

# 第5次酸性雨全国調査報告書(平成24年度)

## 全国環境研協議会 酸性雨広域大気汚染調査研究部会

堀江洋佑, 岩崎綾, 木戸瑞佳, 遠藤朋美, 山口高志, 高嶋司, 菊谷有希, 川本長雄, 濱村研吾, 福田裕, 松本利恵, 横山新紀, 北村洋子, 野口泉, 家合浩明, 米谷康治, 野澤直史, 松倉祐介

### はじめに

全国環境研協議会による酸性雨全国調査は1991年度からの第1次調査に始まり、現在2009年度からの第5次調査を実施しています。

この間の調査を振り返ると、第1次調査(1991～1993年度)では、ろ過式採取法(バルク)による調査を行い、全国的な降水の酸性化を明らかにしました。

第2次調査(1995～1997年度)では、夏季、冬季に日単位調査や流跡線解析を行いました。この結果、冬季に日本海側で沈着量が多く、硫酸イオンを多く含んだ気塊が中国や朝鮮半島を通過していたこと、カルシウムイオンを多く含む気塊はモンゴルや中国北東部を起源とする場合が多かったことなどを明らかにし、酸性物質の移流の可能性が示唆されました。

第3次調査(1999～2001年度)では、湿性沈着(降水時開放型捕集装置法)に加えて乾性沈着を把握するために、4段ろ紙法(フィルターパック法)によるガス・エアロゾル調査を実施しました。この結果、都市部における酸性雨の状況、硫酸化合物や窒素化合物の地域特性、さらに大気中のガス成分、粒子状成分について全国的な濃度分布とその季節変化を明らかにするとともに、乾性沈着量の推定を行いました。

第4次調査(2003～2008年度)では、乾性沈着量の空間分布について、より正確に把握するために第3次調査の内容に加えてフィルターパック法では測定できない窒素化合物、オゾン濃度等が測定可能であるパッシブ法を導入しました。また、乾性沈着速度を算出するプログラムを共同開発し、乾性沈着量の評価を実施しました。なお、第4次調査は当初2003～2005年度の予定でしたが、中国における硫酸化合物や窒素化合物の排出量が急増する傾向が見られたため、2008年度までの3年間、調査を延長しました。

第4次調査までの調査で得られた知見を活かし、東アジアからの影響を含めた広域大気汚染の解明も目的とするため、2009年度に部会名称を「酸性雨調査研究部会」から「酸性雨広域大気汚染調査研究部会」と改め、第5次調査を実施して

おります。

当報告書では、第5次調査の4年目である2012年度の調査結果を報告します。この成果が、各地域でのデータ解析評価の一助となれば幸いです。

また、東アジア地域の経済発展に伴う酸性物質排出量増加の背景から、調査結果の解析では広域大気汚染についても検討を行っており、今後も継続したデータ収集・解析により、東アジア酸性雨モニタリングネットワークの充実に貢献したいと考えています。

このように、本部会の取組みは、日本における酸性雨調査を面的および項目的に補完しており、環境省および(国)立環境研究所と連携して全国的な情報・知見の集積を行う上で、地方研究機関の役割・貢献がきわめて大きいことを示していると思われま

す。加えて、最近ではPM<sub>2.5</sub>による大気汚染等の問題により、環境行政に対する国民の関心が非常に高くなっております。このような中で、われわれ地方環境研究機関が中心となって独自の調査研究を行っていくことは、環境行政の推進に必要不可欠であり、今後も継続していくことが重要であると思われま

す。最後になりましたが、行財政状況の大変厳しい中、本部会の活動に御参加いただきました全国環境研協議会会員機関と調査担当の皆様、本調査の企画・解析等に御尽力されました各委員、有益な御助言・御指導をいただきました有識者の皆様、本調査に対し多大な御協力・御支援をいただきました環境省、(国)立環境研究所、(一財)日本環境衛生センター／アジア大気汚染研究センター、ならびにその他の多くの皆様に、この場をお借りしまして深くお礼を申し上げます。今後も引き続き、当部会の活動に皆様の御支援・御協力を賜りますようお願い申し上げます。

平成26年7月

全国環境研協議会

酸性雨広域大気汚染調査研究部会

部会長 工藤 真哉

(青森県環境保健センター所長)

1. 調査目的

全国環境研協議会(以下、全環研)は、表1.1.1に示すように1991年度から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。第1次から第3次調査までは3カ年の調査の後、1年間の準備期間を経て次の調査を行ってきたが、2003～2005年度の予定で開始した第4次調査では急速に増大し始めた中国のSO<sub>2</sub>およびNO<sub>x</sub>排出量の影響などが懸念されたことから、追加調査として3カ年、2008年度まで計6年間の調査を実施した。なお、第1～4次調査結果(2008年度まで)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(<http://db.cger.nies.go.jp/dataset/acidrain/ja/index.html>)にて公開されている。

2009年度からは、これまでの調査に加え窒素成分のより高度な沈着量の把握やバックグラウンドオゾン濃度の把握などを含めた、第5次調査を実施している。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、①国際標準の方法である降水時開放型捕集装置(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バ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。第5次調査の特徴としては、①第4次調査から準備年をおかずに継続して実施していること、②パッシブ法を小川式(O式)に統一することにより、広域の解析・とりまとめを目指すこと、③アンモニア・アンモニ

表 1.1.1 全国環境研協議会・酸性雨広域大気汚染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			
	降水成分		降水成分		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		
調査手法	ろ過式採取法(バルク採取)による原則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		降水時開放型捕集装置(ウェットオンリー採取)による原則1週間単位の試料採取	フィルターバック法による原則1-2週間単位の試料採取		
調査期間	通年調査		夏季および冬季の2週間調査		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HP( <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HP( <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HP( <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			
報告書の公表	全国公害研誌 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))		全国公害研誌 VOL.21, NO.4, (第2次酸性雨全国調査報告書(平成7年度)) 全国公害研誌 VOL.22, NO.4, (第2次酸性雨全国調査報告書(平成8年度)) 全国公害研誌 VOL.23, NO.4, (第2次酸性雨全国調査報告書(平成9年度))		全国環境研誌 VOL.26, NO.2, (第3次酸性雨全国調査報告書(平成11年度)) 全国環境研誌 VOL.27, NO.2, (第3次酸性雨全国調査報告書(平成12年度)) 全国環境研誌 VOL.28, NO.3, (第3次酸性雨全国調査報告書(平成11～13年度))			
調査対象	第4次酸性雨全国調査			第5次酸性雨全国調査				
	湿性沈着		乾性沈着	湿性沈着		乾性沈着		
調査地点数	2003年度:61地点 2004年度:61地点 2005年度:62地点 2006年度:57地点 2007年度:61地点 2008年度:60地点	2003年度:32地点 2004年度:34地点 2005年度:35地点 2006年度:28地点 2007年度:28地点 2008年度:29地点	2003年度:59地点 2004年度:61地点 2005年度:59地点 2006年度:39地点 2007年度:34地点 2008年度:37地点	2009年度:72地点 2010年度:67地点 2011年度:66地点 2012年度:66地点	2009年度:32地点 2010年度:35地点 2011年度:36地点 2012年度:34地点	2009年度:42地点 2010年度:41地点 2011年度:38地点 2012年度:36地点		
調査手法	降水時開放型捕集装置(ウェットオンリー採取)による原則1週間単位の試料採取		フィルターバック法によるガスおよび粒子状成分調査, 原則1-2週間単位の試料採取	パッシブサンプラー(O式およびN式)によるガス成分調査, 月単位の試料採取		降水時開放型捕集装置(ウェットオンリー採取)による原則1週間単位の試料採取	フィルターバック法によるガスおよび粒子状成分調査, 原則1-2週間単位の試料採取	パッシブサンプラー(O式)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			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HPに掲載予定			国立環境研究所地球環境研究センターHPに掲載予定				
報告書の公表	全国環境研誌 VOL.30, NO.2, (第4次酸性雨全国調査報告書(平成15年度)) 全国環境研誌 VOL.31, NO.3, 4, (第4次酸性雨全国調査報告書(平成16年度)) 全国環境研誌 VOL.32, NO.3, 4, (第4次酸性雨全国調査報告書(平成17年度)) 全国環境研誌 VOL.33, NO.3, 4, (第4次酸性雨全国調査報告書(平成18年度)) 全国環境研誌 VOL.34, NO.3, 4, (第4次酸性雨全国調査報告書(平成19年度)) 全国環境研誌 VOL.35, NO.3, 4, (第4次酸性雨全国調査報告書(平成20年度))			全国環境研誌 VOL.36, NO.3, (第5次酸性雨全国調査報告書(平成21年度)) 全国環境研誌 VOL.37, NO.3, (第5次酸性雨全国調査報告書(平成22年度)) 全国環境研誌 VOL.38, NO.3, (第5次酸性雨全国調査報告書(平成23年度))				

表 2.1.1 調査地点の属性および調査内容

Table with columns: 支所, 都道府県名, 地点名, 調査機関名, 排出量 (SO2, NOx, NH3), 地域区分, 緯度, 経度, 標高, 観測年, 観測項目, 標高, 海岸からの距離, サンプナー設置位置地上高, 土地利用など. The table lists various monitoring sites across Japan, including locations like 利尻, 旭川, 稚内, 札幌, 仙台, 東京, 大阪, 福岡, etc., with their respective coordinates and environmental data.

注1) SO2, NOxおよびNH3排出量による区分 斜体: 少ない地域 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, ◆: 国研研・地球環境研究センター, 北大との共同研究成果, ▲: 一部実施  
注4) FP: 4段ろ紙, O式: バグダツ法, 自動: 常時監視局 注5) 旧名称は河内 注6) 旧名称は駒西 注7) 2013/11/23までの測定地点 注8) 2013/1/23から測定地点変更 注9) 旧名称は小杉

ウムイオンの成分ごとの評価を目指すことなどが挙げられる。

## 2. 調査内容

### 2.1 調査概要

2012年度の調査参加機関は表 2.1.1 に示す52機関であり、湿性沈着調査地点は66地点、乾性沈着調査地点は52地点(フィルターパック法：34地点、パッシブ法：36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。なお、環境省のデータとは降水量の算出方法(気象データを用いる場合と貯水量を用いる場合)などデータの算出法が一部異なるため、数値が一致しない場合があることに注意が必要である。

2012年度の調査期間は原則として2012年3月26日～2013年3月25日であり、季節および月の区切

表 2.1.2 調査期間の季節・月区分

季節	月	平成24年度	週
春	4	3月26日～5月7日	6
	5	5月7日～6月4日	4
夏	6	6月4日～7月2日	4
	7	7月2日～7月30日	4
	8	7月30日～8月27日	4
秋	9	8月27日～9月24日	4
	10	9月24日～11月5日	6
	11	11月5日～12月3日	4
冬	12	12月3日～12月28日	4
	1	12月28日～1月28日	4
	2	1月28日～2月25日	4
春	3	2月25日～3月25日	4

(注)週単位の試料交換日は原則として月曜日とした。

表 2.1.3 全国環境研協議会・酸性雨広域大気汚染調査研究部会組織

部会役職	所 属	氏 名	担当年度	報告書等担当部分
部会長	川崎市環境総合研究所	山田 健二郎	H24	
	青森県環境保健センター	工藤 真哉	H25	
理事委員	さいたま市健康科学研究センター	宮崎 元伸	H24	
	秋田県健康環境センター	高橋 浩	H25	
理事委員代理	さいたま市健康科学研究センター	城 裕樹	H24	
支部委員	青森県環境保健センター	松倉 祐介	H24	D
	秋田県健康環境センター	高嶋 司	H25	D
	埼玉県環境科学国際センター	松本 利恵	H24-25	D, 5.3章
	名古屋市環境科学調査センター	大場 和生	H24	D
	奈良県景観・環境総合センター	菊谷 有希	H25	D, 4章
	島根県保健環境科学研究所	田部 貴大	H24	D
	山口県環境保健センター	川本 長雄	H25	D, 4章
	福岡県保健環境研究所	濱村 研吾	H24-25	D, 5.1-5.2章
委員	地方独立行政法人北海道立総合研究機構 環境・地質研究本部 環境科学研究センター	野口 泉	H24-25	
	〃	山口 高志	H24-25	6章
	宮城県保健環境センター	北村 洋子	H24-25	6章
	新潟県保健環境科学研究所	家合 浩明	H24-25	
	〃	遠藤 朋美	H24-25	5章
	千葉県環境研究センター	横山 新紀	H24-25	6章
	富山県環境科学センター	木戸 瑞佳	H24-25	5.1-5.2章
	三重県保健環境研究所	西山 亨	H24	4章
	公益財団法人ひょうご環境創造協会 兵庫県環境研究センター	堀江 洋佑	H24-25	1-4章
	広島市衛生研究所	山水 敏明	H24	
	広島市衛生研究所	福田 裕	H25	5.3章
	宮崎県衛生環境研究所	中村 雅和	H24	5.1-5.2章
	沖縄県衛生環境研究所	岩崎 綾	H24-25	4章
	国立大学法人東京農工大学 農学部	松田 和秀	H24-25	
	法政大学 生命科学部	村野 健太郎	H24-25	
有識者	独立行政法人国立環境研究所 地球環境研究センター	向井 人史	H24-25	
	〃	藍川 昌秀	H25	
	一般財団法人日本環境衛生センター アジア大気汚染研究センター	大泉 毅	H24-25	
	大気環境学会中国・四国支部	大原 真由美	H25	
	環境省	後藤 隆久	H24-25	
事務局	川崎市環境総合研究所	小塚 義昭	H24	
	〃	竹内 淨	H24	
	〃	財原 宏一	H24	
	青森県環境保健センター	野澤 直史	H25	
	青森県環境保健センター	松倉 祐介	H25	

(注)「報告書担当部分」におけるDはデータ収集、数字は報告書の章を表す。

りは表 2.1.2 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・酸性雨広域大気汚染調査研究部会が主導して行われた。2012～2013年度の部会組織および報告書の担当を表 2.1.3 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および都市域から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る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った。なお、解析に用いるデータは表 2.1.2 に示す月単位である。

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間比較調査に本調査参加機関も多数参加し、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。

### 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 2.2.1 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種のろ紙<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3～4次調査<sup>4)</sup>と同様に表 2.2.1 に示した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くため、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、細孔を開けたサンプラーのカバーによる(拡散長抵抗)方法である小川式パッシブ法(以下、パッシブ法)を用いている。

表 2.2.1 測定項目別の捕集ろ紙

項目	捕集ろ紙名	
F P	粒子状成分	テフロン(PTFE)
	HNO <sub>3</sub>	ポリアミド
	SO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +ポリアミド
	HCl	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +ポリアミド
	NH <sub>3</sub>	リン酸+ポリアミド
パ ッシ ブ	NO <sub>2</sub>	トリエタノールアミン(TEA)
	NO <sub>x</sub>	TEA+PTIO
	NH <sub>3</sub>	クエン酸
	O <sub>3</sub>	NaNO <sub>2</sub>
	(SO <sub>2</sub> )*	TEA もしくは K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>

\*第5次調査では測定対象外

2012年度のパスシブ法の調査地点は36地点である。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、採取単位は原則1ヶ月である。

パスシブ法は、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、拡散長抵抗方法が用いられ、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、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。とくにSO<sub>2</sub>に関しては、都市部以外の地域では精度の高い測定結果を得るのは困難であるため第5次調査では測定対象となっていない。しかし、従来のマニュアル<sup>7)</sup>で用いられていたトリエタノールアミン(TEA)ではなく、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>により改良された低濃度用ろ紙の測定結果と、従来法との換算式も報告されている<sup>8)</sup>。これを受け、メーカーからK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>含浸ろ紙が市販されるようになった。このことにより、従来のマニュアル<sup>7)</sup>に加えて、マニュアルとは異なる点を含む全環研用パスシブ法のマニュアル補足版を作成した。

### 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。本データはFP法およびパスシブ法による測定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。

2012年度の自動測定機の調査地点は21地点である。

### 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、近隣の発生源の影響などを考慮し、対象地点を選択して解析するためである。

本調査では、Kannariら(2007)<sup>9)</sup>による2000年度ベースの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、必要に応じて排出量別の解析を実施した。それぞれの排出量は3次メッシュ(約1km四方)で得られており、調査地点周辺(半径20km相当:対象範囲は、測定地点を中心とした半径20kmの円内に3次メッシュの中心点が存在するメッシュとした。)の排出量を算出した。

### 一参考文献一

- 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, [http://www.env.go.jp/air/acidrain/man/wet\\_deposi/index.html](http://www.env.go.jp/air/acidrain/man/wet_deposi/index.html)
- 4) 全環研:第3次酸性雨全国調査報告書(平成11~13年度のとまとめ), 全国環境研会誌, 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パ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) 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(改訂版), 2010年8月, <http://www.city.yokohama.lg.jp/kankyo/mamoru/kenkyu/shiryo/pub/d0001/d0001.pdf>
- 8) 恵花孝昭, 野口泉, 樋口慶郎, 2009. O式パスシブサンプラー法におけるSO<sub>2</sub>捕集剤の検討(第2報), 第50回大気環境学会年会講演要旨集, p.437
- 9) A. Kannari, Y. Tonooka, T. Baba, K. Murano: Development of multiple-species 1 km × 1 km resolution hourly basis emissions inventory for Japan, *Atmos. Environ.*, 41, 3428-3439, 2007

### 3. 気象概況および大気汚染物質排出量の状況

降水量が多い場合、湿性沈着成分濃度は低下するが、沈着量は増加する。また気温および日射は乾性沈着成分の生成や存在形態に影響すると考えられる。一方、硫黄酸化物(SO<sub>2</sub>)、窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)およびアンモニア(NH<sub>3</sub>)排出量の状況も成分濃度や沈着量に反映されると考えられる。これらのことから、ここでは気象概況および大気汚染物質排出量の状況を示す。

#### 3.1 2012年度の気象概況

2012年度の主な特徴は、春から夏にかけての高温傾向や冬が低温傾向であったこと、5月上旬の北・東日本太平洋側の記録的な大雨、台風による沖縄・奄美の夏の大雨、活発な梅雨前線の活動による7月11日から14日にかけての九州北部地方の記録的な大雨等である。

年平均気温は、全国的に平年並だった。年降水量は、沖縄・奄美でかなり多く、北・東日本日本海側、西日本で多かった。北・東日本太平洋側では平年並だった。年間日照時間は、沖縄・奄美でかなり少なく、北日本太平洋側、西日本で少なかった。一方、東日本日本海側でかなり多く、北日本日本海側、東日本太平洋側で多かった。

春の平均気温は、4月および5月は全国的に平年並みであったが、3月は東・西日本、沖縄・奄美でかなり高かった。春の降水量は、沖縄・奄美以外の地域では全体的に少なかった。春の日照時間は、4月および5月は東日本太平洋側を除く全国的に少ない傾向であり、3月は北日本日本海側を除き全国的に多い傾向であった。

夏の平均気温は、北日本から西日本にかけて高かった。沖縄・奄美では平年並だった。夏の降水量は、西日本太平洋側、沖縄・奄美でかなり多く、西日本日本海側で多かった。鹿児島県では、夏の降水量の多い方からの一位を更新した。一方、北日本太平洋側ではかなり少なく、東日本で少なかった。北日本日本海側は平年並だった。夏の日照時間は、東日本日本海側でかなり多く、北日本日本海側、東日本太平洋側で多かった。一方、沖縄・奄美ではかなり少なく、西日本太平洋側で少なかった。北日本太平洋側、西日本日本海側では平年並だった。

秋の平均気温は、北日本でかなり高く、東日本

で高かった。北日本では平年を1℃以上上回った。沖縄・奄美ではかなり低かった。西日本では平年並だった。秋の降水量は、北日本日本海側でかなり多く、北日本太平洋側、東日本日本海側、沖縄・奄美で多かった。東日本太平洋側、西日本では平年並だった。秋の日照時間は、東日本でかなり多く、西日本太平洋側で多かった。一方、北日本、沖縄・奄美で少なかった。西日本日本海側では平年並だった。

冬の平均気温は、北日本から西日本にかけて低く、北日本では平年を1℃以上下回った。一方、沖縄・奄美では高かった。冬の降水量は、北日本日本海側でかなり多く、北日本太平洋側、東・西日本日本海側、西日本太平洋側で多かった。東日本太平洋側、沖縄・奄美では平年並だった。冬の日照時間は、北日本日本海側で少なかった。一方、東日本太平洋側では多かった。北日本太平洋側、東日本日本海側、西日本、沖縄・奄美では平年並だった。冬の降雪の深さ合計は、北日本日本海側で多く、北日本太平洋側、東日本で平年並だった。西日本では少なかった。冬の最深積雪は、北日本では平年を上回った所が多く、東・西日本では平年並か平年を下回った所が多かった。

黄砂観測日数は3月と4月が多かった。前年度13日に対し、21日と増加した<sup>2)</sup>。

2012年度の各月における降水量、気温および日射(日照時間)の概況を表3.1.1に示す。

#### 3.2 SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>などの排出量のトレンドと分布

北東アジアにおける人為起源のSO<sub>2</sub>およびNO<sub>x</sub>排出量は、図3.2.1に示すように中国および極東ロシアが多い<sup>3)</sup>。また図3.2.2に示す中国のSO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>排出量のトレンド<sup>4,5)</sup>は、図3.2.3に示す中国、韓国および日本のエネルギー消費のトレンド<sup>6)</sup>とも合致しており、日本と韓国の排出量に比べ、中国の排出量の変動は大きく、90年代半ばから2000年頃まではやや停滞したが、その後再び排出量が増加し、2007年以降、SO<sub>2</sub>排出量が漸減したとの報告<sup>7)</sup>もあるが、その排出量はいまだ多く、NO<sub>x</sub>排出量は増加傾向のままと考えられる。

SO<sub>2</sub>の発生源としては火山の寄与も大きい。2000年に噴火した三宅島雄山の活動は低下しているものの、桜島では2009年度から爆発回数、降灰

表 3.1.1 気象概況(<http://www.jma.go.jp/jma/press/tenko.html>)

平均気温	
4月	北日本で低く、東日本で平年並だった。西日本、沖縄・奄美では高かった。
5月	全国的に平年並だった。
6月	北・東日本、沖縄・奄美では平年並で、西日本で低かった。
7月	全国的に高かった。
8月	北日本から西日本では高く、北・東日本で平年を1℃以上上回った。一方、沖縄・奄美では低かった。
9月	北・東日本でかなり高く、北日本で平年を3℃以上、東日本では平年を1℃以上上回った。西日本では高かった。札幌(北海道)、仙台(宮城県)、熊谷(埼玉県)、彦根(滋賀県)など51地点で9月の月平均気温の高い方からの一位を更新した。一方、沖縄・奄美では低かった。
10月	北日本でかなり高く、東日本で高かった。北日本で平年を1℃以上上回った。釧路、広尾(以上、北海道)、むつ(青森県)では10月の月平均気温の高い方からの一位を更新した。一方、沖縄・奄美では低かった。西日本では平年並だった。
11月	東・西日本、沖縄・奄美で低く、西日本で平年を1℃以上下回った。北日本では平年並だった。
12月	東日本でかなり低く、北日本、西日本で低かった。北日本から西日本にかけて平年を1℃以上下回った。沖縄・奄美では平年並だった。
1月	北日本から西日本にかけて低く、北日本では平年を1℃以上下回った。沖縄・奄美では平年並だった。
2月	沖縄・奄美でかなり高く、平年を1℃以上上回った。一方、北・東日本では低かった。西日本では平年並だった。
3月	東・西日本、沖縄・奄美でかなり高く、東日本で平年を2℃以上上回り、西日本、沖縄・奄美では平年を1℃以上上回った。宇都宮(栃木県)、静岡、延岡(宮崎県)、高知など26地点で3月の月平均気温の高い方からの一位を更新した。北日本では平年並だった。
降水量	
4月	北・東日本、西日本太平洋側で平年並で、西日本日本海側で少なかった。沖縄・奄美では多かった。
5月	西日本でかなり少なく、東日本日本海側で少なかった。大阪、奈良、日田(大分県)、都城(宮崎県)、宿毛(高知県)では、5月の月降水量の少ない方からの一位を更新した。一方、北日本太平洋側でかなり多く、東日本太平洋側で多かった。白河(福島県)、水戸(茨城県)、日光(栃木県)では、5月の月降水量の多い方からの一位を更新した。北日本日本海側、沖縄・奄美では平年並だった。
6月	西日本太平洋側でかなり多く、東日本太平洋側、沖縄・奄美で多かった。宮崎、延岡、油津(以上、宮崎県)、枕崎(鹿児島県)では、6月の月降水量の多い方からの一位を更新した。一方、北・東日本日本海側で少なかった。北見枝幸(北海道)では、6月の月降水量の少ない方からの一位を更新した。北日本太平洋側、西日本日本海側では平年並だった。
7月	北・東日本太平洋側では少なかった。北・東日本日本海側、西日本、沖縄・奄美では平年並だった。日田(大分県)では7月の月降水量の多い方からの一位を更新した。
8月	沖縄・奄美でかなり多く、平年の200%を上回った。与那国島、久米島(以上、沖縄県)、沖永良部(鹿児島県)では8月の月降水量の多い方からの一位を更新した。一方、北日本太平洋側ではかなり少なく、東日本では少なかった。河口湖(山梨県)では8月の月降水量の少ない方からの一位を更新した。北日本日本海側、西日本では平年並だった。
9月	東日本日本海側、沖縄・奄美で多かった。北日本日本海側、東日本太平洋側、西日本では平年並で、北日本太平洋側で少なかった。
10月	沖縄・奄美で少なかった。一方、北日本太平洋側、東日本日本海側で多かった。北日本日本海側、東日本太平洋側、西日本では平年並だった。
11月	北日本、東日本日本海側でかなり多く、東日本太平洋側、西日本で多かった。深浦(青森県)、秋田、酒田(山形県)では、11月の月降水量の多い方からの一位を更新した。沖縄・奄美では平年並だった。
12月	北日本、西日本でかなり多く、東日本日本海側、東日本太平洋側、沖縄・奄美で多かった。網走、札幌、帯広、紋別(以上、北海道)、山口では、12月の月降水量の多い方からの一位を更新した。降雪の深さ月合計は、北日本日本海側、東日本、西日本日本海側で多かった。北日本太平洋側、西日本太平洋側では平年並だった。月最深積雪は、北・東日本を中心に平年を上回ったところが多かった。紋別(北海道)では、12月の月最深積雪の大きい方からの一位を更新した。
1月	北日本太平洋側、西日本日本海側で少なかった。北日本日本海側、東日本、西日本太平洋側、沖縄・奄美では平年並だった。降雪の深さ月合計は、東日本太平洋側で多く、北日本、東日本日本海側、西日本では平年並だった。月最深積雪は、北日本を中心に平年を上回った所が多かった。
2月	北日本日本海側、西日本で多かった。雲仙岳(長崎県)では2月の月降水量の多い方からの一位を更新した。一方、沖縄・奄美では少なかった。北日本太平洋側、東日本では平年並だった。
3月	降雪の深さ月合計は、北・東日本で平年並だった。西日本では少なかった。浦河(北海道)では、2月の降雪の深さ月合計の多い方からの一位を更新した。月最深積雪は、北日本では平年を上回った所が多かった。東・西日本でかなり少なく、北日本太平洋側で少なかった。一方、北日本日本海側、沖縄・奄美で多かった。仙台(宮城県)、福島、福井、鳥取など8地点では3月の月降水量の少ない方からの一位を更新し、小樽(北海道)、西表島(沖縄県)では3月の月降水量の多い方からの一位を更新した。
3月	降雪の深さ月合計は、北日本日本海側で平年並だった。北日本太平洋側では少なかった。紋別(北海道)では、3月の降雪の深さ月合計の多い方からの一位を更新した。月最深積雪は、北日本で平年を上回った所が多かった。
日照時間	
4月	北日本太平洋側、東日本日本海側、沖縄・奄美で少なかった。西日本では多く、北日本日本海側、東日本太平洋側では平年並だった。
5月	北日本で少なく、東日本日本海側、西日本、沖縄・奄美で平年並だった。東日本太平洋側では多かった。
6月	西日本太平洋側、沖縄・奄美でかなり少なく、西日本日本海側で少なかった。八丈島(東京都)、尾鷲(三重県)、都城、油津(以上、宮崎県)では6月の月間日照時間の少ない方からの一位を更新した。一方、東日本日本海側ではかなり多く、北日本日本海側で多かった。北・東日本太平洋側では平年並だった。
7月	北日本日本海側で多く、北日本太平洋側、東・西日本、沖縄・奄美では平年並だった。
8月	東日本ではかなり多く、北日本で多かった。小名浜(福島県)、軽井沢(長野県)、水戸(茨城県)など5地点では8月の月間日照時間の多い方からの一位を更新した。一方、沖縄・奄美ではかなり少なく、名護(沖縄県)では8月の月間日照時間の少ない方からの一位を更新した。西日本では平年並だった。
9月	東日本でかなり多く、北日本日本海側、西日本太平洋側で多かった。深浦(青森県)、若松(福島県)、富山、高田(新潟県)では9月の月間日照時間の多い方からの一位を更新した。北日本太平洋側、西日本日本海側では平年並で、沖縄・奄美で少なかった。
10月	東・西日本太平洋側でかなり多く、東・西日本日本海側で多かった。北日本、沖縄・奄美では平年並だった。
11月	北日本、東日本日本海側でかなり少なく、西日本日本海側、沖縄・奄美で少なかった。紋別(北海道)、むつ(青森県)では11月の月間日照時間の少ない方からの一位を更新した。東・西日本太平洋側では平年並だった。
12月	北日本日本海側、西日本でかなり少なく、北日本太平洋側、東日本日本海側、沖縄・奄美で少なかった。阿久根(鹿児島県)では12月の月間日照時間の少ない方からの一位を更新した。東日本太平洋側では平年並だった。
1月	北日本から西日本にかけての太平洋側でかなり多く、北日本から西日本にかけての日本海側で多かった。若松(福島県)、名古屋(愛知県)では1月の月間日照時間の多い方からの一位を更新した。沖縄・奄美では平年並だった。
2月	北日本日本海側で少なかった。寿都(北海道)では2月の月間日照時間の少ない方からの一位を更新した。一方、沖縄・奄美では多かった。北・東日本太平洋側、東日本日本海側、西日本では平年並だった。
3月	西日本日本海側、沖縄・奄美でかなり多く、東日本日本海側、東・西日本太平洋側で多かった。屋久島(鹿児島県)では3月の月間日照時間の多い方からの一位を更新した。一方、北日本日本海側でかなり少なかった。羽根、留萌(以上、北海道)では3月の月間日照時間の少ない方からの一位を更新した。北日本太平洋側では平年並だった。



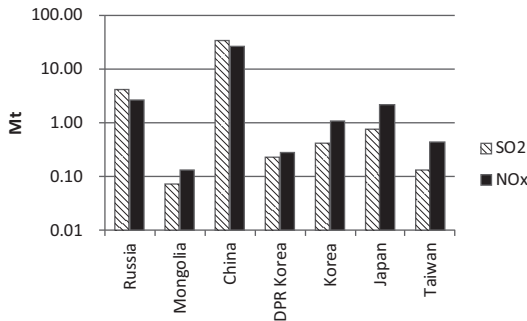


図 3.2.1 ロシアおよび北東アジアにおける SO<sub>2</sub>および NO<sub>x</sub>排出量(2008年)<sup>2)</sup>

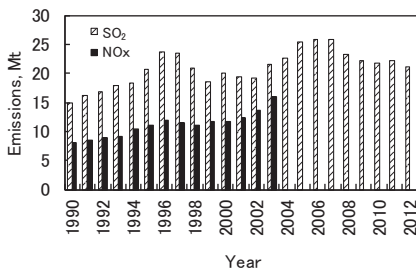


図 3.2.2 中国における SO<sub>2</sub>および NO<sub>x</sub>排出量<sup>3,4)</sup>

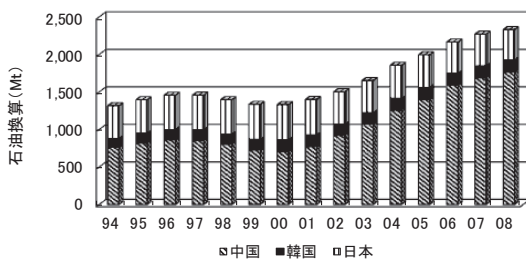


図 3.2.3 中国、韓国および日本のエネルギー消費のトレンド<sup>5)</sup>

量などが増加し、その活動がやや高まった状態となっている<sup>8)</sup>。2012年度の桜島火山活動状況<sup>9)</sup>について表 3.2.1 に示す。

国内における人為発生源由来の SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>および NH<sub>3</sub>排出量では、SO<sub>2</sub>および NO<sub>x</sub>排出量は関東から北九州にかけての工業地帯および高速道路などの幹線道路近傍の排出量が多い<sup>10)</sup>。また NH<sub>3</sub>排出量は酪農などを含む農業部門からの排出も多い傾向がみられている。なお、1995年度の分布と比べると幹線道路近傍の SO<sub>2</sub>排出量は減少し

表 3.2.1 2012年度の桜島火山活動状況

	降灰量 (gm <sup>-2</sup> )	爆發回数 (回)	噴火回数 (回)
4月	19	107	127
5月	1658	64	89
6月	951	51	73
7月	293	61	77
8月	142	43	59
9月	194	48	73
10月	153	35	61
11月	137	55	71
12月	13	44	56
1月	11	96	124
2月	24	119	132
3月	8	61	74

ており、軽油の硫黄分削減効果が認められている<sup>11)</sup>。

#### —参考文献—

- 1) 気象庁報道発表資料, <http://www.jma.go.jp/jma/press/tenko.html>, 2013
- 2) 気象庁: 黄砂, [http://www.data.kishou.go.jp/obs-env/kosahp/kosa\\_data\\_index.html](http://www.data.kishou.go.jp/obs-env/kosahp/kosa_data_index.html), 2013
- 3) J. Kurokawa, T. Ohara, T. Morikawa, S. Hanayama, G. Janssens-Maenhout, T. Fukui, K. Kawashima, and H. Akimoto: Emissions of air pollutants and greenhouse gases over Asian regions during 2000–2008: Regional Emission inventory in ASia (REAS) version 2, *Atmos. Chem. Phys.*, **13**, 11019–11058, 2013
- 4) 国家环境保护总局: [http://jcs.mep.gov.cn/hjzl/zkgb/2011zkgb/201206/t20120606\\_231049.htm](http://jcs.mep.gov.cn/hjzl/zkgb/2011zkgb/201206/t20120606_231049.htm), 2012など
- 5) H. Tian, J. Hao, Y. Nie: Recent trends of NO<sub>x</sub> Emissions from energy use in China, *Proceeding of 7th International Conference on Acidic Deposition*, **32**, 2005
- 6) 環境省環境統計集, <http://www.env.go.jp/doc/toukei/contents/>, 2012
- 7) 大原利真: 東アジアにおける広域越境大気汚染モデリングの最新動向, *水環境学会誌*, **35**, 6–9, 2012
- 8) 気象庁: 火山, <http://www.seisvol.kishou.go.jp/tokyo/volcano.html>, 2012
- 9) 鹿児島地方気象台, 桜島の噴火についての統計資料, [http://www.jma-net.go.jp/kagoshima/vol/kazan\\_top.html](http://www.jma-net.go.jp/kagoshima/vol/kazan_top.html)
- 10) A. Kannari, Y. Tonooka, T. Baba, K. Murano: Development of multiple-species 1 km × 1 km resolution hourly basis emissions inventory for Japan, *Atmos. Environ.*, **41**, 3428–3439, 2007
- 11) 都市環境学教材編集委員会: 都市環境学, 森北出版, 2003

#### 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、2012年度のとりまとめについて報告する。

2012年度の湿性沈着調査に対し、47機関66地点の参加があった。ただし、4.1で示すとおりデータの精度が基準を満たしていない地点については、参考値として扱い、解析からは除外した。また、土浦(茨城県)のデータについては収集が遅れたため、表4.2.1には反映されているが解析には使用しなかった。

なお、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2.1.1参照)。

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前に、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。

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、全国環境研協議会酸性雨広域大気汚染調査研究部会(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。定義については、既報<sup>1)</sup>を参照頂きたい。

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。

2012年度は、月間データでは766個中10データ(1.3%)が除外され、年間データでは65地点3地点が除外された。除外データは参考値として扱った。なお、装置の故障等により、ある期間常時開

放捕集となった地点については、原則としてその期間のデータを参考値扱いとした。

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>)と分析精度管理調査結果

表4.1.1に示すように、「湿性沈着モニタリング手引き書(第2版)」<sup>2)</sup>に従って、イオンバランス(以下、R<sub>1</sub>)および電気伝導率バランス(以下、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、本来、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は個々の試料ごと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て、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>を評価した。

完全度の基準を満たした地点の月間データにおいて、R<sub>1</sub>による評価では、全ての項目が測定された704個のデータ中、R<sub>1</sub>が許容範囲内にあったデータは683個(適合率97.0%)であった。同様に、R<sub>2</sub>による評価では、R<sub>2</sub>が許容範囲内にあったデータは696個(適合率98.7%)であった。R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>の分布を図4.1.1に示す。2003~2011年度におけるR<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>の適合率は、R<sub>1</sub>:92~97%、R<sub>2</sub>:97~98%の範囲にあり高いレベルで保たれている<sup>1,3,4,5,6,7,8,9,10)</sup>。

704個のデータ中、R<sub>1</sub>またはR<sub>2</sub>が許容範囲外であったデータは26個(3.4%)であった。許容範囲外データのうち、R<sub>1</sub>>0かつR<sub>2</sub><0となったデータがもっとも多く(14個(54%))、測定の際にカチオンを過大評価している可能性が示唆された。R<sub>1</sub>>0かつR<sub>2</sub>>0となったデータが次に多く(15個(39%))、未測定アニオンの存在が示唆された。

次に、分析精度管理調査について検討した。環境省が国設大気環境・酸性雨測定所(以下、国設

表 4.1.1 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>)の許容範囲

$\Sigma C_i + \Sigma A_i$ ( $\mu\text{eq L}^{-1}$ )	$R_1(\%) =$ $\{(\Sigma C_i - \Sigma A_i) / (\Sigma C_i + \Sigma A_i)\} \times 100$	$\Lambda_{\text{obs}}$ ( $\text{mS m}^{-1}$ )	$R_2(\%) =$ $\{(\Lambda_{\text{cal}} - \Lambda_{\text{obs}}) / (\Lambda_{\text{cal}} + \Lambda_{\text{obs}})\} \times 100$
< 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( $\mu\text{eq L}^{-1}$ )

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

$\Lambda_{\text{obs}}$ : 降水試料の電気伝導率測定値

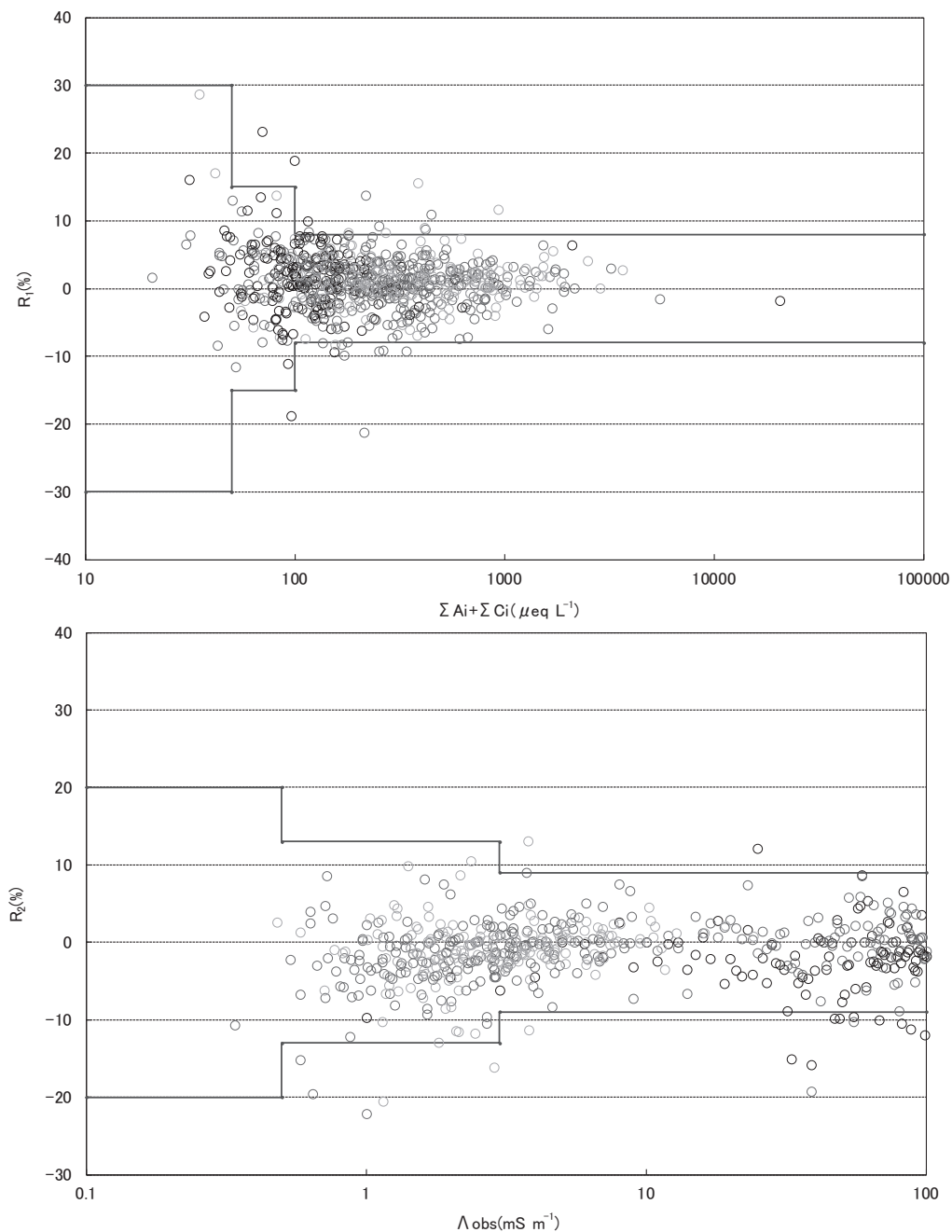


図 4.1.1 イオンバランス( $R_1$ )と総イオン濃度( $\Sigma A_i + \Sigma C_i$ )および電気伝導率バランス( $R_2$ )と実測値との比較

局)を有する自治体を対象に行っている酸性雨測定分析機関間比較調査は、全環研から環境省への要望により、国設局以外の希望自治体についても分析精度管理調査(分析機関間比較調査)として実施されている。同調査は、模擬酸性雨試料(高濃

度および低濃度の2種類)を各機関に配布し、その分析結果を解析することにより、分析機関に存在する問題点や測定の信頼性の評価を行っている。環境省の協力のもと、2012年度は全環研会員の自治体のうち国設局を管理している機関(以下、

国設局管理機関)21機関を除き36機関(以下、精度管理参加機関)がこの調査に参加した。このうち全環研に湿性沈着の結果を報告している機関(以下、全環研報告機関)は28機関であった。

精度管理機関による測定成分ごとのフラグ数と相対標準偏差を表4.1.2に示す。フラグ数は、東アジア酸性雨モニタリングネットワーク(EANET)の精度管理目標値(DQOs: Data Quality Objectives, 分析の正確さ: ±15%)を用い、DQOsの2倍まで(±15%~±30%)の測定値にはフラグEを、DQOsの2倍(±30%)を超える測定値にはフラグXを付けて判定した。相対標準偏差を求める際には、分析精度管理調査結果報告書<sup>10)</sup>の方法に従い、平均値から標準偏差の3倍以上はずれている測定値は棄却した。

高濃度試料ではDQOsを満たすデータが96.9%、フラグEまたはフラグXが付いたデータは、それぞれ2.6%および0.6%であった。また、低濃度試料では、DQOsを満たすデータが89.2%、フラグEまたはフラグXが付いたデータは、それぞれ9.1%および1.7%であった。2011年度<sup>10)</sup>に比較して、高濃度試料は、数値の悪化が見られたが、低濃度試料については、フラグの割合が減少し改善が見られた。フラグは陽イオン(とくに低濃度試料)において、多く付与された。

一方、国設局管理機関(21機関)が2012年度に行った精度管理調査<sup>11)</sup>では、高濃度試料ではDQOsを満たすデータが99.5%、フラグEまたはフラグXが付いたデータは、それぞれ0.5%および0.0%であった。低濃度試料では、DQOsを満たすデータが96.7%、フラグEまたはフラグXが付いたデータは、それぞれ2.4%および1.0%であった。陽イオンの分析データの一部にフラグがついた。

次に、精度管理参加機関間でバラツキの大きな成分を確認するため、各成分の測定結果の相対標準偏差を比較した。高濃度試料については8%以下、低濃度試料では13%以下であった。とくに低濃度試料の $K^+$ と $Ca^{2+}$ 、 $NH_4^+$ のバラツキが大きかった。国設管理機関が2012年度に行った分析精度管理調査では、高濃度試料の相対標準偏差が6%以下、低濃度試料は13%以下であった。

以上の結果から、全環研報告機関と国設局管理機関のフラグの付与率および相対標準偏差を比較すると、全環研報告機関のほうがフラグ付与率および相対標準偏差ともに高かった。年々、分析精度の向上に努め、概ね精度よく測定が実施されているが、さらなる改善が望まれる。とくに低濃度試料に関してはより一層の改善が必要である。

表4.1.2に示すように、各機関の測定結果のバラツキが大きい成分は、高濃度、低濃度試料ともに陽イオンであり、また、陽イオンにフラグの付与数が圧倒的に多かった。これらの項目の分析精度のさらなる向上により、全体の精度改善に繋がることが期待される。また、pHではフラグ付与数が0であり、バラツキも小さいが、 $H^+$ 濃度に換算すると、大きなバラツキが予想される。 $R_1$ および $R_2$ の計算過程では $H^+$ 濃度として効いてくること、実際の降水試料の評価では $H^+$ 沈着量としての評価も重要であることなどから、pHについては、 $H^+$ 濃度として測定機関間のバラツキがより小さくなるよう努力していく必要性が考えられる。

続いて、イオン成分の定量下限値とフラグ付与の関係について調べた。定量下限値は、イオン成分分析用検量線を作成する際の最低濃度標準液を5回以上の繰り返し測定したときの標準偏差(s)から求められる。検出下限値は $3s(\mu\text{mol L}^{-1})$ 、

表 4.1.2 平成24年度分析精度管理調査におけるフラグ数と相対標準偏差

	pH	EC	$SO_4^{2-}$	$NO_3^-$	$Cl^-$	$Na^+$	$K^+$	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$NH_4^+$
高濃度試料	フラグE	0	0	0	1	0	1	2	2	1
	フラグX	0	0	0	0	0	0	1	1	0
	相対標準偏差	1.0% (n=35)	3.3% (n=36)	3.0% (n=35)	4.5% (n=35)	2.4% (n=34)	3.9% (n=34)	7.5% (n=35)	6.9% (n=34)	7.5% (n=34)
低濃度試料	フラグE	0	0	2	3	0	2	6	6	4
	フラグX	0	0	0	0	0	0	1	2	1
	相対標準偏差	1.8% (n=35)	3.2% (n=35)	5.9% (n=35)	6.6% (n=35)	2.8% (n=34)	5.3% (n=34)	10.3% (n=34)	10.7% (n=34)	8.9% (n=33)

定量下限値は $10\text{s}(\mu\text{mol L}^{-1})$ として計算される。このため、定量下限値は、イオン類測定の際の定量値のバラツキ度合いとみなすことができる。イオン成分の定量下限値が定量下限値に係るDQOsを満たしていない機関数と、その機関のうち分析精度管理調査でフラグが付与された機関数について表4.1.3に示す。定量下限値がDQOsを満たしていない機関数が多いイオン成分は、 $\text{Ca}^{2+}$ (7機関(21%))、 $\text{Na}^{+}$ (5機関(15%))の順であった。DQOsを満たしていない機関のうち、分析精度管理調査の高濃度試料と低濃度試料でフラグが付与された機関数は、 $\text{Ca}^{2+}$ で1機関であり、他の項目ではみられなかった。以上のことと前述のフラグ数から、必ずしも、定量下限値>DQOsの場合にフラグが付与されるということではなく、また、フラグが付与されたからといって定量下限値>DQOsであるということではなかった。

さらなる分析精度向上のためには、日常の実降水試料測定における $R_1$ および $R_2$ の管理だけにとどまらず、酸性雨測定分析精度管理調査を積極的に活用し、配布される模擬酸性雨試料などを「標準参照試料」として利用した日常的な分析精度の管理を実施していくことが望ましいと考える。

#### 4.1.3 フィールドブランク

フィールドブランク試験を実施するごとに、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から、フィールドブランク

(以下、FB)についての全国一律の推奨値(暫定)を提案した<sup>5)</sup>。

2012年度調査において、FB試験は41地点(全67地点の約61%)にて計497回実施された。表4.1.4にFB推奨値と、それを超過したデータ数および割合を示した。超過したデータ割合が高い順に $\text{K}^{+}$ で2.8%(14回)、 $\text{Cl}^{-}$ で1.8%(9回)、 $\text{Na}^{+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ および電気伝導率(EC)で1.2%(6回)、 $\text{NO}_3^{-}$ で1.0%(5回)であり、その他イオンでは1%未満であった。

41地点中3地点で推奨値超過データ数の約9割を占めていた。今回の結果から、ルート部などの洗浄操作はほとんどの地点で適正に実施されていることが示されたが、一部の地点において高濃度のFB試料がみられた。高濃度が検出された際や、鳥の糞、黄砂、虫、植物片、種子などの汚染に気づいた場合は、洗浄操作の徹底、チューブの交換などを実施し、流路からの汚染を低減化する必要があると考えられる。また、FB試料に濁りや不溶性のコンタミネーションがみられないかを確認し、ポータブルの電気伝導率計により電気伝導率を測定することにより、流路からの汚染が少なく保たれているか現場にてチェックをすることが望ましい。各機関にてFB試験を実施し、捕集装置の自主管理を実行することを推奨する。

#### 4.2 pH, EC およびイオン成分濃度

ここでは、2012年度の湿性沈着調査におけるpH, EC およびイオン成分濃度について報告す

表 4.1.3 定量下限値が精度管理目標値を満たしていない機関数、およびその機関のうち分析精度管理調査でフラグが付与された機関

	n=35							
	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^{-}$	$\text{Cl}^{-}$	$\text{Na}^{+}$	$\text{K}^{+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{NH}_4^{+}$
定量下限値がDQOsを満たしていない機関数	0	0	3	5	1	7	2	0
上記機関のうち、低濃度試料のフラグがついた機関数	0	0	0	0	0	1	0	0
上記機関のうち、高濃度試料のフラグがついた機関数	0	0	0	0	0	1	0	0
定量下限値に係るDQOs( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	0.3	0.5	0.5	0.3	0.3	0.2	0.3	0.8

表 4.1.4 フィールドブランク推奨値および超過データ数

	41 地点 n=497								
	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^{-}$	$\text{Cl}^{-}$	$\text{NH}_4^{+}$	$\text{Na}^{+}$	$\text{K}^{+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	EC
推奨値 (単位: $\mu\text{mol L}^{-1}$ (イオン成分), $\text{mS m}^{-1}$ (EC))	5	3	12	10	15	3	5	3	0.5
超過データ数	4	5	9	0	6	14	3	6	6
全データ数に占める割合	0.8%	1.0%	1.8%	0.0%	1.2%	2.8%	0.6%	1.2%	1.2%

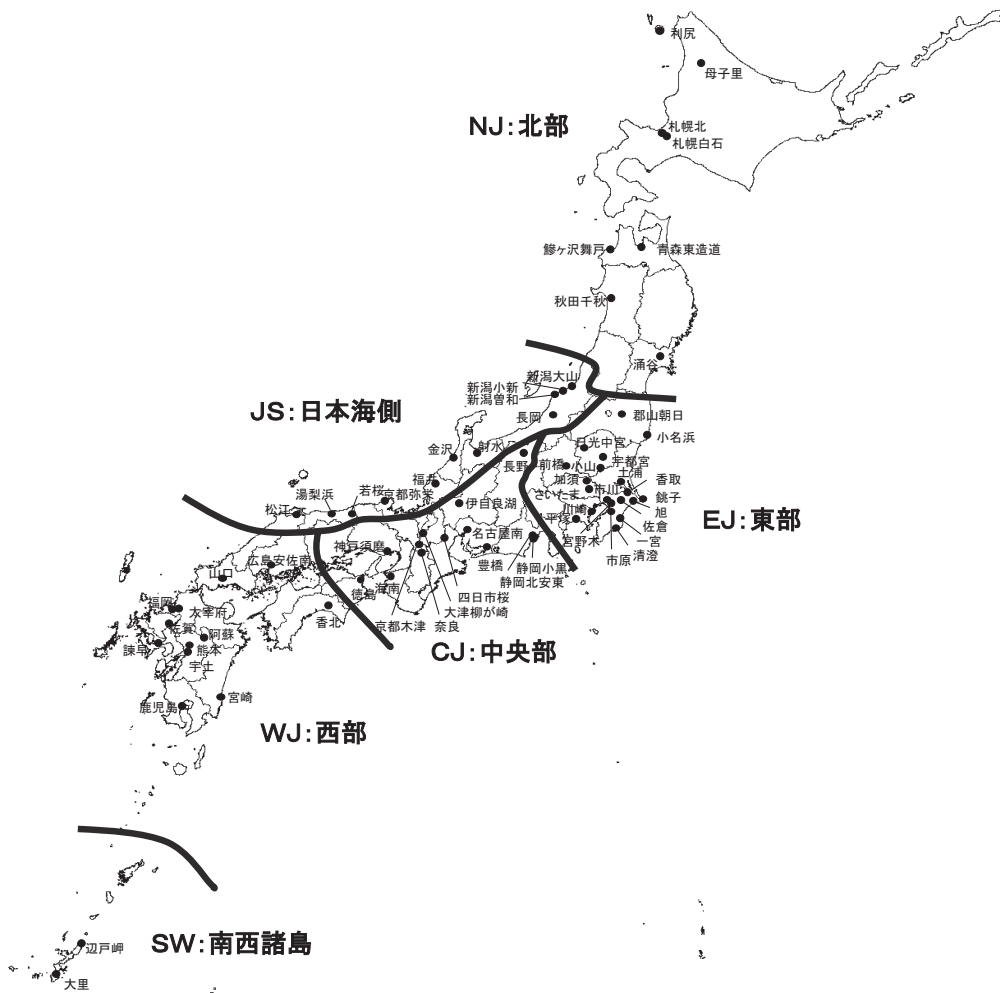


図 4.2.1 地域区分

る。

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

**4.2.1 降水量および酸性成分濃度による地域区分**

地域ごとの特徴を把握するために、全国に分布する調査地点を、「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。地点ごとの地域区分を、図 4.2.1 および表 4.2.1 に示す。なお、地域区分の設定方法等については、既報<sup>1)</sup>を参照頂きたい。

**4.2.2 pH, EC およびイオン成分濃度の年加重平均値**

2012年度の年間データが有効となった地点(62地点)における、降水量および湿性イオン成分濃度等の年加重平均濃度を表 4.2.1 に示す。また、降水量および主要イオン成分濃度について、地域区分別に箱ひげ図を図 4.2.2 に示す。なお、“nss-”は「非海塩性(nss: non sea salt)」を表し、海塩



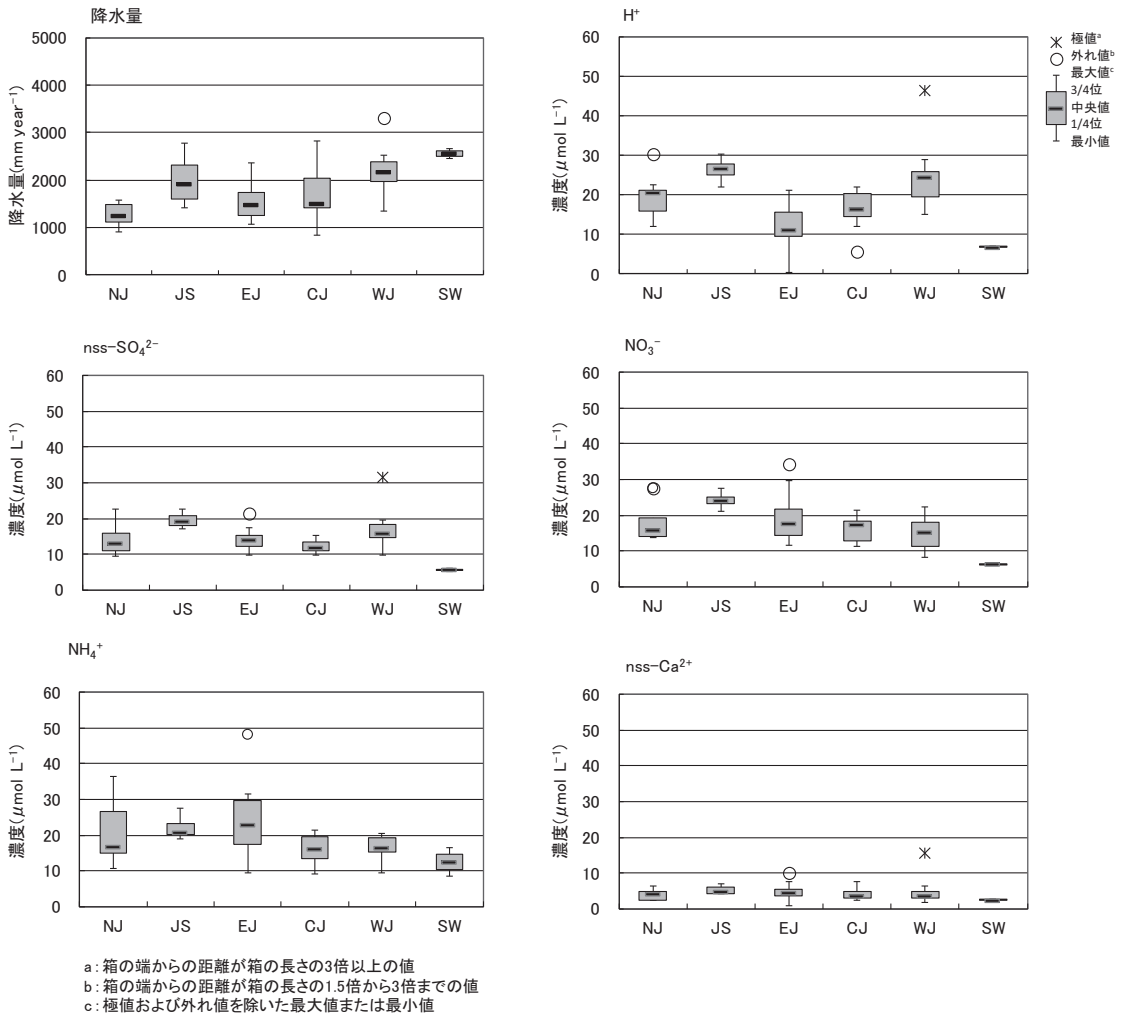


図 4.2.2 降水量および主要イオン成分の年加重平均濃度の分布

部で高く、東日本および南西諸島で低い傾向がみられた。

年間平均 EC は、0.96(日光中宮)~15.78mS m<sup>-1</sup>(辺戸岬)の範囲で、加重平均は2.84mS m<sup>-1</sup>であった。

海塩粒子からの寄与を示す成分として大気では Na<sup>+</sup>が用いられる。年間平均 Na<sup>+</sup>濃度では、6.0(日光中宮)~968.4μmol L<sup>-1</sup>(辺戸岬)の範囲で、加重平均は100.6μmol L<sup>-1</sup>であった。

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。

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。

年間平均 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度は、5.3(大里)~31.5 μmol L<sup>-1</sup>(鹿児島)の範囲で、加重平均は14.8 μmol L<sup>-1</sup>であった。地域別では、日本海側および西部で高く、南西諸島で低い傾向を示した。

年間平均 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度は、6.2(辺戸岬)~34.4 μmol L<sup>-1</sup>(前橋)の範囲で、加重平均は17.9μmol L<sup>-1</sup>であった。地域別では、北部および日本海側で高く、南西諸島で低い傾向を示した。

降水中の塩基性成分については、次のとおりであった。

年間平均 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度は、8.5(辺戸岬)~63.5 μmol L<sup>-1</sup>(旭)の範囲で、加重平均は20.4μmol



$L^{-1}$ であった。地域別では、北部、日本海側および東部で高く、南西諸島で低い傾向を示した。

年間平均  $nss-Ca^{2+}$  濃度は、0.9 (旭) ~15.5  $\mu mol L^{-1}$  (鹿児島) の範囲で、加重平均は4.4  $\mu mol L^{-1}$ であった。地域別では、北部および日本海側で高く、南西諸島で低い傾向を示した。

#### 4.2.3 pH 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、2012年度の季節変動を地域区別に図4.2.3に示す。地域区別の月間代表値としては、地域区分内での中央値を採用した。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るためである。

降水量は、北部、日本海側および東部において、秋季に多い傾向を示した。中部、西部および南西諸島において、夏季に多い傾向を示した。

$H^+$ 濃度は、日本海側および西部が高く、日本海側では冬季に高く、西部においては春季に高い傾向が見られた。

$nss-SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$ 濃度は、比較的類似した傾向を示し、南西諸島を除く5地域において春季に高濃度であった。南西諸島は冬季に高濃度となる傾向が見られた。

$NH_4^+$ 濃度は、南西諸島を除く5地域において春季に高濃度であった。南西諸島は秋季に高濃度となる傾向が見られた。

$nss-Ca^{2+}$ 濃度は、他のイオン成分に比較して、年間を通し、低い値で推移していたが、多成分と

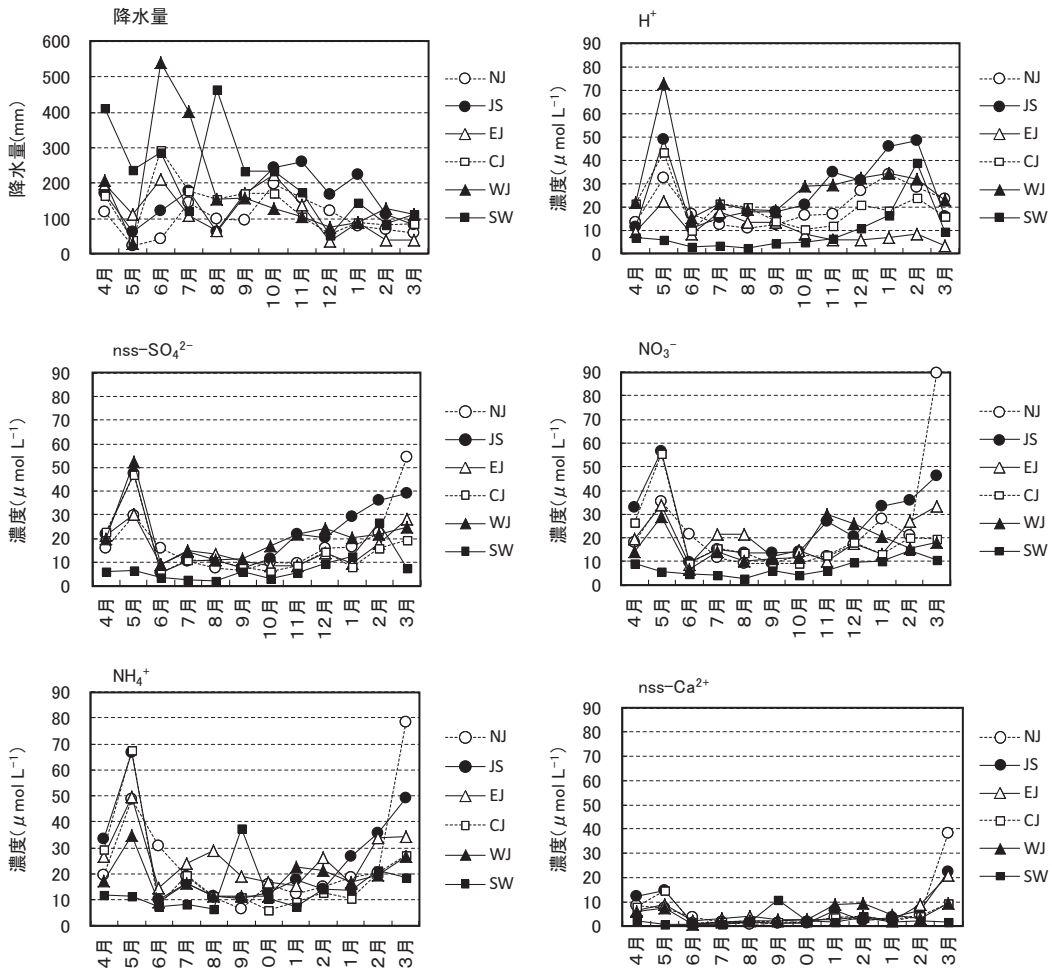


図 4.2.3 イオン成分濃度の地域別季節変動 (中央値)

同様に南西諸島を除く5地域において春季に高濃度であった。南西諸島は秋季に高濃度となる傾向が見られた。

濃度の季節変動において特徴的なことの一つは、日本海側および西部では、春季および冬季に、 $H^+$ 、 $nss-SO_4^{2-}$ 濃度が高い傾向がみられたことである。地理的要因や春季および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。なお、2005年度までは、この大陸からの越境大気汚染を示唆する傾向は、日本海側で顕著であった<sup>1,5,6)</sup>が、2006年度にはその傾向が西部でも確認され<sup>4)</sup>、2007~2012年度も引き続き同様の傾向がみられた。もう一つ特徴的なことは、南西諸島を除く5地域において春季の降水量が例年よりも少なかったことから、各成分において春季が高濃度となる傾向が見られた。

### 4.3 イオン成分湿性沈着量

イオン成分の年間沈着量や月間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

2012年度の年間データが有効となった62地点における年間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に要約した。また、主要イオン成分の沈着量について、地域区別に箱ひげ図を示した(図4.3.1)。なお、年間沈着量は、年平均濃度に年間降水量を掛け合わせることであり、算出した。

$nss-SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$ および $H^+$ 沈着量は日本海側、次いで西部で多い傾向を示した。

$NH_4^+$ 沈着量は日本海側で多い傾向を示し、北部および東部では一部の地点で高い傾向を示し

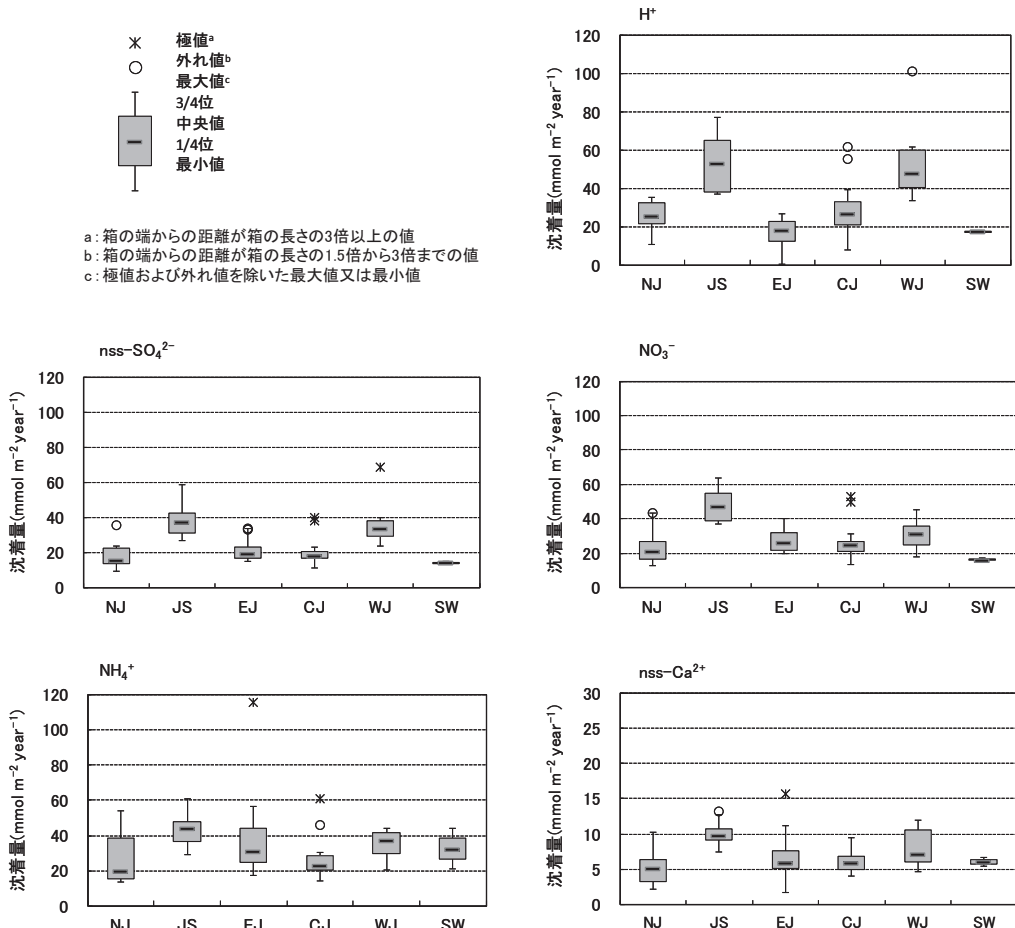


図 4.3.1 主要イオン成分年間沈着量の分布

表 4.3.1 降水量と主要イオン成分の年間沈着量

(単位)	2012年度	
降水量 (mm y <sup>-1</sup> )	1584	846 (長野) 3314 (阿蘇)
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mmol m <sup>-2</sup> y <sup>-1</sup> )	22.4	9.2 (涌谷) 68.8 (鹿児島)
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (〃)	27.0	12.6 (涌谷) 63.8 (長岡)
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (〃)	31.0	13.5 (利尻) 115.3 (旭)
nss-Ca <sup>2+</sup> (〃)	6.6	1.6 (旭) 34.0 (鹿児島)
H <sup>+</sup> (〃)	26.8	0.7 (旭) 101.4 (鹿児島)

※数値は、中央値 最小値(地点名) 最大値(地点名) を示す。

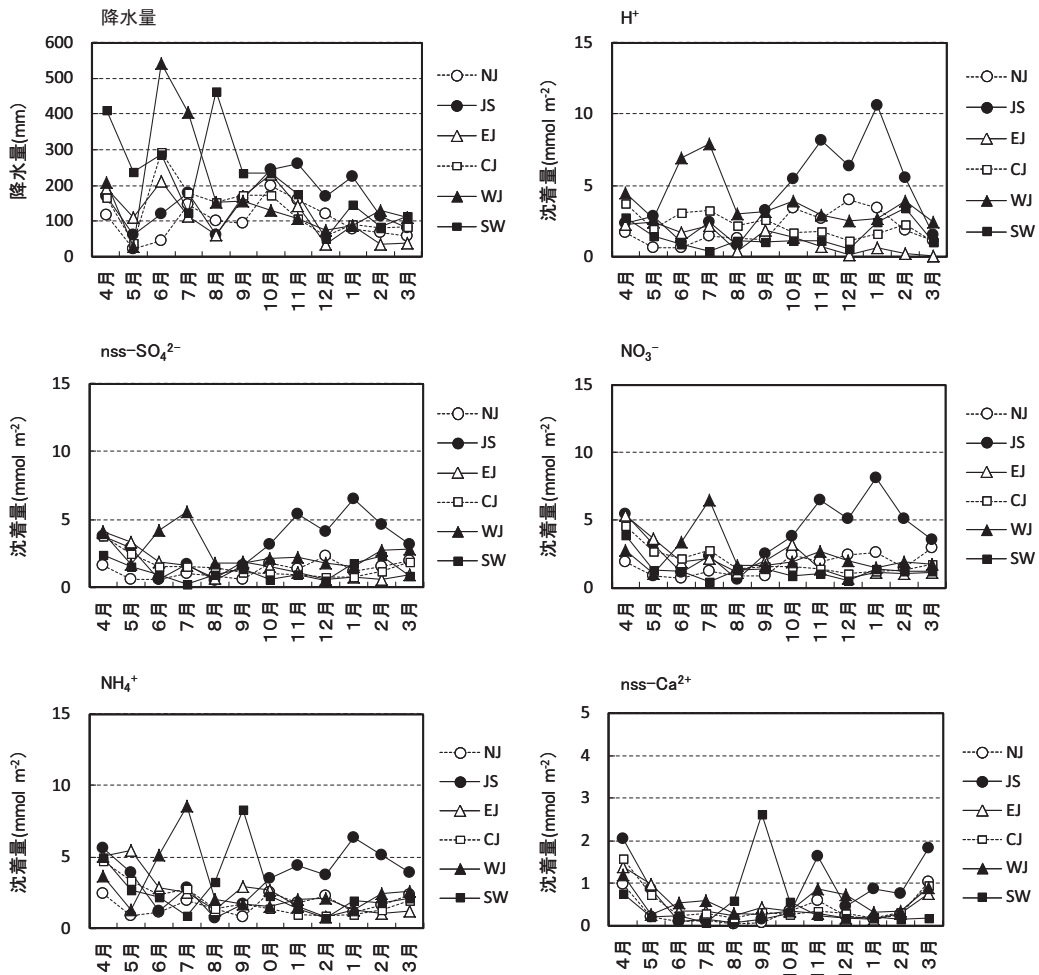


図 4.3.2 イオン成分沈着量の地域別季節変動(中央値)

た。

nss-Ca<sup>2+</sup>沈着量は、他の非海塩成分に比較して沈着量が1/4程度と少なく、日本海側で多い傾向を示し、西部でも高い傾向を示す地点があった。

#### 4.3.2 沈着量の季節変動

地域別の降水量(再掲)および主要イオン成分沈着量の季節変動を図 4.3.2 に示す。4.2.3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、日本海側では11~2月に多い傾向が顕著であり、西部では6~7月に多い傾向があった。同様の傾向が nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>沈着量や NO<sub>3</sub><sup>-</sup>沈着量でみられた。

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>沈着量は、日本海側では4月と1~2月に、西部では7月に、南西諸島では9月に多かつ

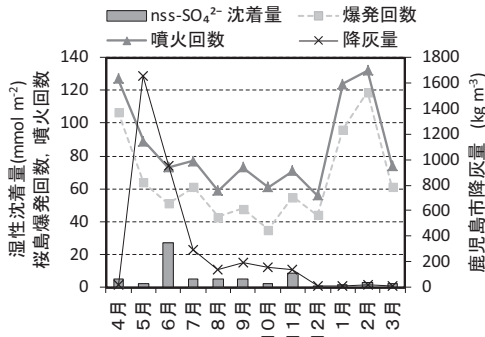


図 4.3.3 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>沈着量と桜島火山観測データの季節変動

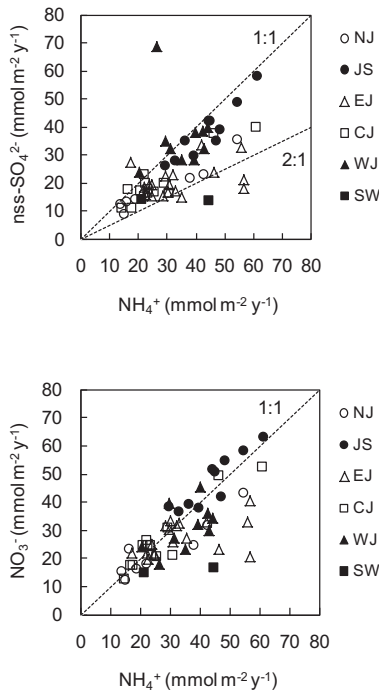


図 4.3.4 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>と nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>および NO<sub>3</sub><sup>-</sup>年間沈着量の関係

た。その他の地域では4～5月に多い傾向を示した。

nss-Ca<sup>2+</sup>沈着量は、日本海側で4月、11月および3月に多い傾向を示し、南西諸島では9月に多かった。全体的には4月、5月および3月に高い傾向を示したが nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>および NH<sub>4</sub><sup>+</sup>の沈着量と比較して少なかった。

nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>沈着量の年間沈着量が最大であった鹿児島について、nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>沈着量と鹿児島地方

気象台における桜島の火山観測データ<sup>12)</sup>の季節変化を図 4.3.3 に示す。桜島の爆発回数や噴火回数よりも降灰量の方が nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>沈着量の挙動に類似しており、降灰量は nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>沈着量の指標として有効である可能性が示唆された。桜島や新燃岳の火山活動が近年活発化している<sup>12)</sup>ことから、nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>沈着量と降灰量の関係および火山活動による酸性沈着の影響についてより詳細に検討していく必要がある。

#### 4.3.3 沈着成分の関係

地域別の NH<sub>4</sub><sup>+</sup>年間沈着量と nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>および NO<sub>3</sub><sup>-</sup>年間沈着量の関係を図 4.3.4 に示す。NH<sub>4</sub><sup>+</sup>と nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の沈着量はおおむね 1 : 1 から 2 : 1 の範囲内にあり (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> や NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> が降水中に取り込まれたことが示唆された。NH<sub>4</sub><sup>+</sup>と NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の年間沈着量は東部などの NH<sub>4</sub><sup>+</sup>沈着量が多い一部の地域を除き、おおむね 1 : 1 に近い範囲に分布した。

#### —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17年度)、全国環境研会誌、**32**、78-152、2007
- 2) 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、[http://www.env.go.jp/air/acidrain/man/wet\\_deposi/index.html](http://www.env.go.jp/air/acidrain/man/wet_deposi/index.html)
- 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)、全国環境研会誌、**30**、58-135、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)、全国環境研会誌、**31**、118-186、2006
- 5) 全国環境研協議会：第4次酸性雨全国調査報告書(平成18年度)、全国環境研会誌、**33**、126-196、2008
- 6) 全国環境研協議会：第4次酸性雨全国調査報告書(平成19年度)、全国環境研会誌、**34**、193-223、2009
- 7) 全国環境研協議会：第4次酸性雨全国調査報告書(平成20年度)、全国環境研会誌、**35**、88-138、2010
- 8) 全国環境研協議会 酸性雨広域大気汚染調査研究部会：第5次酸性雨全国調査報告書(平成21年度)、全国環境研会誌、**36**、106-146、2011
- 9) 全国環境研協議会 酸性雨広域大気汚染調査研究部会：第5次酸性雨全国調査報告書(平成22年度)、全国環境研会誌、**37**、110-158、2012
- 10) 全国環境研協議会 酸性雨広域大気汚染調査研究部会：第5次酸性雨全国調査報告書(平成23年度)、全国環境研会誌、**37**、84-126、2013
- 11) 財団法人日本環境衛生センター アジア大気汚染研究センター：平成24年度酸性雨測定分析精度管理調査結果報告書(国設酸性雨測定所)、2013
- 12) 鹿児島地方気象台、桜島の噴火についての統計資料、[http://www.jma-net.go.jp/kagoshima/vol/kazan\\_top.html](http://www.jma-net.go.jp/kagoshima/vol/kazan_top.html)

## 5. 乾性沈着(フィルターパック法)

2012年度のフィルターパック法(以下、FP法)による乾性沈着調査地点を図5.1.1に示す。調査結果には、国設局および他の学術機関との共同研究データが一部含まれている。ただし、データ確定は部会基準(5.1に後述)で行ったため、国設データについては環境省公表データと異なる場合がある。調査結果の解析は、図5.1.1に示すように全国を6地域に分割した区分(北部[NJ], 日本海側[JS], 東部[EJ], 中央部[CJ], 西部[WJ], 南西諸島[SW])で行った。また、FP法によるガス状成分には(g)を、粒子状成分には(p)を付す

こととした。

### 5.1 データ確定

#### 5.1.1 完全度

FP法の有効データ数を表5.1.1に示す。データ確定では完全度(測定期間の適合度を含む)を指標として、月データでは60%以上、年データでは80%以上を満たす場合に有効データとした。ただし月データの完全度が60%未満でも年データが80%を満たせば、年平均値は解析対象とした。

FP法は吸引流量の変動が大きい場合などに異常値になりやすいことが報告されている<sup>1)</sup>。そのため、意図的に流量を変更したなどの明確な理由

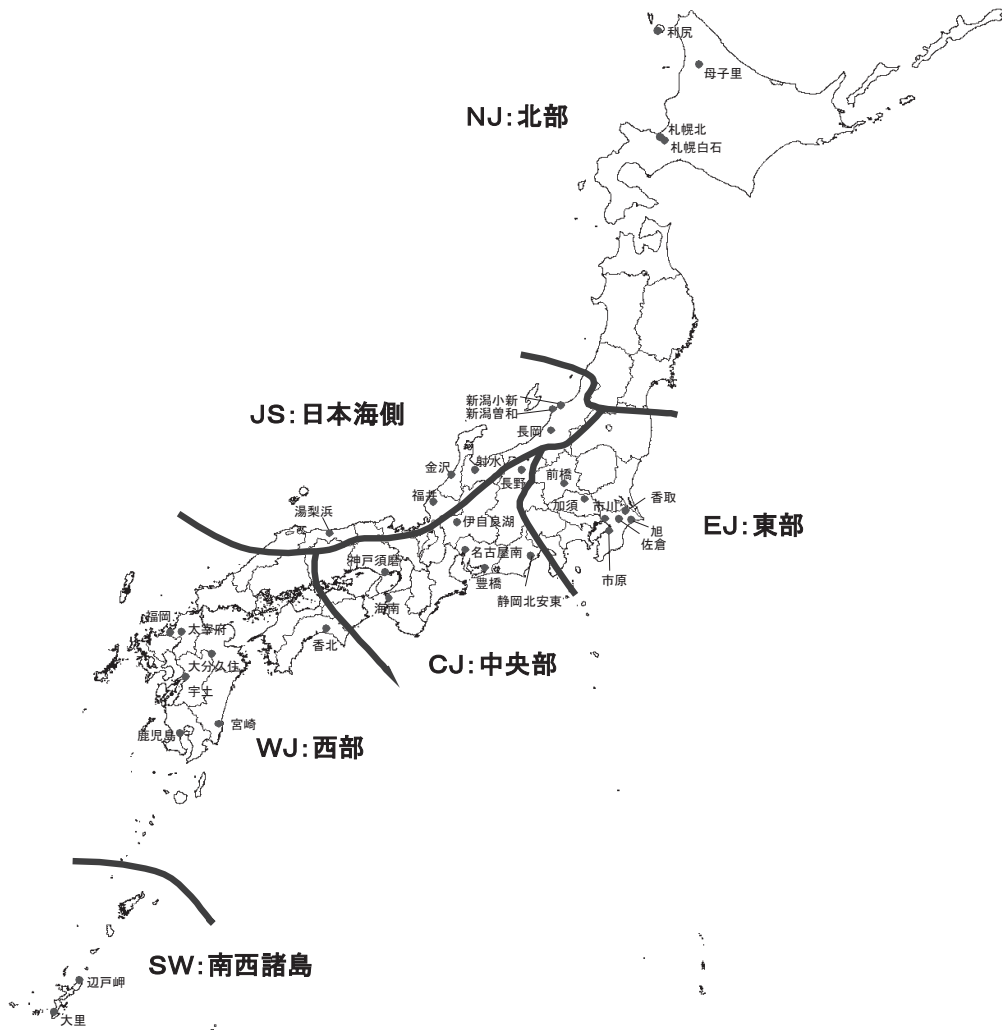


図 5.1.1 FP法の調査地点

地域区分(北部, 日本海側, 東部, 中央部, 西部, 南西諸島)は表 2.1.1 のとおり

表 5.1.1 フィルターパック法による調査結果の有効データ数

成分	地点数	月平均濃度					年平均濃度						
		欠測数	データ数	完全度 60%未満	適合数	定量下限 値未満	有効データ 割合(%)	欠測数	データ数	完全度 80%未満	適合数	定量下限 値未満	有効データ 割合(%)
HNO <sub>3</sub> (g)	34	6	402	28	374	50	93	0	34	2	32	3	94
SO <sub>2</sub> (g)	34	6	402	28	374	5	93	0	34	2	32	0	94
HCl(g)	34	6	402	28	374	11	93	0	34	2	32	0	94
NH <sub>3</sub> (g)	34	6	402	28	374	0	93	0	34	2	32	0	94
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (p)	34	6	402	28	374	0	93	0	34	2	32	0	94
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (p)	34	6	402	28	374	0	93	0	34	2	32	0	94
Cl <sup>-</sup> (p)	34	6	402	28	374	3	93	0	34	2	32	0	94
Na <sup>+</sup> (p)	34	6	402	28	374	1	93	0	34	2	32	0	94
K <sup>+</sup> (p)	34	6	402	29	373	1	93	0	34	2	32	0	94
Ca <sup>2+</sup> (p)	34	6	402	28	374	1	93	0	34	2	32	0	94
Mg <sup>2+</sup> (p)	34	6	402	29	373	4	93	0	34	2	32	0	94
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (p)	34	6	402	28	374	0	93	0	34	2	32	0	94

がないにも関わらず流量変動が大きかった場合(変動係数30%以上)は参考値とした。またサンプリングや測定に不具合があると考えられた場合も参考値または欠測とし、解析対象から除外した。

5.1.2 定量下限値の設定

定量下限値は前年度<sup>2)</sup>と同様にEANET<sup>3)</sup>の基準値(粒子:0.01μg m<sup>-3</sup>, ガス:0.1ppb)を用いた。吸引流量は1 L min<sup>-1</sup>を基準にしX L min<sup>-1</sup>の場合は1/X 倍の定量下限値とした。定量下限値の判定は、月および年平均濃度に対して行い、定量下限値未満の場合は解析対象から除外した。

5.1.3 非海塩成分の算出

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(p), K<sup>+</sup>(p), Mg<sup>2+</sup>(p)およびCa<sup>2+</sup>(p)については、試料中のNa<sup>+</sup>(p)濃度と海水中のモル濃度比とを用いて、以下の式により非海塩(nss: non sea salt)由来成分濃度を算出した。

$$\begin{aligned} \text{nss-SO}_4^{2-}(\text{p}) &= \text{SO}_4^{2-}(\text{p}) - 0.0607 \times \text{Na}^+(\text{p}) \\ \text{nss-K}^+(\text{p}) &= \text{K}^+(\text{p}) - 0.0218 \times \text{Na}^+(\text{p}) \\ \text{nss-Mg}^{2+}(\text{p}) &= \text{Mg}^{2+}(\text{p}) - 0.113 \times \text{Na}^+(\text{p}) \\ \text{nss-Ca}^{2+}(\text{p}) &= \text{Ca}^{2+}(\text{p}) - 0.0224 \times \text{Na}^+(\text{p}) \end{aligned}$$

5.1.4 ガス・粒子間反応の測定結果への影響

大気中ではガスと粒子の間でさまざまな物理的・化学的解離平衡反応が生じるが、大気中だけでなくサンプリング中にフィルター上でも起こりえる。そこで前年度<sup>2)</sup>と同様に、平衡関係にあると考えられるガスと粒子については全硝酸(HNO<sub>3</sub>(g)+NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(p))や全アンモニア(NH<sub>3</sub>(g)+NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(p))のようにガスと粒子の総計での評価も行った。

5.2 大気中のガス状および粒子状成分濃度

5.2.1 年平均濃度の地域特性

全国の地点別年平均濃度について、ガス状成分を表5.2.1、粒子状成分を表5.2.2、ガス状成分および粒子状成分の総計を表5.2.3に示す。

5.2.1.1 ガス状成分

SO<sub>2</sub>(g)の年平均濃度の範囲は10.7~190.6 nmol m<sup>-3</sup>(平均値43.8nmol m<sup>-3</sup>)であり、最高値は鹿児島、次いで宇土、最低値は利尻であった。SO<sub>2</sub>(g)濃度は火山に近い地域や都市部などで高い傾向が見られた。

HNO<sub>3</sub>(g)の年平均濃度の範囲は2.6~29.6nmol m<sup>-3</sup>(平均値14.1nmol m<sup>-3</sup>)であり、最高値は神戸須磨、次いで加須、最低値は母子里であった。HNO<sub>3</sub>(g)濃度は都市部で高い傾向が見られた。

HCl(g)の年平均濃度の範囲は5.9~61.6nmol m<sup>-3</sup>(平均値23.4nmol m<sup>-3</sup>)であり、最高値は鹿児島、次いで大里、最低値は伊自良湖であった。

NH<sub>3</sub>(g)の年平均濃度の範囲は19.3~3055.7 nmol m<sup>-3</sup>(平均値223.2nmol m<sup>-3</sup>)であり、最高値は旭、次いで香取、最低値は母子里であった。NH<sub>3</sub>(g)濃度は旭のように畜産業の影響を受けていると考えられる地点や都市部で高い傾向が見られた。

5.2.1.2 粒子状成分

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(p)の年平均濃度の範囲は18.9~74.2 nmol m<sup>-3</sup>(平均値43.0nmol m<sup>-3</sup>)であり、最高値は鹿児島、次いで大里、最低値は母子里であった。nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(p)は18.0~68.9nmol m<sup>-3</sup>(平均値39.4 nmol m<sup>-3</sup>)であり、最高値は鹿児島、次いで宮崎、

表 5.2.1 ガス状成分の年平均濃度(地点別)

No.	都道府県市	地点名	SO <sub>2</sub> (g)	HNO <sub>3</sub> (g)	HCl(g)	NH <sub>3</sub> (g)
			(nmol m <sup>-3</sup> )			
1	北海道	利尻	10.7	2.7	17.9	41.0
2	北海道	母子里	13.6	2.6	6.2	19.3
3	北海道	札幌北	65.2	7.5	15.2	42.9
4	札幌市	札幌白石	41.3	8.0	12.5	64.3
5	新潟県	新潟曾和	15.2	14.3	27.5	68.0
6	新潟県	長岡	17.4	17.2	18.8	92.8
7	新潟市	新潟小新	25.2	13.3	25.3	76.4
8	群馬県	前橋	13.8	13.9	12.0	278.8
9	埼玉県	加須	34.7	28.5	30.1	163.2
10	千葉県	市川	58.3	14.3	29.4	162.0
11	千葉県	市原	93.4	9.9	21.4	146.5
12	千葉県	香取	21.3	5.5	15.0	841.0
13	千葉県	旭	20.8	3.9	10.4	3055.7
14	千葉県	佐倉	34.1	12.6	29.1	126.5
15	長野県	長野	18.1	16.2	14.9	88.4
16	静岡県	静岡北安東	(146.0)	(45.2)	(106.0)	(607.0)
17	富山県	射水	20.1	15.4	20.3	77.5
18	石川県	金沢	30.2	12.2	20.8	44.0
19	福井県	福井	53.8	11.3	27.3	76.0
20	岐阜県	伊自良湖	23.6	8.2	5.9	43.1
21	愛知県	豊橋	38.5	25.6	27.3	170.4
22	名古屋市	名古屋南	48.6	24.2	28.6	129.4
23	和歌山県	海南	44.1	18.3	28.5	84.2
24	兵庫県	神戸須磨	90.0	29.6	41.0	93.9
25	鳥取県	湯梨浜	11.9	5.2	18.9	104.6
26	高知県	香北	(23.6)	(11.4)	(8.4)	(46.7)
27	福岡県	太宰府	51.8	20.1	22.4	119.6
28	福岡市	福岡	33.5	13.8	19.2	59.8
29	熊本県	宇土	100.1	16.2	22.4	143.3
30	大分県	大分久住	84.5	12.1	17.4	45.3
31	宮崎県	宮崎	59.8	11.9	32.1	105.5
32	鹿児島県	鹿児島	190.6	13.5	61.6	140.4
33	沖縄県	大里	24.7	6.4	42.4	386.0
34	沖縄県	辺戸岬	13.4	2.8	27.2	52.4
		全国最低値	10.7	2.6	5.9	19.3
		全国最高値	190.6	29.6	61.6	3055.7
		全国中央値	33.8	13.5	21.9	93.3
		全国平均値	43.8	14.1	23.4	223.2

注) 全国最低値は網掛け, 全国最高値は白抜き, 定量下限値未満は斜字, 参考値は( )で示した。

注) 定量下限値未満および参考値は最低値, 最高値, 中央値, 平均値から除外した。

最低値は母子里であった。nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(p)濃度は西日本で高い傾向が見られた。

NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(p)の年平均濃度の範囲は5.0~60.4nmol m<sup>-3</sup>(平均値30.3nmol m<sup>-3</sup>)であり, 最高値は市川, 次いで神戸須磨, 最低値は伊自良湖であった。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(p)濃度は, 都市部で高い傾向が見られた。

Cl<sup>-</sup>(p)の年平均濃度の範囲は0.7~204.9nmol m<sup>-3</sup>(平均値47.8nmol m<sup>-3</sup>)であり, 最高値は旭, 次いで辺戸岬, 最低値は伊自良湖であった。

Na<sup>+</sup>(p)の年平均濃度の範囲は7.6~209.0nmol m<sup>-3</sup>(平均値60.3nmol m<sup>-3</sup>)であり, 最高値は辺戸岬, 次いで大里, 最低値は伊自良湖であった。沿岸部の辺戸岬や大里, 旭ではNa<sup>+</sup>(p)とCl<sup>-</sup>(p)がともに高濃度で観測されており, 海塩の影響を

受けていると考えられる。逆に, Na<sup>+</sup>(p)とCl<sup>-</sup>(p)濃度が低い伊自良湖や長野は, 内陸のため海塩の影響を受けにくいと考えられる。

K<sup>+</sup>(p)の年平均濃度の範囲は1.6~12.0nmol m<sup>-3</sup>(平均値4.4nmol m<sup>-3</sup>)であり, 最高値は神戸須磨, 次いで旭, 最低値は伊自良湖であった。

Ca<sup>2+</sup>(p)の年平均濃度の範囲は1.7~43.1nmol m<sup>-3</sup>(平均値10.5nmol m<sup>-3</sup>), nss-Ca<sup>2+</sup>(p)は1.4~41.2nmol m<sup>-3</sup>(平均値9.1nmol m<sup>-3</sup>)であり, 最高値は市原, 次いで市川, 最低値は母子里であった。

Mg<sup>2+</sup>(p)の年平均濃度の範囲は1.1~24.1nmol m<sup>-3</sup>(平均値7.4nmol m<sup>-3</sup>)であり, 最高値は辺戸岬, 次いで大里, 最低値は伊自良湖であった。

表 5.2.2 粒子状成分の年平均濃度(地点別)

No.	都道府県市	地点名	(nmol m <sup>-3</sup> )									
			SO <sub>2</sub> <sup>2-</sup> (p)	nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (p)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (p)	Cl <sup>-</sup> (p)	Na <sup>+</sup> (p)	K <sup>+</sup> (p)	Ca <sup>2+</sup> (p)	nss-Ca <sup>2+</sup> (p)	Mg <sup>2+</sup> (p)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (p)
1	北海道	利尻	24.8	20.1	9.8	62.8	76.4	2.8	3.3	1.6	8.4	22.2
2	北海道	母子里	18.9	18.0	5.4	8.7	15.5	1.7	1.7	1.4	1.8	28.7
3	北海道	札幌北	29.9	27.9	20.6	26.1	33.0	2.7	5.0	4.2	3.6	59.5
4	北海道	札幌白石	29.2	27.5	23.0	28.4	27.3	3.3	7.5	6.9	4.0	56.9
5	新潟県	新潟曾和	40.0	35.2	20.8	65.4	78.8	4.4	5.6	3.8	9.0	52.3
6	新潟県	長岡	37.1	35.0	21.9	24.3	34.0	3.5	5.0	4.2	4.0	62.0
7	新潟市	新潟小新	41.9	34.6	29.1	102.7	120.4	3.8	8.3	5.6	12.6	58.7
8	群馬県	前橋	22.6	21.7	32.5	11.2	15.0	3.0	8.7	8.4	2.6	51.4
9	埼玉県	加須	33.2	31.5	46.0	19.9	27.0	3.8	11.0	10.4	4.0	80.0
10	千葉県	市川	43.0	39.1	60.4	57.9	65.7	4.3	25.8	24.4	8.5	65.4
11	千葉県	市原	46.8	41.6	55.7	85.9	85.0	6.2	43.1	41.2	11.1	52.2
12	千葉県	香取	33.3	29.9	34.4	54.1	56.1	4.9	12.6	11.4	6.7	56.8
13	千葉県	旭	48.0	37.6	52.3	204.9	171.3	9.3	25.1	21.3	20.1	77.4
14	千葉県	佐倉	40.1	37.1	40.5	38.4	50.0	4.9	15.0	13.9	6.5	59.5
15	長野県	長野	33.7	33.0	15.4	3.4	11.0	2.7	3.5	3.2	1.3	60.2
16	静岡県	静岡北安東	(59.4)	(50.0)	(65.6)	(104.4)	(154.6)	(6.5)	(18.9)	(15.4)	(16.5)	(77.8)
17	富山県	射水	42.9	40.9	20.2	14.7	32.5	3.5	5.4	4.7	4.3	72.0
18	石川県	金沢	51.8	48.7	19.1	26.9	50.2	5.0	8.2	7.1	6.4	70.5
19	福井県	福井	27.5	24.5	18.1	44.0	49.8	3.5	8.6	7.5	6.3	42.5
20	岐阜県	伊自良湖	26.3	25.9	5.0	0.7	7.6	1.6	2.4	2.2	1.1	38.7
21	愛知県	豊橋	45.7	42.7	44.5	26.0	49.2	3.7	10.5	9.4	6.5	82.6
22	名古屋市中	名古屋南	39.5	37.5	36.8	16.2	32.5	4.0	7.1	6.4	3.4	72.3
23	和歌山県	海南	47.8	45.7	28.5	13.9	35.2	4.0	8.8	8.0	4.8	73.4
24	兵庫県	神戸須磨	59.3	55.1	56.8	40.3	68.4	12.0	14.4	12.9	9.1	106.3
25	鳥取県	湯梨浜	39.3	36.8	15.1	23.4	40.7	2.2	3.9	3.0	4.3	69.1
26	高知県	香北	(50.6)	(49.9)	(11.2)	(2.9)	(12.6)	(2.8)	(15.7)	(15.4)	(3.1)	(69.6)
27	福岡県	太宰府	59.7	57.1	46.8	23.2	43.3	5.1	10.4	9.4	6.2	116.4
28	福岡市	福岡	57.5	55.9	20.2	8.8	26.5	3.6	6.3	5.7	3.8	94.0
29	熊本県	宇土	56.4	54.3	27.0	13.9	33.4	4.9	7.6	6.9	5.0	99.5
30	大分県	大分久住	47.1	46.0	20.0	4.4	17.6	2.7	8.0	7.7	3.3	80.1
31	宮崎県	宮崎	63.0	58.1	41.8	58.5	82.2	5.3	9.7	7.9	10.8	114.4
32	鹿児島県	鹿児島	74.2	68.9	43.1	63.8	88.7	5.6	17.3	15.3	10.7	110.2
33	沖縄県	大里	64.3	52.4	32.0	169.7	197.2	7.7	16.1	11.7	22.3	60.4
34	沖縄県	辺戸岬	52.8	40.1	25.5	186.0	209.0	6.5	9.9	5.2	24.1	44.1
		全国最低値	18.9	18.0	5.0	0.7	7.6	1.6	1.7	1.4	1.1	22.2
		全国最高値	74.2	68.9	60.4	204.9	209.0	12.0	43.1	41.2	24.1	116.4
		全国中央値	42.4	37.5	27.8	26.5	46.3	3.9	8.5	7.3	6.3	63.7
		全国平均値	43.0	39.4	30.3	47.8	60.3	4.4	10.5	9.1	7.4	68.4

注) 全国最低値は網掛け、全国最高値は白抜き、定量下限値未満は斜字、参考値は( )で示した。  
注) 定量下限値未満および参考値は最低値、最高値、中央値、平均値から除外した。

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(p)の年平均濃度の範囲は22.2~116.4 nmol m<sup>-3</sup>(平均値68.4 nmol m<sup>-3</sup>)であり、最高値は太宰府、次いで宮崎、最低値は利尻であった。

5.2.1.3 ガス状および粒子状成分の総計

非海塩由来の全硫黄(SO<sub>2</sub>(g) + nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(p))の年平均濃度の範囲は30.8~259.5 nmol m<sup>-3</sup>(平均値83.2 nmol m<sup>-3</sup>)であり、最高値は鹿児島、次いで宇土、最低値は利尻であった。非海塩由来の全硫黄濃度は西日本で高い傾向が見られた。

全硝酸(HNO<sub>3</sub>(g) + NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(p))の年平均濃度の範囲は7.9~86.4 nmol m<sup>-3</sup>(平均値44.4 nmol m<sup>-3</sup>)であり、最高値は神戸須磨、次いで市川、最低値は母子里であった。全硝酸濃度は都市部で高い傾向が見られた。

全塩化物(HCl(g) + Cl<sup>-</sup>(p))の年平均濃度の範囲は6.7~215.4 nmol m<sup>-3</sup>(平均値71.2 nmol m<sup>-3</sup>)であり、最高値は旭、次いで辺戸岬、最低値は伊

自良湖であった。

全アンモニア(NH<sub>3</sub>(g) + NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(p))の年平均濃度の範囲は48.0~3133.2 nmol m<sup>-3</sup>(平均値291.6 nmol m<sup>-3</sup>)であり、最高値は旭、次いで香取、最低値は母子里であった。全アンモニア濃度は周辺の畜産業の影響を受けている地点や都市部で高い傾向が見られた。

5.2.2 経月変化および地域特性

地点別月平均濃度を見ると、ほとんどの成分は6つの地域区分(北部、日本海側、東部、中央部、西部、南西諸島)ごとに濃度変動パターンが似ていた。ここでは、地域区分別に平均濃度を算出した結果をもとに、月変化や包括的な地域特性を述べる。なお、平均濃度は、参考値および定量下限値未満のデータを除いて算出した。

5.2.2.1 ガス状成分

ガス状成分の地域別月平均濃度の経月変化を図



表 5.2.3 ガス状および粒子状成分の総計の年平均濃度(地点別)

No.	都道府県市	地点名	全硫黄	全硝酸	全塩化物	全アンモニア
			SO <sub>2</sub> (g)+H <sub>2</sub> S-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (p)	HNO <sub>3</sub> (g)+NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (p)	HCl(g)+Cl <sup>-</sup> (p)	NH <sub>3</sub> (g)+NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (p)
(nmol m <sup>-3</sup> )						
1	北海道	利尻	30.8	12.0	80.8	63.2
2	北海道	母子里	31.6	7.9	14.9	48.0
3	北海道	札幌北	93.1	28.1	41.3	102.4
4	北海道	札幌白石	68.8	31.0	41.0	121.2
5	新潟県	新潟曾和	50.4	35.1	92.8	120.3
6	新潟県	長岡	52.4	39.2	43.1	154.8
7	新潟県	新潟小新	59.7	42.3	128.0	135.1
8	群馬県	前橋	35.4	46.4	23.3	330.2
9	埼玉県	加須	66.3	74.5	50.1	243.1
10	千葉県	市川	97.4	74.7	87.2	227.4
11	千葉県	市原	135.0	65.6	107.4	198.7
12	千葉県	香取	51.3	40.0	69.1	897.8
13	千葉県	旭	58.3	56.2	215.4	3133.2
14	千葉県	佐倉	71.1	53.0	67.5	186.0
15	長野県	長野	51.1	31.6	18.4	148.7
16	静岡県	静岡北安東	(196.0)	(110.8)	(210.4)	(684.8)
17	富山県	射水	61.0	35.5	34.9	149.5
18	石川県	金沢	78.9	31.3	47.7	114.5
19	福井県	福井	78.3	29.4	71.3	118.5
20	岐阜県	伊自良湖	49.4	13.2	6.7	81.8
21	愛知県	豊橋	81.2	70.2	53.3	252.9
22	名古屋市	名古屋南	86.1	60.9	44.8	201.7
23	和歌山県	海南	89.8	46.8	42.4	157.6
24	兵庫県	神戸須磨	145.1	86.4	81.4	200.1
25	鳥取県	湯梨浜	48.6	20.3	42.2	173.7
26	高知県	香北	(73.5)	(22.6)	(11.2)	(116.3)
27	福岡県	太宰府	108.9	66.9	45.6	236.0
28	福岡市	福岡	89.5	34.0	28.1	153.9
29	熊本県	宇土	154.5	43.2	36.3	242.9
30	大分県	大分久住	130.5	32.0	21.8	125.4
31	宮崎県	宮崎	117.8	53.7	90.6	219.9
32	鹿児島県	鹿児島	259.5	56.6	125.4	250.6
33	沖縄県	大里	77.0	38.4	212.1	446.4
34	沖縄県	辺戸岬	53.6	28.3	213.2	96.4
全国最低値			30.8	7.9	6.7	48.0
全国最高値			259.5	86.4	215.4	3133.2
全国中央値			74.1	40.0	48.9	165.6
全国平均値			83.2	44.4	71.2	291.6

注) 全国最低値は網掛け、全国最高値は白抜き、定量下限値未満は斜字、参考値は( )で示した。

注) 定量下限値未満および参考値は最低値、最高値、中央値、平均値から除外した。

5.2.1 に示す。SO<sub>2</sub>(g)濃度は全国的に冬季に高くなる傾向が見られた。冬季のSO<sub>2</sub>(g)濃度の増加は北部で顕著であり、冬季の暖房等の使用に伴う地域汚染の影響が考えられる。SO<sub>2</sub>(g)濃度は12月を除いて西部でもっとも高かった。西部では、2009年以降、活発な噴火活動が継続する桜島<sup>4)</sup>を起源とする火山ガスや越境大気汚染の影響を受けている可能性がある。西部における8月の高濃度は、鹿児島で高SO<sub>2</sub>(g)濃度(620nmol m<sup>-3</sup>)が観測されたことによる。

HNO<sub>3</sub>(g)濃度は春季から夏季にかけて高く、秋季から冬季にかけて低くなる傾向が見られた。春季から夏季にかけての高濃度は中央部でとくに顕著であった。春季から夏季にHNO<sub>3</sub>(g)濃度が

高くなる要因としては、気温の上昇によって光化学反応が活発になり窒素酸化物からHNO<sub>3</sub>(g)への酸化が促進されるためや、揮発性粒子であるNH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>などの解離が進むためなどが考えられる。6月のHNO<sub>3</sub>(g)濃度の低下は、梅雨で日照時間が少なかったためと考えられる。

HCl(g)濃度は北部と南西諸島を除いて冬季に低くなる傾向が見られた。HCl(g)の発生源としては、廃棄物焼却施設、火山ガス、海塩粒子のクリンロスなどが考えられる。

NH<sub>3</sub>(g)濃度は、東部を除いて夏季に高く冬季に低くなる傾向が見られた。季節変化が見られない東部では地域汚染の影響が強いと考えられる。とくに、東部の旭では、周辺に養豚場、養鶏場お

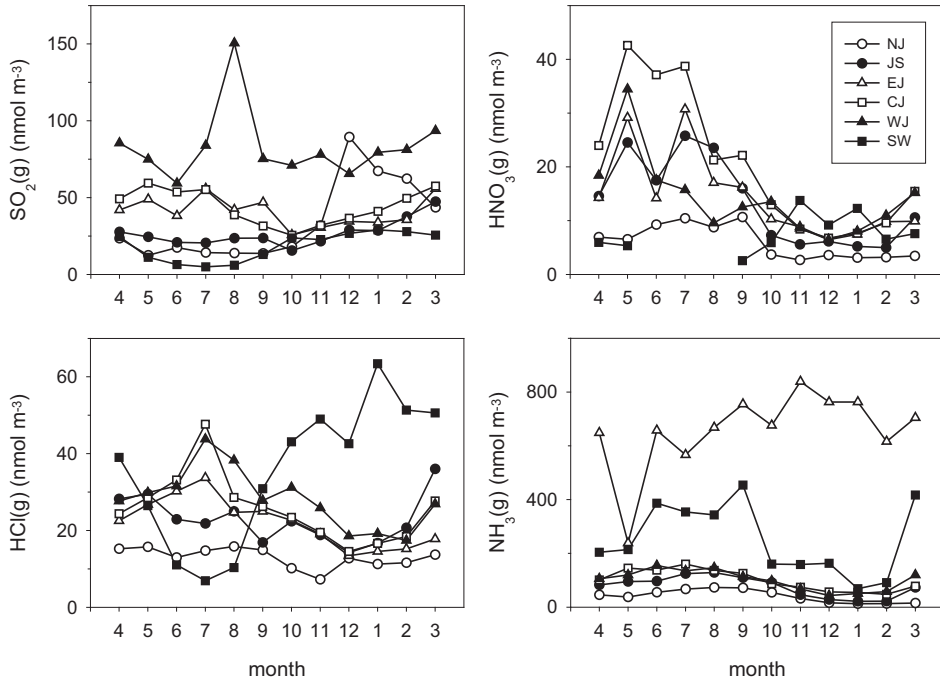


図 5.2.1 ガス状成分の地域別月平均濃度の経月変化

よび肥料工場が立地するため、ごく近傍の発生源の影響を強く受けて一年中  $\text{NH}_3(\text{g})$  濃度が高い ( $2200\sim 3700\text{nmol m}^{-3}$ )。南西諸島では夏季の高濃度が顕著であるが、これは大里できわめて高い濃度を示したためである。大里も周辺の畜産業の影響を強く受けていると考えられる。

5.2.2.2 粒子状成分

図 5.2.2 に粒子状成分の地域別年平均濃度を当量濃度で示す。どの地域でも陰イオンと陽イオンは同量程度であり、分析した8成分でイオンバランスはおおむねとれていた。総当量濃度は、南西諸島でもっとも高く、北部でもっとも低かった。南西諸島を除く地域では、陰イオンは  $\text{SO}_4^{2-}$ 、陽イオンは  $\text{NH}_4^+$  の占める割合が高かった。南西諸島では  $\text{Na}^+$  と  $\text{Cl}^-$  の占める割合が高く、海塩粒子の寄与が大きいと考えられる。東部では、他の地域と比べて  $\text{NO}_3^-$  の割合が高かった。

粒子状成分の地域別月平均濃度の経月変化を図 5.2.3 に示す。 $\text{nss-SO}_4^{2-}(\text{p})$  濃度は、夏季を除いて南西諸島や西部で高く北部で低い傾向が見られた。このような  $\text{nss-SO}_4^{2-}(\text{p})$  の分布は、Aikawa et al. (2008)<sup>5)</sup> が指摘しているように、アジア大

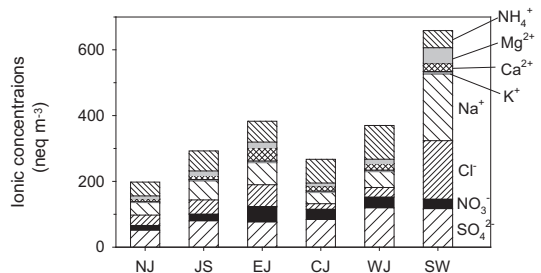


図 5.2.2 粒子状成分の地域別年平均濃度

陸の汚染大気の流れの影響を反映していると考えられる。 $\text{NO}_3^-(\text{p})$  濃度は東部で高く北部で低かった。 $\text{nss-SO}_4^{2-}(\text{p})$  濃度や  $\text{NO}_3^-(\text{p})$  濃度は春季に高い傾向が見られた。

$\text{nss-SO}_4^{2-}(\text{p})$  濃度の変動パターンは  $\text{NH}_4^+(\text{p})$  とよく似ていた。図 5.2.4 (a) に  $\text{nss-SO}_4^{2-}(\text{p})$  と  $\text{NH}_4^+(\text{p})$  の関係を示す。どの地域も  $\text{NH}_4^+(\text{p})/\text{nss-SO}_4^{2-}(\text{p})$  モル比はおおむね 1 ~ 2 の間にあり、ほとんどの地点で  $\text{nss-SO}_4^{2-}(\text{p})$  と  $\text{NH}_4^+(\text{p})$  濃度に良好な相関関係が認められた。このことは、硫酸塩を含む粒子の大部分はアンモニアで中和された硫酸アンモニウムや硫酸水素アンモニウ

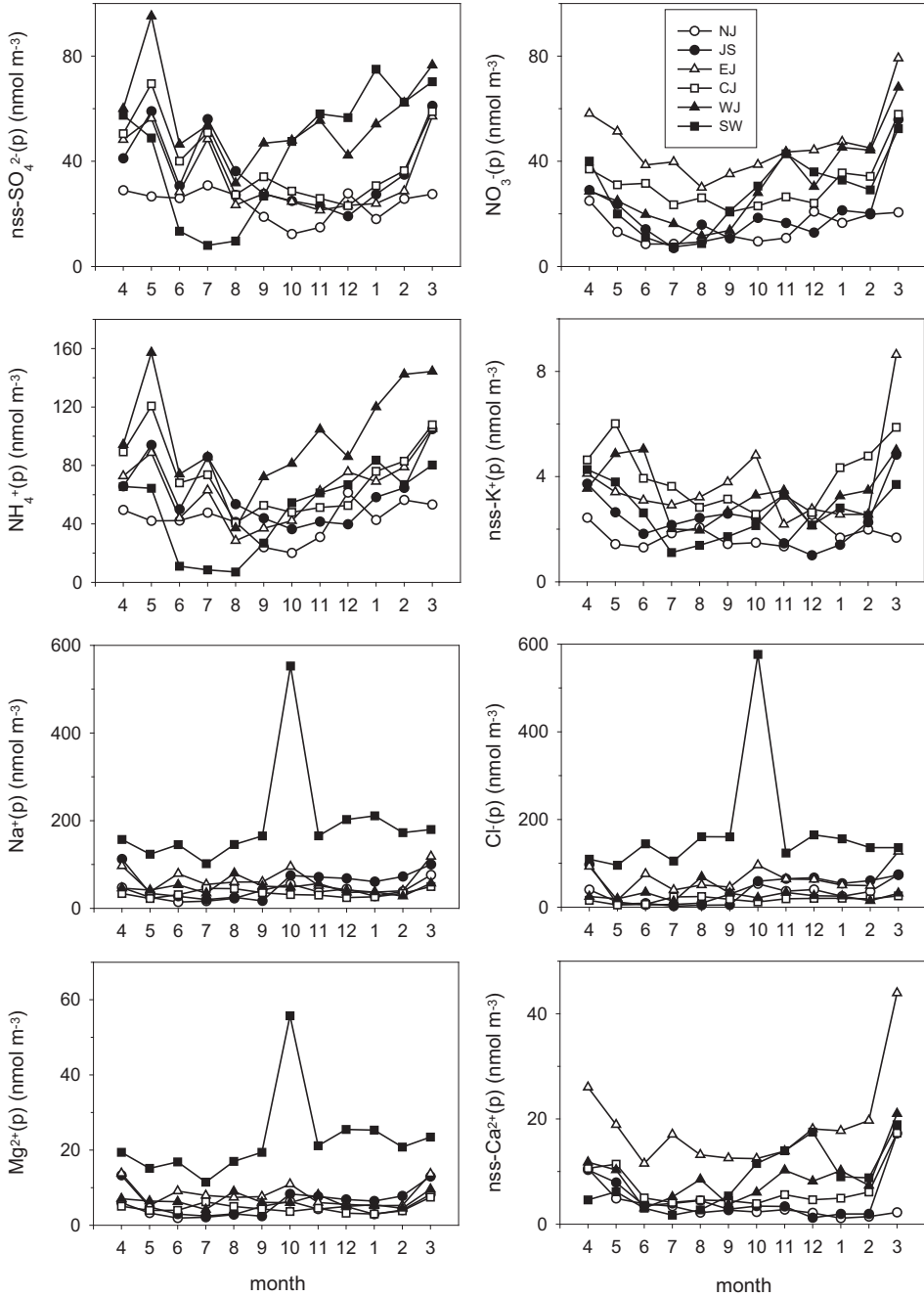


図 5.2.3 粒子状成分の地域別月平均濃度の経月変化

ムなどとして存在することを示唆する。南西諸島では  $\text{NH}_4^+(\text{p})/\text{nss-SO}_4^{2-}(\text{p})$  モル比が低い傾向があり、アンモニアによる中和が他の地域と比べて進んでいないか、高温多湿のためフィルター上で  $\text{NH}_4^+(\text{p})$  の再揮散が起こった可能性がある。ま

た、モル比が低く硫酸塩が過剰な場合には、硫酸塩を含む粒子の一部が海塩粒子と土壤粒子と  $\text{SO}_2$  との反応によって形成された  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  や  $\text{CaSO}_4$  などとして存在することも考えられる。東部や中央部、西部では硫酸塩に対してアンモニウムイオン

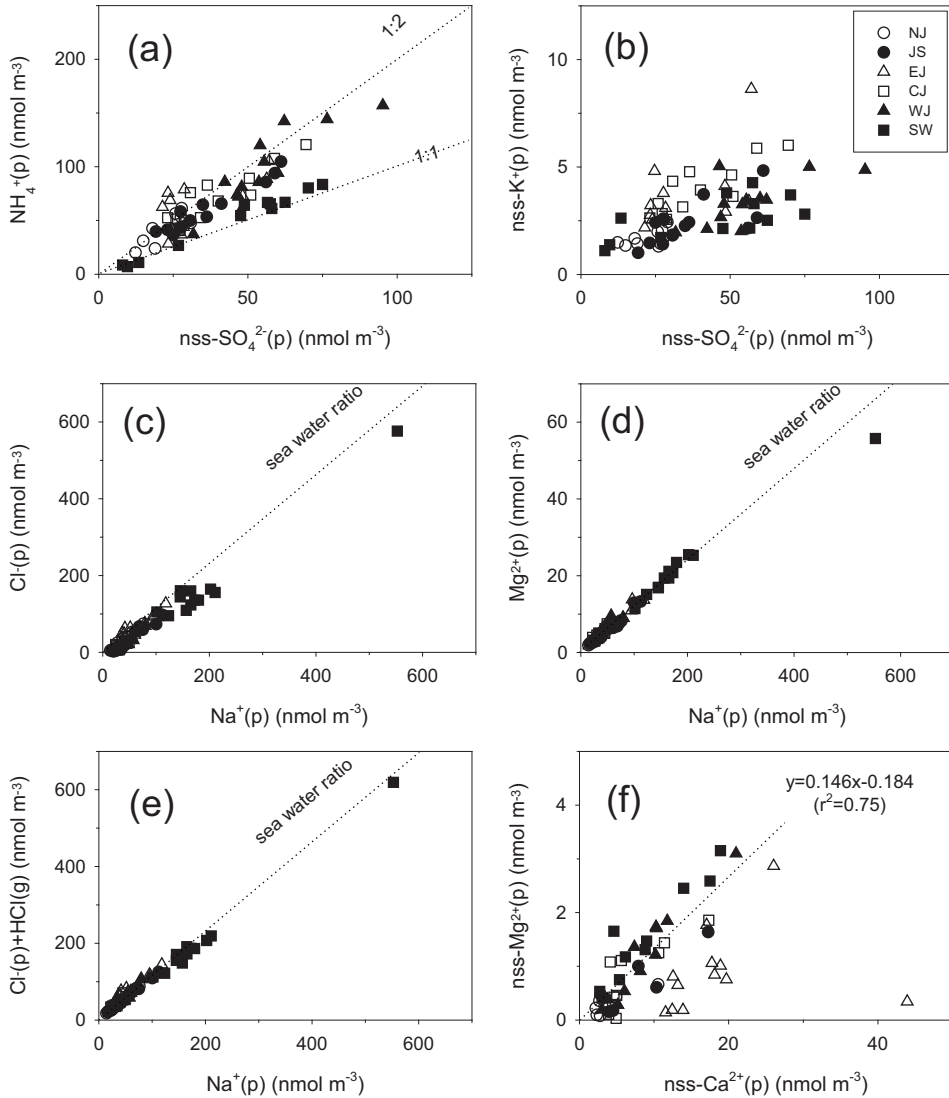


図 5.2.4 粒子状成分の地域別月平均濃度の関係

が過剰になっている場合が見られ、 $\text{NH}_4^+(\text{p})$ は硫酸塩以外に硝酸塩などとしても存在していると考えられる。

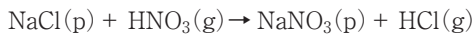
$\text{nss-SO}_4^{2-}(\text{p})$ 濃度の変化は $\text{NH}_4^+(\text{p})$ だけでなく $\text{nss-K}^+(\text{p})$ とも似ていた。 $\text{K}^+(\text{p})$ は主に石炭や植物体の燃焼によって発生することが知られている。 $\text{nss-SO}_4^{2-}(\text{p})$ と $\text{nss-K}^+(\text{p})$ の関係(図 5.2.4 (b))を見ると、 $\text{nss-SO}_4^{2-}(\text{p})$ が増加するにつれて $\text{nss-K}^+(\text{p})$ も増加した。 $\text{nss-SO}_4^{2-}(\text{p})$ と $\text{NH}_4^+(\text{p})$ や $\text{nss-K}^+(\text{p})$ との間に正の相関が見られたことから、これらの成分は石炭由来等の人為的発生

源の寄与が大きいと考えられる。

$\text{Na}^+(\text{p})$ 濃度は、北部と日本海側では秋季から冬季にかけて高くなる傾向が見られた。北部と日本海側では北西季節風の卓越する時期に海塩粒子が多く発生するため、この時期に $\text{Na}^+(\text{p})$ 濃度が高くなると考えられる。南西諸島では10月に高い $\text{Na}^+(\text{p})$ 濃度が観測された。南西諸島の10月の高 $\text{Na}^+(\text{p})$ 濃度は、昨年度<sup>2)</sup>と同様に、台風の影響を受けたためと考えられる。それ以外の地域では季節変化は明瞭でなかった。

$\text{Na}^+(\text{p})$ は $\text{Cl}^-(\text{p})$ や $\text{Mg}^{2+}(\text{p})$ と濃度変動パターン

ンがよく似ていた。地域別月平均濃度について、 $\text{Na}^+(\text{p})$ と $\text{Cl}^-(\text{p})$ の関係を図5.2.4(c)に、 $\text{Na}^+(\text{p})$ と $\text{Mg}^{2+}(\text{p})$ の関係を図5.2.4(d)に示す。 $\text{Na}^+(\text{p})$ 濃度が高くなるにつれて $\text{Cl}^-(\text{p})$ や $\text{Mg}^{2+}(\text{p})$ 濃度は高くなる傾向が見られた。 $\text{Na}^+(\text{p})$ と $\text{Mg}^{2+}(\text{p})$ の関係は海水比とよく一致しており、これらは海塩の寄与が大きいことが示唆される。一方、 $\text{Cl}^-(\text{p})$ は海水比(1.18)に対して少ない傾向が見られており、海塩粒子が硝酸や硫酸と反応することによってクロリノロスが起こったためと考えられる。 $\text{Na}^+(\text{p})$ 濃度と $\text{Cl}^-(\text{p}) + \text{HCl}(\text{g})$ 濃度の関係(図5.2.4(e))を見ると、 $\text{Cl}^-(\text{p})$ だけよりも $\text{Cl}^-(\text{p}) + \text{HCl}(\text{g})$ のほうが海水比に近くなった。このことは、海塩粒子に



のような反応が起こって、海塩粒子中の $\text{Cl}^-(\text{p})$ の一部が $\text{HCl}(\text{g})$ として大気中に放出された可能性を示唆する。

$\text{nss-Ca}^{2+}(\text{p})$ 濃度は春季および11~12月に高い傾向が見られた。気象庁では、2012年4月1~3日、9~10日、23~25日、5月16~17日、12月4日、2013年1月2~3日、3月1日、8~11日、16日、19~20日に日本国内で黄砂を観測しており、そのうち日本の広い範囲で黄砂が観測されたのは2012年4月23~25日、2013年3月8~10日、19~20日であった<sup>6)</sup>。 $\text{nss-Ca}^{2+}(\text{p})$ 濃度が高い月は黄砂の観測時期とよく対応しており、 $\text{nss-Ca}^{2+}(\text{p})$ 濃度は黄砂の飛来の影響を受けて高くなったと考えられる。 $\text{nss-Ca}^{2+}(\text{p})$ 濃度は東部、西部および南西諸島で高く、北部でもっとも低かった。図5.2.4(f)に示した $\text{nss-Ca}^{2+}(\text{p})$ と $\text{nss-Mg}^{2+}(\text{p})$ の関係をみると、東部を除いては $\text{nss-Ca}^{2+}(\text{p})$ 濃度が増加するにつれて $\text{nss-Mg}^{2+}(\text{p})$ 濃度は高くなった。東部とマイナス値を除いて算出した $\text{nss-Mg}^{2+}(\text{p})/\text{nss-Ca}^{2+}(\text{p})$ モル比の平均値(図中の回帰直線の傾き)は0.15( $r^2=0.75$ )であり、中国北部の砂漠地帯で得られた表層土の $\text{Mg}/\text{Ca}$ の値( $0.15 \pm 0.05$ )<sup>7)</sup>とよく一致した。このことから、東部を除く地域では、アジア大陸起源の黄砂の影響を強く受けていることが示唆される。東部の高い $\text{nss-Ca}^{2+}(\text{p})$ 濃度は、黄砂以外に地域的発生源の影響が大きいと考えられる。年平均 $\text{Ca}^{2+}(\text{p})$ 濃度

がもっとも高い市原では、近傍のセメント工場や石灰工場の影響を受けている可能性が高い。

### 5.2.2.3 ガス状および粒子状成分の総計

非海塩由来の全硫黄( $\text{SO}_2(\text{g}) + \text{nss-SO}_4^{2-}(\text{p})$ )、全硝酸( $\text{HNO}_3(\text{g}) + \text{NO}_3^-(\text{p})$ )、全塩化物( $\text{HCl}(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{p})$ )、全アンモニア( $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{NH}_4^+(\text{p})$ )濃度およびそれぞれの粒子化率の地域別月平均値の経月変化を図5.2.5に示す。粒子化率は、粒子状成分濃度をガス状および粒子状成分の総濃度で除したものとした。

非海塩由来の全硫黄( $\text{SO}_2(\text{g}) + \text{nss-SO}_4^{2-}(\text{p})$ )濃度は火山ガスや越境汚染の影響を受けやすいと考えられる西部で高かった。季節変化は地域によって異なり、西部は一年中高く、北部は冬季に、日本海側、中央部、東部は春季から夏季に、南西諸島では夏季以外に高くなる傾向が見られた。非海塩由来の全硫黄濃度の季節変化にはローカルな自然的・人為的 $\text{SO}_2$ 発生源の影響や汚染大気の流れなどさまざまな要因が考えられる。粒子化率が西部で一年を通して低めなのは、火山性 $\text{SO}_2$ ガスの影響を受けたためであろう。南西諸島では粒子化率が一年を通して高く、地域からの $\text{SO}_2$ の寄与が小さいことや、温暖な気候のため粒子化が促進されやすいことが考えられる。南西諸島以外の地域では粒子化率は冬季に下がる傾向があり、とくに北部で冬季の低下が顕著であった。北部では暖房等の使用に伴うローカル $\text{SO}_2$ の寄与が大きくなることや、低温で粒子化が進まないことなどの原因により、他の地域と比べて冬季の粒子化率が低くなる可能性がある。

全硝酸( $\text{HNO}_3(\text{g}) + \text{NO}_3^-(\text{p})$ )濃度は東部で高い傾向が見られた。粒子化率は夏季に低く冬季に高い傾向が見られた(南西諸島は6~8月にかけて $\text{HNO}_3(\text{g})$ が定量下限値未満だったため、粒子化率は図示していない)。気温が高い時期には $\text{NH}_4\text{NO}_3$ など揮発性粒子の解離が起りやすいため粒子化率が低くなると考えられる。

全塩化物( $\text{HCl}(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{p})$ )濃度は南西諸島で高かった。季節変化はあまり明確でないが、日本海側では秋季から冬季にかけて濃度が高かった。これは、秋季から冬季にかけて、季節風によって日本海で発生した海塩粒子の影響を強く受けるためと考えられる。南西諸島以外の地域では、粒子

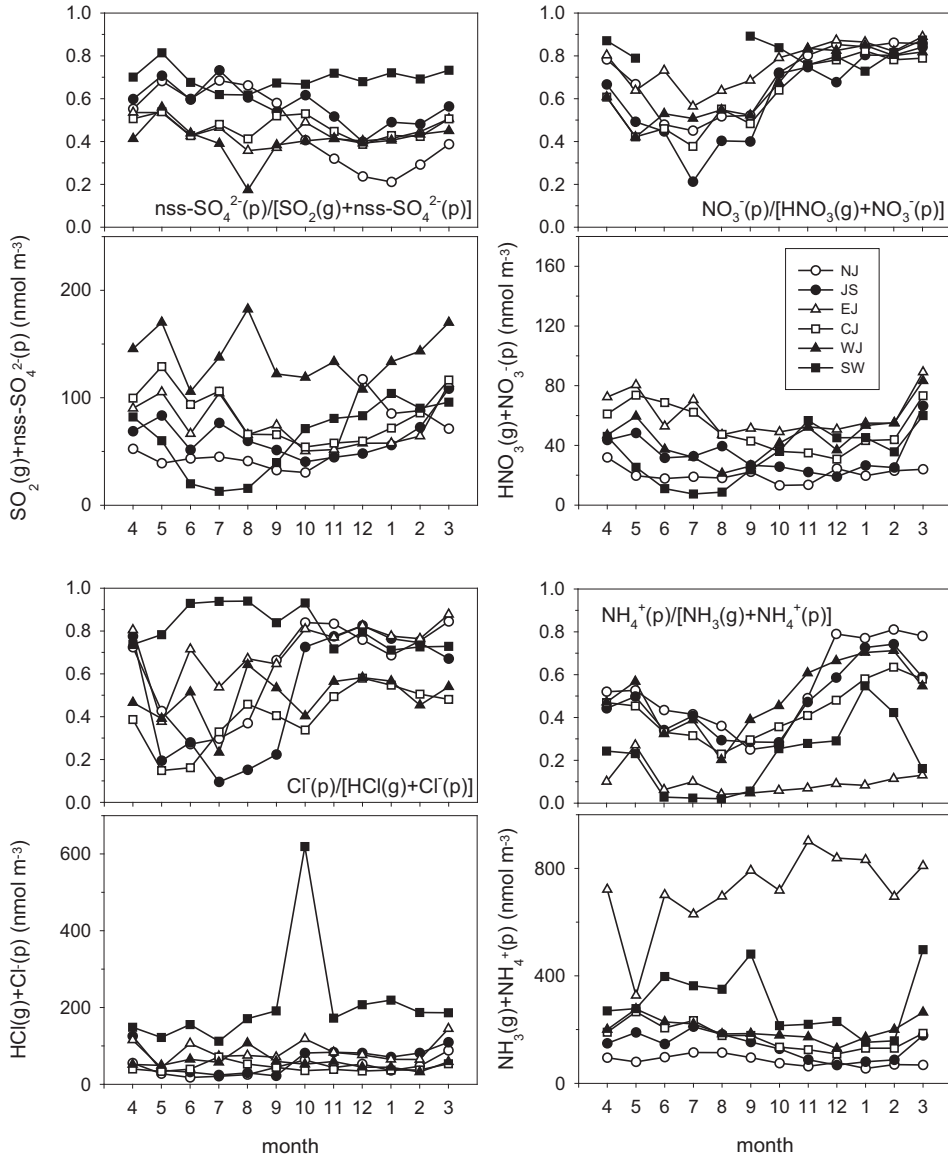


図 5.2.5 非海塩由来の全硫黄, 全硝酸, 全塩化物, 全アンモニア濃度およびそれぞれの粒子化率の地域別月平均値の経月変化

化率は夏季に低く, 秋季から冬季にかけて高い傾向が見られた。

全アンモニア( $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{NH}_4^+(\text{p})$ )濃度は周辺の発生源からのアンモニアの寄与が大きいと考えられる東部や南西諸島で高く, 北部や日本海側で低かった。季節変化を見ると, 春季から夏季に高く, 冬季に低い傾向が見られた。粒子化率は, 全硝酸と同様に, 夏季に低く冬季に高かった。夏季

に粒子化率が低くなる要因としては, 揮発性の $\text{NH}_4\text{NO}_3$ や $\text{NH}_4\text{Cl}$ などの解離が気温の高い夏季に促進されるためや, 土壌から放出されるアンモニアの影響などが考えられる。

### 5.2.3 ガス状および粒子状成分の経年変化

アジア地域では, 1980年代後半から中国を中心に硫酸化物や窒素酸化物などの大気汚染物質の排出量が増大しており, 日本の大気環境に影響を

与えていると考えられる<sup>8)</sup>。これまでの本調査からは、1999～2006年度に  $\text{nss-SO}_4^{2-}(\text{p})$  濃度が経年的に増加していたが、2005～2007年度を境に減少傾向に転じている傾向が見られ、とくに西部と日本海側で越境大気汚染の影響を強く受けている可能性が示唆されている<sup>9,10)</sup>。ここでは、第4次調査の2003年度から今回の2012年度(2009年度から第5次調査)までの10年間について、ガス状および粒子状成分濃度の経年変化を検討する。

表 5.2.4 に示したのはガス状および粒子状成分濃度の年度別全国中央値である。年によって調査地点は異なるうえ、地域汚染の影響を強く受ける地点もあるため、中央値を用いて日本全体の濃度変動を把握した。2003～2012年度に、 $\text{SO}_2(\text{g})$ 、 $\text{HNO}_3(\text{g})$ 、 $\text{NH}_3(\text{g})$ 、 $\text{nss-SO}_4^{2-}(\text{p})$ 、 $\text{NH}_4^+(\text{p})$  濃度は減少傾向が見られた。それ以外の成分では目立った変動は見られなかった。 $\text{SO}_2(\text{g})$  および  $\text{HNO}_3(\text{g})$  の減少傾向は、日本の平均  $\text{SO}_2(\text{g})$  や  $\text{NO}_x$  濃度がゆるやかに減少している状況と一致する<sup>15)</sup>。これらの濃度の経年変化には、発生源の状況や気象状況、降水量などさまざまな要因が複雑に絡んでいると考えられる。

そこで、経年変化の地域特性を明らかにするために、既報<sup>10)</sup>と同様の7地点(札幌北、新潟曾和、加須、豊橋、神戸須磨、太宰府、辺戸岬)について  $\text{SO}_2(\text{g})$ 、 $\text{nss-SO}_4^{2-}(\text{p})$ 、 $\text{HNO}_3(\text{g})$ 、 $\text{NO}_3^-(\text{p})$  濃度の経年変化を示したものが図 5.2.6 である。辺戸岬では2005年度より調査を行っている。

$\text{SO}_2(\text{g})$  濃度は、神戸須磨、札幌北、太宰府で

高く、辺戸岬や新潟曾和で低かった。太宰府以外の  $\text{SO}_2(\text{g})$  濃度は2003～2012年度にかけて減少傾向を示し、日本の平均  $\text{SO}_2(\text{g})$  濃度の変化<sup>15)</sup>と一致した。太宰府では、2007年度まではやや増加傾向であるが、それ以降は減少傾向に転じているように見える。

$\text{nss-SO}_4^{2-}(\text{p})$  濃度は、太宰府でもっとも高く、札幌北でもっとも低くなり、緯度が高くなるほど濃度は低下する傾向が見られた。 $\text{nss-SO}_4^{2-}(\text{p})$  濃度は、札幌北は横ばい、新潟曾和、加須、豊橋、神戸須磨は2005年度まで増加しその後減少、太宰府と辺戸岬は2006年度または2007年度まで増加しその後減少した。地点によって若干異なるが、 $\text{nss-SO}_4^{2-}(\text{p})$  濃度は2005～2007年度までは増加傾向、それ以降は減少傾向が見られた。Lu et al. (2010)<sup>16)</sup>や大原(2012)<sup>17)</sup>は、2000年以降増加傾向にあった中国における  $\text{SO}_2$  排出量が2006年頃を境に減少したことを報告しており、中国における  $\text{SO}_2$  排出量の経年変化と本調査で得られた  $\text{nss-SO}_4^{2-}(\text{p})$  濃度の経年変化とはよく似ている。このことは、日本の  $\text{nss-SO}_4^{2-}(\text{p})$  濃度はアジア大陸から排出される  $\text{SO}_2$  の影響を強く受けていることを示唆する。とくに、アジア大陸に近い太宰府では  $\text{nss-SO}_4^{2-}(\text{p})$  だけでなく  $\text{SO}_2(\text{g})$  濃度の経年変化も中国の  $\text{SO}_2$  排出量の変化とよく似ていることから、他の地点と比べてアジア大陸の影響をより強く受けていると考えられる。一方、日本の平均  $\text{SO}_2(\text{g})$  濃度の変化と似ている太宰府以外の地域では、国内由来の  $\text{SO}_2(\text{g})$  の寄与が大きい可

表 5.2.4 ガス状および粒子状成分の全国中央値( $\text{nmol m}^{-3}$ )<sup>2, 9-14)</sup>

年度	2003～2005*	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
$\text{SO}_4^{2-}(\text{p})$	49.3	51.1	48.3	48.4	46.2	39.9	39.7	42.4
$\text{nss-SO}_4^{2-}(\text{p})$	47.5	49.0	46.7	45.2	43.4	37.9	37.7	37.5
$\text{NO}_3^-(\text{p})$	25.1	23.3	25.1	23.3	29.7	23.1	24.4	27.8
$\text{Cl}^-(\text{p})$	19.1	18.8	17.3	14.9	23.6	12.9	24.2	26.5
$\text{Na}^+(\text{p})$	34.4	34.1	31.8	31.9	36.7	30.2	37.1	46.3
$\text{K}^+(\text{p})$	4.6	4.5	4.2	3.8	4.1	3.8	3.7	3.9
$\text{Ca}^{2+}(\text{p})$	6.9	7.6	7.1	6.7	8.9	7.0	6.9	8.5
$\text{nss-Ca}^{2+}(\text{p})$	5.9	6.8	6.4	6.0	8.2	6.0	6.3	7.3
$\text{Mg}^{2+}(\text{p})$	4.5	4.7	4.1	3.8	4.5	4.1	4.6	6.3
$\text{NH}_4^+(\text{p})$	78.2	80.0	72.3	78.1	74.7	64.0	64.1	63.7
$\text{HNO}_3(\text{g})$	19.4	19.8	15.4	17.9	15.6	14.7	11.6	13.5
$\text{SO}_2(\text{g})$	45.8	37.8	35.5	32.9	28.5	26.4	33.0	33.8
$\text{HCl}(\text{g})$	23.0	22.8	23.0	21.5	25.4	22.2	21.6	21.9
$\text{NH}_3(\text{g})$	100.1	111.8	93.2	101.6	96.7	89.7	98.6	93.3
年間値適合数	24-26	26	22	27	27	28	32	32

3力年とも有効年間値を得た地点を集計対象とした。

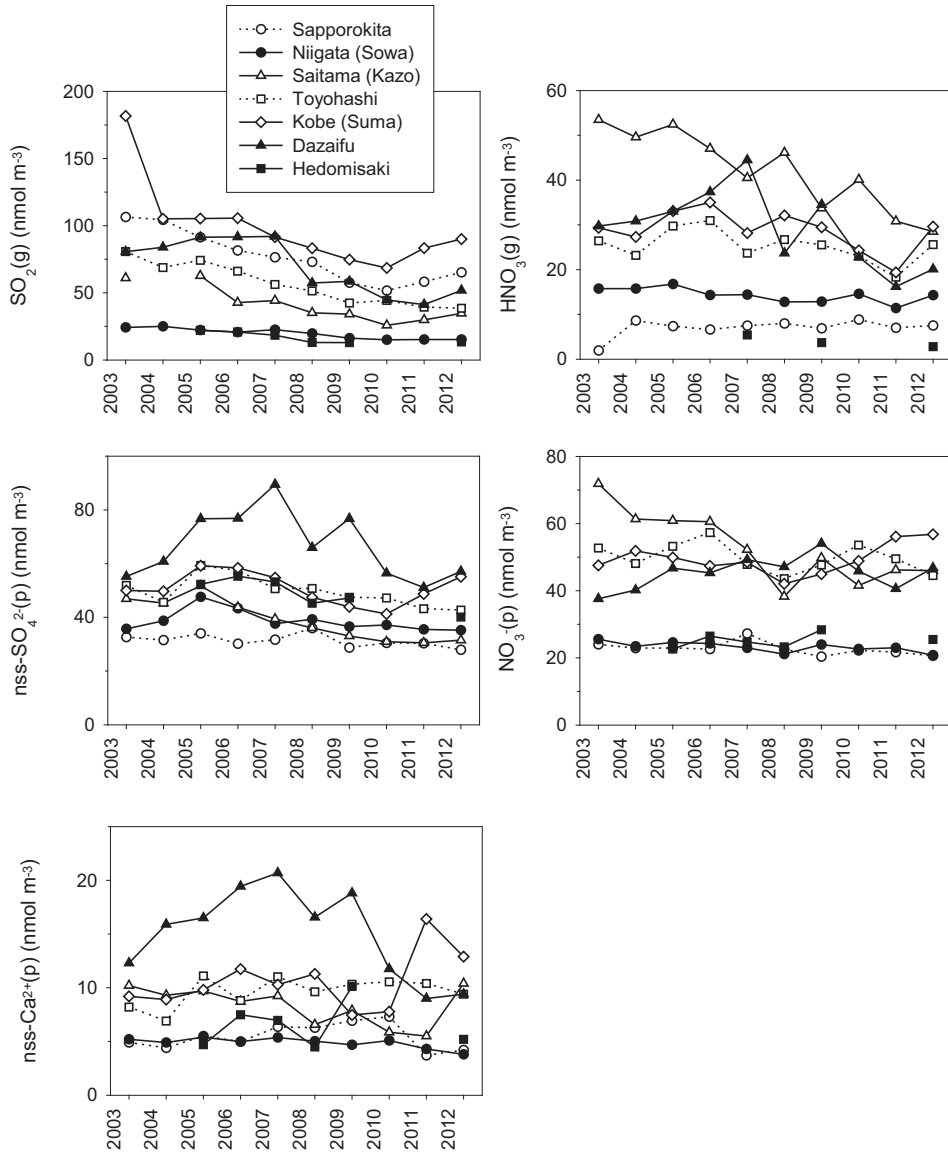


図 5.2.6 ガス状および粒子状成分の年平均濃度の経年変化

能性がある。

HNO<sub>3</sub>(g)濃度は、加須や太宰府で高く、辺戸岬や札幌北で低かった。太宰府以外の地点では、2003～2012年度にかけて横ばいまたはゆるやかな減少傾向を示した。太宰府以外の地点では、日本の平均NO<sub>x</sub>濃度がゆるやかに減少している傾向と一致する<sup>15)</sup>。

NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(p)濃度は、加須、豊橋、神戸須磨、太宰府で高く、新潟曾和、札幌北、辺戸岬で低かった。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(p)濃度は、加須では減少傾向、太宰

府ではやや増加傾向が見られるが、他の地点では横ばいであった。太宰府のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>(p)濃度の増加傾向は中国のNO<sub>x</sub>排出量の増加傾向<sup>17)</sup>と似ており興味深い。HNO<sub>3</sub>は水に溶けやすく大気中から除去されやすいと考えられるためSO<sub>2</sub>と比べて長距離輸送されにくいと言われるが、太宰府のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>(p)はSO<sub>2</sub>(g)やnss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(p)と同様にアジア大陸の影響を受けている可能性がある。



## —参考文献—

- 1) 全国環境研協議会 酸性雨調査研究部会：第3次酸性雨全国調査結果，全国環境研会誌，**28**，126-196，2003
- 2) 全国環境研協議会 酸性雨調査研究部会：第5次酸性雨全国調査報告書（平成23年度），全国環境研会誌，**38**，84-126，2013
- 3) Acid Deposition Monitoring Network in East Asia：東アジアにおけるフィルタ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)
- 4) 気象庁：月間火山概況，[http://www.seisvol.kishou.go.jp/tokyo/STOCK/monthly\\_v-act\\_doc/monthly\\_vact1.htm](http://www.seisvol.kishou.go.jp/tokyo/STOCK/monthly_v-act_doc/monthly_vact1.htm)
- 5) M. Aikawa, T. Hiraki, M. Yamagami, M. Kitase, Y. Nishikawa, I. Uno: Regionality and particularity of a survey site form the viewpoint of the SO<sub>2</sub> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> concentrations in ambient air in a 250-km × 250-km region of Japan, *Atmos. Environ.*, **42**, 1389-1398, 2008
- 6) 気象庁：[地球環境のデータバンク]黄砂，[http://www.data.kishou.go.jp/obs-env/kosahp/kosa\\_data\\_index.html](http://www.data.kishou.go.jp/obs-env/kosahp/kosa_data_index.html)
- 7) Y. Yokoo, T. Nakano, M. Nishikawa and H. Quan: The importance of Sr isotopic compositions as an indicator of acid-soluble mineral in arid soils in China, *Water, Air, and Soil Pollution*, **130**, 763-768, 2001
- 8) T. Ohara, H. Akimoto, J. Kurokawa, N. Horii, K. Yamaji, X. Yan, T. Hayasaka: An Asian emission inventory of anthropogenic emission source for the period 1980-2020, *Atmos. Chem. Phys.*, **7**, 4419-4444, 2007
- 9) 全国環境研協議会 酸性雨調査研究部会：第4次酸性雨全国調査報告書（平成18年度），全国環境研会誌，**33**，126-196，2008
- 10) 全国環境研協議会 酸性雨調査研究部会：第4次酸性雨全国調査報告書（平成22年度），全国環境研会誌，**37**，110-158，2012
- 11) 全国環境研協議会 酸性雨調査研究部会：第4次酸性雨全国調査報告書（平成17年度），全国環境研会誌，**32**，78-152，2007
- 12) 全国環境研協議会 酸性雨調査研究部会：第4次酸性雨全国調査報告書（平成19年度），全国環境研会誌，**34**，193-223，2009
- 13) 全国環境研協議会 酸性雨調査研究部会：第4次酸性雨全国調査報告書（平成20年度），全国環境研会誌，**35**，88-138，2010
- 14) 全国環境研協議会 酸性雨調査研究部会：第4次酸性雨全国調査報告書（平成21年度），全国環境研会誌，**36**，106-146，2011
- 15) 環境省：環境白書 循環型社会白書/生物多様性白書（平成25年版），p.434，2013
- 16) Z. Lu, D. G. Streets, Q. Zhang, S. Wang, G. R. Carmichael, Y. F. Cheng, C. Wei, M. Chin, T. Diehl, Q. Tan: Sulfur dioxide emissions in China and sulfur trends in East Asia since 2000, *Atmos. Chem. Phys.*, **10**, 6311-6331, doi: 10.5194/acp-10-6311-2010, 2010
- 17) 大原利真：東アジアにおける広域越境大気汚染モデリングの最新動向，水環境学会誌，**35**，6-9，2012

## 5.3 乾性沈着量の推計

## 5.3.1 乾性沈着推計ファイル

FP法の測定結果から，インファレンシャル法による乾性沈着量の推計を行った。インファレンシャル法は気象データなどから沈着速度( $V_d$ )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。

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

F：沈着面への沈着物質のフラックス（沈着量）

$V_d(z)$ ：基準高さzにおける沈着速度

C：沈着物の大気中濃度

したがって， $V_d$ 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。 $V_d$ 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し，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（土地利用状況）などから推定する。

本報告で用いたモデルは松田(2001)<sup>1)</sup>のモデルをベースに，高橋ら(2002)<sup>2)</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(2004)<sup>3)</sup>に示された Wesely (1989)<sup>4)</sup>，Erisman et al. (1994)<sup>5)</sup>，Walcek et al. (1986)<sup>6)</sup>のモデルおよびパラメータなどを一部用いたものである。 $V_d$ の算出には，野口ら(2006)が表計算ソフト(MS Excel)のファイルとして開発した乾性沈着推計ファイル Ver.4-1-1を用いた<sup>7, 8)</sup>。このファイルは，北海道立総合研究機構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。

この乾性沈着推計ファイルは，現在も改良が続けられているため，今回用いた Ver.4-1-1による計算は，過去に報告した計算結果と必ずしも一致しない。また，このファイルはSO<sub>2</sub>とNH<sub>3</sub>の濡れ面への取り込みについての精度が低い可能性があり，雨の多い地点や湿度の高い地点ではより精度が低くなると考えられている。そのため，沈着速度算出に当たっては，濡れ効果(基準85%)を考慮している。さらに，森林，農地，草地の場合の風速がゼロとなる場合の高さ補正の要素(キャノピー高さの70%)を取り入れている<sup>9)</sup>。粒子状成分に関しては，微小粒子を対象にしており，粗大

粒子としても存在する硝酸塩の評価では考慮済みの森林を除いて精度が落ちる可能性が高い。

### 5.3.2 乾性沈着量の推計方法

乾性沈着量の推計はFP法で大気濃度の測定を実施した34地点について実施した。また、FP法調査地点のうち自動測定機でNO<sub>2</sub>、NO測定を実施した13地点はNO<sub>2</sub>、NOについても推計した。

V<sub>d</sub>の算出において、乾性沈着推計ファイルにする気象データ(風速、気温、湿度、日射量、雲量)は、調査実施機関が指定する各調査地点に近い気象官署、アメダス<sup>10)</sup>、大気汚染常時監視測定局の1時間値を用いた。季節区分(春、夏、秋、冬(積雪なし)、冬(積雪あり))の判定には、温度指数と360時間前から120時間前の平均気温による季節区分指標(NDVI予測指標<sup>11,12)</sup>)を用い、積雪の有無は積雪深さ10cm以上を積雪ありとした。季節区分は1時間ごとに判定し、もっとも出現頻度の高いものを計算月の区分とした。測定点高さは10m、風速測定点は気象官署等の風速測定高さを入力した。

V<sub>d</sub>は表面の状況により異なるため、土地利用状況別に、ガス状物質(SO<sub>2</sub>、HNO<sub>3</sub>、NH<sub>3</sub>、NO、NO<sub>2</sub>、以後(g)をつけて表示)および粒子状物質(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、以後(p)をつけて表示)のV<sub>d</sub>をそれぞれ算出した。nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(P)については、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(P)のV<sub>d</sub>と同じとした。各調査地点で対象成分ごとに算出した土地利用状況別V<sub>d</sub>(日沈着速度、m day<sup>-1</sup>)の年平均値を参考として表5.3.1に示す。

乾性沈着量は、土地利用状況別V<sub>d</sub>を調査地点周辺の土地利用割合で加重平均し、大気濃度との積を求めた。環境省の長期モニタリング報告書(2009)<sup>13)</sup>では、測定局周辺約1kmの森林と草地の利用割合で計算されているが、本報告書では調査地点周辺約20kmとし、土地利用の分類を市街地(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。土地利用割合は国土地理院のデータ<sup>14)</sup>からFP法の測定地点周辺の海を除く半径20kmにかかるメッシュ値を抽出して求めた。季節を冬(積雪あり)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HNO<sub>3</sub>(g)、NH<sub>3</sub>(g)、nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(p)、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(p)、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(p)、SO<sub>2</sub>(g)、自動測定機で測定したNO<sub>2</sub>、NO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乾性沈着量を算出した。

FP法ではガス状成分と粒子状成分の完全な分別捕集は難しい。しかし、乾性沈着ではガス状成分と粒子状成分の沈着速度が異なるため、FP法で得られたHNO<sub>3</sub>(g)とNO<sub>3</sub><sup>-</sup>(p)、NH<sub>3</sub>(g)とNH<sub>4</sub><sup>+</sup>(p)濃度を用いて乾性沈着量を算出している。そのため、これらの乾性沈着量はFP法におけるアーティファクトの影響を受けている可能性がある。

### 5.3.3 乾性沈着量の推計結果

各地点の年間乾性沈着量の推計結果は表5.3.2のとおり。乾性沈着量は大気濃度の年平均値が欠測または参考値となった調査地点を除いて評価した。

ガス状成分の乾性沈着量は、SO<sub>2</sub>(g)が1.8(母子里)~45.9(鹿児島)(平均値8.4)mmol m<sup>-2</sup> y<sup>-1</sup>、HNO<sub>3</sub>(g)が1.6(母子里)~40.9(神戸須磨)(平均値12.3)mmol m<sup>-2</sup> y<sup>-1</sup>、NH<sub>3</sub>(g)が2.2(母子里)~352.0(旭)(平均値20.4)mmol m<sup>-2</sup> y<sup>-1</sup>だった。

粒子状成分の乾性沈着量は、nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(p)が0.6(伊自良湖)~11.0(辺戸岬)(平均値3.4)mmol m<sup>-2</sup> y<sup>-1</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(p)が0.2(伊自良湖)~10.1(辺戸岬)(平均値3.1)mmol m<sup>-2</sup> y<sup>-1</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(p)が1.0(伊自良湖)~17.8(湯梨浜)(平均値6.1)mmol m<sup>-2</sup> y<sup>-1</sup>だった。

表 5.3.1 土地利用状況別の平均沈着速度(m day<sup>-1</sup>) (2012年度)

	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (p), nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (p)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (p)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (p)	SO <sub>2</sub> (g)	HNO <sub>3</sub> (g)	NH <sub>3</sub> (g)	NO <sub>2</sub> (g)	NO(g)
市街地	67	67	67	160	3800	42	27	4.7E-06
森林地域	460	650	500	960	3500	350	33	2
農地	120	120	120	520	1100	240	60	2
草地	140	140	140	550	1400	240	49	2
積雪	91	91	91	350	360	390	1	0
水面	76	76	76	240	240	260	1	0

注)各調査地点で、対象成分ごと、土地利用別に算出した日沈着速度(V<sub>d</sub>)の年平均値

表 5.3.2 年間乾性沈着量(2012年度 地点別)

No.	都道府県市	地点名	SO <sub>2</sub> (g)	HNO <sub>3</sub> (g)	NH <sub>3</sub> (g)	nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (p)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (p)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (p)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (p)	NO <sub>2</sub> (g)	NO(g)
			(mmol m <sup>-2</sup> y <sup>-1</sup> )								
1	北海道	利尻	3.2	2.0	9.9	3.4	4.3	2.5	4.2	0.2	0.005
2	北海道	母子里	1.8	1.6	2.2	1.5	1.6	0.7	2.7		
3	北海道	札幌北	9.2	7.5	2.7	2.2	2.4	2.0	4.9	4.8	0.024
4	札幌市	札幌白石	5.7	6.7	4.5	1.4	1.5	1.5	3.0		
5	新潟県	新潟曽和	2.5	10.3	4.2	1.7	1.9	1.1	2.5		
6	新潟県	長岡	3.6	12.8	8.0	3.1	3.3	2.7	6.0		
7	新潟市	新潟小新	4.1	10.1	5.1	1.6	1.9	1.4	2.7		
8	群馬県	前橋	1.8	11.0	14.0	1.3	1.4	2.4	3.3	5.3	0.008
9	埼玉県	加須	3.4	14.8	8.1	1.2	1.2	1.7	2.9	7.9	0.040
10	千葉県	市川	4.8	13.6	4.7	1.3	1.5	2.1	2.1		
11	千葉県	市原	14.4	10.7	7.7	2.3	2.6	3.6	2.9		
12	千葉県	香取	4.8	3.7	68.3	2.0	2.2	2.5	3.6		
13	千葉県	旭	6.6	4.8	352.0	2.8	3.6	4.9	6.0		
14	千葉県	佐倉	5.4	11.4	7.3	2.4	2.6	2.9	3.7		
15	長野県	長野	3.2	14.7	7.3	2.8	2.8	1.6	5.2	3.4	0.030
16	静岡県	静岡北安東	(25.6)	(35.8)	(37.5)	(3.6)	(4.3)	(5.9)	(6.0)		
17	富山県	射水	4.1	12.0	6.8	2.5	2.6	1.5	4.6	5.7	0.047
18	石川県	金沢	7.1	10.8	3.1	3.9	4.2	2.1	6.0		
19	福井県	福井	13.5	9.7	8.0	1.9	2.1	1.9	3.5	5.3	0.044
20	岐阜県	伊自良湖	2.5	1.8	3.1	0.6	0.6	0.2	1.0	1.0	0.006
21	愛知県	豊橋	9.9	36.3	15.3	5.5	5.9	7.6	11.3	7.5	0.046
22	名古屋市	名古屋南	4.9	26.1	5.1	1.4	1.5	1.4	2.7		
23	和歌山県	海南	8.8	15.1	7.1	3.2	3.4	2.6	5.4	4.5	0.034
24	兵庫県	神戸須磨	14.1	40.9	3.8	5.3	5.7	6.8	10.5		
25	鳥取県	湯梨浜	6.0	8.7	14.8	8.8	9.4	5.3	17.8		
26	高知県	香北	(1.8)	(4.1)	(2.3)	(2.0)	(2.1)	(0.6)	(3.0)		
27	福岡県	太宰府	9.4	23.5	6.9	6.4	6.6	6.6	13.5	7.7	0.050
28	福岡市	福岡	5.2	12.4	3.4	3.9	4.0	1.8	6.8		
29	熊本県	宇土	19.8	11.2	13.7	3.8	4.0	2.4	7.5	7.2	0.17
30	大分県	大分久住	13.8	8.8	3.7	3.8	3.9	2.3	6.9		
31	宮崎県	宮崎	18.3	10.8	12.5	6.5	7.0	6.6	14.2		
32	鹿児島県	鹿児島	45.9	12.1	11.6	5.1	5.5	4.3	8.9		
33	沖縄県	大里	5.0	12.5	22.9	4.4	5.5	3.3	5.2		
34	沖縄県	辺戸岬	6.9	4.6	5.7	11.0	15.1	10.1	13.5	0.3	0.002
		全国最低値	1.8	1.6	2.2	0.6	0.6	0.2	1.0	0.2	0.002
		全国最高値	45.9	40.9	352.0	11.0	15.1	10.1	17.8	7.9	0.17
		全国中央値	5.5	10.9	7.2	2.8	3.1	2.4	5.0	5.3	0.034
		全国平均値	8.4	12.3	20.4	3.4	3.8	3.1	6.1	4.7	0.039

注) 全国最低値は網掛け, 全国最高値は白抜きで示した。参考値は( )で示した。

ガス状成分と粒子状成分を合わせた乾性沈着量は, 非海塩由来酸化態硫黄成分(SO<sub>2</sub>(g) + nssSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(p))が3.0(伊自良湖)~51.0(鹿児島)(平均値11.8)mmol m<sup>-2</sup> y<sup>-1</sup>, NO<sub>x</sub>(=NO<sub>2</sub>+NO)を含まない酸化態窒素成分(HNO<sub>3</sub>(g) + NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(p))が2.0(伊自良湖)~47.7(神戸須磨)(平均値15.4)mmol m<sup>-2</sup> y<sup>-1</sup>, 還元態窒素成分(NH<sub>3</sub>(g) + NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(p))が4.0(伊自良湖)~358.0(旭)(平均値26.5)mmol m<sup>-2</sup> y<sup>-1</sup>だった。酸化態窒素成分にNO<sub>x</sub>を加えた窒素酸化物成分は3.0(伊自良湖)~51.5(豊橋)(平均値17.4)mmol m<sup>-2</sup> y<sup>-1</sup>だった。NOの乾性沈着量は0.002(辺戸岬)~0.17(宇土)(平均値0.039)mmol m<sup>-2</sup> y<sup>-1</sup>と少なく, NO<sub>2</sub>の乾性沈着量は0.2(利尻)~7.9(加須)(平均値4.6)mmol m<sup>-2</sup> y<sup>-1</sup>だった。

### 5.3.4 乾性沈着量と湿性沈着量との比較

湿性沈着およびFP法による大気濃度の年平均値が全て有効となった31地点について, 湿性沈着と乾性沈着を合わせた総沈着量を図5.3.1に示す。ここで, 総沈着量は, 非海塩由来酸化態硫黄成分(SO<sub>2</sub>(g), nssSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(p), nssSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(wet)), 酸化態窒素成分(HNO<sub>3</sub>(g), NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(p), NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(wet))および還元態窒素成分(NH<sub>3</sub>(g), NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(p), NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(wet))と分類して考察した。また, NO<sub>x</sub>の乾性沈着量は推計を実施した13地点について酸化態窒素成分と合わせて示した。

総沈着量の年間値は, 非海塩由来酸化態硫黄成分が17.2(母子里)~119.9(鹿児島)(平均値38.0)mmol m<sup>-2</sup> y<sup>-1</sup>, 酸化態窒素成分が20.4(利尻)~79.2(長岡)(平均値45.0)mmol m<sup>-2</sup> y<sup>-1</sup>, 還元態窒素成分が20.5(母子里)~473.3(旭)(平均値

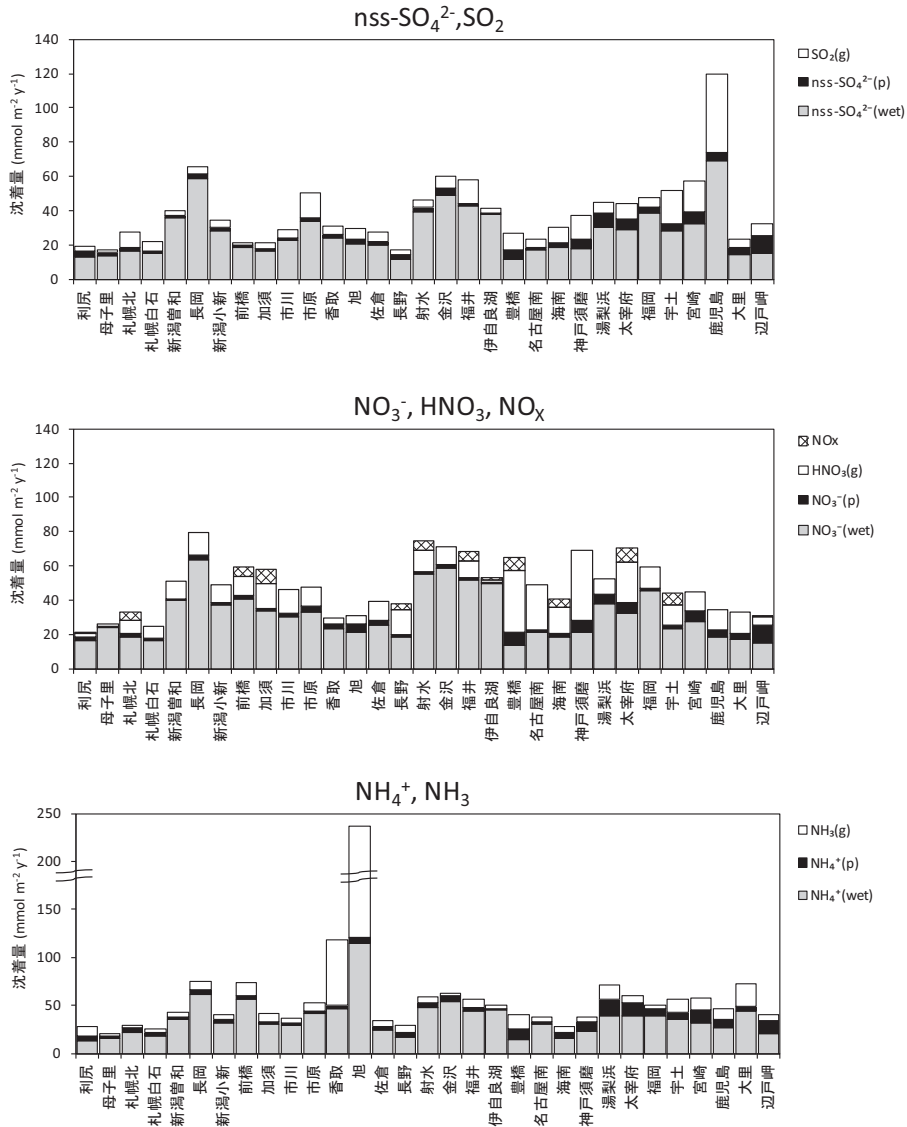


図 5.3.1 湿性沈着およびFP法による大気濃度の年間値がすべて有効となった31地点における年間総沈着量(2012年度)NO<sub>x</sub>は、自動測定器による測定実施地点13地点のみ表示

61.2) mmol m<sup>-2</sup> y<sup>-1</sup>だった。

総沈着量に占める乾性沈着量の比率(=乾性沈着量/(乾性沈着量+湿性沈着量)×100(%))は、非海塩由来酸化態硫黄成分が7%(伊自良湖)~57%(豊橋)(平均値30%),酸化態窒素成分が4%(伊自良湖)~77%(豊橋)(平均値34%),還元態窒素成分が8%(伊自良湖)~76%(旭)(平均値33%)だった。

湿性沈着および大気濃度の年平均値が有効と

なった31地点について、6つの地域区分別(北部(4地点),日本海側(7),東部(7),中央部(6),西部(5),南西諸島(2))に年間総沈着量の平均値を算出した結果を図5.3.2に示す。NO<sub>x</sub>の乾性沈着量についても酸化態窒素成分に合わせて示した。また、旭はNH<sub>3</sub>(g)沈着量が平均値の10倍を超えているため、還元態窒素の解析では除いた。

総沈着量は、いずれの成分についても日本海側で多くなった。これは、日本海側の湿性沈着量が

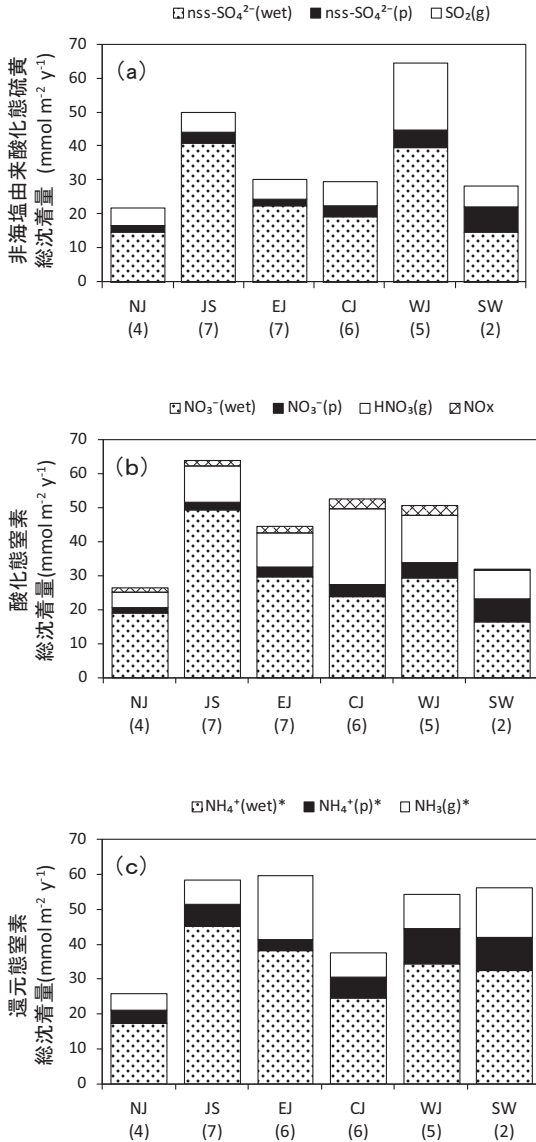


図 5.3.2 地域区分別の年間総沈着量(2012年度、31地点)  
 (a)非海塩由来酸化態硫黄, (b)酸化態窒素, (c)  
 還元態窒素\*高濃度になった1地点を除く

他の地域区分に比べ多いためと考えられる。また、非海塩由来酸化態硫黄では西部において湿性沈着量とSO<sub>2</sub>(g)の乾性沈着量が多くなり、総沈着量が多くなった。北部では、いずれの成分の総沈着量も他の地域区分に比べ少なかった。

### 5.3.5 乾性沈着の全無機態窒素沈着量

これまで、湿性沈着量については土壌や湖沼への影響を考慮した沈着量について検討してきたこ

とから<sup>15)</sup>、乾性沈着量についても、同様の傾向を示すか確認した。ここでは、窒素飽和の影響評価などに利用される<sup>16)</sup>全無機態窒素( $\Sigma N = \text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+$ )について検討することとした。また、乾性沈着量についてはガス状成分のHNO<sub>3</sub>(g)とNH<sub>3</sub>(g)も土壌や湖沼に付加すると硝酸イオン、アンモニウムイオンとして寄与すると考えられ、粒子状成分(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(p), NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(p))とガス状成分(HNO<sub>3</sub>(g), NH<sub>3</sub>(g))を含めた全無機態窒素( $\Sigma N_{(p+g)}$ )を示した。

図 5.3.3 に湿性沈着およびFP法による大気濃度の年平均値が全て有効となった31地点のうち、NH<sub>3</sub>(g)が高濃度になった旭を除いた30地点について、湿性沈着量および乾性沈着量の全無機態窒素の年間中央値を示した。湿性沈着量による $\Sigma N$ は日本海側および東部で多く、北部で少ない傾向を示し、既報<sup>15)</sup>と同様の結果となった。乾性沈着量による $\Sigma N_{(p+g)}$ は北部で少なく、南西諸島で多い傾向を示し、湿性沈着量の $\Sigma N$ とは異なる地域特性を示した。 $\Sigma N_{(p+g)}$ は、湿性沈着量も含めた全無機態窒素の2~5割を占め、とくに中央部、西部、南西諸島でその割合が高くなった。

### 5.3.6 乾性沈着量の経年変化

FP法による大気濃度測定の実験を継続して実施している地点のうち、札幌北、新潟曾和、加須、豊橋、神戸須磨、太宰府、辺戸岬の7地点について、2003年度からの乾性沈着量の経年推移を比較した(図 5.3.4)。

ガス状成分の乾性沈着量の経年変化は、横ばいまたは減少傾向を示す地点が多かった。とくにSO<sub>2</sub>(g)は神戸須磨と辺戸岬を除く地点で減少傾向が認められた。これは、SO<sub>2</sub>(g)濃度の経年変化と類似していた。

粒子状成分の乾性沈着量は、豊橋、神戸須磨、太宰府、辺戸岬で多く、札幌北、新潟曾和、加須では少ない傾向がみられた。経年変化をみると、nssSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(p)とNH<sub>4</sub><sup>+</sup>(p)について、豊橋と太宰府で2006~2007年まで増加し、それ以降横ばいまたは減少傾向に転じる傾向がみられた。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(p)は、豊橋、神戸須磨、太宰府、辺戸岬で増加傾向を示した。新潟曾和と加須では、粒子状成分の乾性沈着量が減少傾向を示したが、乾性沈着量自体が少なく顕著な変動ではなかった。

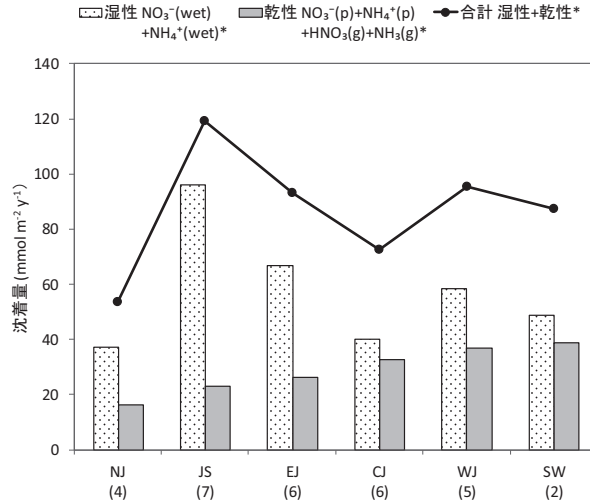


図 5.3.3 地域区分別の全無機態窒素沈着量中央値(2012年度)

\* NH<sub>3</sub>が高濃度になった1地点を除く30地点

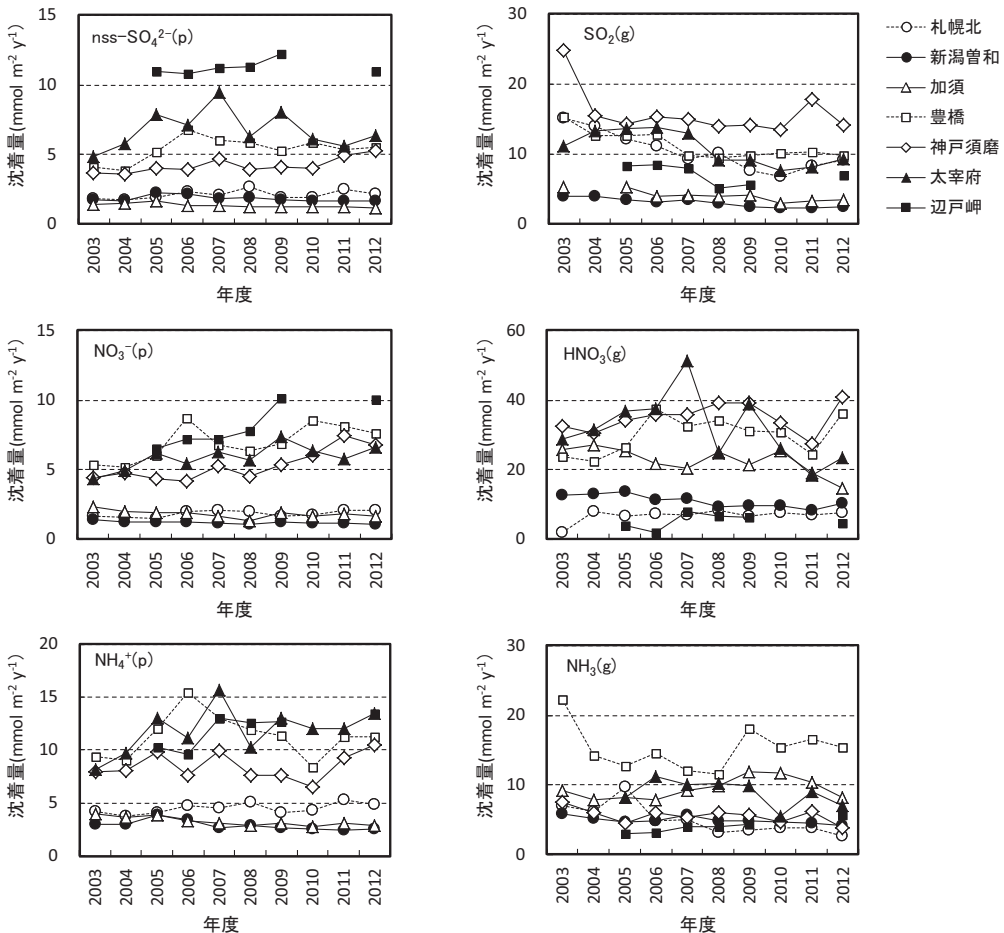


図 5.3.4 継続調査地点における乾性沈着量の経年推移(2003~2012年度)

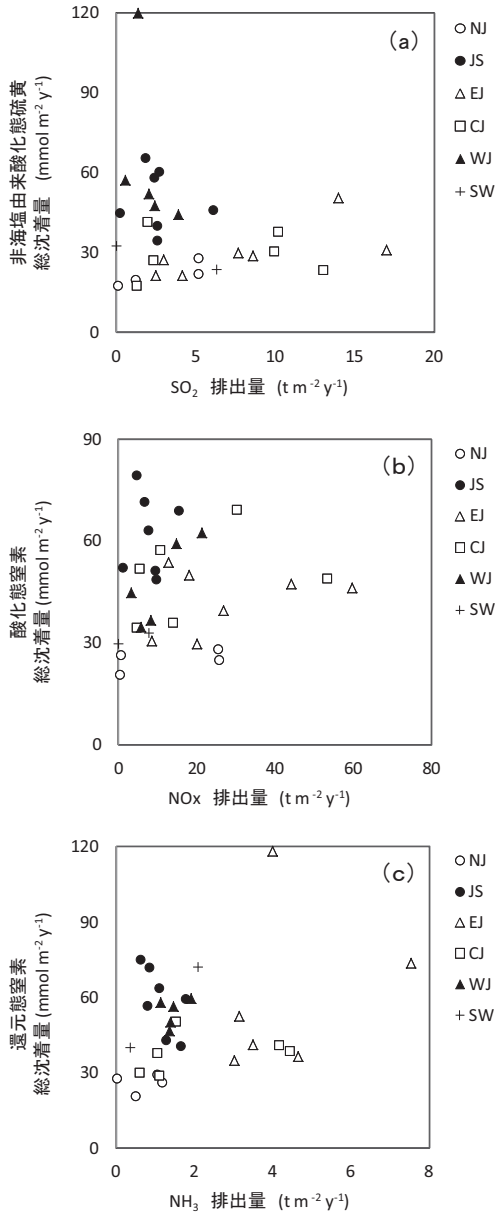


図 5.3.5 地域区別の総沈着量と排出量との関係  
(a)非海塩由来酸化態硫黄, (b)酸化態窒素,  
(c)還元態窒素

### 5.3.7 総沈着量に影響する因子

ここでは、湿性沈着量および乾性沈着量に影響する因子について考察した。これまでの既報<sup>16)</sup>では、排出量と降水中のイオン成分濃度および大気中のガス状・粒子状成分濃度との比較が行われてきたが、沈着量については行われていない。ま

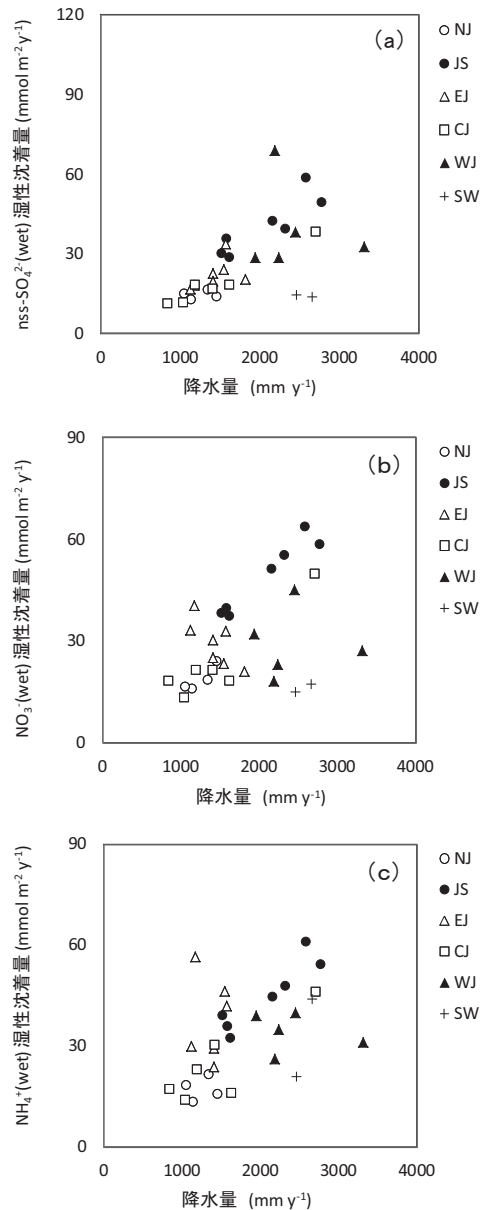


図 5.3.6 地域区別の湿性沈着量と降水量との関係  
(a)非海塩由来酸化態硫黄, (b)酸化態窒素,  
(c)還元態窒素

た、全国平均値をみると総沈着量に占める湿性沈着量の割合は乾性沈着量に比べて高く、降水量の大小が総沈着量の大小に影響することが予想される。非海塩由来酸化態硫黄については、大気中の nssSO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (p) 濃度が大陸に近い地点ほど高くなることが報告されている<sup>18)</sup>。

そこで、本年度湿性沈着および大気濃度の年平均値が有効となった31地点を対象に、非海塩由来酸化態硫黄、酸化態窒素および還元態窒素の沈着量について、排出量および降水量との比較を行った。また、非海塩由来酸化態硫黄については、大陸からの距離の指標として経度との比較も行った。

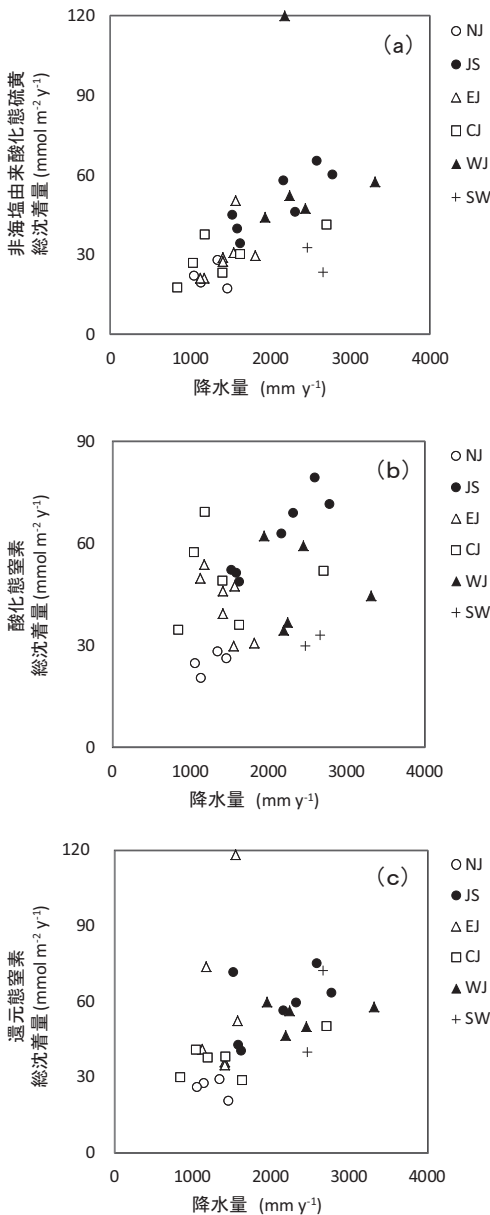


図 5.3.7 地域区別の総沈着量と降水量との関係  
(a)非海塩由来酸化態硫黄, (b)酸化態窒素,  
(c)還元態窒素

た。

地域区分ごとに排出量と総沈着量を比較した結果を図 5.3.5(a)~(c)に示す。非海塩由来酸化態硫黄、酸化態窒素および還元態窒素のいずれについても、SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、NH<sub>3</sub>排出量それぞれと明確な相関関係は認められなかった。既報<sup>19)</sup>では、大気中のHNO<sub>3</sub>(g) + NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(p)濃度とNO<sub>x</sub>排出量との間や、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度とNH<sub>3</sub>排出量との間に相関が認められたとの報告<sup>17)</sup>があるが、排出量と総沈着量との間についての明確な傾向は認められなかった。

次に、地域区分ごとに降水量と湿性沈着量とを比較した結果を図 5.3.6(a)~(c)に示す。非海塩由来酸化態硫黄、酸化態窒素および還元態窒素のいずれについても、降水量と正の相関が認められた。続いて、降水量と総沈着量を比較したところ(図 5.3.7(a)~(c))、非海塩由来酸化態硫黄と降水量との間には正の相関( $r=0.56$ ,  $p < 0.01$ )が認められたが、酸化態窒素( $r=0.29$ )や還元態窒素( $r=0.10$ )の間には有意な相関は認められなかった。

非海塩由来酸化態硫黄の総沈着量と経度を比較したところ(図 5.3.8)、大陸に近い西部の地点と、日本海側の地点で高い傾向がみられた。大気中のnssSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(p)濃度や冬季の降水中nssSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度は西側の地点ほど高い傾向がみられたが、非海塩由来酸化態硫黄の総沈着量は西側だけでなく日本海側の地点でも多くなった。

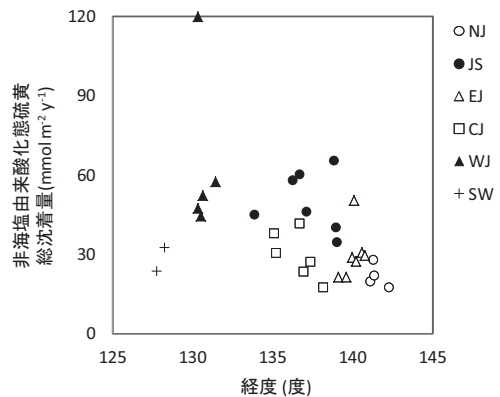


図 5.3.8 地域区別の非海塩由来酸化態硫黄総沈着量と経度の関係



## —参考文献—

- 1) 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
- 2) 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—SO<sub>2</sub>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
- 3) 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
- 4) M. L. Wesely: Parameterization of surface resistances to gaseous dry deposition in regional-scale numerical model, *Atmos. Environ.*, **23**, 1293-1304, 1989
- 5) J. W. Erisman, D. Baldocchi: Modeling dry deposition of SO<sub>2</sub>, *Tellus*, **46B**, 159-171, 1994
- 6) C. J. Walcek, R. A. Brost, J. S. Chang, M. L. Wesely: SO<sub>2</sub>, sulfate and HNO<sub>3</sub> deposition velocities computed using regional land use and meteorological data, *Atmos. Environ.*, **20**, 949-964, 1986
- 7) 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
- 8) 全国環境研協議会：乾性沈着推計ファイル Ver.4-1-1，[http://www.ies.hro.or.jp/seisakuka/acid\\_rain/kanseichinchaku/kanseichinchaku.htm](http://www.ies.hro.or.jp/seisakuka/acid_rain/kanseichinchaku/kanseichinchaku.htm)
- 9) 松田和秀：大気中硫黄および窒素化合物の乾性沈着推計—沈着速度推計法の更新—，大気環境学会誌，**43**，332-339，2008
- 10) 財気象業務支援センター：気象観測月報2012年4月—2013年3月，(CD-ROM)
- 11) 野口泉：乾性沈着速度評価モデル(インフェレンシャル法)における植物活性評価方法について，第14回大気環境学会 北海道東北支部学術集会講演要旨集，22-23，2007
- 12) 野口泉，布和敷スル，高田雅之，濱原和広，高橋英明，玉田克巳：気温による森林地域のNDVI推計モデルの開発，北海道環境科学研究センター所報，**32**，43-56，2006
- 13) 環境省：長期モニタリング報告書(平成15～19年度)，2009
- 14) 国土交通省国土政策局国土情報課：国土数値情報ダウンロードサービス，<http://nlftp.mlit.go.jp/ksj/index.html>
- 15) 全国環境研協議会 酸性雨調査研究部会：第4次酸性雨全国調査報告書(平成20年度)，全国環境研会誌，**35**，88-138，2010
- 16) 酸性雨対策検討会：酸性雨対策調査総合まとめ報告書，2004
- 17) 全国環境研協議会 酸性雨調査研究部会：第5次酸性雨全国調査報告書(平成21年度)，全国環境研会誌，**36**，106-146，2011
- 18) M. Aikawa, T. Hiraki, M. Yamagami, M. Kitase, Y. Nishikawa, I. Uno: Regionality and particularity of a survey site from the viewpoint of the SO<sub>2</sub> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> concentrations in ambient air in a 250-km × 250-km region of Japan, *Atmos. Environ.*, **42**, 1389-1398, 2008

## 6. パッシブ法によるガス成分濃度

パッシブ法ではフィルターパック法(以下，FP法)のみでは測定できないNO<sub>2</sub>，NO<sub>x</sub>，O<sub>3</sub>と，FP法と共通で測定できるNH<sub>3</sub>濃度の測定を行っている。

窒素酸化物(NO，NO<sub>2</sub>)では，排出量の少ない山間部や遠隔地では常時監視局がきわめて少ないが，パッシブサンプラーにより濃度情報が得られる。パッシブサンプラーは誤差や月平均濃度であるなどの課題はあるが，全窒素沈着量に対するNO，NO<sub>2</sub>の寄与率を評価することは可能と考えられる。

O<sub>3</sub>は近年越境大気汚染の影響により，国内の大都市地域以外の郊外や遠隔地でも高濃度が観測されている。このことから，パッシブサンプラーにより常時監視局の少ない郊外や遠隔地におけるO<sub>3</sub>濃度を把握することを目的としている。

NH<sub>3</sub>については，FP法ではNH<sub>3</sub>(g)とアンモニウム塩粒子(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(p))を分離して測定している。しかしアーティファクトによりNH<sub>4</sub><sup>+</sup>(p)の一部がNH<sub>3</sub>(g)に変換されるため，とくに気温の高い夏期のガス/粒子の比率はアーティファクトの影響を強く受けている。<sup>1)</sup> 一方パッシブサンプラーは原理的にはNH<sub>3</sub>(g)のみを測定できるため，パッシブサンプラーとFPの結果と併せることで，より正確なガス/粒子濃度を測定できる可能性がある。

これらについてはデータが収集された第5次調査終了時に再度詳細に検討を行う。

測定値について，いずれの項目も定量下限値としてEANETにおける定量下限値(0.1ppb)を用いた。データの有効判定はFP法と同様に，期間適合度60%以上を有効とした。測定方法については4次調査と同様とした<sup>2)</sup>。

## 6.1 測定地点

調査地点は大都市，工業地域，中小都市域，田園地域，森林地域から目的に応じ，1地点以上選定することとなっている。調査は通年でを行い，試料捕集周期は1ヶ月(4週間または6週間)とした。2012年度は19機関36地点で実施された。なお地点により測定項目は異なる。また全国を地域区分しての評価を行っているが地点数が少ない地域，土地利用の偏りがある地域もあり，必ずしも

地域を代表していない場合もある(図 6.1.1)。

### 6.2 測定結果

測定地点図を図 6.1.1 に、年平均濃度と周辺排出量の相関を図 6.1.2 に、地域別季節変動を図 6.1.3 に示す。また2012年度データの欠測数および期間適合度60%以上の割合を表 6.1.1 に示す。完全度の計算方法は、月ごとの完全度は「月ごとの観測期間/月ごとの予定された期間」、年の完全度は「年の観測期間/年の予定された期間」として計算している。全地点の年平均濃度を表 6.1.2 に示す。

### 6.2.1 NO<sub>2</sub>

最高年平均濃度は札幌白石(16.4ppb)、最低年平均濃度は摩周(0.2ppb)と、2012年度と同様の結果となった(表 6.1.2)。経月変化は全体的には例年と同様に、冬季(12~2月)に高く、夏季(6~9月)に低い傾向となった(図 6.1.3)。JSがもっとも高いが、これは測定地点が都市部の新潟坂井のみのためと考えられる。全体的にも秋-冬季にかけて高い傾向にあり、これは暖房等による排出量増加によると思われる。NJでは遠隔地、田園地域と都市が混在しているが、排出量の少ない母子里、黒松内などでも概ね冬季に多い傾向に

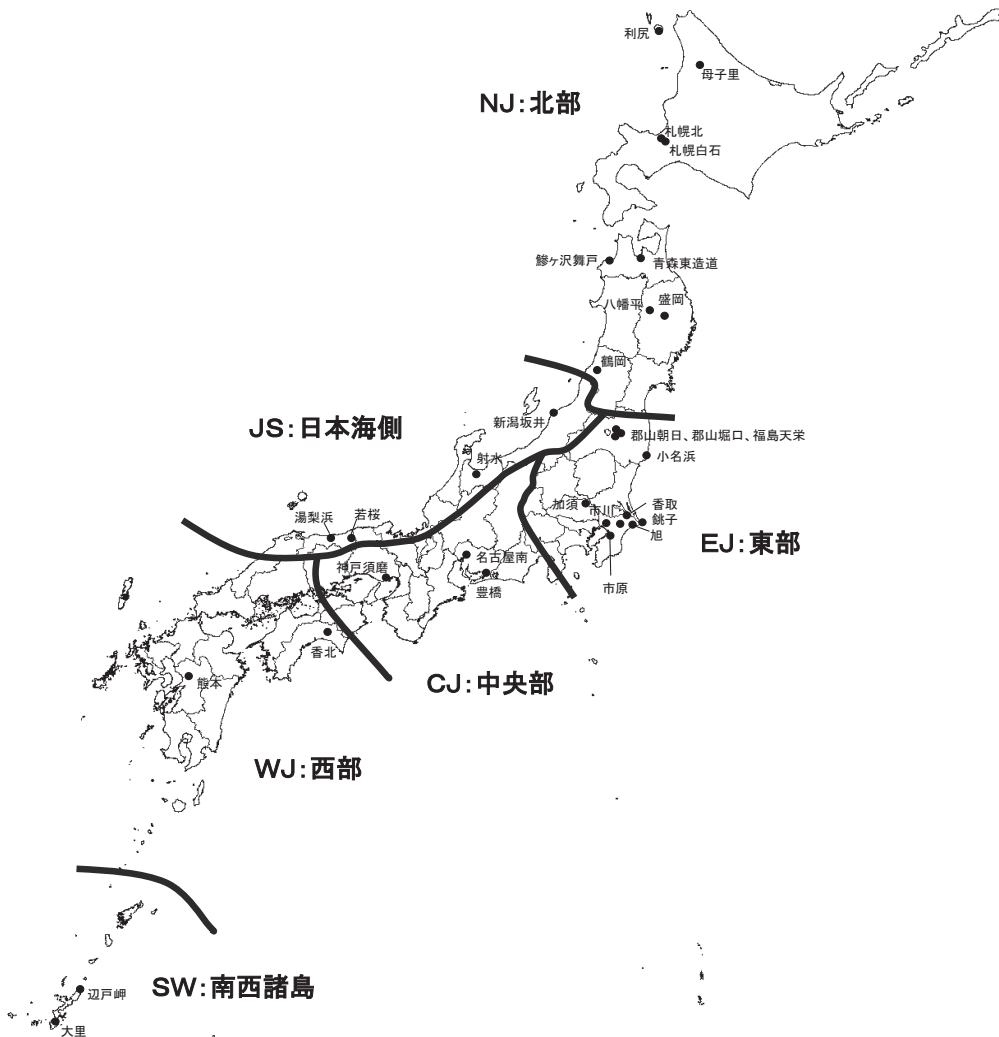


図 6.1.1 パッシブサンプラー測定地点および地域区分

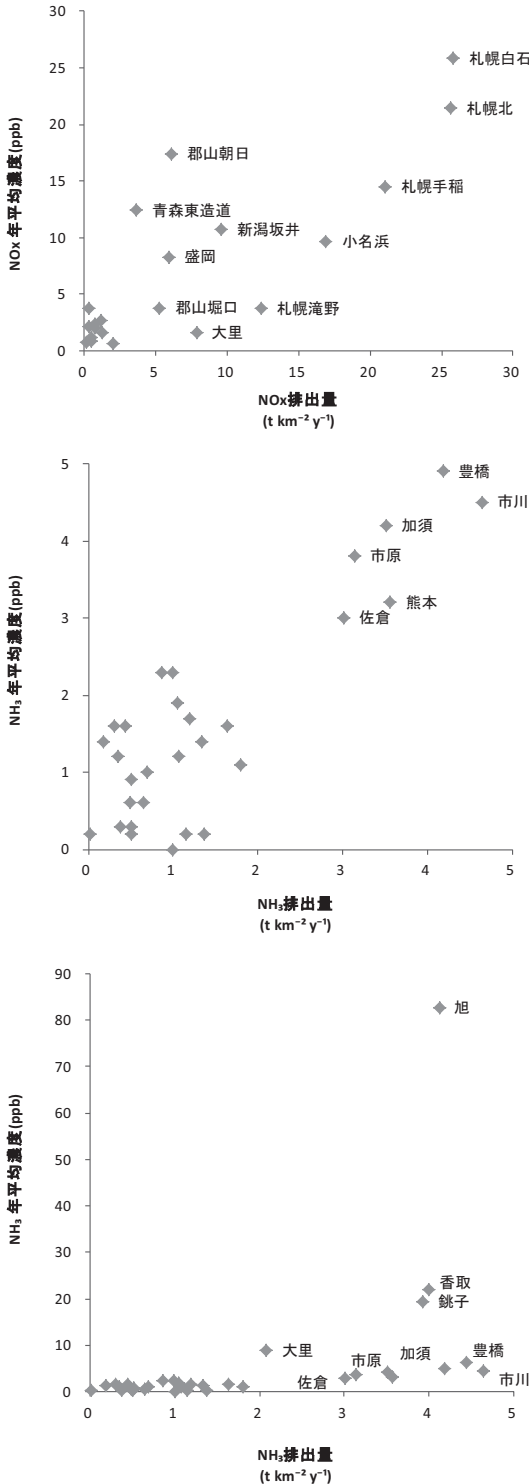


図 6.1.2 年平均 NO<sub>x</sub> 濃度(上)および NH<sub>3</sub>(低濃度地点、中)、NH<sub>3</sub>全地点の年平均濃度と排出量の相関図

あり、都市部同様に暖房などの影響が考えられる。一方利尻や摩周では一定の傾向は見られず、人為影響が少ないことが示唆される。

### 6.2.2 NO

最高年平均濃度は札幌白石(9.4ppb)、最低年平均濃度は八幡平(0.1ppb)だった(表 6.1.2)。NO<sub>2</sub>と同様に全体的には冬季に高い傾向にある。とくに都市部の測定地点の割合が高い NJ, JS, EJ で冬季に高く、気象条件に加えて人為的排出の影響が示唆される(図 6.1.3)。

### 6.2.3 NO<sub>x</sub>

最高年平均濃度は札幌白石(25.8ppb)、最低年平均濃度は八幡平(0.6ppb)であり、昨年度とほぼ同様の結果である(表 6.1.2)。地域別季節変動ではいずれの地域もほぼ NO, NO<sub>2</sub>同様に冬季に高く夏季に低い傾向にある(図 6.1.3)。濃度と周辺排出量の相関(図 6.1.2 下)では、とくに周辺排出量の高い札幌では濃度も高い結果となった。周辺排出量が概ね 10t km<sup>-2</sup> y<sup>-1</sup>以下の地点では、郡山朝日、青森東造道など札幌と比較して周辺排出量は低いが濃度の高い地点があるなど、地形や気象要素の影響が考えられる。

### 6.2.4 O<sub>3</sub>

最高年平均濃度は八幡平(46ppb)で最低年平均濃度は香北(25ppb)だった(表 6.1.2)。例年どおり全体的に冬～春季(2～5月)に高く、夏季まで減少を続け、秋季(9～11月)以降徐々に増加する傾向が認められた(図 6.1.3)。一般に本州の都市域では夏季に高濃度になるケースが多いが、パッシブサンプラーの設置地点は郊外が多いため、このような結果となったと考えられる。

次に PO(ポテンシャルオゾン)濃度を検討した(表 6.1.2)。PO は次式により算出した。

$$PO = O_3 + NO_2 - 0.1NO_x$$

(NO<sub>2</sub>: 二酸化窒素濃度, NO<sub>x</sub>: 窒素酸化物濃度)

札幌市内、郡山市内など近接した地点では各地点の濃度差が O<sub>3</sub>よりも PO で少なくなり、地点ごとの窒素酸化物の影響が補正されたと思われる。

### 6.2.5 NH<sub>3</sub>

最低年平均濃度は郡山堀口の ND(0.1ppb 未満)だった。地理的に近い郡山朝日も 0.2ppb と

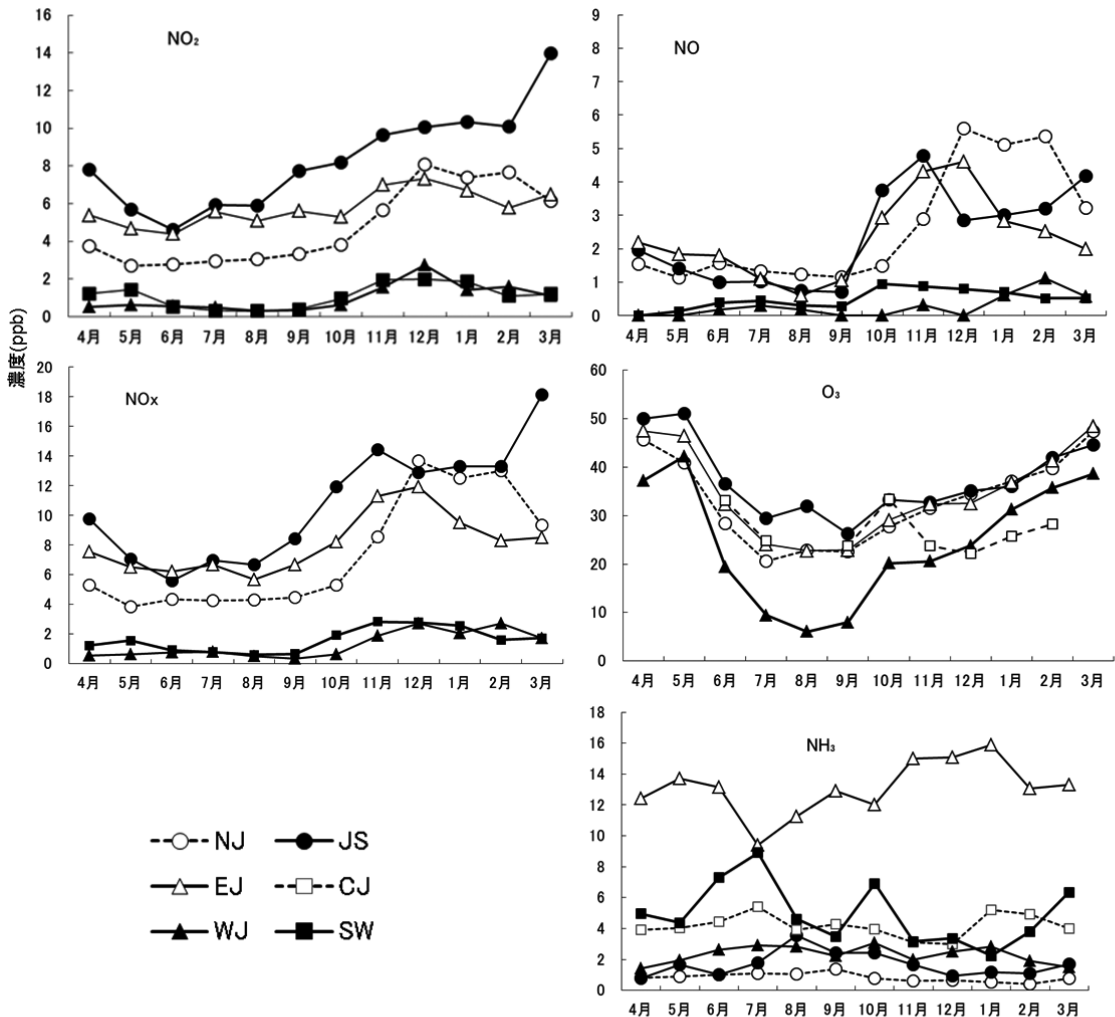


図 6.1.3 地域別季節変動

表 6.1.1 データ概況(平成24年度)

項目	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>	21	0	252	240	95%	12	2	0	21	21	100%	0	0		
NO	21	0	252	228	90%	24	25	0	22	21	95%	0	0		
NO <sub>x</sub>	21	0	252	240	95%	12	1	0	22	22	100%	0	0		
O <sub>3</sub>	23	7	276	257	93%	12	0	0	23	23	100%	0	0		
NH <sub>3</sub>	34	7	408	383	94%	18	32	0	34	34	100%	0	0		

(\* : <DL 値は ND の数を示す)

低い。一方、千葉県内の畜産業の影響を受けている地点はきわめて高濃度である。最高年平均濃度は、千葉県旭(82.7ppb)だった(表 6.1.2)。千葉県を除いた地点では年平均濃度は大里がもっとも高く(8.8ppb)畜産施設の影響と思われる。

地点ごとの年平均濃度と周辺排出量の関係を図 6.1.2 に示す。概ね排出量が  $2 \text{ t km}^{-2} \text{ y}^{-1}$  以下の地点では濃度と明確な関係は認められない一方、濃度がとく段高い地点はない。また  $3 - 5 \text{ t km}^{-2} \text{ y}^{-1}$  の地点を含めるとおおむね良好な関係性が見

表 6.1.2 ガス状物質の地点別年平均濃度(ppb)

地域区分	自治体	地点	NO <sub>2</sub>	NO	NO <sub>x</sub>	O <sub>3</sub>	PO	NH <sub>3</sub>	FPIによるNH3
NJ	北海道	利尻	0.5	0.4	0.9	40	41	0.2	0.9
NJ	北海道	天塩FRS	0.3	0.4	0.7	32	32	0.2	
NJ	北海道	母子里	1.3	1.1	2.4	30	31	0.6	0.4
NJ	北海道	黒松内	2.0	1.8	3.8	28	30		
NJ	北海道	札幌北	13.8	7.7	21.4	28	39	1.2	1.0
NJ	北海道	摩周	0.2	1.9	2.1	43	43		
NJ	札幌市	札幌白石	16.4	9.4	25.8	31	45	1.7	1.4
NJ	札幌市	札幌手稲	9.3	5.1	14.5	30	38	1.0	
NJ	札幌市	札幌滝野	2.3	1.4	3.7	37	39	0.6	
NJ	青森県	青森東造道	9.5	2.9	12.4	28	36	1.6	
NJ	青森県	鱒ヶ沢舞戸	1.9	0.8	2.7	38	39	0.9	
NJ	岩手県	盛岡	6.7	1.7	8.3	29	35	1.4	
NJ	岩手県	八幡平	0.5	0.1	0.6	46	47	0.2	
NJ	山形県	鶴岡	1.0	1.0	2.0	27	27	0.3	
EJ	福島県	福島天栄	1.1	0.5	1.6	42	42	0.3	
EJ	郡山市	郡山朝日	10.2	7.1	17.4	32	40	0.2	
EJ	郡山市	郡山堀口	2.2	1.6	3.8	38	40	N.D.	
EJ	いわき市	小名浜	9.6	(0.1)*	9.6	28	37	2.3	
JS	新潟市	新潟坂井	8.3	2.4	10.7	35	42	1.6	
EJ	埼玉県	加須						4.2	3.7
EJ	千葉県	市原						3.8	3.3
EJ	千葉県	銚子						19.5	
EJ	千葉県	旭						82.7	68.5
EJ	千葉県	佐倉						3.0	2.8
EJ	千葉県	市川						4.5	3.6
JS	富山県	射水						1.1	1.7
CJ	愛知県	豊橋						4.9	3.8
CJ	名古屋市	名古屋南						6.2	2.9
CJ	兵庫県	神戸須磨				27		1.9	2.1
JS	鳥取県	若桜町				42		1.6	
JS	鳥取県	湯梨浜町				36		2.3	2.3
WJ	高知県	香北	1.0	0.3	1.2	25	26	1.4	1.0
WJ	熊本市	熊本						3.2	
SW	沖縄県	辺戸岬						1.2	1.2
SW	沖縄県	大里	1.1	0.5	1.6			8.8	8.6

\*全国最低値は網掛け、全国最高値は白抜きで示した。

\*\*括弧付き数値は参考値である。

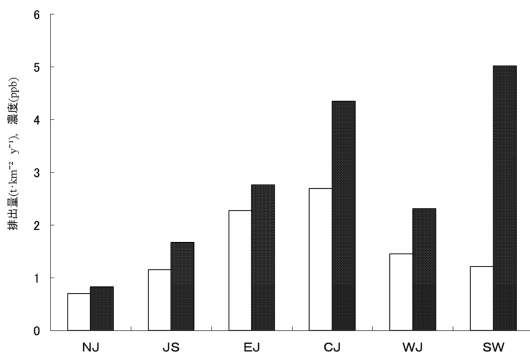


図 6.1.4 NH<sub>3</sub>地域別排出量と年平均濃度の関係

られる。

地域別季節変動では、EJは千葉の影響が大きく濃度が高い(図 6.1.2)が明確な季節変動は認められない。一方、NJではとくに冬季に濃度が低

くなる傾向にあった。これは、フィルターパックによる測定結果と一致する<sup>3)</sup>。冬季には気温が低いことと、積雪や凍結などの影響が考えられる。

次に地域ごとの年平均濃度と周辺排出の関係を図 6.1.4 に示す。なおこの集計からは、濃度が特異的な千葉県旭、香取、銚子は省いた。SW 以外ではCJ, EJ に比べ NJ, JS など排出量が少ない地域では濃度も低く、整合性のある結果となっている。しかし、SW は排出量と比較して濃度が高く、これは大里の濃度が高いこと、地点数が2地点のみであることが影響していると考えられる。排出量の集計に用いている EAgri2000 は解像度約 1 km と詳細であるが、近傍発生源の影響が大きい場合、濃度と排出量の集計値の関係が異なってくると考えられる。

### —参考文献—

- 1) 野口泉：ガス状および粒子状アンモニアの捕集測定方法(拡散デニュウダ法、フィルターパック法およびパッシブ法)、第48回大気環境学会講演要旨集、244-245、2007。
- 2) 全国環境研協議会 酸性雨広域大気汚染調査研究部会、全国環境研会誌、**36(3)**、193-223、2009。
- 3) 全国環境研協議会 酸性雨広域大気汚染調査研究部会、全国環境研会誌、**38(3)**、2-44、2013。

## 7. ま と め

平成24年度酸性雨全国調査結果の概要は以下の通りである。

### 7.1 湿性沈着

南西諸島を除く5地域において春季の降水量が例年よりも少なかったことから、各成分において春季が高濃度となる傾向が見られた。とくに日本海側および西部では、冬季および春季に  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  および  $\text{H}^+$  濃度が高い傾向を示しており、この傾向は、2005年度までは日本海側で顕著であったが、2006年度には西部でも冬季に高濃度となる傾向が確認され、2012年度まで引き続き同様の傾向にあった。 $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  および  $\text{H}^+$  沈着量は日本海側、次いで西部で多い傾向を示した。季節変動は  $\text{H}^+$  沈着量について日本海側で冬季に多い傾向が顕著であり、西部では6～7月に多い傾向があった。同様の傾向が  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  沈着量や  $\text{NO}_3^-$  沈着量でみられた。鹿児島における  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  沈着量と降灰量の季節変化は類似した挙動を示した。 $\text{NH}_4^+$ 年間沈着量と  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  および  $\text{NO}_3^-$ 年間沈着量の関係から、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  および  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  が降水中共に取り込まれたことが示唆された。

### 7.2 FP法によるガスおよびエアロゾル濃度

全国34地点でFP法による乾性沈着調査を実施したところ、2012年度の大気中のガス状および粒子状成分の年平均濃度は2011年度と同程度であった。季節変化や地域特性の解析結果から、地域汚染だけでなく越境汚染の影響を受けていると考えられる成分が見られた。2003～2012年度にかけて10年間の経年変化を調べたところ、 $\text{nss-SO}_4^{2-}(\text{p})$ 濃度は2005～2007年度までは増加傾向であるが、それ以降は減少傾向を示した。本調査で得られた  $\text{nss-SO}_4^{2-}(\text{p})$ 濃度の経年変化は中国における  $\text{SO}_2$ 排出量の経年変化とよく似ており、日本の  $\text{nss-SO}_4^{2-}(\text{p})$ 濃度はアジア大陸から排出される  $\text{SO}_2$ の影響を強く受けていると考えられた。とくに、より発生源に近い西部では、 $\text{nss-SO}_4^{2-}(\text{p})$ だけでなく  $\text{NO}_3^-(\text{p})$ もアジア大陸から排出される  $\text{NO}_x$ の影響を受けている可能性が示唆された。

### 7.3 乾性沈着量

FP法の測定結果から、乾性沈着推計ファイルを用いてインファレンシャル法による乾性沈着量の推計を行った。平成24年度の乾性沈着量の年平均値は、非海塩由来硫酸成分が  $11.8 \text{ mmol m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ 、硝酸成分が  $15.4 \text{ mmol m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ 、アンモニウム成分が  $26.5 \text{ mmol m}^{-2} \text{ y}^{-1}$  だった。

### 7.4 ガス成分濃度(パッシブ法)

パッシブ法により  $\text{NO}_2$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{O}_3$ 、および  $\text{NH}_3$ の測定を行った。概ね例年どおりの結果が得られた。 $\text{NH}_3$ について、地域ごとの年平均濃度と周辺排出量の関係を検討した。局地的に高い地点を含まない地域では、濃度と排出量に整合性のある関係となった。

## 8. 訂正とお詫び

平成22年度報告書(全国環境研究会誌 **37(3)**, 2012)および平成23年度報告書(全国環境研究会誌 **38(3)**, 2013)の乾性沈着量の推計において海南の推計値に誤りがありました。お詫びを申し上げますとともに以下のとおり訂正をお願いいたします。

それぞれの年度の「表 5.3.2 年乾性沈着量」の

訂正箇所は表 8.1 のとおりです。なお、本文記載の平均値や平成22年度の図 5.3.2, 平成23年度の図 5.3.1, 中の海南のグラフ等にも訂正が必要ですが、紙面の都合により省略させていただきます。表 8.1 をもとに読み替えていただきますようお願いいたします。

表 8.1 訂正箇所

訂正箇所		地点名等	SO <sub>2</sub>	HNO <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	nss- SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>2</sub>	NO
			(g)	(g)	(g)	(p)	(p)	(p)	(p)	(g)	(g)
H22年度 vol. 37 p147 表5.3.2	誤	海南	9.7	24.5	4.7	6.0	6.3	4.7	10.5	5.0	0.015
		平均値	7.0	13.5	7.8	2.9	3.1	2.6	5.3	5.9	0.048
	正	海南	<b>7.6</b>	<b>15.3</b>	<b>4.2</b>	<b>3.0</b>	<b>3.1</b>	<b>2.3</b>	<b>5.3</b>	<b>4.8</b>	0.015
		平均値	<b>6.9</b>	<b>13.2</b>	<b>7.7</b>	<b>2.8</b>	<b>3.0</b>	<b>2.5</b>	<b>5.1</b>	5.9	0.048
H23年度 vol. 38 p115 表5.3.2	誤	海南	8.1	17.2	6.2	5.3	5.5	4.6	9.4	4.9	0.02
		中央値	5.6	10.2	8.0	2.7	2.8	2.2	4.7	5.4	0.04
	正	海南	<b>6.0</b>	<b>10.8</b>	<b>5.1</b>	<b>2.6</b>	<b>2.8</b>	<b>2.3</b>	<b>4.7</b>	<b>4.8</b>	0.02
		中央値	5.6	10.2	8.0	2.7	2.8	2.2	<b>4.6</b>	5.4	0.04
		平均値	<b>7.6</b>	<b>10.6</b>	18.7	2.9	<b>3.1</b>	2.8	<b>5.3</b>	6.4	0.05