub>4</sub><sup>+</sup>も同様で、NH<sub>4</sub>ClおよびNH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>が昇華性の性質を有することが原因と考えられた。東部は、HNO<sub>3</sub>ガスと同様に高い濃度で観測された。全調査地点の3年間の中央値は、H15年度26.0, H16年度24.8, H17年度25.2とほぼ横ばいであった。

Cl<sup>-</sup>およびNa<sup>+</sup>濃度は、夏季の地域差が小さく、冬季の地域差が大きかった。北部および日本海側は季節風による海塩影響のため、Cl<sup>-</sup>濃度が冬季に高くなったものと考えられた。辺戸岬のH17年度夏季以降は、Cl<sup>-</sup>とNa<sup>+</sup>濃度ともに非常に高濃度で観測されており、特異な結果となった。北部, 日本海側, 西部, 南西諸島ではCl<sup>-</sup>およびNa<sup>+</sup>濃度の経月変化の傾向は、夏季低濃度・冬季高濃度

表 5.2.3 粒子状成分の地点別 3 カ年平均濃度(平成15~17年度平均値の算術平均)

No.	地点名	排出量区分*1			地域*2 区分	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	nss-Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	有効年*3
		SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	NH <sub>3</sub>		(nmol m <sup>-3</sup> )										
1	利尻	S	S	S	NJ	26.1	21.4	9.7	66.0	78.2	3.5	3.5	1.7	8.8	23.3	AA
2	母子里	S	S	S	NJ	23.6	22.4	7.7	13.4	19.7	2.7	2.3	1.8	2.4	39.5	AA
3	札幌北	M	M	M	NJ	34.7	32.7	23.3	29.3	33.9	4.1	5.7	4.9	3.9	70.0	AA
4	札幌白石	M	L	M	NJ	25.8	25.2	6.2	5.3	8.9	2.5	1.5	1.3	1.0	46.4	AA
5	青森雲谷	M	M	M	NJ	23.5	22.7	7.1	6.3	12.8	2.3	2.4	2.1	1.9	38.7	B3
6	新潟小新	L	M	M	JS	48.7	42.7	32.2	82.1	97.9	6.1	7.7	5.5	11.1	68.6	AA
7	新潟曾和	L	M	M	JS	44.8	40.7	24.5	51.9	68.9	4.9	6.7	5.2	8.5	65.0	AA
8	長岡	M	M	M	JS	44.2	42.2	24.4	20.3	33.3	4.0	6.7	6.0	4.6	77.6	AA
9	上越	L	M	M	JS	47.3	44.0	23.2	33.5	54.2	4.6	7.1	5.9	6.6	69.4	AA
10	小杉	L	M	M	JS	54.2	52.1	25.6	15.9	34.4	5.4	6.6	5.9	4.6	90.5	AA
11	金沢	M	M	M	JS	49.1	47.0	17.6	19.6	35.0	3.6	6.7	5.9	5.3	66.6	AA
12	福井	M	M	M	JS	34.6	32.4	13.1	26.2	35.6	3.1	3.2	2.4	4.1	57.2	AA
13	前橋	M	M	L	EJ	43.5	42.5	77.7	17.1	16.4	6.0	10.6	10.3	3.4	131.7	AA
14	河内	M	M	L	EJ	28.4	27.8	51.5	21.3	9.3	4.1	6.2	6.0	1.2	97.4	B3
15	騎西	L	L	L	EJ	49.5	48.0	64.7	25.7	25.7	4.8	10.3	9.7	3.8	123.7	AA
16	長野	M	M	M	CJ	36.8	36.2	22.6	4.0	10.7	3.5	4.1	3.8	1.6	70.6	AA
17	豊橋	M	M	L	CJ	54.8	52.3	51.4	23.5	42.4	5.1	9.7	8.7	4.8	112.3	AA
18	名古屋緑	L	L	L	CJ	50.2	49.0	47.6	14.3	20.0	3.8	7.5	7.0	3.2	106.6	AA
19	伊自良湖	M	M	M	CJ	45.1	44.4	8.1	1.4	11.6	4.1	3.6	3.4	1.9	71.3	AA
20	大津	L	L	M	CJ											D2
21	大津柳が崎	M	M	L	CJ											D3
22	京都八幡	M	L	L	CJ	30.8	29.7	21.5	8.7	18.4	3.6	4.5	4.0	2.5	56.9	C2
23	奈良	M	L	L	CJ	50.5	48.4	40.7	26.8	34.4	5.6	19.8	19.0	5.4	88.6	AA
24	大阪	L	L	L	CJ	57.2	54.8	56.5	28.3	39.3	2.5	13.2	12.3	5.3	121.4	AA
25	神戸須磨	L	L	M	CJ	57.1	53.0	49.8	42.9	67.7	7.0	10.8	9.3	8.7	116.9	AA
26	海南	S	S	S	CJ	52.6	50.1	30.5	18.5	40.1	5.4	7.4	6.5	5.6	71.2	AA
27	徳島	M	M	L	CJ	53.8	51.4	41.9	17.6	39.7	9.3	7.1	6.2	4.2	111.1	AA
28	香北	S	S	S	WJ	50.4	49.4	10.4	3.2	16.2	4.5	6.1	5.8	2.7	78.9	AA
29	湯梨浜	M	M	M	JS	55.3	52.3	16.4	25.8	48.2	5.0	4.9	3.8	6.1	76.9	B3
30	松江	M	M	M	JS	53.5	48.5	26.4	55.6	83.3	7.5	13.3	11.4	9.9	70.0	B1
31	広島安佐南	M	M	M	WJ	61.0	59.2	31.4	16.1	30.0	6.9	12.0	11.3	4.3	102.4	AA
32	山口	M	M	M	WJ	59.7	58.1	23.3	10.5	27.0	4.2	6.1	5.5	3.4	106.8	AA
33	太宰府	M	L	L	WJ	66.6	64.2	41.5	21.4	39.0	7.0	15.8	14.9	6.6	102.6	AA*4
34	大分久住	S	S	M	WJ											D1, 2, 3
35	喜入	M	M	L	WJ	122.2	114.7	49.6	34.1	123.3	12.9	15.8	13.0	16.6	120.4	B1
36	鹿児島	L	L	M	WJ											D3
37	辺戸岬	S	S	S	SW	68.1	52.3	22.7	230.9	261.1	8.8	10.5	4.7	31.3	45.4	C3
	全国最低値*5,6					23.6	21.4	6.2	1.4	8.9	2.5	1.5	1.3	1.0	23.3	
	全国最高値*5,6					66.6	64.2	77.7	82.1	97.9	9.3	19.8	19.0	11.1	131.7	
	全国中央値*6					49.3	47.5	25.1	19.1	34.4	4.6	6.9	5.9	4.5	78.2	
	全国平均値*6					47.0	44.8	31.0	24.4	36.9	4.8	7.8	6.9	4.8	84.2	

\*1: 排出量区分(周辺半径20km相当のエリアにおけるSO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>及びNH<sub>3</sub>の排出量に基づく区分)。

\*2: 地域区分(NJ: 北部, JS: 日本海側, EJ: 東部, CJ: 中央部, WJ: 西部, SW: 南西諸島)

\*3: 有効年間値を得た年度([AA] H15-17, [B1] H15-16, [B2] H15-17, [B3] H16-17, [C1] H15, [C2] H16, [C3] H17, [D1] H15参考値, [D2] H16参考値, [D3] H17参考値)

\*4: 全国最低値は網掛け, 全国最高値は白抜きで示した。

\*5: 全国最低, 最高, 中央及び平均値の集計対象は, 3カ年とも有効年間値を得た地点とした。

であり, 互いに類似のパターンを示したが, 中央部および東部ではCl<sup>-</sup>は夏季低濃度・冬季高濃度, Na<sup>+</sup>は夏季高濃度・冬季低濃度の傾向を示した。夏季のNaClとHNO<sub>3</sub>の反応によるクロリンロスも原因の一つと考えられた。全調査地点の3年間の中央値は, Cl<sup>-</sup>はH15年度21.1, H16年度20.1, H17年度21.6, Na<sup>+</sup>はH15年度34.0, H16年度34.7, H17年度32.9であり, ほぼ横ばいで観測された。

nss-Ca<sup>2+</sup>濃度は, 夏季に地域差が小さいが, 春季は地域差が大きかった。春季は黄砂が飛来し, 影響の大小によって濃度差が生じるためと考えられた。黄砂の影響を受けにくい北部では, 3年間

を通して低濃度であった。全調査地点の3年間の中央値はH15年度6.2, H16年度5.7, H17年度5.8であり, ほぼ横ばいで観測された。

K<sup>+</sup>は, 西部でやや高濃度であったが, どの地域も季節変動が小さかった。全調査地点の3年間の中央値は, H15年度4.6, H16年度4.2, H17年度4.8であり, ほぼ横ばいで観測された。

#### 5.2.2.4 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>のカウンターイオン

有効月平均濃度がH15~17年度に11ヶ月以上得られた地点について, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>とカウンターイオンと考えられるnss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>およびnss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>とNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の総和(以下, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>+NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)との相関を調べた結果を表5.2.4に示す。

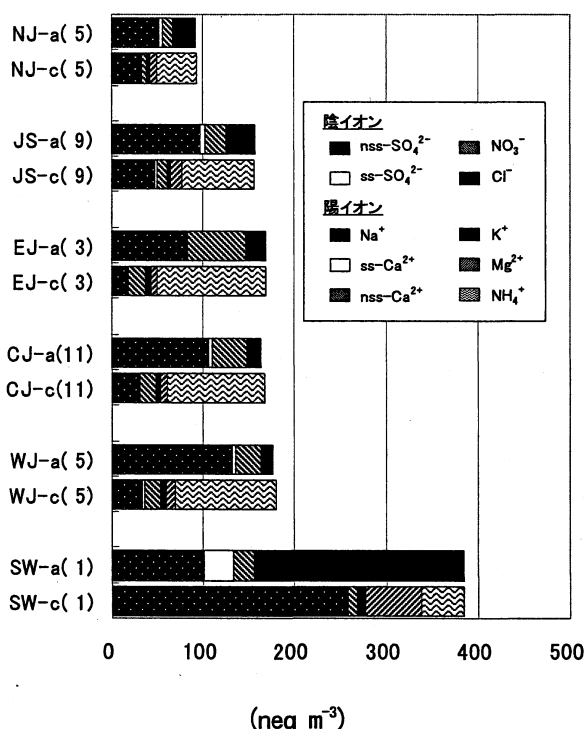


図 5.2.4 地域区別粒子状成分平成17年度年平均濃度組成  
 a: 陰イオン c: 陽イオン ( )内は地点数  
 各地点区分毎の算術平均値を当量濃度で比較

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>と nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>間には33地点中32地点で良好な相関が認められ、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>は主に硫酸塩として存在していることが強く示唆された。一方、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>と NO<sub>3</sub><sup>-</sup>間には18地点で良好な相関が認められた。このうち、札幌北はNH<sub>4</sub><sup>+</sup>と nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>間とNH<sub>4</sub><sup>+</sup>と NO<sub>3</sub><sup>-</sup>間の相関係数がほぼ同等、福井、前橋、騎西および喜入の4地点は、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>と nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>間よりもNH<sub>4</sub><sup>+</sup>と NO<sub>3</sub><sup>-</sup>間における相関係数が大きかった。また、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>と nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>+NO<sub>3</sub><sup>-</sup>間には全地点で良好な相関が認められ、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>と nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>間よりNH<sub>4</sub><sup>+</sup>と nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>+NO<sub>3</sub><sup>-</sup>間における相関係数が大きい地点は19地点であった。これらの結果から、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>は硫酸塩だけでなく、硝酸塩としても存在していることが示唆された。一方NH<sub>4</sub><sup>+</sup>と nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>間よりNH<sub>4</sub><sup>+</sup>と nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>+NO<sub>3</sub><sup>-</sup>間における相関係数が小さい地点は14地点あり、これらの地点ではNO<sub>3</sub><sup>-</sup>が、後項5.2.3.2で示したクロリンロスにより生成したNaNO<sub>3</sub>などアンモニウム塩以外の形態で存在していると考えられた。

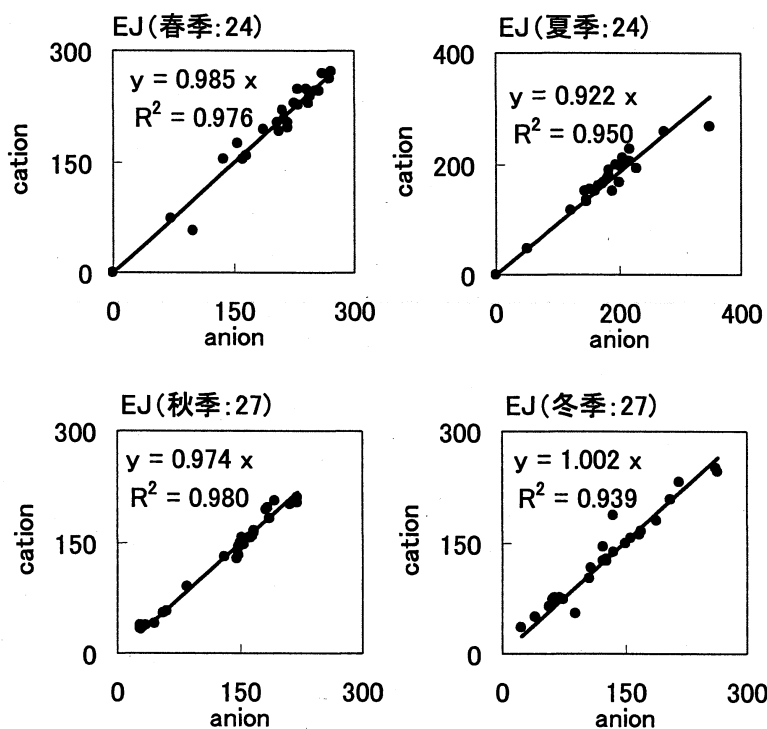


図 5.2.5 東部における季節毎月平均値のイオンバランス(neqm<sup>-3</sup>)  
 ( )内数字はデータ数、粒子全成分が得られたデータについて解析

表 5.2.4 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>と nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>及び NO<sub>3</sub><sup>-</sup>との相関

地点	vs nssSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	vs NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	vs nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> +NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> の影響
利尻	0.95 **	0.37 *	0.89 **	-
母子里	0.96 **	—	0.91 **	-
札幌北	0.58 **	0.59 **	0.86 **	+
札幌白石	0.98 **	—	0.98 **	-
青森雲谷	0.98 **	0.69 **	0.97 **	-
新潟小新	0.89 **	0.35 *	0.85 **	-
新潟曾和	0.85 **	—	0.86 **	-
長岡	0.76 **	—	0.82 **	+
上越	0.86 **	—	0.72 **	-
小杉	0.86 **	—	0.82 **	-
金沢	0.98 **	—	0.87 **	-
福井	0.63 **	0.69 **	0.77 **	+
湯梨浜	0.95 **	—	0.95 **	+
松江	0.91 **	0.42 *	0.82 **	-
前橋	0.78 **	0.81 **	0.91 **	+
河内	0.95 **	0.88 **	0.94 **	-
騎西	—	0.77 **	0.82 **	+
長野	0.68 **	0.50 **	0.91 **	+
豊橋	0.80 **	0.50 **	0.83 **	+
名古屋緑	0.61 **	0.50 **	0.81 **	+
伊自良湖	0.94 **	—	0.91 **	-
京都八幡	0.89 **	0.45 **	0.94 **	+
奈良	0.78 **	—	0.80 **	+
大阪	0.65 **	0.51 **	0.85 **	+
神戸須磨	0.75 **	0.48 **	0.85 **	+
海南	0.73 **	0.38 *	0.84 **	+
徳島	0.80 **	—	0.44 **	-
香北	0.94 **	—	0.87 **	-
広島安佐南	0.81 **	—	0.82 **	+
山口	0.94 **	—	0.95 **	+
太宰府	0.67 **	0.58 **	0.88 **	+
喜入	0.77 **	0.87 **	0.89 **	+
辺戸岬	0.88 **	—	0.88 **	-

\*\* : p<0.01, \* : p<0.05, — : 相関関係認められず

NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の影響 : nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>単独より nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>+NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の方が相関関係が大きかったもの→+, 小さかったもの→-

### 5.2.3 ガスと粒子の濃度和

環境中ではガス状成分と粒子状成分の間で様々な物理的・化学的変化が生じるため、両方の挙動を視野に入れておく必要がある。ここでは、ガスと粒子の濃度和について、解析を行った。

#### 5.2.3.1 S/N比

H15~17年度の nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>および HNO<sub>3</sub>について、データが4成分とも揃っている月平均値を使用して、S成分/N成分比(当量比)を算出した。S成分/N成分比は、地域区分別に

算出し、全非海塩性硫酸( $\text{SO}_2 + \text{nss-SO}_4^{2-}$ 、以下 T-nssS)と全硝酸( $\text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-$ 、以下 T- $\text{NO}_3$ )を求め、T-nssS/T- $\text{NO}_3$ として計算した。結果を図 5.2.6 に示す。北部では、冬季に S 成分比率が高く、原因として暖房施設からの排出量の増加や、しばしば発生する逆転層により大気が安定となる影響等が考えられた。北部以外の地域では、夏季と冬季に S 成分比率が上昇する二山型になっていた。3年間の S 成分比率は北部、西部、南西諸島、日本海側、中央部、東部の順で高く、北部では S 成分の寄与が高く、東部では N 成分の寄与が高いことがわかった。東部では交通量の多い首都圏からの広域的汚染の影響も考えられた。

5.2.3.2 クロリンロス

前年度の報告書<sup>5)</sup>のとおり、 $\text{Na}^+$ は $\text{Mg}^{2+}$ との相関及びその比からほぼ海塩由来であると考えられる。ここでは、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ および HCl の月平均値について、地域区別に $\text{Na}^+$ と $\text{Cl}^-$ の相関、 $\text{Na}^+$ と $\text{Cl}^- + \text{HCl}$ の相関を調べた。図 5.2.7 に東部と西部について示す。グラフ中の太線は海塩中の $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$ 比を示す。 $\text{Na}^+$ と $\text{Cl}^-$ の相関では、全地域で海塩中の $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$ 比(傾き1.18)から離れていた。特に西部では $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$ 比が0.306と小さかった。HCl ガスを加味して、 $\text{Na}^+$ と( $\text{Cl}^- + \text{HCl}$ )の相関を調べると、東部と北部の一部(札幌白石)を除いて( $\text{Cl}^- + \text{HCl}$ )/ $\text{Na}^+$ 比は海塩中濃度比に相当した。東部では( $\text{Cl}^- + \text{HCl}$ )/ $\text{Na}^+$ 比が2.29となり、非海塩由来の HCl が多いことが示唆され、札幌白石でも同様の結果であった。

次に $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ および $\text{HNO}_3$ の月平均値について、東部とそれ以外の地域に分類して、 $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$ 比と $\text{HNO}_3$ 濃度の相関を調べ、図 5.2.8 に示す。 $\text{HNO}_3$ 濃度が高いほど $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$ 比が小さくなる傾向が見られた。 $\text{NaCl}$ と $\text{HNO}_3$ との反応によるクロリンロス現象によって $\text{Cl}^-$ が揮散したと考えられた。東部では $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$ 比が大きい月の割合が多く、河内では $\text{HNO}_3$ 濃度と $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$ 比の関係が特異であった。

これらの結果から、多くの調査地点で海塩由来の $\text{NaCl}$ から $\text{Cl}^-$ が揮散したと考えられた。また東部では、非海塩由来の HCl が多いことが示唆された。

5.2.3.3 地点別3ヵ年平均濃度

3年間で有効な $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{NH}_3$ および $\text{NH}_4^+$ の年平均濃度が得られた地点について、T-nssS、T- $\text{NO}_3$ および全アンモニウム( $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$ 、以下 $\text{NH}_x$ )の3年平均濃度を算出し、濃度順に並べた結果を図 5.2.9 に示す。

T-nssS の3年平均濃度の最高値は神戸須磨( $184 \text{ nmol m}^{-3}$ 、以下単位省略)、最低値は利尻(30.3)で観測された。 $\text{SO}_2/\text{T-nssS}$ 比はT-nssSの値に比例して大きくなり、その範囲は0.28(香北)~0.77(札幌白石)であった。

T- $\text{NO}_3$ の3年平均濃度の最高値は騎西(117)、最低値は利尻(9.8)で観測された。 $\text{HNO}_3/\text{T-NO}_3$ 比はT- $\text{NO}_3$ の値と関連が認められず、その範囲は0.20(札幌北)~0.69(札幌白石)であった。

$\text{NH}_x$  の3年平均濃度の最高値は前橋(658)、最

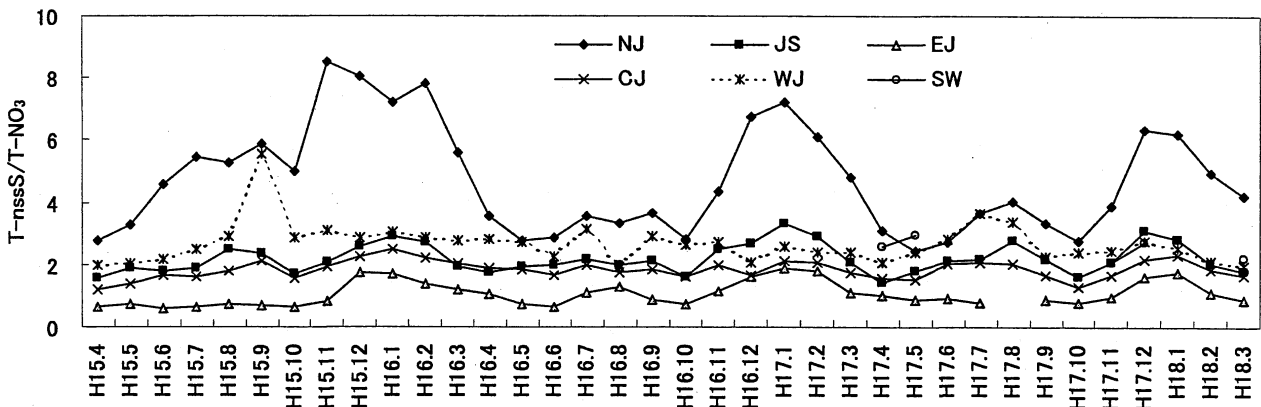


図 5.2.6 地域区分別平成15~17年度 S 成分/N 成分比(当量比)

T-nssS :  $\text{SO}_2 + \text{nss-SO}_4^{2-}$  T- $\text{NO}_3$  :  $\text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-$

S, N 成分のガス及び粒子月平均値が全項目得られたデータについて解析



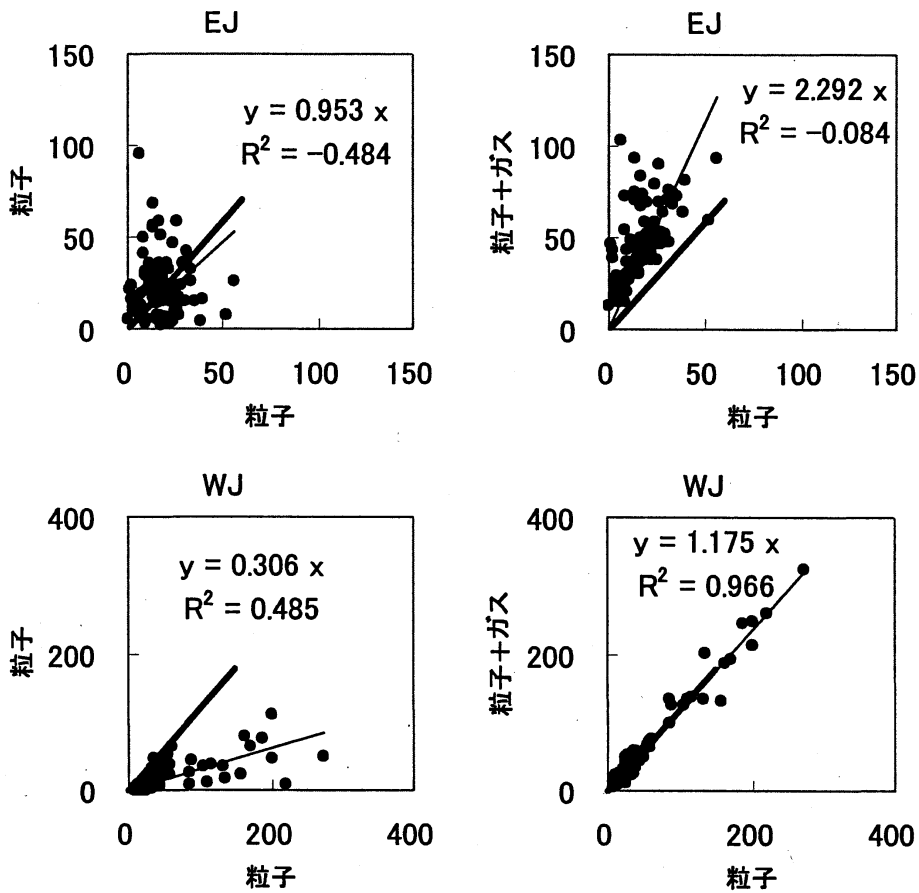


図 5.2.7 平成15~17年度地域区分別 Na<sup>+</sup>と Cl<sup>-</sup>月平均値の相関

X : Na<sup>+</sup>粒子(nmolm<sup>-3</sup>) Y : Cl<sup>-</sup>粒子(nmolm<sup>-3</sup>)

太線：海塩中 Cl<sup>-</sup>/Na<sup>+</sup>比(傾き1.18) 細線：データ近似直線 EJ(n=94) WJ(n=137)

Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, HCl全項目の月平均値データが得られたものについて解析

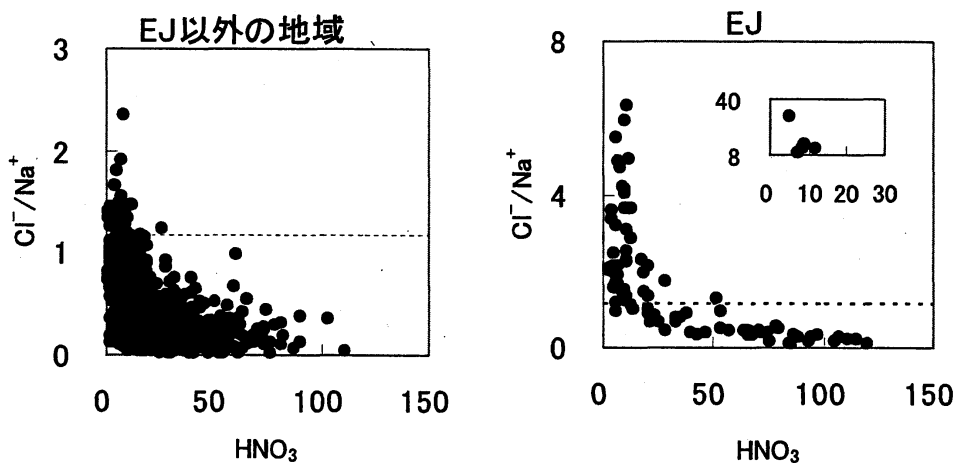


図 5.2.8 平成15~17年度地域区分別 Cl<sup>-</sup>/Na<sup>+</sup>比と HNO<sub>3</sub>濃度の相関

EJ 以外の地域(n=879) EJ(n=94)

Y 軸：Cl<sup>-</sup>/Na<sup>+</sup> X 軸：HNO<sub>3</sub> (nmolm<sup>-3</sup>) 図中点線：海塩中 Cl<sup>-</sup>/Na<sup>+</sup>比(1.18)

Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, HNO<sub>3</sub>全項目の月平均値が定量下限値以上のデータについて解析

低値は利尻(40.6)で観測された。NH<sub>3</sub>/NH<sub>x</sub>比は、NH<sub>x</sub>の値に比例して大きくなり、その範囲は0.38(金沢)~0.80(前橋)であった。

### 5.2.3.4 排出量との関係

また、同地点について、SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>およびNH<sub>3</sub>排出量と、ガス、粒子およびガスと粒子の濃度和との関係を調べた。排出量と、ガスと粒子の濃度和との関係を図5.2.10に示す。SO<sub>2</sub>およびnss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>はL地点とM地点の濃度差が小さくSO<sub>2</sub>排

出量と相関関係が認められなかったが、T-nssSとSO<sub>2</sub>排出量は相関係数0.47と弱い相関が認められた。全地点ではT-NO<sub>x</sub>とNO<sub>x</sub>排出量は、相関係数0.54の弱い相関関係を示したが、騎西のHNO<sub>3</sub>およびNO<sub>3</sub><sup>-</sup>、前橋のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>は、NO<sub>x</sub>排出量に比較して高い濃度であり前橋と騎西を除くと相関係数0.71の良好な相関性が認められた。T-NO<sub>3</sub>は地域のNO<sub>x</sub>排出量を反映したと考えられた。前橋と騎西がはずれ値となった原因は、交通量の

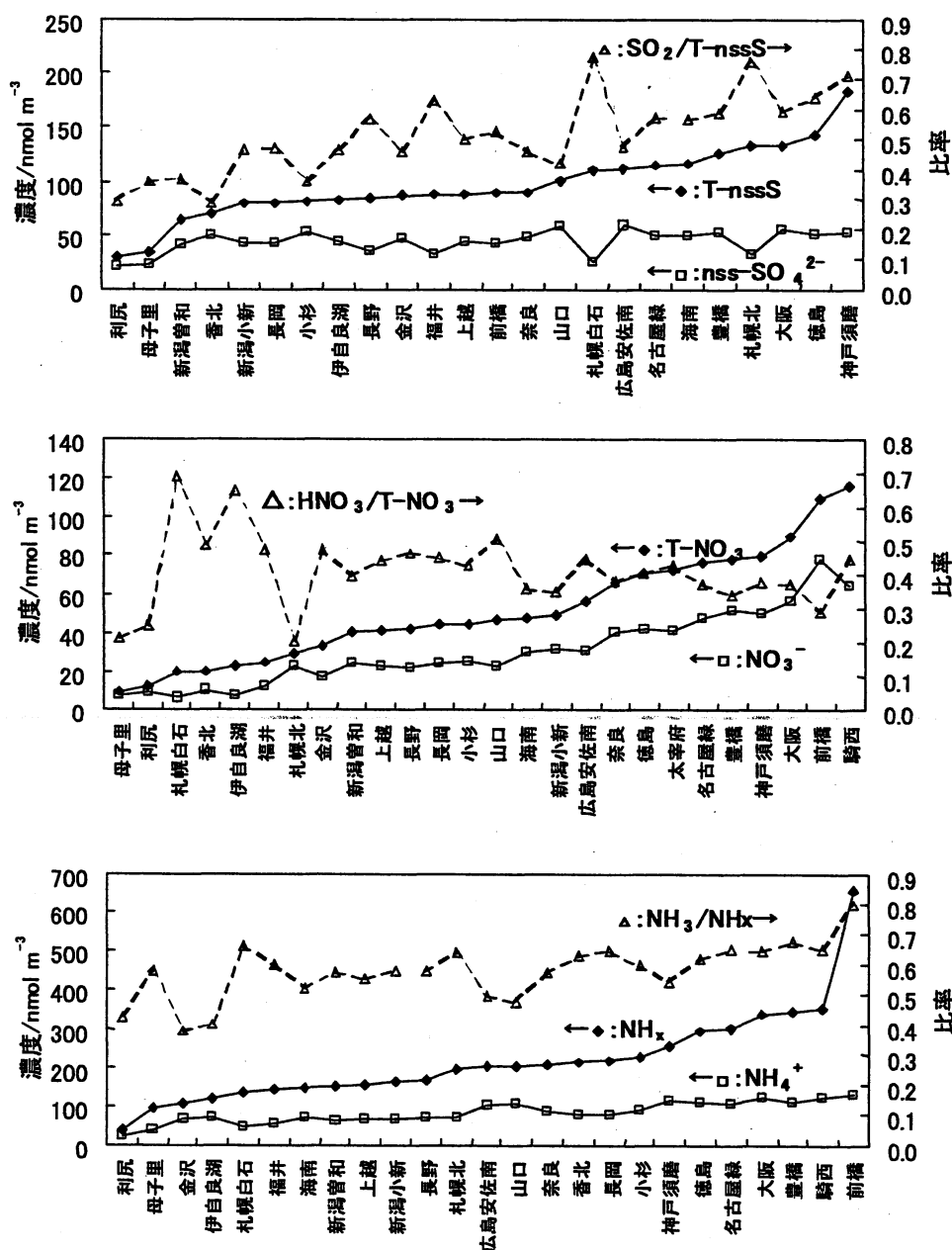


図 5.2.9 ガスと粒子の濃度和およびその比率

地点：3年間有効な nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>2</sub>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、HNO<sub>3</sub>、NH<sub>3</sub>及びNH<sub>4</sub><sup>+</sup>の年平均濃度が得られた地点

T-nssS：SO<sub>2</sub>+nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、T-NO<sub>3</sub>：HNO<sub>3</sub>+NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NH<sub>x</sub>：NH<sub>3</sub>+NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

多い首都圏の広域的汚染などが考えられるが、今後の検討課題である。

$\text{NH}_4^+$ と $\text{NH}_3$ 排出量は、良好な相関関係が認められたが、 $\text{NH}_3$ と $\text{NH}_3$ 排出量は、前橋の $\text{NH}_3$ が排出量に比較して高く、前橋を除くと相関性が向上した。 $\text{NH}_x$ と $\text{NH}_3$ 排出量も前橋の $\text{NH}_3$ の影響が強く、前橋を除くと相関係数0.81の良好な相関関係が認められた。前橋がはずれ値となった原因は、近傍で盛んな畜産業の影響や自動車交通量の多い首都圏からの広域的な移流・輸送の可能性が考えられるが、今後の検討課題である。

T-nssSのうち、nss- $\text{SO}_4^{2-}$ は大陸からの移流分の寄与が考えられるが、 $\text{SO}_2$ も冬季に兵庫県や新潟県の田園地域に大陸から輸送されるという報告<sup>7,8)</sup>がある。一方、 $\text{SO}_2$ は火力発電所や工場等の特定の固定発生源の寄与が大きいいため、濃度の偏りが生じやすいことが考えられる。これらのことから、T-nssSは広域的な移流の影響、もしくはより近傍の排出量の影響や局地的な排出源の影響を受けやすく、T-nssSと $\text{SO}_2$ 排出量は相関性が弱いと考えられた。

一方、 $\text{NH}_3$ については、欧州では、大気中に放出された $\text{NH}_3$ の4割強が $\text{NH}_3$ のまま乾性沈着し、4割弱が $\text{NH}_4^+$ に変換後に湿性沈着するという報告<sup>9)</sup>や、 $\text{NH}_3$ 乾性沈着の大部分が発生源近傍(1 km以内)で起こり、 $\text{NH}_4^+$ の湿性沈着は100km以上離れた場所で起こるとい報告<sup>10)</sup>がある。湿性沈着量および乾性沈着量は別項4.3および5.3に示すが、これらの報告から $\text{NH}_3$ 濃度は地域の排出量を反映すると考えられる。 $\text{NH}_x$ のうち一部は硫酸塩や硝酸塩などの形態で他地域から移流してくるものもあるが、 $\text{NH}_x$ に対する $\text{NH}_3$ の割合が比較的高いことから、移流分の割合は低く、 $\text{NH}_x$ は地域の $\text{NH}_3$ 排出量を反映したと考えられた。

以上のとおり、排出量とモニタリングデータの比較を行った。上述の騎西や前橋の例だけでなく、排出量に比較して平均濃度が高濃度となる地点(豊橋のT- $\text{NO}_3$ 等)や低濃度となる地点(札幌白石のT- $\text{NO}_3$ 等)が認められた。これらは発生源の配置の偏り、湿性を含めた沈着による消失の影響などが考えられる。

FP法は、同時にガスと粒子が採取出来る優れた手法であり、このような全国的なモニタリング

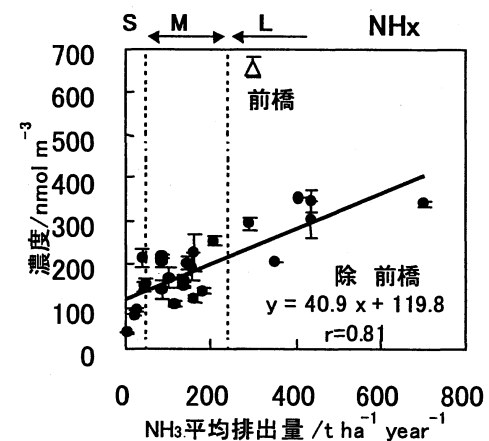
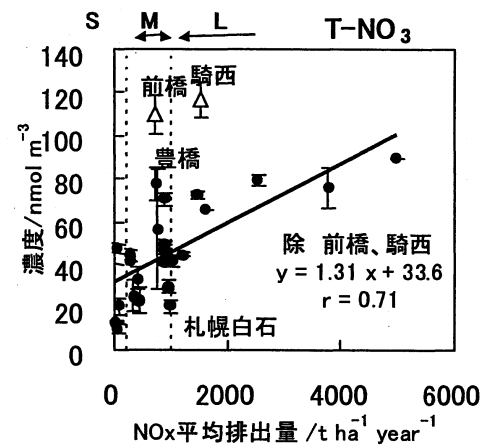
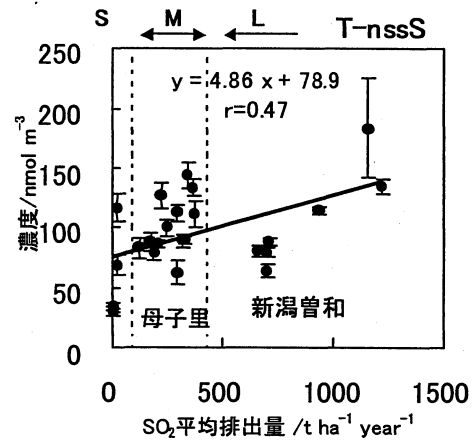


図 5.2.10 地点周辺の排出量と濃度との関係  
△: はずれ値(関係式を算出するときに除外した。)

は、排出量インベントリーの開発を支える上での検証データとしても重要な役割を担っている。今後他法との比較により紙上のアーティファクトを数値で評価し、補正することによって、乾性沈着調査方法としての確立が望まれる。一方、今回使用したインベントリーはH10年度版と最近のものではなく、自動車からのNO<sub>x</sub>排出量や下水処理場からのNH<sub>3</sub>排出量の修正が指摘されている<sup>11)</sup>。今後、それらを修正した詳細かつ最新のインベントリーと調査結果を比較することにより、地域の排出量と大気中の乾性沈着成分との関係が更に明確になると考えられる。

### 5.3 乾性沈着量

#### 5.3.1 乾性沈着推計ファイルについて

前年度と同様に、インファレンシャル法による乾性沈着評価を行った。沈着速度の算出は乾性沈着推計ファイル Ver. 3-1を用いた<sup>12,13)</sup>。

インファレンシャル法は気象データ、土地利用および観測条件などから沈着速度を算出し、乾性沈着量を求める方法である。このモデルは以下の式で表される。

$$F = V_d \times C(z)$$

F：沈着面への沈着物質のフラックス(沈着量)

V<sub>d</sub>：沈着速度

C(z)：基準高さ z における沈着物濃度

したがって、V<sub>d</sub>が決定されれば、大気中の物質濃度から乾性沈着量が求められる。

V<sub>d</sub>は大気中から沈着表面までの3つの沈着過程(①乱層境界層内の輸送過程、②層流境界層内の輸送過程、③表面での捕捉過程)における沈着抵抗の和の逆数として算出される。

$$V_d = (r_a + r_b + r_c)^{-1}$$

r<sub>a</sub>：空気力学的抵抗、r<sub>b</sub>：準層流層抵抗、

r<sub>c</sub>：表面抵抗

これらの抵抗は、沈着成分の輸送されやすさ、沈着しやすさによって変化する。これを風速や気温などの気象データ、また対象成分の溶解度や地表面の被覆状況などから推定し、沈着速度を求めることとなる。

本報告で用いたモデルは松田<sup>14)</sup>のモデルをベースに、高橋ら<sup>15)</sup>および環境省の酸性雨対策調査総合取りまとめ報告書<sup>16)</sup>に示された Wesely (1989)<sup>17)</sup>、Erisman et al. (1994)<sup>18)</sup>、Walcek et al.

(1986)<sup>19)</sup>のモデルおよびパラメータなどを一部用いている。

野口ら(2006)は、本方法による乾性沈着量推計モデルを、広く用いられている表計算ソフト(MS Excel)のファイルとして開発した<sup>12,13)</sup>。第3次酸性雨全国調査報告書(2003)<sup>1)</sup>およびH15年度、H16年度の報告書(2005, 2006)<sup>2,5)</sup>では、このファイルを用いてSO<sub>2</sub>、HNO<sub>3</sub>などの乾性沈着量を試算した。この乾性沈着量推計モデルのファイルは、改良が加えられNH<sub>3</sub>などの乾性沈着量の試算も可能となった。下記の北海道環境科学研究センターのHPで公開されており、ダウンロードが可能である。ファイルの詳細についてはそちらを参照していただきたい<sup>12,13)</sup>。

(URL:[http://www.hokkaido-ies.go.jp/seisakuka/acid\\_rain/kanseichinchaku/kanseichinchaku.htm](http://www.hokkaido-ies.go.jp/seisakuka/acid_rain/kanseichinchaku/kanseichinchaku.htm))

#### 5.3.2 乾性沈着量評価

FP法で測定を実施した地点のうち、完全度等により年平均濃度の算出について適用除外とならなかった地点について、乾性沈着量の評価を実施した。

計算条件および沈着量の推計結果を表5.3.1および表5.3.2に示す。

土地利用データは国土地理院のデータから求めた。H15年度、H16年度の報告書(2005, 2006)<sup>2,5)</sup>では、大気濃度測定地点の1km<sup>2</sup>の土地利用割合を用いて乾性沈着量の推計を行ったが、本報告書では排出量区分になるべく合わせ、半径25km内の土地利用割合を用いることとした。なお、土地利用割合の算出には3次メッシュデータを用いたが、海岸近くの測定点において海面100%のメッシュは除外した。土地利用の分類は、市街地(建物用地、幹線交通用地、その他)、森林地域(森林)、農地(田、その他の農用地)、草地(ゴルフ場などの草地、荒地)、水面(河川および湖沼、海浜)とした。

気象データは、各調査地点に近い気象官署の1時間毎の測定値(風速、気温、湿度、日射量、雲量)<sup>20,21)</sup>を用いた。それらの気象官署のうち、日射量、雲量が測定されていない地点については、表5.3.1の括弧内に示した隣接する気象官署の測定値を使用した。

季節は、3、4、5月を春、6、7、8月を夏、

表 5.3.1 乾性沈着量の推計条件

地点名	半径25km内の海を除く土地利用割合					気象官署名	気象データ		
	市街地	森林地域	農地	草地	水面		平均風速 m sec <sup>-1</sup>	平均気温 ℃	平均湿度 %
利尻	1.3%	46.4%	0.7%	50.6%	1.0%	稚内	4.7	7.3	72.7
母子里	2.6%	70.4%	15.9%	8.5%	2.6%	旭川	2.5	7.1	75.4
札幌北	17.1%	43.9%	24.3%	10.3%	4.3%	札幌	3.6	9.2	67.3
札幌白石	16.8%	38.4%	29.6%	10.6%	4.6%	札幌	3.6	9.2	67.3
青森雲谷	6.7%	69.5%	19.8%	3.0%	1.0%	青森	3.8	10.6	74.4
新潟小新	20.5%	10.3%	61.4%	1.5%	6.3%	新潟	3.4	14.2	69.2
新潟曾和	20.5%	12.8%	59.2%	1.0%	6.4%	新潟	3.4	14.2	69.2
長岡	9.3%	52.4%	31.3%	3.0%	3.9%	新潟	3.4	14.2	69.2
上越	7.2%	55.3%	31.8%	4.2%	1.6%	高田	2.2	14.0	75.2
小杉	13.6%	38.5%	41.6%	1.9%	4.4%	富山	2.9	14.5	77.3
金沢	9.9%	59.0%	26.2%	2.3%	2.6%	金沢 (富山)	4.0	15.2	71.2
福井	9.0%	62.8%	24.3%	1.1%	2.7%	福井	2.8	14.9	75.2
湯梨浜	4.6%	71.6%	20.6%	0.6%	2.6%	鳥取 (米子)	3.0	15.3	71.7
松江	8.1%	56.5%	20.2%	0.9%	14.3%	松江 (米子)	3.4	15.3	73.3
前橋	21.1%	36.3%	35.4%	3.0%	4.2%	前橋	2.8	14.9	60.7
河内	14.6%	32.6%	45.0%	3.6%	4.1%	宇都宮	2.9	14.2	66.7
騎西	34.7%	5.6%	48.7%	2.2%	8.8%	熊谷 (前橋)	2.4	15.4	61.4
長野	8.5%	65.6%	20.0%	3.3%	2.6%	長野 (松本)	2.5	12.2	69.2
豊橋	20.4%	40.2%	28.9%	1.9%	8.6%	伊良湖 (名古屋)	3.8	16.5	70.3
名古屋緑	48.1%	16.5%	27.6%	2.6%	5.2%	名古屋	3.0	16.1	67.3
伊自良湖	11.5%	68.9%	14.2%	2.1%	3.3%	岐阜 (名古屋)	2.6	16.2	65.0
京都八幡	36.8%	43.3%	12.1%	3.1%	4.7%	京都 (大阪)	1.8	16.2	63.3
奈良	29.1%	42.3%	21.9%	2.9%	3.8%	奈良	1.4	15.2	72.1
大阪	61.3%	18.4%	12.7%	2.7%	4.9%	大阪	2.5	17.3	63.4
神戸須磨	33.8%	39.2%	18.3%	5.4%	3.2%	神戸 (大阪)	3.3	17.2	65.4
海南	11.0%	59.4%	23.8%	2.6%	3.2%	和歌山(大阪)	3.9	17.0	63.9
徳島	10.5%	52.4%	29.6%	1.2%	6.3%	徳島 (高知)	3.2	17.0	66.0
香北	1.9%	85.3%	8.7%	2.7%	1.4%	高知	1.8	17.5	67.5
広島安佐南	12.3%	75.3%	8.6%	2.0%	1.7%	広島	3.7	16.5	70.0
山口	7.3%	72.0%	15.9%	3.0%	1.9%	山口 (下関)	1.7	15.9	69.3
太宰府	24.0%	45.1%	24.9%	3.3%	2.7%	福岡	2.7	17.5	64.8
喜入	12.8%	55.9%	26.0%	3.1%	2.2%	鹿児島	3.4	19.0	66.6
辺戸岬	1.2%	84.5%	8.2%	4.1%	2.1%	名護 (那覇)	3.9	22.8	73.8

平均風速, 平均気温, 平均湿度は, 平成15年度から平成17年度の平均値

9, 10, 11月を秋, 12, 1, 2月を冬(積雪なし)とし, 最高積雪5 cm以上の日数が期間の半数以上となったときを冬(積雪有り)として入力した。

測定点高さには, 各大気濃度調査地点の高さを入力し, 調査地点の高さが10m以下の地点および不明な地点は10mとした。風速測定点は, 気象官署の風速測定高さを入力して計算を行った。各表面カテゴリー(市街地, 森林地域, 農地, 草地, 積雪, 水面)毎に, 粒子状成分(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)およびガス状成分(SO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>)のV<sub>d</sub>を1時間毎に算出し, 採取基準日による月平均値を求めた。

月ごとに各表面カテゴリーのV<sub>d</sub>とそれに対応する土地利用の割合, および大気濃度の積を求め, その総和を調査地点の月間乾性沈着量とした。半数以上の日数で最高積雪5 cm以上となり季節を冬(積雪有り)とした月については, 農地, 草地のV<sub>d</sub>の代わりに, 積雪のV<sub>d</sub>を用いた。大気濃度はFP法で測定した粒子状成分(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)およびガス状成分(SO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>)の月平均濃度を用いた。月ごとに乾性沈着量を求め, それらを合計して年間沈着量を算出した。

第4次調査期間の年間乾性沈着量はSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が,

表 5.3.2 乾性沈着量推計結果

地点名	SO <sub>2</sub> <sup>2-</sup> 粒子年沈着量 mmol m <sup>-2</sup> year <sup>-1</sup>			NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 粒子年沈着量 mmol m <sup>-2</sup> year <sup>-1</sup>			NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 粒子年沈着量 mmol m <sup>-2</sup> year <sup>-1</sup>			SO <sub>2</sub> 粒子年沈着量 mmol m <sup>-2</sup> year <sup>-1</sup>			HNO <sub>3</sub> 粒子年沈着量 mmol m <sup>-2</sup> year <sup>-1</sup>			NH <sub>3</sub> 粒子年沈着量 mmol m <sup>-2</sup> year <sup>-1</sup>		
	H15	H16	H17	H15	H16	H17	H15	H16	H17	H15	H16	H17	H15	H16	H17	H15	H16	H17
利尻	1.07	1.01	1.22	0.38	0.46	0.39	1.05	0.77	1.14	2.1	1.8	1.7	3.0	1.6	2.7	6.5	6.3	5.9
母子里	0.70	0.81	0.83	0.22	0.26	0.23	1.21	1.28	1.38	1.4	2.3	2.3	0.4	2.2	2.4	9.7	11.3	15.1
札幌北	1.02	0.98	1.08	0.67	0.64	0.64	2.06	1.89	2.04	15.2	14.0	12.2	1.6	7.7	6.7	12.5	10.2	14.6
札幌白石	0.72	0.67	0.65	0.17	0.15	0.15	1.33	1.19	1.14	12.6	9.6	9.7	7.5	9.1	11.5	8.5	7.7	7.2
青森雲谷	—	0.81	0.94	—	0.23	0.30	—	1.27	1.64	—	4.5	4.7	—	5.1	5.2	—	10.4	13.3
新潟小新	1.45	1.55	1.68	1.05	1.00	0.98	2.04	2.06	2.49	5.9	5.6	5.4	7.0	11.2	11.3	8.1	7.9	7.1
新潟曾和	1.40	1.57	1.89	0.88	0.79	0.78	2.12	2.08	2.74	4.1	4.1	3.5	13.9	12.4	13.1	9.7	8.3	7.0
長岡	1.68	1.87	2.28	1.03	0.98	1.09	3.21	3.09	3.86	7.7	8.1	7.0	18.5	18.1	13.6	25.4	22.3	19.0
上越	1.54	1.65	1.74	0.78	0.69	0.75	2.37	2.15	2.64	10.3	9.6	7.5	12.7	12.8	8.0	17.9	15.3	13.6
小杉	1.55	1.99	2.16	0.85	0.90	0.81	2.77	3.26	3.24	7.3	7.4	6.0	15.2	16.3	15.9	27.7	51.6	28.0
金沢	1.52	1.68	1.52	0.60	0.58	0.48	2.15	2.26	2.03	10.0	8.0	5.7	13.8	11.5	8.9	9.2	8.0	5.1
福井	1.33	0.99	1.30	0.38	0.44	0.54	1.55	2.11	2.32	15.8	17.3	10.7	7.2	6.3	15.7	22.8	28.3	23.3
湯梨浜	—	1.67	2.16	—	0.47	0.60	—	2.27	3.02	—	4.0	5.3	—	9.5	11.8	—	11.2	16.6
松江	1.84	1.97	—	0.79	1.05	—	2.11	2.83	—	9.5	9.2	—	11.2	13.2	—	18.9	16.4	—
前橋	1.21	1.32	1.43	2.51	2.13	2.30	3.89	3.91	4.06	5.0	6.0	5.2	19.0	21.7	16.2	36.8	33.6	29.4
河内	—	0.95	0.73	—	1.77	1.23	—	2.96	2.73	—	8.8	6.3	—	3.1	5.1	—	19.2	15.7
騎西	1.35	1.41	1.54	2.04	1.77	1.73	3.65	3.35	3.61	6.4	—	6.5	36.3	37.1	37.0	13.2	10.6	11.1
長野	1.64	1.52	1.20	0.91	0.72	0.71	3.10	2.79	2.10	7.8	7.3	7.1	24.7	18.4	12.1	11.4	10.4	8.0
豊橋	2.39	2.28	2.79	2.28	2.24	2.40	4.67	4.68	5.75	18.8	14.7	14.0	36.9	34.5	39.3	91.9	49.5	38.2
名古屋緑	1.50	1.68	1.71	1.61	1.49	1.43	3.30	3.38	3.55	9.2	8.3	6.6	32.7	36.0	40.9	19.3	16.8	12.3
伊自良湖	1.24	1.71	2.04	0.27	0.29	0.31	2.25	2.51	3.09	3.0	3.2	2.7	9.8	14.7	17.0	6.3	5.4	4.6
京都八幡	—	0.93	—	—	0.58	—	—	1.63	—	—	3.1	—	—	12.1	—	—	4.5	—
奈良	1.29	1.49	1.61	1.13	1.16	1.18	2.26	2.44	2.94	6.1	6.4	5.6	14.5	19.1	16.6	16.0	13.8	11.0
大阪	1.52	1.63	1.89	1.59	1.55	1.65	3.33	3.24	3.90	7.3	7.4	7.1	39.6	45.0	42.5	11.1	9.5	8.0
神戸須磨	1.63	1.74	1.95	1.41	1.59	1.53	3.16	3.33	4.24	22.1	13.9	13.3	26.1	24.8	27.9	13.5	10.1	6.4
海南	1.77	2.02	2.33	1.15	1.12	1.20	2.06	2.70	3.40	11.4	10.1	10.1	18.1	17.5	20.4	13.1	5.8	4.5
徳島	1.69	1.67	2.38	2.12	0.86	1.47	3.84	3.36	4.57	13.7	14.1	12.8	31.6	16.8	14.7	21.0	21.7	17.6
香北	1.67	2.09	2.21	0.38	0.42	0.40	2.47	3.23	3.61	2.9	2.7	4.1	4.8	6.0	8.3	22.2	33.2	21.1
広島安佐南	1.87	1.98	2.26	1.00	1.05	1.04	3.25	3.30	3.55	12.1	12.4	11.6	22.3	20.4	11.9	26.4	24.1	15.9
山口	1.74	2.07	2.38	0.71	0.77	0.82	3.09	3.35	4.49	6.1	6.0	6.1	14.1	17.7	16.3	9.3	8.2	7.8
太宰府	1.73	1.91	2.46	1.10	1.13	1.36	2.61	2.88	3.72	—	10.4	11.0	22.6	23.2	25.0	—	—	12.1
喜入	2.42	6.18	—	1.13	2.23	—	2.74	5.69	—	22.1	38.6	—	23.3	54.2	—	15.9	31.2	—
辺戸岬	—	—	3.13	—	—	1.03	—	—	2.08	—	—	5.4	—	—	3.7	—	—	11.4

0.65(札幌白石 H17) - 6.18(喜入 H16) (3年間の平均沈着量1.7mmol m<sup>-2</sup>year<sup>-1</sup>, 以下, 単位省略), NO<sub>3</sub><sup>-</sup>が, 0.15(札幌白石 H17) - 2.51(前橋 H15) (平均沈着量1.00), NH<sub>4</sub><sup>+</sup>が, 0.77(利尻 H16) - 5.75(豊橋 H17) (平均沈着量2.80)となった。ガス状成分はSO<sub>2</sub>が, 1.43(母子里 H15) - 38.6(喜入 H16) (平均沈着量8.55), HNO<sub>3</sub>が, 0.42(母子里 H15) - 54.2(喜入 H16) (平均沈着量17.0), NH<sub>3</sub>が, 4.54(京都八幡 H16) - 91.9(豊橋 H15) (平均沈着量16.3)となった。

各地点におけるガス状成分と粒子状成分の乾性沈着量を比較した。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (SO<sub>2</sub>)乾性沈着量に粒子状成分が占める割合(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> / (SO<sub>2</sub> + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) × 100(%))は, 5.4%(札幌白石 H15) - 沈着量に粒子状成分-が占める割合(NO<sub>3</sub><sup>-</sup> / (HNO<sub>3</sub> + NO<sub>3</sub><sup>-</sup>))は, 1.3%(札幌白石 H17) - 36.0%(河内 H16) (平均値7.2%), NH<sub>4</sub><sup>+</sup>乾性沈着量に粒子状成分が占める割合(NH<sub>4</sub><sup>+</sup> / (NH<sub>3</sub> + NH<sub>4</sub><sup>+</sup>))は, 4.8%(豊橋 H15) - 42.8%(海南 H17) (平均値17.6%)であり, いずれも乾性沈着量に粒子状成分が占める割合はガス状成分に比べて低かった。

### 5.3.3 乾性沈着量と湿性沈着量の比較

湿性沈着, 大気濃度の年間値が, 3年間すべてで有効となった調査地点について, 湿性沈着量(Wet)と乾性沈着量(Dry)を3年間の平均値で比較したものを図5.3.1に示した。乾性沈着量が全沈着量に占める割合(Dry / (Dry + Wet) × 100(%))は, 8.2%(伊自良湖) - 43.4%(豊橋) (平均値22.4%)であった。同様に, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>沈着量において乾性沈着量が全沈着量に占める割合は, 8.5%(母子里) - 69.6%(大阪) (平均値34.8%), NH<sub>4</sub><sup>+</sup>沈着量においては, 13.3%(伊自良湖) - 71.2%(豊橋) (平均値34.3%)となった。

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (SO<sub>2</sub>)沈着量は, 比較を行った23地点すべてで湿性沈着が乾性沈着よりも多く, 母子里, 長岡, 伊自良湖では乾性沈着の占める割合が10%未満だった。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>沈着量は, 比較を行った25地点中4地点(豊橋, 名古屋緑, 大阪, 神戸須磨)で, 乾性沈着のほうが多くなった。騎西, 長野, 海南ではおおむね同量であり, 母子里, 上越, 金沢, 福井, 伊自良湖では乾性沈着の占める割合は20%以下と少なかった。NH<sub>4</sub><sup>+</sup>沈着量は, 比較を行っ

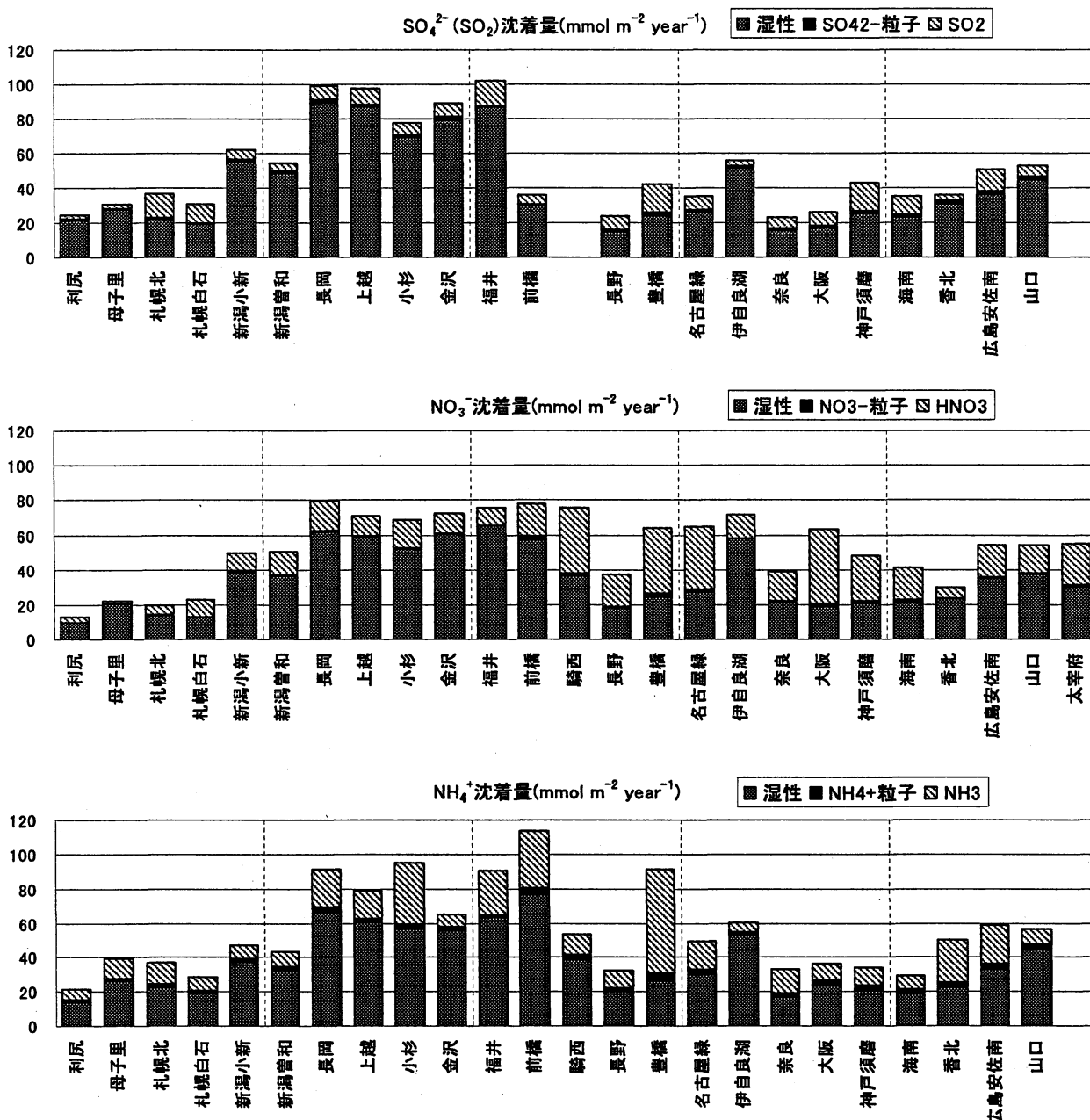


図 5.3.1 各地点の湿性沈着量と乾性沈着量の関係

た25地点中2地点(豊橋, 香北)で乾性沈着のほうが多くなったが, 金沢, 伊自良湖では乾性沈着の占める割合は20%以下であった。

5.3.4 大気濃度と乾性沈着量の関係

各成分の年平均大気濃度と乾性沈着の年間推計量の関係を図 5.3.2 に示す。各成分ともおおむね大気濃度が高いほど, 乾性沈着量が多くなる傾向がみられた。また, 大気濃度が高くなるほど, 対応する乾性沈着量のばらつきが大きくなる傾向がみられた。その傾向は, 粒子状成分よりもガス状成分, 特に,  $NH_3$  に顕著にあらわれており大気濃

度と沈着量の相関係数が他の物質に比べて小さくなった。

騎西, 大阪, 神戸須磨の H17 年度の  $HNO_3$  年平均大気濃度は, 52.4, 34.6, 33.1  $nmol\ m^{-3}$  で, 騎西 > 大阪 > 神戸須磨の順であったが,  $HNO_3$  の乾性沈着量は 37.0, 42.5, 27.9  $mmol\ m^{-2}\ year^{-1}$  で大阪 > 騎西 > 神戸須磨の順となった。大阪と神戸須磨は大気濃度に大きな違いはなかったが,  $HNO_3$  乾性沈着量は大阪のほうが大きくなった。 $HNO_3$  の  $V_d$  を表面カテゴリーで比較すると, 市街地が最も大きく, 次いで森林地域であり, その他

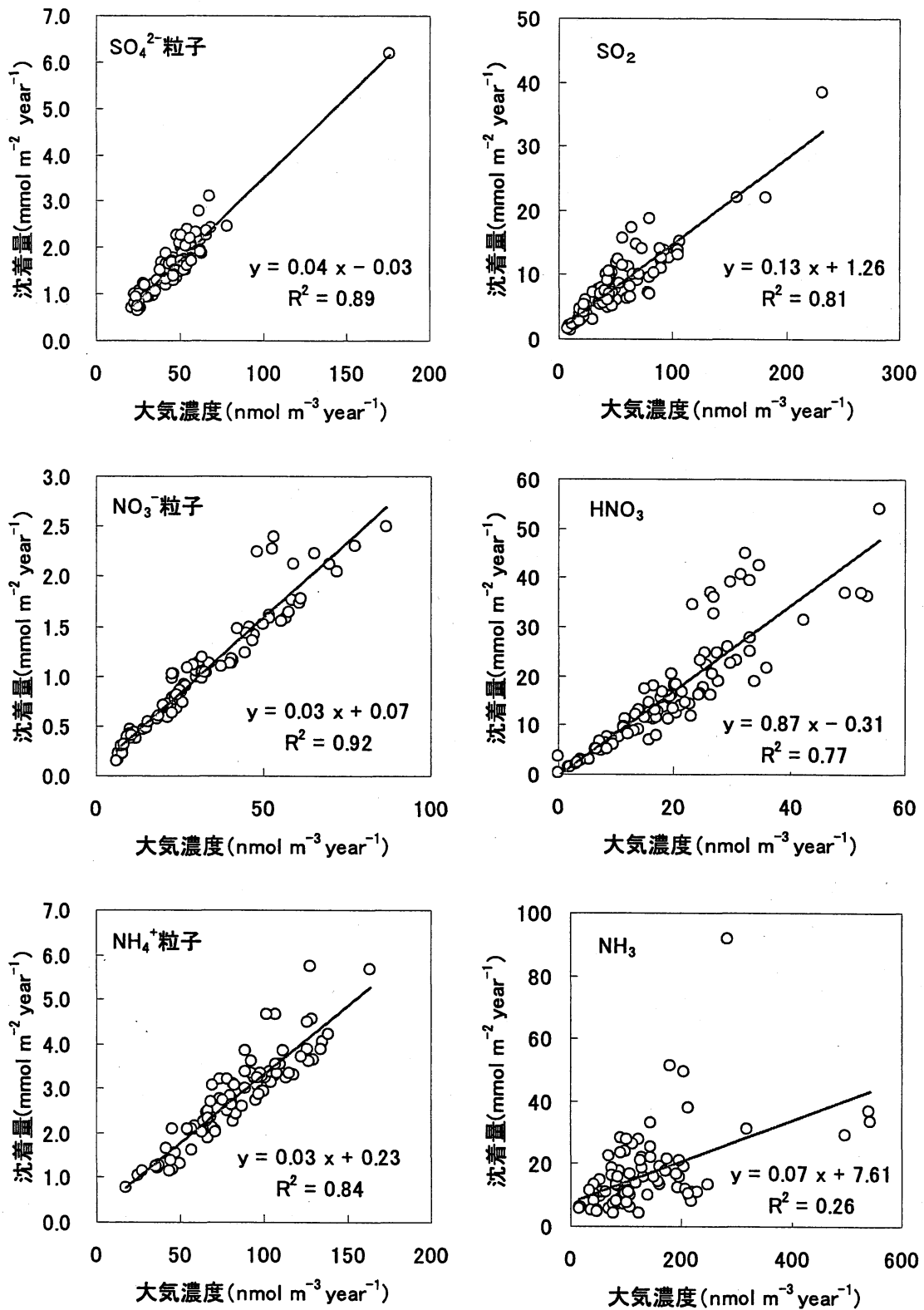


図 5.3.2 各地点の大気濃度と乾性沈着量の関係



のカテゴリーの  $V_d$  はこれらに比べて小さい。騎西、大阪、神戸須磨の土地利用割合は、市街地がそれぞれ34.7, 61.3, 33.8%, 森林が5.6, 18.4, 39.2%であり、市街地の割合の大きい大阪で、 $\text{HNO}_3$ 濃度が大阪より高かった騎西より乾性沈着量が大きくなったと考えられる。

また、小杉、前橋、豊橋の H17年度の  $\text{NH}_3$ 年平均大気濃度はそれぞれ102, 496, 214  $\text{nmol m}^{-3}$ で、前橋>豊橋>小杉の順であったが、 $\text{NH}_3$ の乾性沈着量は28.0, 29.4, 38.2  $\text{mmol m}^{-2}\text{year}^{-1}$ で、豊橋>前橋>小杉の順となり、大気濃度が小杉の5倍近かった前橋の乾性沈着量は小杉と大差がないと推計された。小杉、前橋、豊橋の相対湿度はそれぞれ77.3, 60.7, 70.3%であり、前橋は小杉、豊橋に比べて相対湿度が小さかった。 $\text{NH}_3$ の  $V_d$ は湿度が高いほど大きくなるため、この3地点のなかで大気濃度は高いが相対湿度の低い前橋では大気濃度の割には乾性沈着量が大きくなり、大気濃度は低い相対湿度の高い小杉の乾性沈着量と大きな差があらわれなかったと考えられる。同様に、小杉、前橋、豊橋の H17年度の  $\text{SO}_2$ 年平均大気濃度はそれぞれ23.7, 46.9, 74.2  $\text{nmol m}^{-3}$ で、豊橋>前橋>小杉の順であったが、 $\text{SO}_2$ の乾性沈着量は6.0, 5.2, 14.0  $\text{mmol m}^{-2}\text{year}^{-1}$ で、豊橋>小杉>前橋の順となり、 $\text{SO}_2$ の乾性沈着量についても湿度の影響がみられた。

このように、乾性沈着の推計値には、表面カテゴリーや気象条件などが大きく影響し、大気濃度が高い調査地点では、地点間の大気濃度の高低と乾性沈着量の多少の関係が逆転することもあった。

#### —参考文献—

- 1) 全国環境研協議会 酸性雨調査研究部会：第3次全国調査結果。全国環境研会誌, 28(3), 126-196, 2003
- 2) 全国環境研協議会 酸性雨調査研究部会：第4次全国調査結果報告書(平成15年度)。全国環境研会誌, 30(2), 58-135, 2005
- 3) Network Center for EANET: Technical Document for Filter Pack Method in East Asia, 2003.
- 4) 全国環境研協議会 酸性雨調査研究部会：第3次酸性雨調査結果, 全国環境研会誌, 27(2), 102-110, 2002
- 5) 全国環境研協議会 酸性雨調査研究部会：第4次酸性雨調査結果報告書(平成16年度), 全国環境研会誌, 31(4), 118-186, 2006
- 6) 気象庁ホームページ(URL:<http://www.seisvol.kishou.go.jp/>)

- tokyo/320\_Miyakejima/320\_SO2emission.htm)
- 7) Masahide Aikawa et al.: in press, Intensive field survey of aerosol and gas concentrations with 6-h interval sampling in winter in Japan, Water, Air and Soil Pollution, 10, 2007
  - 8) 伊藤晴佳：新潟県巻におけるガスおよび粒子状成分濃度の日変動および乾性沈着量の評価, 新潟大学大学院自然科学研究科修士論文, 2007
  - 9) W.A.H.Asman et al.: A variable-resolution transport model applied for  $\text{NH}_x$  in Europe, Atmos.Env., 26A445-4641992
  - 10) W.A.H.Asman et al.: Modelling the atmospheric transport and deposition of ammonia and ammonium: an overview with special reference to Denmark, Atmos.Env., 351969-1983, 2001
  - 11) 神成陽容他：日本における大気汚染物質排出グリッドデータベースの開発, 大気環境学会誌, 39(6)257-271, 2004
  - 12) 野口泉, 松田和秀：乾性沈着量推計ファイルの開発と沈着速度の分布図作成, 第21回全国環境研交流シンポジウム要旨集, 82-87, 2006
  - 13) 全国環境研協議会：乾性沈着量推計ファイル(Ver. 3-1), URL: [http://www.hokkaido-ies.go.jp/seisakuka/acid\\_rain/kanseichinchaku/kanseichinchaku.htm](http://www.hokkaido-ies.go.jp/seisakuka/acid_rain/kanseichinchaku/kanseichinchaku.htm), 2006
  - 14) 松田和秀：酸性物質の乾性沈着量推計のための沈着速度抵抗モデルの開発, 日本環境衛生センター所報, 29, 41-45, 2001
  - 15) 高橋章, 佐藤一男, 若松孝志, 藤田慎一, 吉川邦夫：インフェレンシャル法による森林への硫黄化合物の乾性沈着量の推定— $\text{SO}_2$ の乾性沈着に及ぼす葉面のぬれの影響—, 大気環境学会誌, 37, 192-205, 2002
  - 16) 酸性雨対策検討会：酸性雨対策調査総合取りまとめ報告書, 2004
  - 17) Wesely, M.L.: Parameterization of surface resistances to gaseous dry deposition in regional-scale numerical model. Atmospheric Environment, 23, 1293-1304, 1989
  - 18) Erisman, J.W., Baldocchi, D.: Modeling dry deposition of  $\text{SO}_2$ . Tellus, 46B, 159-171, 1994
  - 19) Walcek, C. J., Brost, R. A., Chang, J. S., Wesely, M. L.:  $\text{SO}_2$ , sulfate and  $\text{HNO}_3$  deposition velocities computed using regional land use and meteorological data. Atmospheric Environment, 20, 949-964, 1986
  - 20) (財)気象業務支援センター, 地上気象観測時日別編集データ2003年-2005年(CD-ROM)
  - 21) 気象庁, 気象庁月報 2006年1月-2006年3月, (CD-ROM)

#### 6. 乾性沈着(パッシブ法)

パッシブ法は、N式法とO式法の2つの方法が用いられ、平成17年度のO式法は18機関38地点、N式法は15機関22地点で実施された。

パッシブ法においては、その有効性および将来性については明らかであるものの、濃度算出式やサンプリング速度についてはまだ検討課題があること、FP法で得られたデータと同様には扱えない場合があることなどから、乾性沈着量の評価には用いなかった。

### 6.1 N式法

N式法はHNO<sub>3</sub>がポリアミド、O<sub>3</sub>、HClおよびSO<sub>2</sub>は(NaNO<sub>2</sub>+K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)含浸、NH<sub>3</sub>はH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>含浸、NO<sub>2</sub>はTEA含浸、NO<sub>x</sub>は(PTIO+TEA)含浸の各ろ紙をテフロンシートで覆ったサンプラー(以下、ポリアミドまたは含浸試薬名で略す)を用いる方法である。本報では、平成15～17年度の3年間で得られた本方法の有用性と課題を明らかにした上で、調査結果について解析を行った。

N式法については、すでにNishikawa et al. (2006)をはじめとして既報が出ており<sup>1,2)</sup>詳細についてはそれらに譲る。なお、本調査におけるHNO<sub>3</sub>、O<sub>3</sub>、HCl、SO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>およびNO<sub>x</sub>濃度算出のためのサンプリング速度はそれぞれ、213、181、301、348、767、131、195m day<sup>-1</sup>を用いている<sup>1)</sup>。ただし、平成15および16年度の名古屋緑の(NaNO<sub>2</sub>+K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)含浸ろ紙は、N式法と試薬の担持量が異なる市販のO式ろ紙を用いたため換算して用いている。換算に当たっては名古屋市が平成17年度に行った並行試験結果を用いた。これはO式法とN式法のろ紙をN式サンプラーにそれぞれ装着して行ったもので、含浸ろ紙捕集量の比(O式/N式)はO<sub>3</sub>で1.63±0.16、HClで0.94±0.19、SO<sub>2</sub>で1.16±0.16であった。平成17年度の結果は付表2.16～2.18に示した。なお、各年度の結果は既報を参照されたい<sup>3,4)</sup>。

平成15～17年度にN式法を実施したのは、ポリアミドサンプラーで16～17機関22～24地点、

(NaNO<sub>2</sub>+K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)含浸で14～15機関20～22地点、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>含浸で9～13機関10～17地点、TEA含浸で7～11機関9～15地点、(PTIO+TEA)含浸で3～5機関4～6地点であった。

表6.1.1に平成15～17年度データの欠測率および期間適合70%以下の率を示す。平成15年度の欠測率は第4次調査の開始時期の遅れによるものが10～25%と高かったが、平成16～17年度は10%以下となった。また、あらかじめ決められたサンプリング期間からのずれ度合いを示す期間適合度が70%に満たないデータは平成15年度は2%より少なかったが平成16年度と平成17年度は増加した。

サンプラーのブランクは30日間暴露捕集するものとして、機関ごとに有効単位面積当り、1日当りの捕集量(μmol m<sup>-2</sup> day<sup>-1</sup>)に変換し、対応するサンプリング速度(m day<sup>-1</sup>)を用いて大気濃度(nmol m<sup>-3</sup>)に換算した。表6.1.2に算出したN式法の定量下限値を示す。定量下限値は、機関ごとと年度ごとにブランク値の標準偏差の3倍から算出した。なお、ブランク測定数は機関や年度により違う。幾つかの機関で高い値を示したが、平均値はHNO<sub>3</sub>で0.7～1.2、SO<sub>2</sub>で1.1～1.7、O<sub>3</sub>で11～19、HClで6.8～8.2、NH<sub>3</sub>で3.3～10、NO<sub>2</sub>で15～28、NO<sub>x</sub>で9.6～29nmol m<sup>-3</sup>であった。

#### 6.1.1 N式法とFP法および自動測定機との比較

FP法および自動測定機(以下AUTO)の同時測定がなされている調査地点で、N式法との比較を行った。なお、N式法による換算大気濃度をY、

表 6.1.1 N式法の成分別欠測率及び期間適合度70%以下のデータ率

対象 ガス	平成15年度		平成16年度		平成17年度	
	欠測(%)	70%以下(%)	欠測(%)	70%以下(%)	欠測(%)	70%以下(%)
HNO <sub>3</sub>	9.7	1.5	5.1	5.0	3.0	11
HCl	14	0.9	6.3	5.5	3.8	13
SO <sub>2</sub>	13	0.9	6.3	5.5	3.8	13
O <sub>3</sub>	16	0.9	6.3	5.5	3.8	13
NH <sub>3</sub>	19	2.1	9.7	5.4	2.9	3.5
NO <sub>2</sub>	14	0.0	6.7	4.2	10	2.6
NO <sub>x</sub>	25	0.0	2.8	10	0.0	5.6

表 6.1.2 N 式法の大気濃度換算ブランク (nmol m<sup>-3</sup>)

対象 ガス	平成15年度				平成16年度				平成17年度			
	AVE	±	SD	機関数	AVE	±	SD	機関数	AVE	±	SD	機関数
HNO <sub>3</sub>	0.7	±	1.1	16	1.2	±	1.6	16	0.7	±	0.9	16
HCl	7.0	±	10	14	8.1	±	11	14	6.8	±	5.7	14
SO <sub>2</sub>	1.1	±	1.1	14	1.7	±	2.9	14	1.4	±	3.7	14
O <sub>3</sub>	11	±	12	14	19	±	33	14	11	±	28	14
NH <sub>3</sub>	10	±	10	8	9.4	±	12	10	3.3	±	3.4	13
NO <sub>2</sub>	18	±	13	7	28	±	38	11	15	±	18	10
NO <sub>x</sub>	16	±	5.1	3	29	±	34	5	9.6	±	10	5

FP 法(表 6.1.3)または AUTO(表 6.1.4)による濃度を X として両者の回帰式および相関係数(以下 r)を算出している。

#### (1)FP 法との比較(HNO<sub>3</sub>, HCl, SO<sub>2</sub>および NH<sub>3</sub>)

HNO<sub>3</sub>については図 6.1.1 のように、河内で夏季に大きな違い見られたがほとんどの地点で極めて良好な一致を示した。また12地点で、rは0.7以上の良好な関係が得られた。そこで、この12地点の全データを用いた回帰式は $Y=1.0X+0.5$ ( $r=0.92$ ,  $n=365$ )と、両方法はほぼ一致し、N 式法は HNO<sub>3</sub>の測定に関して FP 法と同様の結果が得られると判断される。なお、HNO<sub>3</sub>に関するパッシブ法については、N 式法と同様にポリアミドろ紙にテフロン膜抵抗用いたパッシブ法<sup>5)</sup>が報告されている。報文では、HNO<sub>3</sub>だけでなく、HNO<sub>2</sub>の一部もパッシブに用いたポリアミドろ紙に捕集され、その大部分は NO<sub>3</sub><sup>-</sup>として定量されることを指摘している。また、HNO<sub>3</sub>の捕集量はフィールド測定の方がチャンバー実験の場合より少なく、カバーであるテフロンろ紙上に付着した粒子状成分や水分などにより捕集されてしまう可能性が示されており、これらについては、HNO<sub>3</sub>濃度の測定に関する今後の課題であると考えている。

HCl と SO<sub>2</sub>については、14地点で同時測定結果が得られた。HCl では、河内、小杉、名古屋緑、大阪、神戸須磨では全期間を通して、京都八幡と奈良では平成17年度に、春から夏にかけて N 式法の方が FP 法よりも高濃度になっていた。また

平成15年度の奈良や17年度の湯梨浜(羽合)では逆に FP の方が高くなっていた。イオンクロマトによる Cl<sup>-</sup>の保持時間付近では他のピークが妨害する例もあり、アーティファクトの問題か分析上の問題か特定するのは困難であった。SO<sub>2</sub>では、豊橋、京都八幡、海南、湯梨浜(羽合)、徳島、香北で、おおむね FP 法と一致していた、名古屋緑と大阪では濃度推移はよく一致しているものの N 式法の方がわずかに濃度が高かった。rが0.7以上の地点の全データを用いた HCl と SO<sub>2</sub>の回帰式はそれぞれ $Y=1.2X+4$ ( $r=0.76$ ,  $n=147$ )および $Y=1.4X-14$ ( $r=0.94$ ,  $n=123$ )で、いずれも傾きが1より大きかった。

NH<sub>3</sub>については濃度は河内、名古屋緑、京都八幡、大阪、香北などでおおむねの推移が一致した。また、ほとんどの地点で FP 法が N 式法より濃度が高く、特に夏季にその傾向が強かった。このことは FP 法の NH<sub>4</sub><sup>+</sup>粒子の再飛散によるアーティファクトが示唆される。rが0.7以上の3地点の全データによる回帰式は $Y=0.7X+22$ ( $r=0.84$ ,  $n=81$ )で傾きは1より小さかった。

#### (2)AUTO との比較(SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>および NO<sub>x</sub>)

SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>および NO<sub>x</sub> について、AUTO の濃度と同時測定結果が得られた地点における比較を行った。なお AUTO の濃度単位は20℃で ppb から nmol m<sup>-3</sup>に変換し、用いている。

O<sub>3</sub>については14地点で同時測定結果が得られ、図 6.1.2 に示すように豊橋、京都八幡、大阪、池

表 6.1.3 N 式法(Y)と4段ろ紙法(X)の地点別相関関係

地 点	Polyamide			(NaNO <sub>2</sub> +K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) impregnated						(H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) impregnated		
	HNO <sub>3</sub>		n	HCl		n	SO <sub>2</sub>		n	NH <sub>3</sub>		n
	回帰式	r		回帰式	r		回帰式	r		回帰式	r	
札幌北	Y=0.7X+3	0.93	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—
河内	****	0.12	32	Y=1.0X+17	0.33	32	Y=0.7X+44	0.59	32	Y=0.7X+47	0.54	32
小杉	Y=1.0X+1	0.96	36	Y=0.7X+21	0.37	28	****	0.11	28	****	0.08	29
豊橋	Y=0.7X+4	0.81	36	****	0.01	36	Y=0.9X+17	0.66	36	—	—	—
名古屋緑	Y=0.9X-0.4	0.97	36	Y=2.4X-22	0.88	36	Y=1.5X-9	0.85	36	Y=0.5X+65	0.755	36
大津御殿浜	Y=0.9X-0.0	0.98	10	Y=0.3X+9	0.49	10	****	0.18	10	—	—	—
大津柳が崎	Y=0.7X+9	0.96	10	Y=1.2X-0.4	0.72	10	****	0.14	10	****	0.27	10
京都八幡	Y=0.5X+7	0.55	33	Y=0.8X+5	0.54	33	Y=0.9X+10	0.50	33	Y=0.6X+25	0.70	33
大阪	Y=1.1X+0.5	0.96	36	Y=1.4X-3	0.92	36	Y=1.3X+3	0.95	36	Y=0.6X+47	0.83	12
神戸須磨	Y=1.0X+0.4	0.95	36	Y=1.1X+6	0.71	29	Y=1.1X-78	0.60	35	****	0.001	35
奈良	Y=0.7X+21	0.53	27	****	0.15	27	Y=0.7X+8	0.27	24	****	0.27	27
海南	Y=0.9X+6	0.73	36	Y=0.6X+21	0.73	26	Y=0.7X+20	0.66	36	****	0.03	24
湯梨浜(羽合)	Y=0.5X+0.8	0.73	23	****	0.26	23	Y=0.3X+14	0.51	23	—	—	—
山口	Y=1.0X-4	0.93	22	Y=0.8X+7	0.68	22	Y=0.6X-5	0.75	22	Y=0.2X+33	0.627	22
徳島	Y=0.9X+7	0.82	24	Y=0.2X+28	0.37	24	Y=0.9X+4	0.67	24	****	0.17	24
香北	Y=0.4X+2	0.76	30	****	0.01	29	Y=0.8X-0.6	0.80	29	****	0.13	30

r: 相関係数, n: データセット数, —: データセットなし, \*\*\*\*: 有意の相関なし

表 6.1.4 N 式法(Y)と常時監視データ(X)の地点別

地 点	(NaNO <sub>2</sub> +K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) impregnated			(NaNO <sub>2</sub> +K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) impregnated			TEA impregnated			(TEA+PTIO) impregnated		
	SO <sub>2</sub>		n	O <sub>3</sub>		n	NO <sub>2</sub>		n	NO <sub>x</sub>		n
	回帰式	r		回帰式	r		回帰式	r		回帰式	r	
河内	—	—	—	Y=2.0X-454	0.76	20	****	0.03	20	Y=0.5X+732	0.69	21
小杉	Y=0.1X+24	0.42	28	Y=0.3X+574	0.55	28	—	—	—	—	—	—
豊橋	****	0.14	24	Y=0.7X+573	0.52	24	—	—	—	—	—	—
名古屋緑	—	—	—	Y=1.9X+764	0.88	24	Y=0.9X-332	0.74	24	Y=0.7X-271	0.93	24
大津御殿浜	****	0.06	10	Y=0.5X+310	0.35	24	Y=2.5X-1141	0.80	24	—	—	—
京都八幡	****	0.11	33	Y=1.0X-100	0.90	33	Y=0.9X+103	0.82	33	—	—	—
大阪	Y=0.4X-12	0.84	36	Y=1.0X+34	0.91	36	Y=1.6X-836	0.72	36	—	—	—
池田	Y=0.6X-21	0.76	36	Y=0.6X+575	0.63	36	Y=1.2X-161	0.69	36	—	—	—
東大阪	Y=0.2X+14	0.57	36	Y=0.7X+275	0.79	36	Y=1.4X-435	0.82	36	—	—	—
堺	Y=0.2X+17	0.42	27	Y=0.6X+403	0.70	27	Y=1.4X-320	0.81	27	—	—	—
神戸須磨	Y=0.7X+45	0.39	35	Y=1.5X-401	0.84	12	Y=1.0X-79	0.38	12	—	—	—
海南	Y=0.4X-21	0.61	36	Y=1.1X+262	0.80	36	Y=2.0X-372	0.81	36	—	—	—
山口	Y=0.2X+9	0.66	22	Y=0.4X+619	0.43	22	Y=0.8X+31	0.42	22	Y=1.0X-172	0.87	22
徳島	Y=0.4X+55	0.56	12	Y=1.5X-687	0.79	12	Y=1.1X-60	0.22	12	Y=0.5X-271	0.30	10

r: 相関係数, n: データセット数, —: データセットなし, \*\*\*\*: 有意の相関なし

田, 東大阪, 堺, 海南, 山口, 徳島ではおおむね一致した。

NO<sub>2</sub>およびNO<sub>x</sub>については, それぞれ12地点および4地点で同時測定結果が得られいづれも多くの地点で濃度の推移はおおむね一致した。

N式法とAUTOによる濃度の回帰式および相関係数を表6.1.4に示す。AUTOの測定方式(湿式又は乾式)の違いや管理セクションの違いがあることが結果の違いに影響する一つの要因ではと考えられる。rが0.7以上の地点の全データを用いると, SO<sub>2</sub>はY=0.7X-54(r=0.87, n=72), O<sub>3</sub>

はY=0.9X+135(r=0.64, n=224), NO<sub>2</sub>はY=0.8X+59(r=0.68, n=186)そしてNO<sub>x</sub>はY=0.6X+67(r=0.91, n=46)であった。O<sub>3</sub>とNO<sub>2</sub>は相関係数はやや小さかったが, 傾きは1に近かった。一方, NO<sub>x</sub>ではN式法による濃度が低目となった。

パッシブ法はそのサンプリング速度を規定する分子拡散係数が気温30℃の違いでせいぜい5%と小さい<sup>6)</sup>, 一方でガス捕集量にある程度の変動が見込まれる。N式法では東海近畿北陸支部の共同調査研究<sup>2)</sup>により, そのサンプリング速度が温度

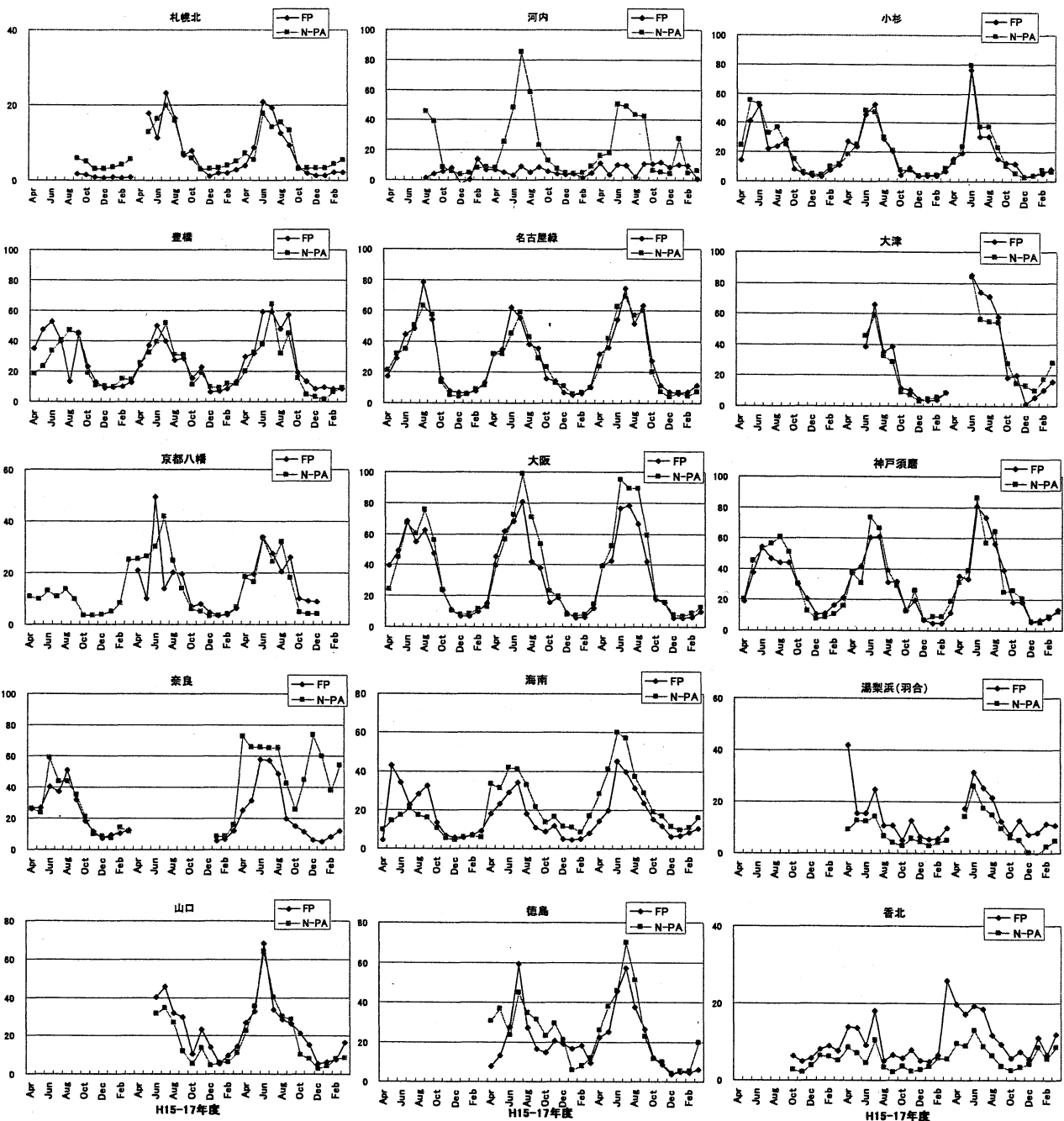


図 6.1.1 HNO<sub>3</sub>ガス濃度(nmol m<sup>-3</sup>)のN式法とFP法の比較

や湿度などの気象要因による明瞭な関係が得られなかったことから、気温などによる補正は行わず前述のサンプリング速度を用いたが、アクティブ法との比較でHNO<sub>3</sub>についてはほとんどの地点で一致度がきわめて良好、HClとSO<sub>2</sub>については幾つかの地点では一致していたがHNO<sub>3</sub>ほど多くの地点での一致はなかった。これは試薬含浸ろ紙の作製が各機関に委ねられていることによる含浸ろ紙品質のバラツキが推測された。また、特にHCl

ではアーティファクトやクロマト分析上の問題などが示唆された。NH<sub>3</sub>については特に夏季にFP法がN式法より濃度が高い傾向があり、O式法の札幌北の例(図6.2.9)でも同様の傾向が得られていることからFP法のアーティファクトが考えられた。N式法はFP法との比較によりサンプリング速度を設定しているのであるが、NH<sub>3</sub>についてはアーティファクトが少ない冬季のサンプリング速度を用いることを今後検討する。O<sub>3</sub>につい

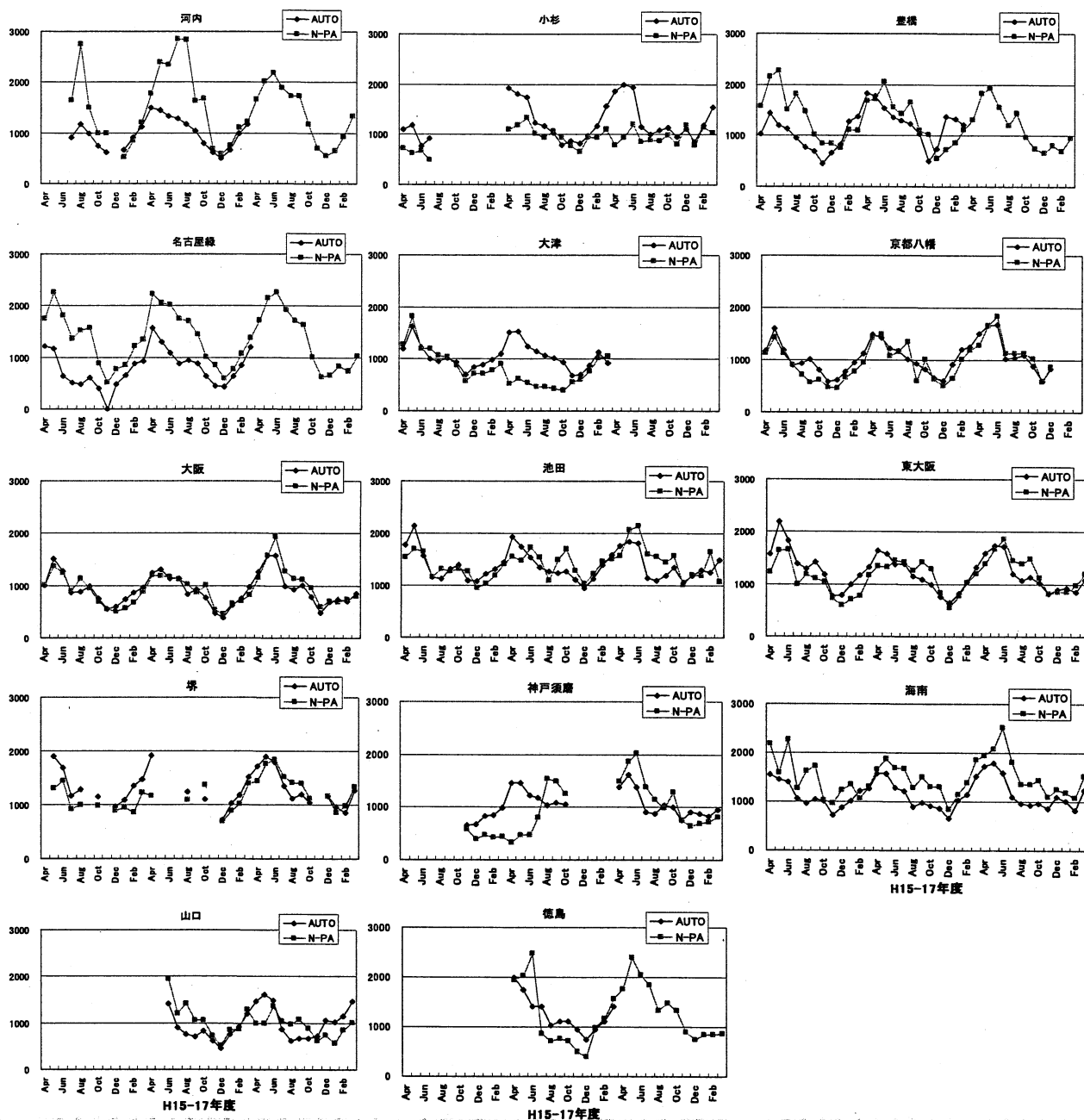


図 6.1.2 O<sub>3</sub>ガス濃度 (nmol m<sup>-3</sup>) の N 式法と自動測定機の比較

ては幾つかの例外を除いて多くの地点で一致した。NO<sub>2</sub>およびNO<sub>x</sub>についても濃度レベルにややズレが見られる地点があるが、多くの地点で濃度の推移は一致した。

6.1.2 N 式法によるガス濃度 3 年間の推移

平成15~17年度の年平均値およびその最低、最高値を表 6.1.5 に示す。全期間の濃度範囲は、HNO<sub>3</sub>で6~38、SO<sub>2</sub>で11~146、O<sub>3</sub>で734~2542、HClで10~53、NH<sub>3</sub>で34~183、NO<sub>2</sub>で97~1191、NO<sub>x</sub>で110~1258nmol m<sup>-3</sup>であり、成分によって

年度ごとの変動があるが、各年度内の濃度範囲は同程度であった。また、モル単位で示した濃度ではO<sub>3</sub>>NO<sub>x</sub>>NO<sub>2</sub>>NH<sub>3</sub>>SO<sub>2</sub>>HCl>HNO<sub>3</sub>の順に濃度が高かった。

排出量区分別季節変動の検討を行った。SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub> および NH<sub>3</sub>の排出量区分はそれぞれ対応するガスの区分に従い、NO<sub>2</sub>、HNO<sub>3</sub>、HCl および O<sub>3</sub>の排出量区分については排出量のデータが得られなかったのでNO<sub>x</sub>の排出量区分に従うこととした。HNO<sub>3</sub>、HCl、SO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、O<sub>3</sub> および NO<sub>2</sub>の3

表 6.1.5 N 式法の地点平均値の濃度範囲 (nmol m<sup>-3</sup>)

対象 ガス	平成15年度			平成16年度			平成17年度		
	最低	最高	平均	最低	最高	平均	最低	最高	平均
HNO <sub>3</sub>	3	34	16	5	39	20	7	41	23
HCl	9	64	25	10	54	30	8	53	32
SO <sub>2</sub>	11	160	59	12	133	58	19	139	60
O <sub>3</sub>	403	2713	1426	350	2324	1323	930	2542	1391
NH <sub>3</sub>	28	247	130	43	188	109	28	183	96
NO <sub>2</sub>	123	1140	756	89	1320	706	91	927	580
NO <sub>x</sub>	160	1434	865	99	1317	705	97	1111	709

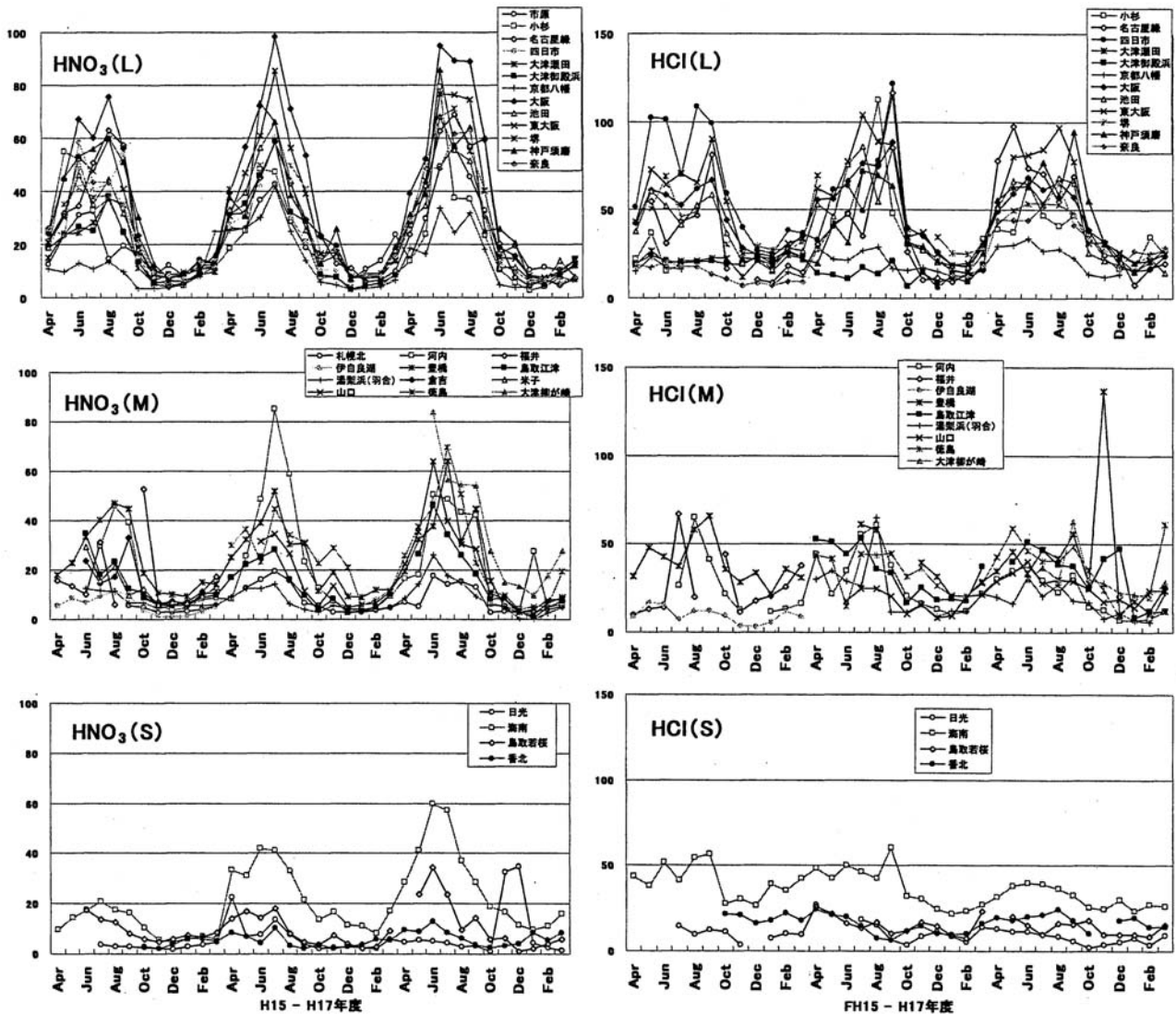


図 6.1.3 N 式法による HNO<sub>3</sub>及び HCl 濃度 (nmol m<sup>-3</sup>)の平成15~17年度の経月変化

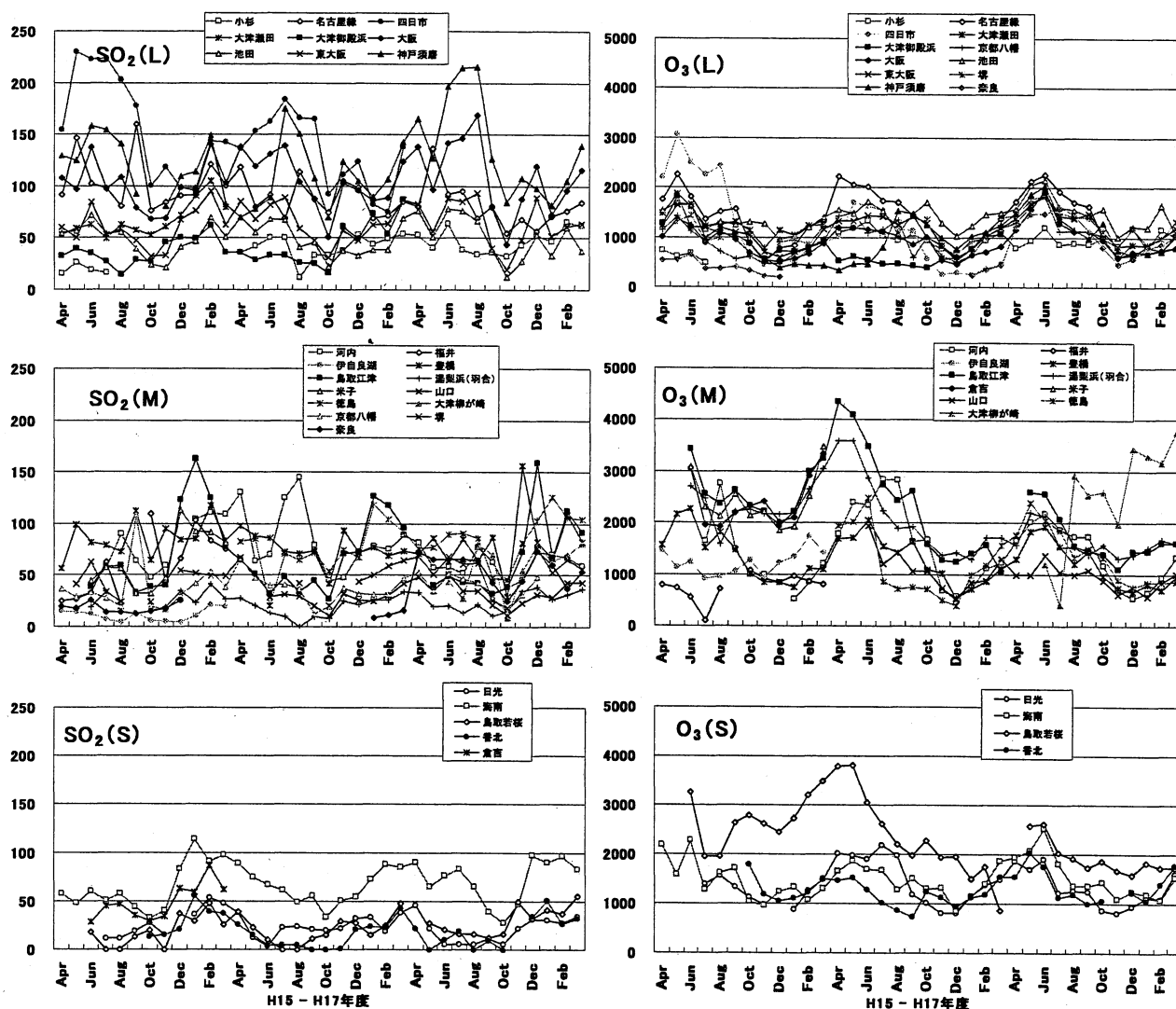


図 6.1.4 N 式法による SO<sub>2</sub>及び O<sub>3</sub>濃度(nmol m<sup>-3</sup>)の平成15~17年度の経月変化

年間の経月変化を図 6.1.3~図 6.1.5 に示す。

HNO<sub>3</sub>は3年間を通じて、L、M、Sともに夏季に高く冬季に低いという典型的な季節パターンが得られた。FPでも多くの地点で同様のパターンが得られており、夏季にHNO<sub>3</sub>が生成し易いことを示している。NO<sub>x</sub>排出区分別の平均濃度(nmol m<sup>-3</sup>)はL(25±6) > M(17±9) > S(11±7)でありNO<sub>x</sub>などがHNO<sub>3</sub>の窒素供給源として働いているものと思われる。

HClはHNO<sub>3</sub>ほど典型的ではないが、やはり夏に高く冬に低い傾向を示していた。特にL区分でその傾向が見られることは、夏季に粒子状Clからガス状HClへの変換が起りやすいと推測される。NO<sub>x</sub>排出区分別の平均濃度(nmol m<sup>-3</sup>)はL(36±12) > M(27±9) > S(19±12)であり、NO<sub>x</sub>

排出区分でもHClの区分をある程度反映していた。なお、平成17年10月に豊橋で高濃度になったがその理由については分からない。

SO<sub>2</sub>はHNO<sub>3</sub>やHClのような明瞭な季節変動がみられなかったが、夏にやや高い地点と冬にやや高い傾向を示す地点が混在しているようであった。今後、SO<sub>2</sub>排出量の月別インベントリーによる解析が望まれる。SO<sub>2</sub>排出区分別の平均濃度(nmol m<sup>-3</sup>)はL(81±38) > M(53±23) > S(36±21)であり、排出区分を反映していた。

O<sub>3</sub>は多くの地点で春から夏にかけて高濃度になった。NO<sub>x</sub>排出区分別の平均濃度(nmol m<sup>-3</sup>)は他のガス成分とは違いそのレベルはM(1694±640)、S(1614±473) > L(1078±216)であった。これはNO<sub>x</sub>などの排出量の多い都市部でO<sub>3</sub>が低い



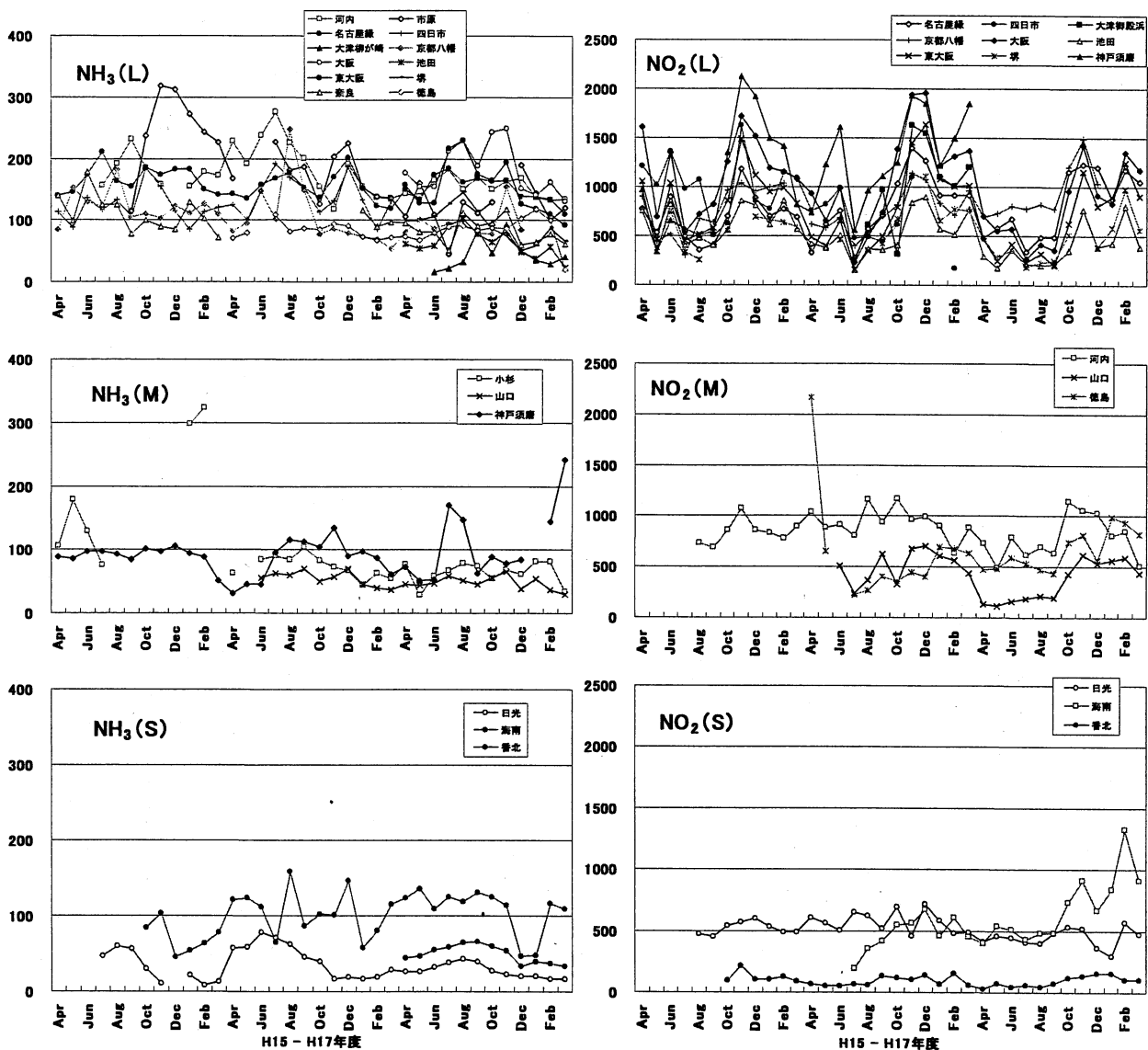


図 6.1.5 N 式法による NH<sub>3</sub>及び NO<sub>2</sub>濃度(nmol m<sup>-3</sup>)の平成15~17年度の経月変化

表 6.2.1 有効データ数(O 式法)

	地点数	月別							年間						
		欠測数	データ数	適合数	有効割合	<適合度	<DL 値	欠測数	データ数	適合数	有効割合	<適合度	<DL 値		
NO <sub>2</sub>	H15	38	20	436	421	97%	15	3	0	38	37	97%	1	0	
	H16	38	10	446	441	99%	5	0	0	38	37	97%	1	0	
	H17	37	4	440	424	96%	16	1	0	37	37	100%	0	0	
NO	H15	36	21	411	396	96%	15	11	1	35	35	100%	0	0	
	H16	36	12	420	416	99%	4	7	0	36	35	97%	1	0	
	H17	36	5	427	411	96%	16	16	0	36	36	100%	0	0	
NO <sub>x</sub>	H15	36	21	411	408	99%	3	12	1	35	35	100%	0	0	
	H16	36	12	420	416	99%	4	0	0	36	35	97%	1	0	
	H17	36	5	427	411	96%	16	0	0	36	36	100%	0	0	
O <sub>3</sub>	H15	38	16	440	426	97%	14	0	1	37	37	100%	0	0	
	H16	39	23	445	440	99%	5	0	2	37	37	100%	0	0	
	H17	38	3	453	437	96%	16	0	0	38	38	100%	0	0	
SO <sub>2</sub>	H15	38	15	441	427	97%	14	162	1	37	37	100%	0	5	
	H16	38	14	442	438	99%	4	137	0	38	37	97%	1	7	
	H17	38	19	437	421	96%	16	155	2	36	36	100%	0	9	
NH <sub>3</sub>	H15	38	69	387	374	97%	13	10	1	37	37	100%	0	0	
	H16	38	32	424	419	99%	5	27	1	37	37	100%	0	1	
	H17	38	10	446	430	96%	16	14	0	38	38	100%	0	0	

ことと合致している。

NH<sub>3</sub>は夏季に粒子からガス化の影響を受ける一方で極近隣の発生源の影響を受けるためかL, M, Sともに典型的な季節変動はみられなかった。NH<sub>3</sub>排出区分別の平均濃度(nmol m<sup>-3</sup>)はL(122±45) > M(80±25) > S(62±35)であり、新しく導入したNH<sub>3</sub>ガスの排出区分を反映していた。

NO<sub>2</sub>はL区分で冬季に高く夏季に低いというパターンを示したが、MからS区分にいくにしたがってそのような明瞭なパターンが得られていない。NO<sub>2</sub>は冬季の暖房等による排出量の増加が考えられる一方で夏季のNOからNO<sub>2</sub>への酸化の促進などが季節パターンを複雑なものにしていると推測される。NO<sub>x</sub>排出区分別の平均濃度(nmol m<sup>-3</sup>)はL(824±218) > M(615±185) > S(402±267)であった。

NO<sub>x</sub>は測定している地点が少なかつたため図には示さなかったが、NO<sub>2</sub>と類似のパターンであった。NO<sub>x</sub>排出区分別の平均濃度(nmol m<sup>-3</sup>)はL(1134) > M(869±341) > S(353±343)であった。

## 6.2 O式法

O式法では、自動測定装置がなければFP法では測定できない二酸化窒素(NO<sub>2</sub>)、窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)、オゾン(O<sub>3</sub>)とFP法と共通で測定できるSO<sub>2</sub>およびNH<sub>3</sub>濃度の測定を行なっている。なお、NO濃度はNO<sub>x</sub>濃度からNO<sub>2</sub>濃度を差し引いたものとして算出している。また、いずれも定量下限値は東アジア酸性雨モニタリングネットワークにおける定量下限値(0.1ppb)を用いた<sup>7)</sup>。データの有効判定はFP法と同様とし、表6.2.1に平成15～17年度の有効データ数を示した。

### 6.2.1 測定結果

平成15～17年度のNO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>およびNH<sub>3</sub>年平均濃度を図6.2.1に、成分濃度と排出量などの関係を図6.2.2～6.2.5に示す。また、比較的季節変動が明確だったO<sub>3</sub>およびNH<sub>3</sub>の季節別平均濃度をそれぞれ図6.2.6および6.2.7に示す。本報告書は平成17年度を含む平成15～17年度の調査結果について報告するものである。なお、解析に用いた平成17年度の月別濃度を附表2.19～2.24に示す。また他年度の詳細についてはこれまでの報告書<sup>3,4)</sup>を参照されたい。

### (1)NO<sub>2</sub>

年平均最高濃度は平成15年度の神戸須磨(34.1ppb)で、平成17年度では太宰府(19.6ppb)で観測された(平成17年度の神戸須磨は欠測)。平成15～17年度の平均濃度(以下全平均濃度)では神戸須磨(28.1ppb)で最も高く、天塩FRS(0.2ppb)で最も低かった。

調査地点周辺のNO<sub>x</sub>排出量と濃度には危険率1%で有意な正の相関がみられ(相関係数0.77)、NO<sub>x</sub>排出量順に並べた場合にも排出量の多い地点で濃度が高い傾向が伺えた。

季節変動では多くの地点に共通するような顕著な傾向はみられなかったが、青森の2地点や郡山堀口などでは夏に濃度が高い傾向がみられた。

### (2)NO

年平均最高濃度は平成17年度の秋田茨島(24.5ppb)で観測された。この地点は平成17年度のみ観測され、全平均濃度でも最高濃度を示した。全平均濃度で最も濃度が低かったのは八幡平(0.3ppb)であった。

調査地点周辺のNO<sub>x</sub>排出量と濃度には危険率1%で有意な正の相関がみられ(相関係数0.58)、NO<sub>x</sub>排出量順に並べた場合にも排出量の多い地点で濃度が高い傾向が伺えた。

季節変動では、多くの地点に共通するような顕著な傾向はみられなかったが、都市部である仙台若林、新潟上山、名古屋緑などでは夏に濃度が低い場合がみられた。

### (3)NO<sub>x</sub>

年平均最高濃度は平成17年度の秋田茨島(39.8ppb)で観測された。この地点は平成17年度のみ観測され、全平均濃度でも最高濃度を示した。全平均濃度で最も濃度が低かったのは天塩FRS(0.8ppb)であった。

調査地点周辺のNO<sub>x</sub>排出量と濃度には危険率1%で有意な正の相関がみられ(相関係数0.68)、NO<sub>x</sub>排出量順に並べた場合にも近隣の排出量の影響が伺えた。

季節変動では多くの地点に共通するような顕著な傾向はみられなかったが、NO<sub>2</sub>およびNOと同様の傾向がみられた。

### (4)O<sub>3</sub>

年平均最高濃度は平成15年度の八幡平(53.0

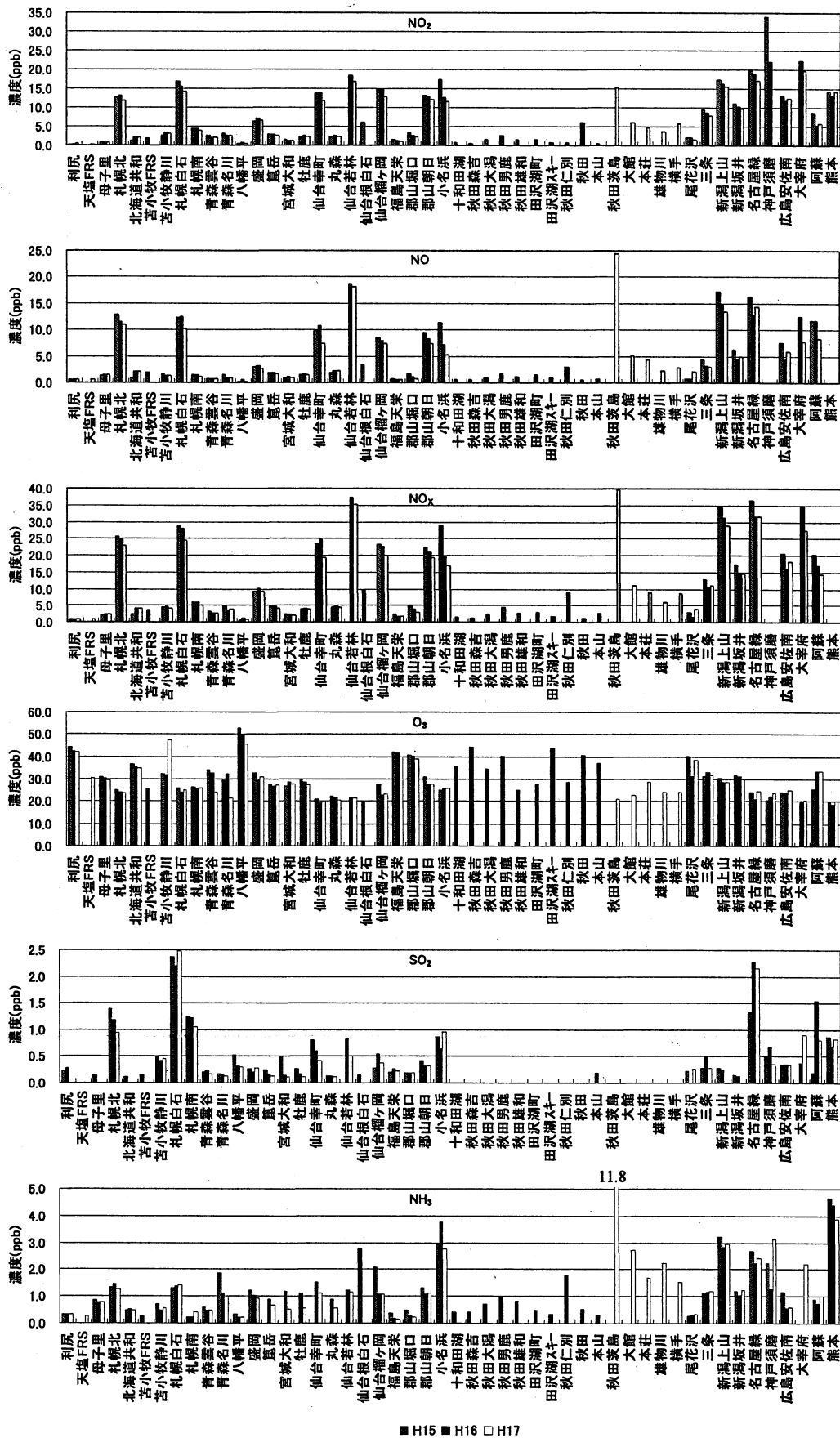


図 6.2.1 NO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>及びNH<sub>3</sub>年平均濃度

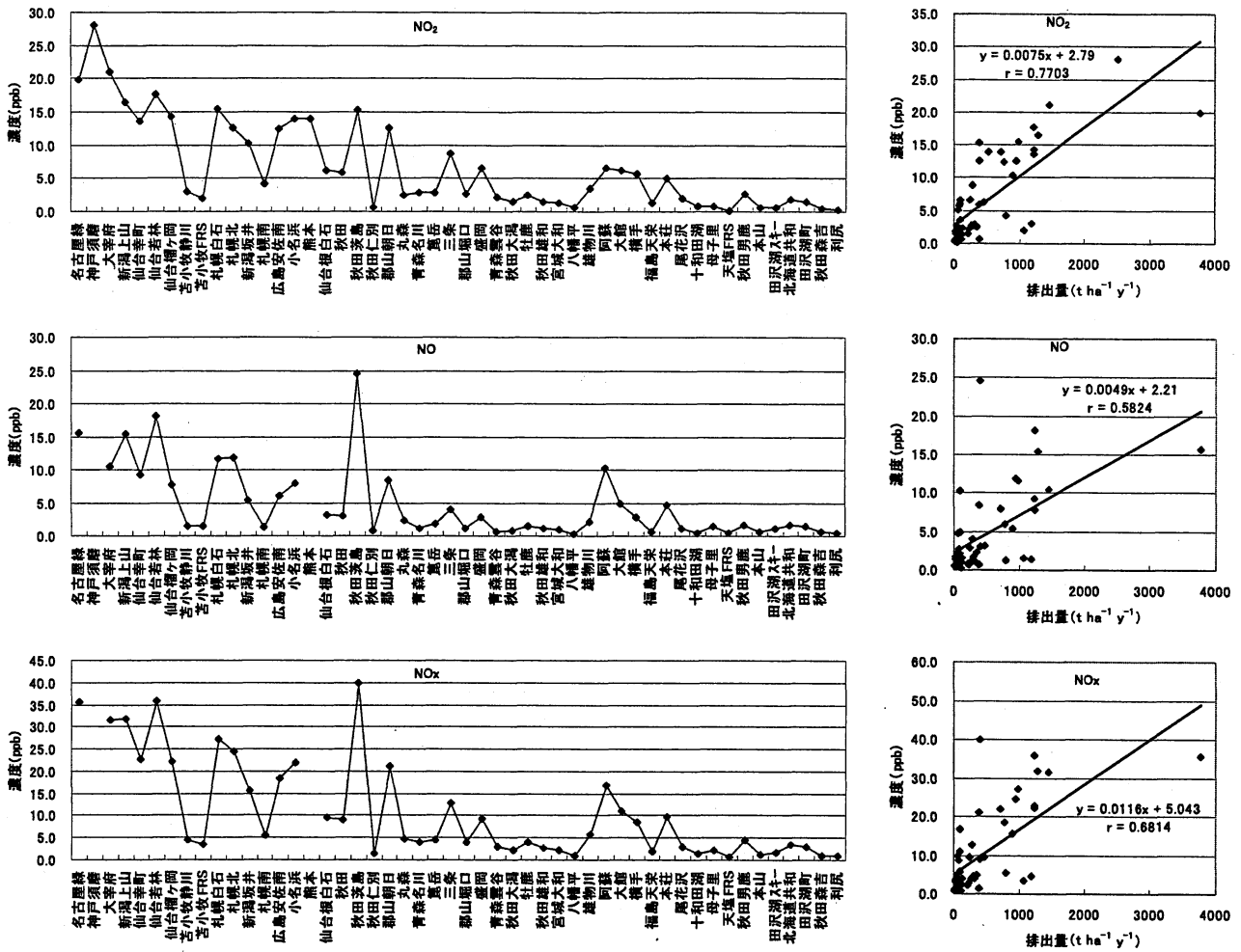


図 6.2.2 NO<sub>x</sub> 排出量とNO<sub>2</sub>, NOおよびNO<sub>x</sub>全平均濃度と相関

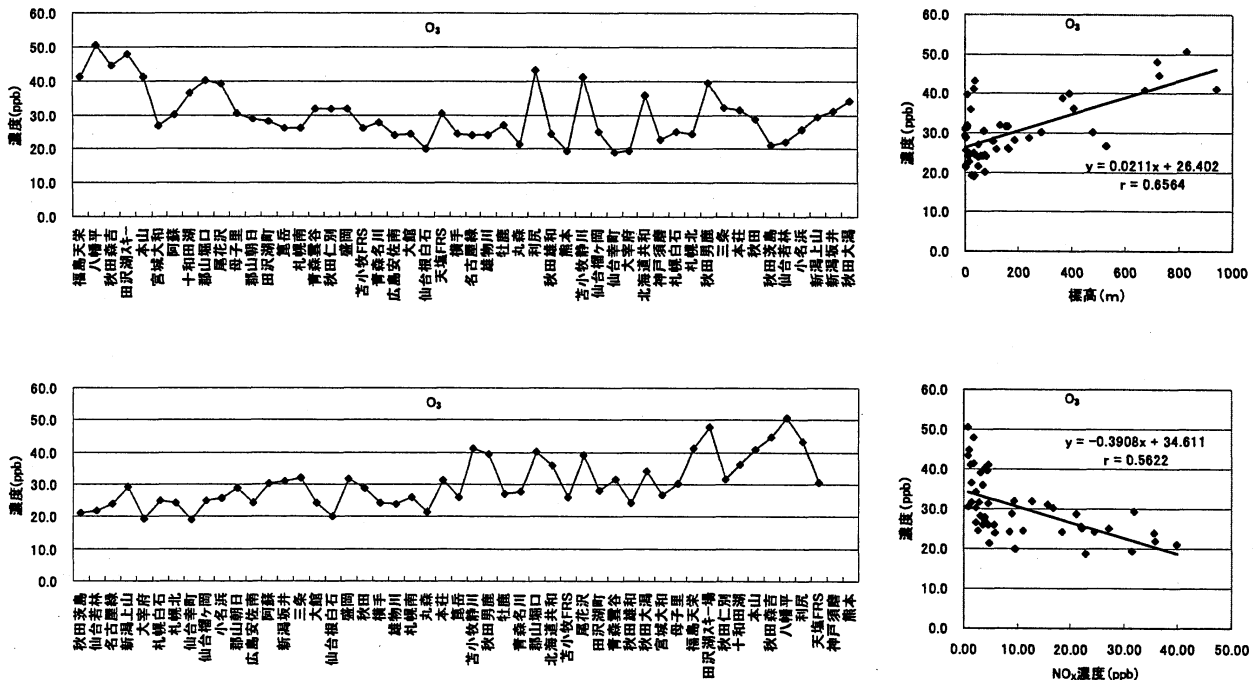


図 6.2.3 濃度またはNO<sub>x</sub>全平均濃度とO<sub>3</sub>全平均濃度と相関

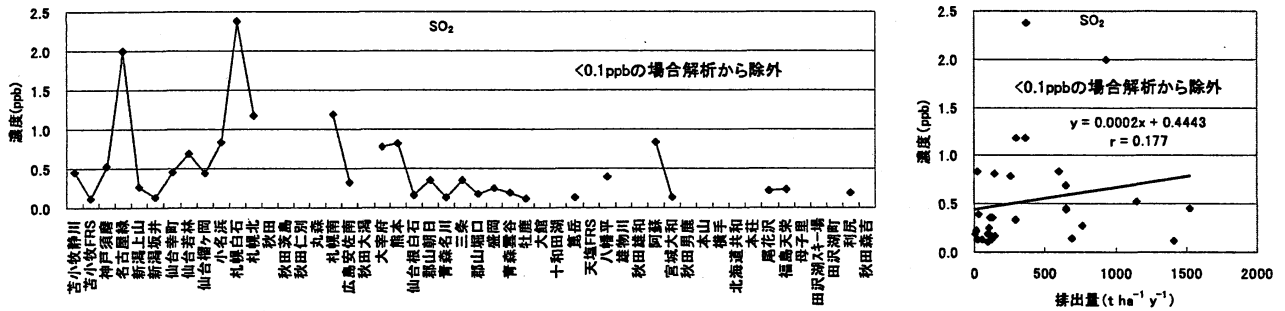


図 6.2.4 SO<sub>2</sub>排出量のSO<sub>2</sub>年平均濃度と相関

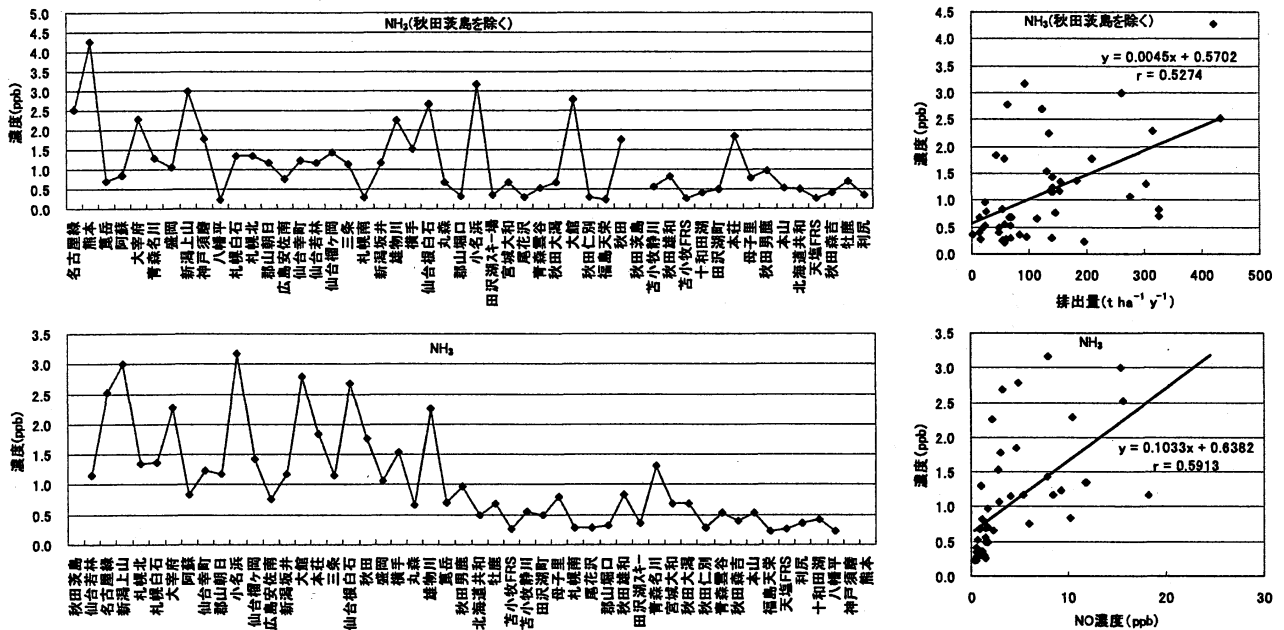


図 6.2.5 NH<sub>3</sub>排出量またはNO全平均濃度別のNH<sub>3</sub>全平均濃度と相関

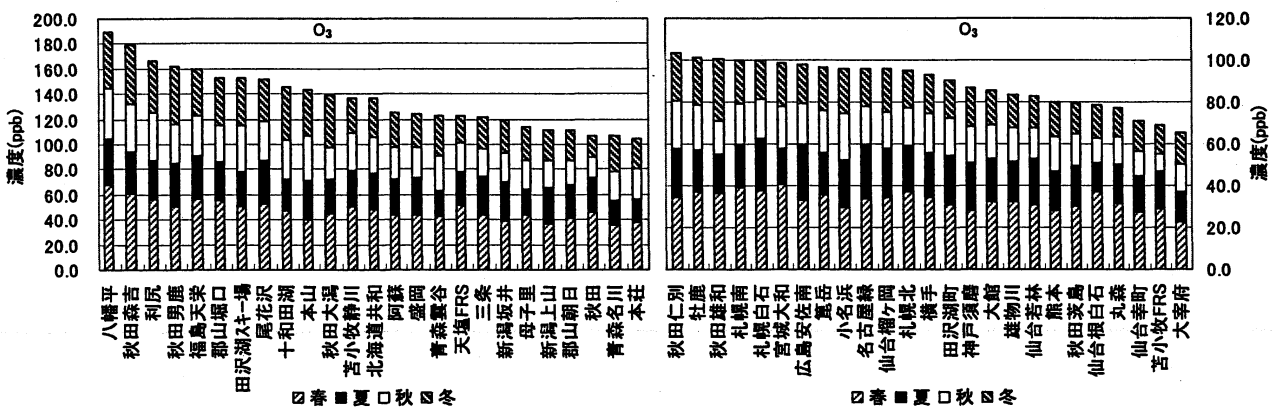


図 6.2.6 季節別O<sub>3</sub>濃度(各濃度は積算されており、合計の1/4が年平均濃度に相当)

ppb)で、平成17年度の最高濃度は苫小牧静川(47.3ppb)であった。また全平均濃度でも八幡平(50.6ppb)で最も高く、仙台幸町(19.0ppb)で最も低かった。高濃度のO<sub>3</sub>は、八幡平の他、秋田森吉、田沢湖スキー場など標高の高い地点で観測

されたことから、標高と濃度について考察した。両者には危険率1%で有意な正の相関がみられ(相関係数0.66)、標高順に並べた場合にも濃度の差が何えたが、100m以下の地点では他の要素の影響が強いと思われた。また、O<sub>3</sub>はNOの酸化な

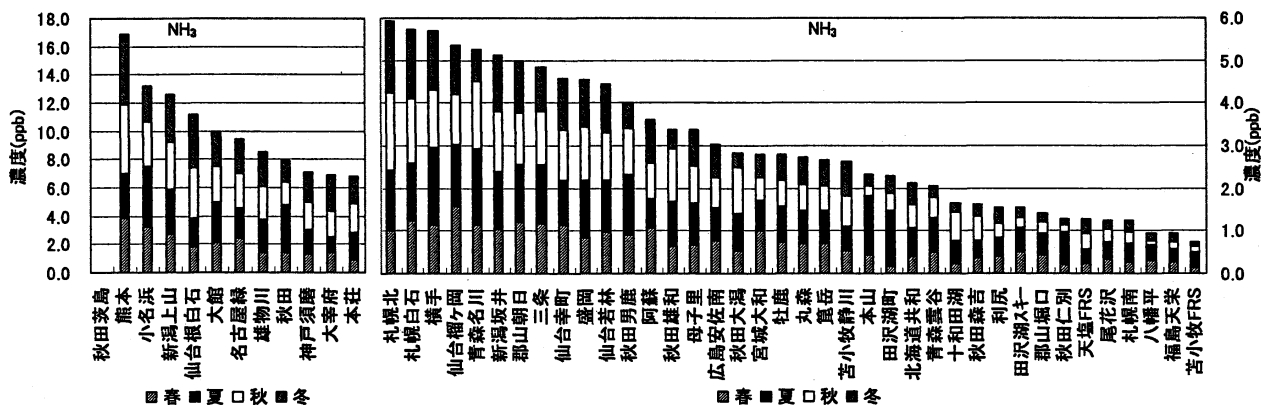


図 6.2.7 季節別 NH<sub>3</sub>濃度(各濃度は積算されており、合計の1/4が年平均濃度に相当)

どによって消費されることが知られており、調査地点の NO<sub>x</sub> および NO 濃度と O<sub>3</sub>濃度を比較した結果、NO<sub>x</sub> 濃度との相関がより強く、危険率 1% で有意な負の相関がみられ(相関係数0.56)、NO<sub>x</sub> 濃度順に並べた場合にもその影響が伺えた。

季節変動では O<sub>3</sub>濃度は概ね春に高い場合が多くみられ、成層圏からの下降流が起りやすい時期であること、大陸からの移流が起りやすい時期であることなどが原因として考えられた。また、バックグラウンドの森林地域で比較的濃度が高い傾向があり、これについては前述したように都市部に比べて NO<sub>x</sub> 濃度が低いため O<sub>3</sub>が消費されない等の理由が考えられた。

現在、O<sub>3</sub>はバックグラウンドレベルの長期的増加傾向が懸念されるところであり、植物に対する影響の指標値である AOT40(植物活動期の 4-9 月における 40ppb との正の濃度差を積算した値、単位は時間×濃度)が注目されている。パッシブ法では時間値が得られないため、AOT40を算出することは出来ないが、自動測定機があまり配置されていないバックグラウンドの O<sub>3</sub>濃度を対象とした情報が得やすいことから、空間解像度としては自動測定機より高いデータが得られているものと考えている。

(5)SO<sub>2</sub>

年平均最高濃度は平成17年度の札幌白石(2.5 ppb)であり、全平均濃度でも札幌白石(2.4ppb)で最高濃度を示した。SO<sub>2</sub>は全般的に濃度が低く、年平均濃度および全平均濃度でも各地で ND(< 0.1ppb)が観測され、これらは解析から除外した。

調査地点周辺の SO<sub>2</sub>排出量と濃度は相関係数

0.18であり、SO<sub>2</sub>排出量順に並べた場合にも明確な近隣の排出量の影響は伺えなかった。

季節変動では、SO<sub>2</sub>濃度の比較的高い札幌白石、札幌北では冬に濃度が高くなる場合がみられ、大気の安定度や暖房施設からの排出量の増加などの影響が考えられた。

(6)NH<sub>3</sub>

平成17年度の秋田茨島(11.8ppb)の濃度が極めて高く、FP法の前橋と同レベルの濃度を示したが、この地点の近くにアンモニア発生源である肥料工場が存在することが確認されたことから解析からは除外した。秋田茨島を除く、年平均最高濃度は平成15年度の熊本(4.7ppb)で観測され、全平均濃度でも最高濃度を示した。全平均濃度で最も濃度が低かったのは福島天栄、八幡平の0.2 ppbであった。

調査地点周辺の NH<sub>3</sub>排出量と濃度は相関係数 0.53であり、近隣の排出量の影響が伺えた。一方、NO 濃度との関係では、危険率 1% で有意な正の相関がみられ(相関係数0.59)、市街地などでも濃度が高かったことから NH<sub>3</sub>は自動車などからの影響を強く受けていることが考えられた。

季節変動では NH<sub>3</sub>はやや夏および秋に濃度が高い地点が多いが、市街地などの地点では冬も濃度が高い場合がみられ、前述の NO との関連からも自動車などの発生源の影響が大きいことが認められた。

6.2.2 自動測定機、FP法とO式法による濃度の比較

自動測定機による月平均濃度と O 式パッシブ法による測定結果の比較を表 6.2.2~6.2.4 および図 6.2.8 に示す。また拡散デニューダ法、FP法

による測定を行っている札幌北における濃度比較を図6.2.9に示す。なお、拡散デニューダ法は高価な機材であり、操作も煩雑ではあるが、ガス成分を先に捕集し、粒子成分を後で捕集する方式であること、また粒子成分の再飛散を後段のフィルターパックで捕集することが出来ることから大気汚染物質の分別採取にきわめて優れた特性を持つ方法である。

NO<sub>2</sub>およびNO<sub>x</sub>では冬のO式パッシブ法による濃度が低くなる傾向がみられていたが、これは乾燥による吸着量低下が原因ではなく、濃度算出式の選択によって改善されることが認められた。

表6.2.2および6.2.3に示すように現在の最新のマニュアル<sup>8)</sup>で示されている温度、湿度および気圧要素を考慮した濃度算出式(以下温湿度気圧依存式)の結果と温度のみの要素を考慮した濃度算出式(以下温度依存式)の結果を自動測定機による濃度と比較した結果、NO<sub>2</sub>では全ての地点で温度依存式の結果の方が相関係数は高く、12地点中8地点では相関係数は0.7以上を示した。さらに回帰直線の傾きもより1に近かった。また図6.2.8に示すように特に寒冷地で、また特に寒候期に自

動測定機による濃度との濃度差が小さくなる傾向がみられ、低温下では温度の影響が大きいこと、濃度算出においては温湿度気圧依存式より温度依存式が適している可能性が示唆された。なお、利尻では平均濃度が極めて低いこと、また神戸須磨および熊本では前後の月別濃度からかなり高い、あるいはかなり低いはずれ値を除けば高い相関関係を示すこともあり、NO<sub>2</sub>は地点に合致した濃度算出式を用いることにより、多くの地点で自動測定機データと同等に扱えると判断された。

NO<sub>x</sub>では温湿度気圧依存式および温度依存式による濃度とも自動測定機による濃度と、10地点中7地点(神戸須磨および熊本ではNO<sub>x</sub>は欠測)で相関係数は0.7以上を示したが、いずれも温度依存式による相関係数のほうがやや高い値であり、傾きも1に近かった。またNO<sub>x</sub>は(NO<sub>2</sub>+NO)捕集量からNO<sub>2</sub>捕集量を差し引き、その量からNO濃度を評価し、後にNO<sub>2</sub>+NO濃度をNO<sub>x</sub>濃度としている。すなわち、NO<sub>2</sub>濃度がより正確に評価される必要がある。このことから、NO<sub>x</sub>濃度も地点に合致した濃度算出式を用いることにより、自動測定機データと同等に扱えると判断された。

表 6.2.2 NO<sub>2</sub>濃度に関する自動測定機とパッシブO式の濃度算出式別濃度の比較

地点	方式	温度依存式			温湿度気圧依存式			自動測定 の平均濃度 ppb
		相関係数	傾き	切片	相関係数	傾き	切片	
利尻	乾式	0.42	0.33	0.26	0.23	0.16	0.23	0.9
札幌北	湿式	0.98	0.91	-0.09	0.27	0.10	10.71	19.7
三条	乾式	0.95	1.13	-0.64	0.25	0.14	7.36	10.3
坂井	湿式	0.85	0.61	5.06	0.30	0.16	8.45	11.9
丸森	湿式	0.72	0.52	1.84	0.38	0.21	2.01	2.4
郡山朝日	乾式	0.95	1.01	0.36	0.03	0.04	11.79	14.5
小名浜	湿式	0.17	0.23	12.51	0.02	0.02	12.01	11.0
名古屋緑	湿式	0.91	0.85	-1.71	0.41	0.27	12.68	28.3
神戸須磨	湿式/H17.08-乾式	0.26	0.80	8.81	0.15	0.31	18.97	27.0
	H15.9-H16.4を除外	0.87	0.88	1.22	0.39	0.34	15.00	27.0
広島安佐南	湿式	0.93	0.99	0.45	0.34	0.25	8.99	13.7
太宰府	湿式	0.72	1.79	-9.64	0.48	0.86	5.26	19.5
熊本	湿式/H17-乾式	0.56	0.61	4.73	0.26	0.19	10.59	18.0
	H15.12を除外	0.74	0.84	-0.01	0.35	0.27	8.90	18.4

注1)自動測定器のデータをXとした場合

注2)NO<sub>2</sub> (ppbv) =  $a_{NO_2} \times W_{NO_2} / t$  [WNO<sub>2</sub>は捕集量(ng), tは暴露時間(min)]

注3)温度依存式:  $a_{NO_2} = 57 * (293 / (273 + TEMP))^{1.83}$  [αは係数, TEMPは気温(°C), Pは水蒸気圧補正係数]

注4)温湿度気圧依存式:  $a_{NO_2} = 77.2 * (2.003 * TEMP + 89.41) / (0.637 * P * HUM + 131.47)$  [HUMは湿度(%)]

注5)  $P = (2 PN / PT + PN)^{2/3}$  [PNは20°Cにおける水蒸気圧(mmHg), PTは測定時の平均気温における水蒸気圧]

注6)網掛けは相関係数0.7以上、傾きが0.7-1.3の間であることを示す。

表 6.2.3 NO<sub>x</sub> 濃度に関する自動測定機とパッシブ O 式の濃度算出式別濃度の比較

地点	方式	温度依存式			温湿度気圧依存式			自動測定 の平均濃度
		相関係数	傾き	切片	相関係数	傾き	切片	ppb
利尻	乾式	0.53	6.93	0.22	0.55	7.35	0.19	0.9
札幌北	湿式	0.97	0.83	1.32	0.96	0.76	1.64	33.3
三条	乾式	0.88	1.45	1.78	0.90	1.42	1.79	11.9
坂井	湿式	0.88	0.67	5.45	0.79	0.43	7.71	18.6
丸森	湿式	0.60	0.81	3.30	0.38	0.38	3.82	2.6
郡山朝日	乾式	0.96	1.03	1.47	0.86	0.67	6.05	21.3
小名浜	湿式	0.44	0.48	12.83	0.34	0.25	13.96	18.1
名古屋緑	湿式	0.90	0.69	5.91	0.85	0.50	12.51	45.7
広島安佐南	湿式	0.95	0.98	-1.39	0.88	0.60	5.12	22.1
太宰府	湿式	0.92	1.29	-2.30	0.87	0.85	7.55	30.1

注1)自動測定器のデータを X とした場合

注2)NO<sub>2</sub> (ppbv) =  $\alpha_{NO_2} \times W_{NO_2} / t$  [WNO<sub>2</sub> は捕集量 (ng), t は暴露時間 (min)]

注3)温度依存式:  $\alpha_{NO_2} = 57 * (293 / (273 + TEMP)) ^ 1.83$  [ $\alpha$  は係数, TEMP は気温 (°C), P は水蒸気圧補正係数]

注4)温湿度気圧依存式:  $\alpha_{NO_2} = 77.2 * (2.003 * TEMP + 89.41) / (0.637 * P * HUM + 131.47)$  [HUM は湿度 (%)]

注5)  $P = (2 PN / PT + PN) ^ {2/3}$  [PN は20°Cにおける水蒸気圧 (mmHg), PT は測定時の平均気温における水蒸気圧]

注6)網掛けは相関係数0.7以上, 傾きが0.7-1.3の間であることを示す。

表 6.2.4 O<sub>3</sub>濃度に自動測定機とパッシブ O 式の比較

地点	方式	温度依存式			自動測定 の平均濃度
		相関係数	傾き	切片	ppb
利尻	乾式	0.86	1.15	-6.05	43.1
札幌北	湿式	0.85	0.89	3.01	23.7
三条	乾式	0.77	0.74	10.83	28.4
坂井	湿式	0.88	0.84	4.86	31.1
丸森	湿式	0.92	0.88	-4.11	29.1
郡山朝日	乾式	0.95	0.99	0.01	28.1
小名浜	湿式	0.58	0.60	15.67	17.1
名古屋緑	湿式	0.73	0.85	8.02	19.7
神戸須磨	湿式/H17.08-乾式	0.74	0.67	6.43	25.4
広島安佐南	湿式	0.98	0.93	-0.04	26.1
太宰府	湿式	0.90	0.71	0.33	28.2
熊本	湿式/H17-乾式	0.75	0.68	5.21	20.8

注1)自動測定器のデータを X とした場合

注2)網掛けは相関係数0.7以上, 傾きが0.7-1.3の間であることを示す。

以上のことから, 今回の検討した地点では NO<sub>2</sub> および NO<sub>x</sub> に関しては温度依存式による濃度算出がより適していると考えられた。なお, 自動測定機の乾式および湿式の違い, また分析方法による違いでは明らかな傾向はみられなかった。今後は, 全地点に関し, 濃度算出式の変更および平成15~17年度の濃度測定結果の見直しを部会等で検

討し, 改定した場合には改定結果について Web を通じるなどの方法で公表する。

O<sub>3</sub>では, 12地点中11地点で相関係数は0.7以上を示し, 傾きも1に近い場合が見られ, O式による O<sub>3</sub>は自動測定機データと同等に扱えると判断された。

SO<sub>2</sub>においては, 測定濃度自体が低い値であり,



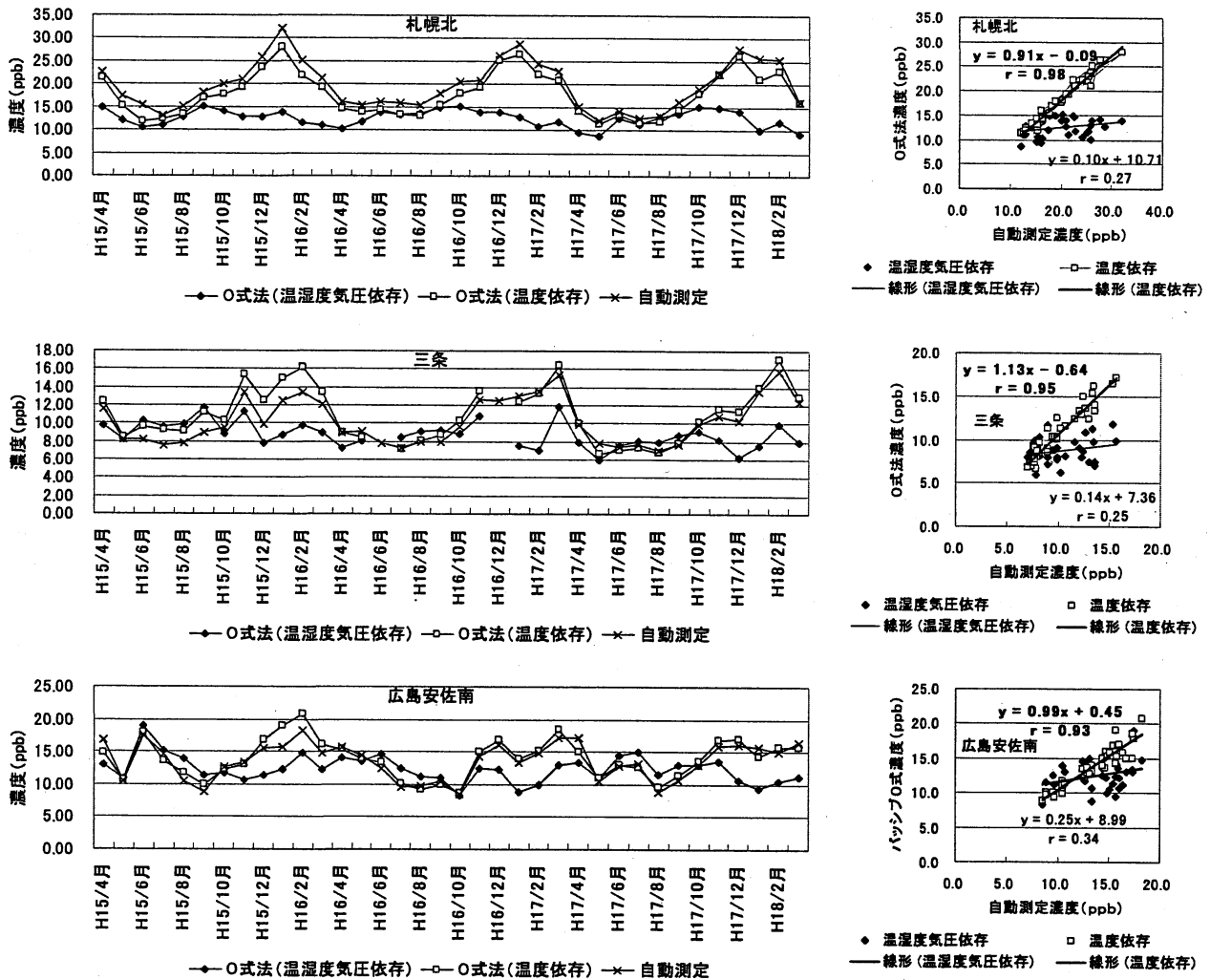


図 6.2.8 温度依存式により自動測定機との NO<sub>2</sub>濃度差が小さくなった地点例

自動測定機の濃度においても定量下限に近い場合が多く、相関関係を検討するのは困難であると判断された。一方、FP法との比較では濃度が1.0 ppb以上と比較的高い札幌北、札幌白石および名古屋緑との相関係数はそれぞれ0.91、0.88および0.17と札幌の2地点の相関は高かった。

NH<sub>3</sub>においては、FP法との比較では相関係数が高い地点も見られたが、その傾きは低く、O式法の濃度が低く算出されていた。拡散デニューダ法による測定を行っている札幌北を事例に検討すると図 6.2.9 に示すように、拡散デニューダ法とFP法の NH<sub>4</sub><sup>+</sup>+NH<sub>3</sub>は良く似た挙動を示し、合計濃度も合致するが、NH<sub>3</sub>濃度においてはFP法の濃度が特に夏に過大評価となっていることが認められる。一方、O式はやや濃度が低いものの、拡散デニューダ法と似た挙動を示していることが認められた。これらのことから、FP法とO式法に

よる測定濃度の差の主な原因は、O式法による過小評価ではなく、FP法においてはテフロンろ紙に捕集された NH<sub>4</sub><sup>+</sup>が気温の上昇とともに再飛散し、後段の NH<sub>3</sub>捕集ろ紙に捕集されたことによるものと考えられた。すなわち、FP法では NH<sub>4</sub><sup>+</sup>を過小評価し、NH<sub>3</sub>を過大評価する可能性が高く、その影響は夏に大きく、FP法の NH<sub>3</sub>濃度が夏に高くなるのは NH<sub>4</sub><sup>+</sup>の再飛散の影響も寄与していると考えられた。

O式パッシブ法については、単体での濃度算出測定原理が確立されており、1ヶ月の採取による測定精度は秋田県などで確認されている<sup>9)</sup>。また、これまでの調査結果から、O<sub>3</sub>はそのままで、NO<sub>2</sub>および NO<sub>x</sub>は適切な濃度算出式を用いることによって、自動測定機のない場合でも高い精度で測定が可能であると考えられた。また、SO<sub>2</sub>などの成分の場合、あるいは利尻など極めて濃度が低い

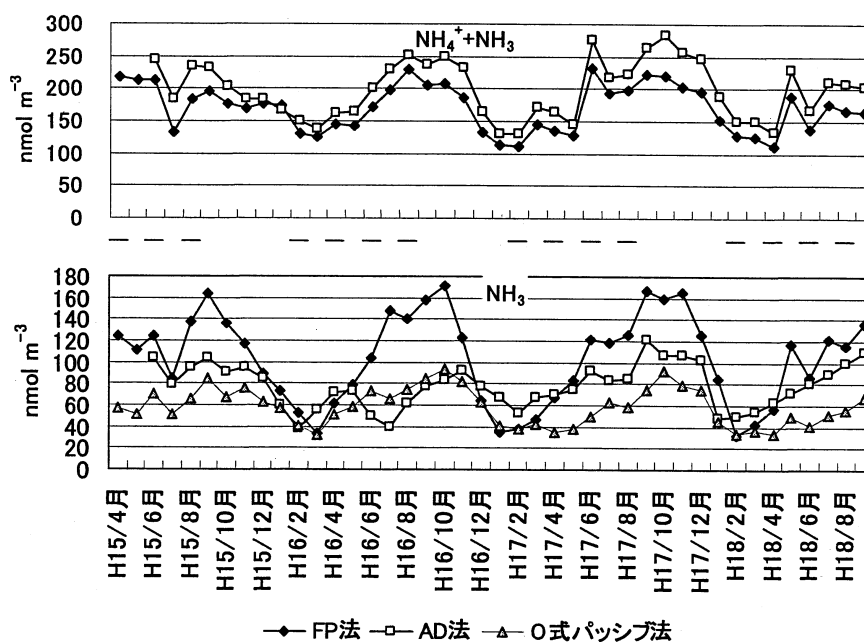


図 6.2.9 札幌北における FP 法、拡散デニューダ法(AD 法)および O 式法による  $\text{NH}_3$  と  $\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3$  濃度比較結果 (AD 法は流量および試料採取サイクルとも FP 法と同じである)

地点の場合には、試料数(ろ紙枚数)を増やし、複数試料を一つの抽出サンプルとする、あるいは抽出量を 5 mL などと少なくするなど、測定試料の成分濃度を上げることなどの対応により、濃度測定は可能と考えられる。一方、 $\text{NH}_3$  については自動測定機あるいは拡散デニューダ法による濃度測定を行っている地点との比較が必要であるが、今回の札幌北の例や Roadmana et al. (2003)<sup>10)</sup> の報告からも  $\text{NH}_3$  濃度の測定には有効であると考えられる。さらに FP 法における  $\text{NH}_4^+$  の再飛散の問題を考えると、 $\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3$  は FP 法、 $\text{NH}_3$  濃度は O 式法にて並行調査を実施すれば、大気中の  $\text{NH}_4^+$  および  $\text{NH}_3$  を安価な機材により、効率よく測定、評価できる可能性があり、これは今後の乾性沈着成分濃度測定法の確立において、極めて重要な検討課題となる。

#### — 参考文献 —

- 1) Yoshinori Nishikawa, Makiko Yamagami, Toshiaki Mizoguchi and Kentaro Murano: Field Measurement of Acidic Gases in the Atmosphere with a PTFE Membrane Resistance-Type Passive Sampler, 12<sup>th</sup> International Joint Seminar on Regional Deposition processes in the Atmosphere, 13-15 November 2006 Beijing, China, Proceedings, 90-100, 2006
- 2) 全国環境研協議会 東海近畿北陸支部共同調査研究会

(酸性雨): パッシブ簡易測定法の実用化検討, 全国環境研会誌, 29(1), 25-35, 2004

- 3) 全国環境研協議会 酸性雨研究研究部会: 第4次全国調査結果報告書(平成15年度), 全国環境研会誌, 30(2), 2005
- 4) 全国環境研協議会 酸性雨研究研究部会: 第4次全国調査結果報告書(平成16年度), 全国環境研会誌, 30(3), 2006
- 5) drzej Bytnerowicz, Maria Jose Sanz, Michael J. Arbaugh, Pamela E. Padgett, David P. Jones, Antonio Devila: Passive sampler for monitoring ambient nitric acid ( $\text{HNO}_3$ ) and Nitrous acid ( $\text{HNO}_2$ ) concentrations, Atmospheric Environment, 39, 2655-2660, 2005
- 6) Vernon E. Rose and Jimmy L. Perkins: Passive dosimetry—state of art review Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 43(8)605-621, 1982
- 7) Network Center for EANET: Data Report on the Acid Deposition in the East Asian Region 2003, 2005
- 8) 平野耕一郎, 斉藤勝美: 短期暴露用拡散型サンプラーを用いた環境大気中の  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_3$  および  $\text{NH}_3$  濃度の測定方法(訂正版), 2002
- 9) 斉藤勝美: 世界遺産白神山における大気環境の調査研究. 第43回大気環境学会講演要旨集, 受賞記念講演, 52-55, 2002
- 10) M.J. Roadmana, J.R. Scudlarka, J.J. Meisinger, W.J. Ullman: Validation of Ogawa passive samplers for the determination of gaseous ammonia concentrations in agricultural settings, Atmospheric Environment, 37, 2317-2325, 2003

## 7. 伊自良湖における湿性および乾性沈着

酸性雨対策調査総合取りまとめ報告書<sup>1)</sup>において、伊自良湖集水域では流入河川を中心とした酸

性化の傾向が認められたと報告されている。本調査においても全国で上位のH<sup>+</sup>沈着量(平成15年度：1位,平成16年度：3位,平成17年度：7位)を示しており,酸性沈着による影響が日本で最も懸念されている地点の一つであると考えられる。そこで,伊自良湖における湿性および乾性沈着に焦点を当てて,検討を行った。

### 7.1 調査結果の概要

初めに伊自良湖周辺における湿性沈着の特徴について7.2に述べる。

次に全国的視点から伊自良湖の酸性沈着を把握するため,比較対象となる調査地点を選び,東海地区(四日市および名古屋緑),関西地区(京都八幡および大阪)および日本海側地区(福井および金沢)のように調査地点を3地区に区分し湿性沈着の視点から,降水量およびイオン成分濃度の比較について7.3に述べる。同様に,乾性沈着の視点から,大気中粒子状およびガス状成分濃度の比較について7.4に述べる。また,酸性成分の湿性および乾性の沈着量を使用した全沈着量について7.5に述べる。

### 7.2 伊自良湖周辺における湿性沈着の特徴

図7.1に平成15~17年度の降水量およびH<sup>+</sup>沈着量の変化を示す(なお,平成17年度データは年完全度80%を満たすものの,サンプラー故障のため平成17年12月~平成18年1月の2ヶ月間のイオン成分濃度は参考値となった。この間の降水量は別置きの雨量計で確定し,他の有効測定期間の値から年沈着量を算出した)。平成17年度の降水量は,平成15年度に比べ約25%,平成16年度に比べ約40%少なかった。平成17年度のH<sup>+</sup>沈着量は,第4次調査期間の中で一番低い値であった。昨年度の報告で伊自良湖の特徴として,暖候期(4~9月)に降水量およびH<sup>+</sup>沈着量が多いこと,暖候期と寒候期でH<sup>+</sup>濃度の差があまりみられないことから,降水量によるH<sup>+</sup>沈着量への寄与が大きいと述べた<sup>2)</sup>。そこで,平成17年度の暖候期と寒候期の降水量を平成15,16年度と比較すると,寒候期は大きな変化はみられなかったが,暖候期は約半分であった。H<sup>+</sup>濃度は平成15年度と同程度であったため,平成17年度のH<sup>+</sup>沈着量減少は暖候期の降水量を反映したものと考えられる。

### 7.3 周辺の調査地点との比較(湿性沈着)

伊自良湖周辺の調査地点から,東海地区(四日市および名古屋緑),関西地区(京都八幡および大阪)および日本海側地区(福井および金沢)を選択し,降水量の月平均値,あるいは降水中非海塩硫

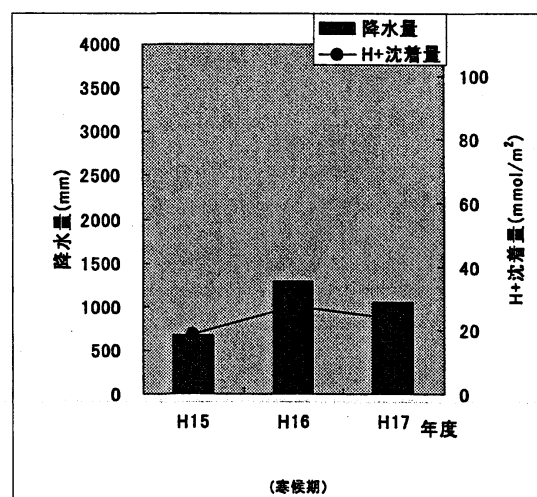
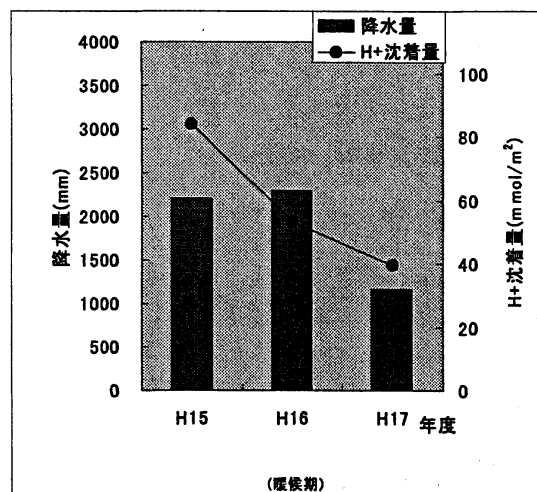
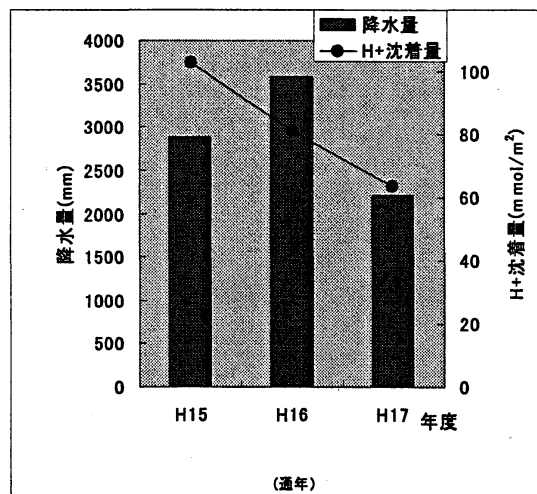


図 7.1 伊自良湖の降水量と沈着量の関係

酸イオン( $\text{nss-SO}_4^{2-}$ )および硝酸イオン( $\text{NO}_3^-$ )等の月平均濃度について、3カ年の経月変化および相関係数一覧を図7.2に示す。ここで、相関係数が0.6以上であれば変動が類似していると判断することとした。

伊自良湖における降水量は、平成15～16年度は東海・関西地区の変動傾向とよく類似し、降水量は東海・関西地区よりも多い傾向にあったが、平成17年度は日本海側に類似した変動および降水量で推移しているのが特徴的であった(図7.2一段目)。平成15～17年度3年間の降水量月間データの相関をみると、東海>関西>日本海であった。

酸性成分である $\text{nss-SO}_4^{2-}$ は東海、関西地区と類似した変動を示すが、濃度は東海地区と比べ8割程度、関西地区とは同程度であった(図7.2二段目)。 $\text{NO}_3^-$ は東海、関西地区と類似した変動を示すが、濃度は東海地区と比べ9割程度、関西地区とは同程度であった。酸性成分の相関は東海>関西>日本海であった(図7.2三段目)。

塩基性成分である $\text{NH}_4^+$ は、3地区のいずれの変動とも類似しておらず、濃度は東海地区と比べ6割程度、関西地区と比べ8割程度であった(図7.2四段目)。 $\text{nss-Ca}^{2+}$ は各地区と類似した変動を示すが、濃度は各地区と比べ5割程度であった(図7.2五段目)。

酸および塩基性成分のバランスにより決定される $\text{H}^+$ は東海地区と類似した変動を示すが、濃度は東海地区と比べ1割ほど高かった(図7.2六段目)。

以上のことから、伊自良湖は、周辺(東海、関西および日本海側地区)の調査地点と比べて、降水量が多く、降水中酸性物質( $\text{nss-SO}_4^{2-}$ および $\text{NO}_3^-$ )の濃度に比べ、塩基性物質( $\text{NH}_4^+$ および $\text{nss-Ca}^{2+}$ )の濃度が低いため、伊自良湖の $\text{H}^+$ 沈着量は、周辺地区より大きい値を示しやすい傾向にあると考えた。

#### 7.4 周辺の調査地点との比較(乾性沈着)

伊自良湖周辺の調査地点から、東海地区(名古屋緑)、関西地区(京都八幡および大阪)および日本海側地区(福井および金沢)を選択し、その大気中粒子状およびガス状成分濃度を比較することにした。フィルターパック法(FP法)による測定結果を用いて、全硫酸(T-SOx:粒子状 $\text{SO}_4^{2-}$ +ガ

ス状 $\text{SO}_2$ )、全硝酸(T-NO<sub>3</sub>:粒子状 $\text{NO}_3^-$ +ガス状 $\text{HNO}_3$ )および全アンモニウム(T-NHx:粒子状 $\text{NH}_4^+$ +ガス状 $\text{NH}_3$ )に成分を区分して検討した。全硫酸(T-SOx)、全硝酸(T-NO<sub>3</sub>)および全アンモニウム(T-NHx)について、3カ年の経月変化および相関係数一覧を図7.3に示す。

伊自良湖の各成分とも暖候期に濃度が高く、寒候期に濃度が低くなる傾向を示し、全硫酸と全硝酸の暖候期は寒候期に比べ2倍程度高い濃度であり、全アンモニウムは1割程度高い傾向を示した。暖候期に濃度が低下している月は、降水量が多く(平成15年7月:605mm,平成15年8月:433mm,平成16年5月:670mm)湿性沈着側に移行したと考えられる。

全硫酸(T-SOx)は、東海および関西地区の変動と類似して暖候期に高い傾向を示したが、日本海側は横ばい、もしくは寒候期に高い傾向を示した。濃度レベルは東海および関西地区の暖候期と比べ7割程度、寒候期で5割程度であり最も低濃度であった。

全硝酸(T-NO<sub>3</sub>)は、東海地区の変動と類似して暖候期に高い傾向を示したが、関西地区、日本海側は横ばい傾向であった。濃度レベルは、東海地区の暖候期と比べ3割程度、寒候期で2割程度であり最も低濃度であった。

全アンモニウム(T-NHx)は、東海地区のパターンと類似して暖候期に高く寒候期に低い傾向を示したが、関西地区、日本海側はその傾向が小さく横ばい傾向を示した。濃度レベルは、東海地区の暖候期と比べ5割程度、寒候期で3割程度であり、最も低濃度であった。

以上のことから、各成分とも周辺地区に比べ濃度は低く、3成分の伊自良湖に対する各地区の相関は東海>関西>日本海であり、経月変動は東海と類似した傾向を示していた。

#### 7.5 周辺の調査地点との比較(全沈着量)

伊自良湖周辺の調査地点から、東海地区(名古屋緑)、関西地区(大阪)および日本海側地区(福井および金沢)(5.5で乾性沈着量が求められている地点)を選択し、湿性沈着量および乾性沈着量を合算した全沈着量について比較を行った。

全硫酸、全硝酸について、3ヶ年の経年変化を図7.4に示す。

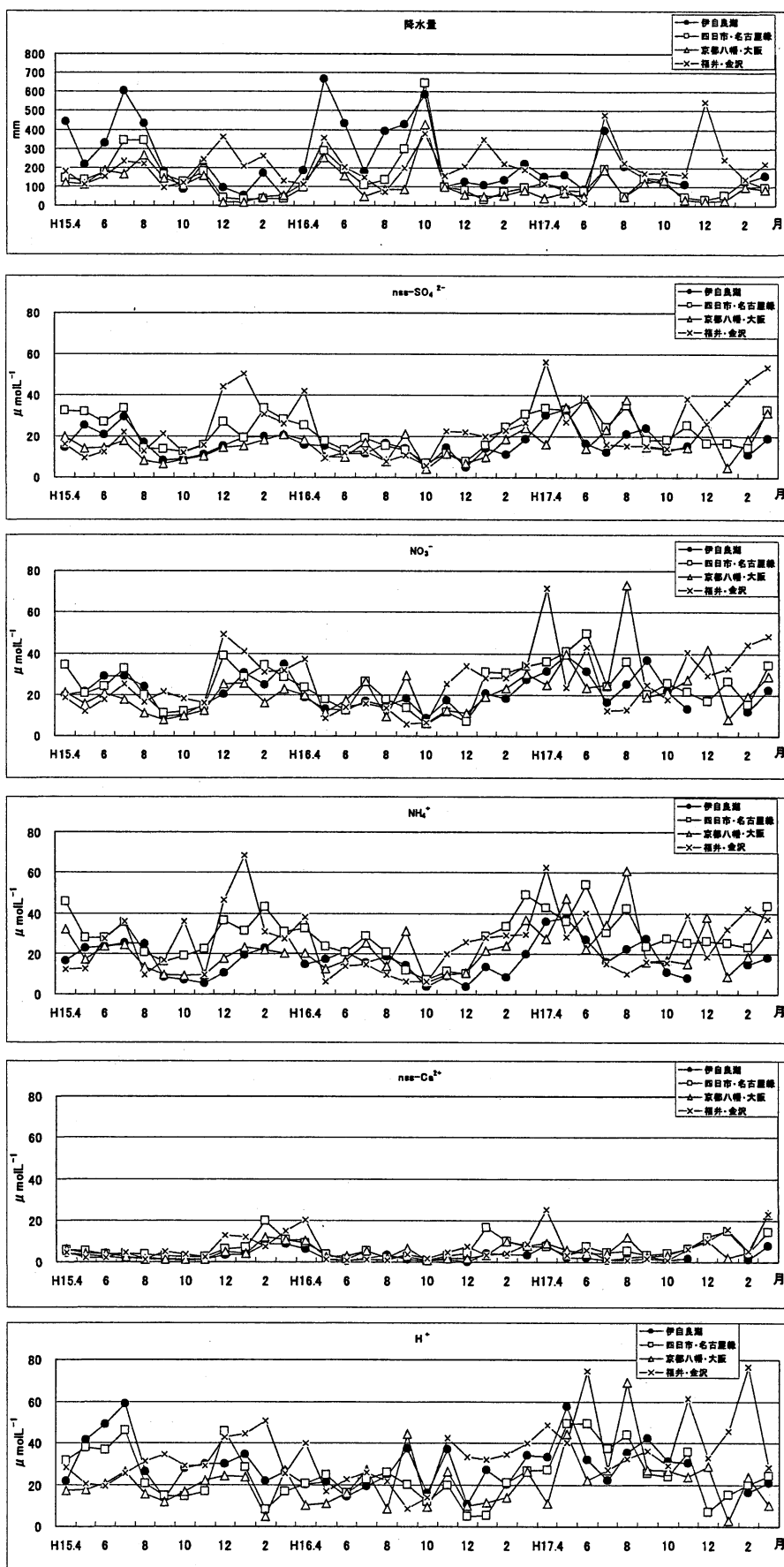


図 7.2 伊自良湖およびその周辺地域における非海塩性分濃度の季節変動

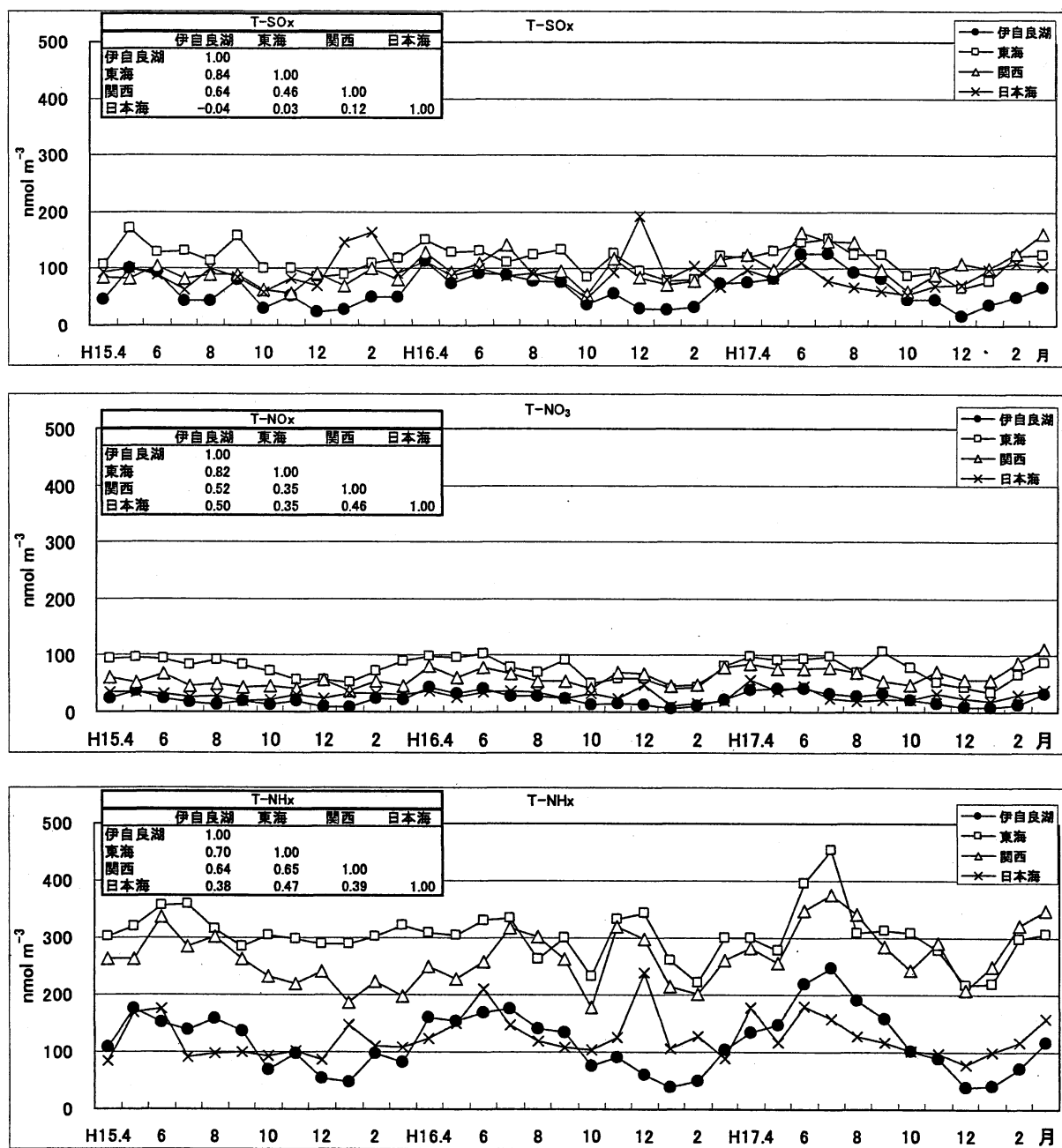


図 7.3 伊自良湖およびその周辺地域における全硫酸，全硝酸，全アンモニウム成分の季節変動

伊自良湖の全硫酸沈着量に対する乾性沈着量の割合は1割程度であった(周辺地区は2割~4割)。また周辺地区と全沈着量と比較した場合、日本海>伊自良湖>東海>関西であった。

全硝酸沈着量に対する乾性沈着量の割合は2割程度であった(周辺地区は2割~7割)。また周辺地区と全沈着量と比較した場合、日本海>伊自良湖≒東海≒関西であった。東海，関西地区は伊自良湖に比べ湿性沈着量は少ないが，乾性沈着量が多く全沈着量は同程度であった。

—参考文献—

- 1) 酸性雨対策検討会：酸性雨対策調査総合取りまとめ報告書，2004
- 2) 全国環境研協議会：酸性雨研究部会：第4次酸性雨全国調査結果報告書(平成16年度)，全国環境研会誌，31，118-186，2006

8. まとめ

8.1 湿性沈着

今回，第4次全環研酸性雨全国調査における，

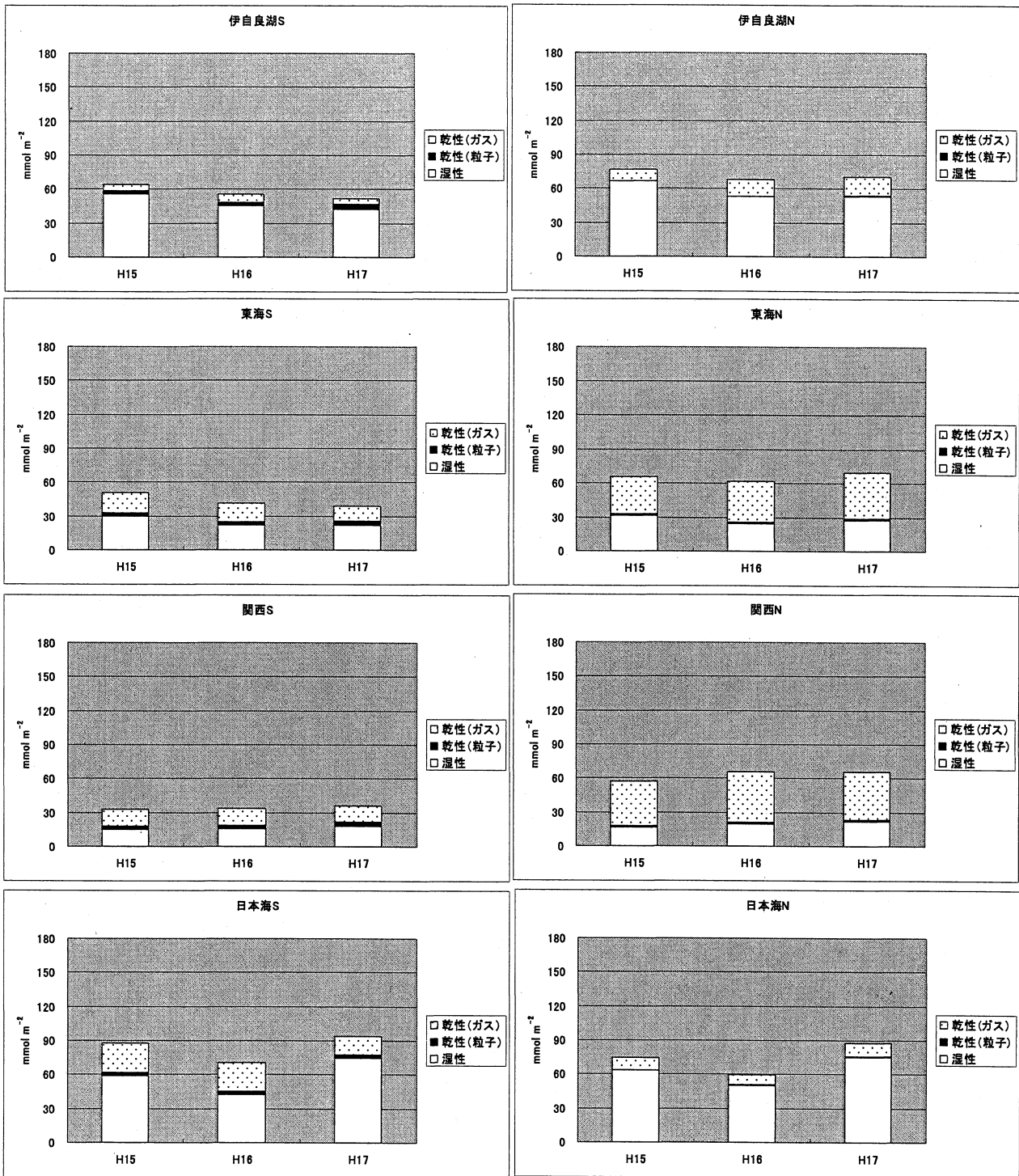


図 7.4 伊自良湖およびその周辺地域における全硫酸，全硝酸成分の年間沈着量

平成15～17年度3年間のとりまとめを実施した。湿性沈着調査では、降水時開放型捕集装置を用いて採取した降水について成分濃度等を測定し、完全度(捕集期間の適合度を含む)が基準範囲内であったデータについて解析を行った。

この3年間の新たな成果としては、①フィール

ドブランクの実態把握および推奨値(暫定)の設定、②地域区分の再検討および区分別の特徴、③排出量区分の設定および区分別の影響把握などが挙げられる。その他にも、本調査により湿性沈着に関する様々な知見が得られてきた。

なお、今回の報告では、平成15～17年度3年間

を中心にとりまとめたため、経年変化については解析対象外とした。近年の東アジア諸国の経済発展は著しく、化石燃料の使用量は漸増していると考えられるため、降水の酸性化について、経年変化等を評価すること、監視を継続することは重要であると考えられる。当研究部会では、平成18～20年度にかけて、第4次調査と同様の手法による調査を継続している。第3次調査(平成11～13年度)と合わせると、同一手法による湿性沈着モニタリングが概ね10年間継続されることになる。10年のスパンで経年的解析を実施すれば、様々な知見が得られることが期待でき、酸性雨調査に対する将来的方向性も見えてくるものと考えられる。また、乾性沈着と併せて解析することにより、総合的な酸性沈着量の把握、反応機構の解明等、より多くの知見が得られると考えられる。

第4次調査には、平成15年度48機関61地点、16年度49機関62地点、17年度48機関62地点の参加があった。測定地点の変更などの理由から、年間データが平成15～17年度3年間継続して有効となったのは、53地点であった。以下に今回得られた知見の概要を示す。

#### (1)測定データの精度

- ①当研究部会で指定した月区切りに基づいて、完全度(測定期間の適合度を含む)の評価を行った結果、月間データでは、平成15年度：2.3%、16年度：2.5%、17年度：3.4%、年間データでは、同様に1.6%、6.5%、4.8%のデータが許容範囲外となり、解析から除外された。年々、完全度が悪化する傾向にある。多くの捕集装置が老朽化し故障が頻発しやすくなったこと、緊縮財政により早期の補修が困難になってきたことなどが、一因であると考えられる。
- ②月平均濃度データの $R_1$ および $R_2$ による検定を用い、測定値の信頼性を評価した。平成15～17年度の基準適合率は、 $R_1$ ：94～96%、 $R_2$ ：97～98%であり、第3次調査に引き続き、分析精度は高い水準で安定していた。
- ③全調査地点の約半数で、フィールドブランク(FB)試験が定期的実施された。FB試料とFB採取前の前降水試料中の成分濃度の相関を基に、捕集装置の洗浄効果を検証した結

果、捕集装置の洗浄は効果的に実施されていることが示唆された。FB試料とFB採取後の後続降水試料中の沈着量を比較した結果、 $K^+$ および $Mg^{2+}$ について捕集装置から後続降水試料への汚染の可能性が示唆された。また、成分毎のFB許容濃度を検討し、各成分濃度の推奨値を提案した。この推奨値を基に計算した電気伝導率(pH=5.6と仮定)の利用は、捕集装置の自主管理に有益であると考えられる。

#### (2)降水量、成分濃度および沈着量

- ①全国に分布する調査地点をいくつかの地域区分に分類するために、月間データを用いて、クラスタ分析を行った。クラスタ分析の結果を中心に、降水量およびイオン成分濃度の大小、地理的条件等も考慮し、北部、日本海側、東部、中央部、西部および南西諸島の6つの地域区分に分類した。この地域区分を用いて解析した結果、地域的な特徴がより明確となった。

- ②第4次調査を平均した降水量、イオン成分濃度および沈着量の概要は以下のとおりであった。

降水量：年間降水量は1,743mmであり、日本海側で多く、北部および東部で少ない傾向を示した。

pH：年加重平均は4.63であった。 $H^+$ 濃度に換算すると $23\mu\text{mol L}^{-1}$ であり、日本海側および東部(特に北関東)で高く、北部および南西諸島で低い傾向を示した。 $H^+$ 沈着量の中央値は、 $37\text{mmol m}^{-2}\text{year}^{-1}$ であり、日本海側で多く、北部および南西諸島で少ない傾向を示した。

酸性成分( $nss\text{-SO}_4^{2-}$ および $\text{NO}_3^-$ )： $nss\text{-SO}_4^{2-}$ および $\text{NO}_3^-$ の年加重平均濃度は、それぞれ17および $19\mu\text{mol L}^{-1}$ であり、 $nss\text{-SO}_4^{2-}$ は日本海側および東部で、 $\text{NO}_3^-$ は東部(特に北関東)で高い傾向がみられた。 $nss\text{-SO}_4^{2-}$ および $\text{NO}_3^-$ の年間沈着量の中央値は、それぞれ29および $32\text{mmol m}^{-2}\text{year}^{-1}$ であり、 $nss\text{-SO}_4^{2-}$ は日本海側、伊自良湖、阿蘇で、 $\text{NO}_3^-$ は日本海側、東部、伊自良湖で多い傾向がみられた。



塩基性成分( $\text{NH}_4^+$ および  $\text{nss-Ca}^{2+}$ ):  $\text{NH}_4^+$ および  $\text{nss-Ca}^{2+}$ の年加重平均濃度は、それぞれ22および  $4 \mu\text{mol L}^{-1}$ であった。 $\text{NH}_4^+$ は東部で顕著に高い傾向がみられた。 $\text{NH}_4^+$ および  $\text{nss-Ca}^{2+}$ の年間沈着量の中央値は、それぞれ34および  $7 \text{mmol m}^{-2}\text{year}^{-1}$ であった。 $\text{NH}_4^+$ は東部および日本海側で多い傾向を示した。 $\text{nss-Ca}^{2+}$ は、春季に多くなる季節変動を示したが、第3次調査と比較して、濃度・沈着量ともに少なく、黄砂の影響が比較的少なかったことが示唆された。

③地域区分別の特徴は以下のとおりであった。  
北部：春季に  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ および  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 濃度が高い傾向が特徴的であった。降水量が通年少なく、イオン成分濃度も春季を除いて低い傾向にあるため、沈着量は年間を通して少ない傾向がみられた。

日本海側：冬季に、 $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ および  $\text{NH}_4^+$ 濃度が高い傾向がみられ、 $\text{H}^+$ も冬季に高い傾向を示した。地理的要因や冬季の風向等を考慮すると、大陸からの汚染物質の移流が示唆された。降水量は夏少冬多、イオン成分濃度も夏低冬高の傾向であるため、沈着量は夏少冬多の傾向が顕著であった。

東部：夏季に  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ および  $\text{NH}_4^+$ 濃度が高い傾向がみられた。 $\text{H}^+$ も夏季に高い傾向を示した。夏季における東部では、大都市圏で発生した大気汚染物質の影響が示唆された。降水量は夏多冬少、イオン成分濃度も夏高冬低の傾向にあり、沈着量は夏多冬少の傾向が顕著であった。

中央部および西部：両地域とも、降水量は夏多冬少、イオン成分濃度は夏低冬高の傾向にあり、沈着量は夏多冬少の傾向を示した。降水量は、中央部では全国平均値より少ない側に、西部では多い側に分布が偏る傾向にあった。

南西諸島：他地域に比較して、降水量は同程度であるが、濃度レベルが通年低く、沈着量は年間を通して少ない傾向がみられた。

④調査地点周辺の  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$  および  $\text{NH}_3$ 排出量に基づき、それぞれの排出量区分を L,M,S に分類して解析した。東部では、 $\text{NO}_x$  排出量 L

地点が集中する大都市圏よりも、M地点が分布する北関東地方において、 $\text{NO}_3^-$ が高濃度になる傾向がみられた。大都市圏で発生した  $\text{NO}_2$ の  $\text{NO}_3^-$ への変換が一因であると考えられる。 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$  および  $\text{NH}_3$ の周辺排出量と、降水中の  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ および  $\text{NH}_4^+$ 濃度について、降水量を制御した偏相関を求めた結果、西部の  $\text{NO}_x$  排出量と降水中  $\text{NO}_3^-$ 濃度についてのみ、相関が有意に高かった。この現象の原因説明は今後の課題であるが、乾性沈着も併せて解析することにより、より詳細な検討が可能となると思われる。

## 8.2 乾性沈着(FP法)

いわゆる酸性雨においては、湿性沈着に比べて乾性沈着の評価はかなり遅れていたが、第3次調査から開始した乾性沈着調査も7年(H14年度は調査なし)が経過し、多くの調査地点で高精度にデータが得られるようになってきた。この間、全環研としてはFP法の普及を行い、FP法の補間およびFP法では測定できない成分を測定するためのパッシブ法の普及、あるいは開発を行ってきた。また沈着量の評価にはインファレンシャル法モデルを共同開発してきた。今後も経年的に調査解析を実施し、沈着量の把握、反応機構の解明等に努めることが望まれている。

本章では、H15年度から17年度の第4次調査のFP法による調査結果をとりまとめた。H15年度および16年度の調査地点数については、すでに報告しているので省略する。H17年度の乾性沈着調査のうち、FP法での調査は27機関36地点で実施された。以下に今回得られた知見の概要を示す。

### 8.2.1 大気汚染物質濃度

#### (1) ガス状成分濃度

①3カ年の経年変化は、ほぼ横ばいに推移した。第3次調査結果から連続して最高値を示した調査地点も見られた。

②3カ年の経月変化(季節変動)は、多くの調査地点で毎年類似の変動パターンを繰り返していたが、その共通する支配的なパターンを見出し、以下に記した。

③  $\text{SO}_2$ の季節変動は、全体に緩やかではあるが、秋季に低く、冬季に高くなる傾向が見られた。

- ④ HNO<sub>3</sub>ガスの季節変動は最も明確に表れ、夏季に高く冬季に低くなる傾向がみられた。
- ⑤ HCl ガスの季節変動は、全体に緩やかではあるが、HNO<sub>3</sub>ガスと同様に夏季に高く冬季に低くなる傾向が見られた。
- ⑥ NH<sub>3</sub>ガスの季節変動は、夏季に高く冬季に低くなる傾向が見られた。
- ⑦ 地域区分で見ると、酸性ガス(SO<sub>2</sub>+HNO<sub>3</sub>+HCl)および塩基性ガス(NH<sub>3</sub>)とも、全国平均より首都圏、中京圏および関西圏を含む地域(東部および中央部)では、高濃度を示した。
- ⑧ 東部では、酸性ガスより塩基性ガスが高濃度を示した。塩基性ガス(NH<sub>3</sub>)は、畜産影響に限らず、交通量の多い首都圏からの移流の評価が検討課題である。

### (2) 粒子状成分濃度

- ① 3年間を通じて、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度は西部や南西諸島で、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度は東部で高濃度であった。Cl<sup>-</sup>、Na<sup>+</sup>およびMg<sup>2+</sup>濃度は、北部および日本海側で冬季に高濃度であった。また、3年間の中でH17年度は最も高い濃度が観測された。
- ② また、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度はH17年度に高濃度であったが、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度は3年間を通じてほぼ横ばいの濃度が観測された。
- ③ 概ねCl<sup>-</sup>とNa<sup>+</sup>濃度の挙動は類似していたが、中央部および東部ではクロリンロスと考えられる不一致が見られた。
- ④ Ca<sup>2+</sup>濃度は春季を中心に北部以外の地域で黄砂の影響が見られた。
- ⑤ イオンバランスは概ね良好であった。
- ⑦ NH<sub>4</sub><sup>+</sup>のカウンターイオンは主にnss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>であることが確認出来たが、検討した地点の半数以上でNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の寄与も大きいことが分かった。

### (3) 排出量との関係

- ① SO<sub>2</sub>とnss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>以外のガス状成分、粒子状成分およびガスと粒子の濃度之和は排出量と相関関係が認められた。

### (4) その他

- ① H15~17年度の河内、H15および16年度の喜入、H17年度の鹿児島、辺戸岬では特異なデータが目立ち、原因の解明が必要である。
- ② 粒子とガスの相互作用、たとえばHNO<sub>3</sub>と

NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、HClとCl<sup>-</sup>、NH<sub>3</sub>とNH<sub>4</sub><sup>+</sup>について、アーティファクトの数値による評価が必要である。

- ③ FP法はリモートサイト等の感度向上を目的として、最適な流量や抽出水量の調整が必要である。

### 8.2.2 大気沈着量評価

- ① FP法で得られたガス状成分濃度(SO<sub>2</sub>、HNO<sub>3</sub>、NH<sub>3</sub>)および粒子状成分濃度(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)から、乾性沈着量の評価を行った。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(SO<sub>2</sub>)沈着量、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>沈着量、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>沈着量のいずれも粒子状成分よりガス状成分の沈着量が多かった。
- ② 乾性沈着量を湿性沈着量と比較すると、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(SO<sub>2</sub>)沈着量については全地点で湿性沈着のほうが多かったが、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>沈着量は4地点で、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>沈着量は2地点で乾性沈着のほうが多くなった。
- ③ 概ね年平均成分濃度が高いほど、年乾性沈着量が多くなる傾向にあるが、地点間で比較すると、年平均成分濃度の高低と年乾性沈着量の多少の関係が逆転する場合がみられた。

### 8.3 パッシブ法

本章では、平成15から17年度の第4次調査のパッシブ法による調査結果をとりまとめた。平成15年度および16年度の調査地点数については、すでに報告しているので省略する。平成17年度の乾性沈着調査のうち、パッシブ法での調査は31機関57地点で実施された。以下に今回得られた知見の概要を示す。

#### 8.3.1 N式法

- ① NH<sub>3</sub>以外の成分はFP法と濃度がほぼ一致した。NH<sub>3</sub>はFP法のアーティファクトにより濃度差が生じたと考えられた。
- ② O<sub>3</sub>はAUTOと濃度がほぼ一致した。NO<sub>2</sub>およびNO<sub>x</sub>はAUTOとほぼ濃度の推移が一致した。
- ③ 濃度はO<sub>3</sub>>NO<sub>x</sub>>NO<sub>2</sub>>NH<sub>3</sub>>SO<sub>2</sub>>HCl>HNO<sub>3</sub>の順で、各年度の平均濃度レベルは各成分とも同程度であった。
- ④ HNO<sub>3</sub>は夏季に高く冬季に低いという典型的な季節パターンを示した。NO<sub>x</sub>排出区分別の平均濃度はNO<sub>x</sub>排出区分を反映していた。
- ⑤ HClもHNO<sub>3</sub>と同様の季節パターンを示した。特にL区分でその傾向が見られることから、夏季

に Cl<sup>-</sup> から HCl への変換が起こりやすいと推測された。

⑥ SO<sub>2</sub> は HNO<sub>3</sub> 程顕著に季節パターンを示さなかった。SO<sub>2</sub> 排出区分別の平均濃度は排出区分を反映していた。

⑦ O<sub>3</sub> は多くの地点で春から夏にかけて高濃度になった。NO<sub>x</sub> 排出区分別の平均濃度は M, S>L と、NO<sub>x</sub> 排出量の多い都市部で O<sub>3</sub> が低いことと合致していた。

⑧ NH<sub>3</sub> は典型的な季節変動はみられなかった。NH<sub>3</sub> 排出区分別の平均濃度は NH<sub>3</sub> ガスの排出区分を反映していた。

⑨ NO<sub>2</sub> および NO<sub>x</sub> は L 区分で冬季に高く夏季に低いというパターンを示したが、M から S 区分にいくにしたがってそのような明瞭なパターンが得られなかった。排出区分別の平均濃度は NO<sub>x</sub> ガスの排出区分を反映していた。

### 8.3.2 O 式法

① NO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>x</sub> は調査地点周辺の NO<sub>x</sub> 排出量と、O<sub>3</sub> は標高と、NH<sub>3</sub> は調査地点周辺の NH<sub>3</sub> 排出量および NO 濃度と正の有意な相関が、また O<sub>3</sub> は NO<sub>x</sub> 濃度と負の有意な相関がみられた。

② O<sub>3</sub> は春に、NH<sub>3</sub> は夏や秋に濃度が高い地点が多かったが、他の成分では共通の季節変動は明確ではなかった。

③ O<sub>3</sub> は年平均濃度で植物影響が懸念される 40ppb 以上の地点があり、調査が急がれる。

④ O 式法による SO<sub>2</sub> 濃度の測定には、ろ紙の枚数を増やす、抽出水量を少なくするなどの対策が必要である。

⑤ NH<sub>3</sub> は NO との関連から、自動車などの発生源の影響が大きいと考えられた。

⑥ NO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>x</sub> は温度依存式で濃度を算出した方が自動測定機による濃度と良く一致することが認められた。

⑦ FP 法との比較、札幌北における拡散デニュー

ダ法との比較から、O 式法による NH<sub>3</sub> 濃度が FP 法のそれより低かったのは FP 法におけるアーティファクトの影響と考えられた。

### 8.4 伊自良湖における湿性および乾性沈着

伊自良湖は本州の中央部に位置し、夏季には東海地区等の都市部からの汚染、冬季には日本海側と同様に大陸からの越境汚染の影響が現れる地点ではないかと予想したが、第 4 次酸性雨全国調査(平成 15~17 年度)において伊自良湖の降水量、湿性成分濃度(酸性成分)および乾性成分濃度(酸性成分)の変動は、東海地区と類似している傾向がみられた。ただし、平成 17 年度の降水量は日本海側に類似した変動を示しており東海および日本海側地区の両方の影響が混在している可能性もあり、今後検討を要すると考えられた。湿性沈着については東海地区に比べ降水量は 7 割ほど多く、酸性成分濃度は 9 割程度、塩基性成分濃度は 6 割程度であった。このことにより、酸および塩基性成分のバランスにより決定される H<sup>+</sup> 濃度は東海地区に比べ高い傾向を示し、降水量の多さから H<sup>+</sup> 沈着量が多くなると考えられる。また乾性沈着については、東海地区に比べ、酸性成分濃度(全硫酸(T-SO<sub>x</sub>) + 全硝酸(T-NO<sub>3</sub>))は 4 割程度、塩基性成分(全アンモニウム(T-NH<sub>x</sub>))は 4 割程度であった。平成 15~17 年度の結果からは、上記のような要因により、伊自良湖集水域への H<sup>+</sup> 沈着量が多くなったと考えられる。しかし、乾性沈着量を含めた全沈着量を比較した場合、伊自良湖だけが際だって高い値を示している訳ではないため、このような地点が他にも存在する可能性がある。今後は過去に遡った解析を含め、周辺環境の酸性化に注視していく必要があると考えられた。

(注：誌面の都合により、付表については次号にて掲載いたします)