＜特　　集＞

第４次酸性雨全国調査報告書（平成15年度）

全国環境研協議会

は じ め に

日本における酸性雨問題は，昭和48年（1973年）に静岡・山梨両県で梅雨期の霧雨により目や皮膚が痛い等を主訴とする人体影響が発生しました。翌49年（1979年）の同時期に，栃木県や埼玉県を中心に関東地方の各都県で延べ数万人に及ぶ同様の事例が発生し社会問題化しました。環境庁（現環境省）や関東地方知事会公害汚染対策推進本部大気汚染部会ではこの現象を調査し，湿潤な状況での大気汚染と位置付け「湿性大気汚染」と名付けました。関東地方の各都県は環境庁の委託を受け，昭和50年度（1975年度）から54年度（1979年度）の梅雨期に初期降水を中心に調査を実施し，水素イオン・硝酸イオン・アルデヒド類等の濃度が高い地域と人体影響の届出地域が一致することを見出しましたが，環境庁のウサギを使った実験では必ずしも再現できませんでした。

自治体での酸性雨調査は，全国公害研協議会（現，全国環境研協議会）の支部活動として実施しておりましたので，平成２年（1990年）同協議会に「酸性雨調査研究部会」を発足させ，環境庁（酸性雨研究センターを含む）および国立環境研究所の物心両面の支援を受け，平成３年度（1991年度）から３ヶ年ろ過式採取法による全国調査を実施し，日本海側での酸性化による影響が懸念されました。平成７年度（1995年度）から３ヵ年梅雨期および降雪期に日単位の酸性物質の空間分布を把握する調査を第２次調査として実施しました。平成11年度（1999年度）から３ヵ年降水のみを自動採取する方法により湿性沈着およびフィルターパック法による粒子・ガスの乾性沈着を把握する調査を第３次調査として実施し，いずれも協議会の会誌で逐次公表してきました。この間，国は国としての酸性雨モニタリング網を構築するとともに東アジア酸性雨モニタリングネットワークを構築し，自治体のモニタリングとすみわけをしました。

平成15年度（2003年度）から３ヵ年計画の第４次調査では，特に乾性沈着に関してフィルターパック法に加え，パッシブ法および大気汚染を常時監視するための自動測定機による方法をも採用しました。ここに第４次調査の初年度の解析結果を公表しますが，この成果が各地での影響実態や対策を検討する上で貴重な知見を提供するものと確信しております。今後も当部会の活動にご支援とご教示を賜りますようお願いいたします。

最後に，物心両面でご支援・ご協力をいただきました環境省，独立行政法人国立環境研究所および（財）日本環境衛生センター／酸性雨研究センターに感謝申し上げますとともに，調査にご協力いただきました会員機関および解析にご尽力いただきました委員の方々等関係各位に謝意を表します。

平成17年３月

全国環境研協議会
酸性雨調査研究部会
部会長　橋本　康夫
（栃木県保健環境センター所長）

1. 調 査 目 的

本調査は，日本全域おける酸性沈着による汚染実態を把握することを目的として実施するものである。本調査では，湿性沈着および乾性沈着のモニタリングを行う。湿性沈着に関しては，国際的に標準的な方法によりモニタリングを行い，その実態を把握する。乾性沈着に関しては，大気中のガス／エアロゾル濃度の測定により，沈着量の見積りを行う。なお，乾性沈着調査は(i)ガス／エアロゾル濃度の測定を行うフィルターパック法（４段ろ紙法），(ii)ガス濃度の測定を行うパッシブ法，(iii)自動測定機による測定の３つの手法を併用して行う。

2. 調 査 内 容

2.1 調査参加機関，調査地点および調査組織

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61地点および乾性沈着調査地点

表 2.1　調査参加機関

支部名	機関名	支部名	機関名
北海道・東北	北海道環境科学研究センター	東海・近畿・北陸	愛知県環境調査センター
	苫小牧地方環境監視センター		三重県科学技術振興センター
	青森県環境保健センター		滋賀県立衛生環境センター
	岩手県環境保健研究センター		京都府保健環境研究所
	宮城県保健環境センター		大阪府環境情報センター
	秋田県環境センター		兵庫県立健康環境科学研究センター
	山形県環境科学研究センター		奈良県保健環境研究センター
	福島県環境センター		和歌山県環境衛生研究センター
	新潟県保健環境科学研究所		名古屋市環境科学研究所
	札幌市衛生研究所		大阪市立環境科学研究所
	仙台市衛生研究所		神戸市環境保健研究所
	新潟市衛生試験所		京都市衛生公害研究所
	郡山市公害対策センター	中国・四国	鳥取県衛生環境研究所
	いわき市公害対策センター		島根県保健環境科学研究所
関東・甲信・静岡	茨城県公害技術センター		岡山県環境保健センター
	栃木県保健環境センター		広島県保健環境センター
	群馬県衛生環境研究所		山口県環境保健研究センター
	埼玉県環境科学国際センター		徳島県保健環境センター
	千葉県環境研究センター		香川県環境保健研究センター
	東京都環境科学研究所		愛媛県立衛生環境研究所
	神奈川県環境科学センター		高知県環境研究センター
	山梨県衛生公害研究所		広島市衛生研究所
	長野県環境保全研究所	九州・沖縄	福岡県保健環境研究所
	静岡県環境衛生科学研究所		佐賀県環境センター
	横浜市環境科学研究所		長崎県衛生公害研究所
	川崎市公害研究所		熊本県保健環境科学研究所
	千葉市環境保健研究所		大分県衛生環境研究センター
	静岡市衛生試験所		宮崎県衛生環境研究所
	浜松市保健環境研究所		鹿児島県環境保健センター
東海・近畿・北陸	富山県環境科学センター		沖縄県衛生環境研究所
	石川県保健環境センター		北九州市環境科学研究所
	福井県衛生環境研究センター		福岡市保健環境研究所
	岐阜県保健環境研究所		熊本市環境総合研究所

は73地点である。2003・2004年度の全環研酸性雨調査研究部会組織を**表 2.2** に示した。

2.2 調査結果収集および解析

調査結果の収集は支部委員が行い，データの整理および解析等のため部会組織内に**表 2.3** に示す班を編成した。

2.3 調 査 期 間

調査期間は2003年度から３ヵ年とし2003年度については，原則として2003年３月31日～2004年３月29日とし，季節および月の区切りを**表 2.4** に示した。

2.4 試料採取分析方法

2.4.1 湿 性 沈 着

１）試料採取周期

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する。試料採取は原則月曜日に行い，月の区切りは**表 2.4** に示すとおりとする。

２）調査地点の選定

測定地点は１地点測定の場合は原則として都市域で実施することとし，複数地点の場合は都市域

表 2.2 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	備考
部会長	栃木県保健環境センター	長谷川 博	a)
	〃	橋本 康夫	b)
理事委員	宮城県保健環境センター	武部 芳明	a),b)
支部委員	福島県環境センター	吉田 尚志	a)
	〃	志田 義美	b)
	東京都環境科学研究所	古明地 哲人	a)
	長野県環境保全研究所	川村 實	b)
	兵庫県立健康環境科学研究センター	藍川 昌秀	a),b)
	山口県環境保健研究センター	三浦 泉	a)
	〃	梅本 雅之	b)
	福岡県保健環境研究所	大石 興弘	a)
	長崎県衛生公害研究所	森 淳子	b)
委員	北海道環境科学研究センター	野口 泉	a),b)
	新潟県保健環境科学研究所	武 直子	a),b)
	埼玉県環境科学国際センター	松本 利恵	a),b)
	千葉県環境研究センター	押尾 敏夫	a),b)
	大阪府環境情報センター	西川 嘉範	a),b)
	兵庫県立健康環境科学研究センター	山本 匡利	a),b)
	奈良県保健環境研究センター	松本 光弘	a),b)
	鳥取県衛生環境研究所	田中 卓実	a),b)
	熊本県保健環境科学研究所	上野 一憲	a)
	沖縄県衛生環境研究所	友寄 喜貴	b)
有識者	(財)日本環境衛生センター	大泉 毅	a),b)
	〃	松田 和秀	a),b)
	(独)国立環境研究所	村野 健太郎	a),b)
	〃	向井 人史	a),b)
	〃	勝本 正之	a),b)
	環境省	佐野 敦	a),b)
事務局	栃木県保健環境センター	加藤 恵美子	a)
	〃	小池 静司	b)

注）a)は2003年度，b)は2004年度を表す。

表 2.3　データ収集・管理および解析等班編成

データ収集・管理班			解析等班		主筆分担
グループ名		氏　名	グループ名	氏　名	
データ収集		志田　義美 川村　　實 藍川　昌秀 梅本　雅之 森　　淳子	基本事項	押尾　敏夫（＊） 野口　　泉 友寄　喜貴 田中　卓実 大泉　　毅 小池　静司	1，2，3.1 （3.3） 3.3 3.2 （3.3） （1,2）
湿性沈着		押尾　敏夫（＊） 武　　直子 友寄　喜貴	湿性沈着	友寄　喜貴（＊） 押尾　敏夫 武　　直子	4
乾性沈着	フィルターパック法	野口　　泉（＊） 山本　匡利 松本　利恵	乾性沈着	野口　　泉（＊） 山本　匡利 松本　光弘（＊） 松本　利恵 西川　嘉範	5 5.4 5.5 5.3 5.2
	O 式パッシブ法	野口　　泉（＊） 藍川　昌秀			
	N 式パッシブ法	西川　嘉範（＊） 松本　光弘			
	常時監視データ	押尾　敏夫（＊） 田中　卓実			
	気象データ	押尾　敏夫			
ラウンドロビン		藍川　昌秀（＊） 押尾　敏夫 野口　　泉	ラウンドロビン	藍川　昌秀（＊） 押尾　敏夫 野口　　泉	

注）（＊）はリーダーを表す。

表 2.4　調査期間の季節・月区分

季節	月	2003年度	週
春	4	3月31日～4月28日	4
	5	4月28日～6月2日	5
	6	6月2日～6月30日	4
夏	7	6月30日～8月4日	5
	8	8月4日～9月1日	4
	9	9月1日～9月29日	4
秋	10	9月29日～11月4日	5
	11	11月4日～12月1日	4
	12	12月1日～1月5日	5
冬	1	1月5日～2月2日	4
	2	2月2日～3月1日	4
	3	3月1日～3月29日	4

注）週単位の試料交換日は原則として月曜日とした。

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する。

３）捕集方法

降水時開放型捕集装置（Wet-only サンプラー）を用いて降水の捕集を行う。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する。

なお，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，洗浄後に純粋100ml でロート以下を洗浄し，フィールドブランク試料とする。

４）測定および分析項目

降水量，pH と電気伝導率および SO_4^{2-}，NO_3^-，Cl^-，NH_4^+，Ca^{2+}，Mg^{2+}，K^+，Na^+の各イオン濃度とする。フィールドブランク試料についても回収量および降水と同様な各イオン成分の濃度を測定する。

５）測定および分析方法

降水量は，貯水量を捕集面積で割って算出（mm 単位）し，溶存成分濃度は「湿性沈着モニタリング手引き書（第２版）」（以下「手引き書」，環境省環境保全対策課，平成13年３月）に従い，降水量およびイオン成分濃度は小数点以下第１位まで，pH および電気伝導率は小数点以下第２位まで求める。

6）測定値の信頼性の確保

環境省，酸性雨研究センターにより実施されるラウンドロビンテストに積極的に参加することにより，分析機関間の分析データの比較を行い，分析データの信頼性の確保に努める。

なお，イオンバランスによる方法と電気伝導率による方法とで測定値の信頼性を確保する。許容範囲を超える場合は，再分析を行うか，湿性沈着測定結果にコメントを付けて報告する。

2.4.2 乾性沈着

乾性沈着調査はフィルターパック（4段ろ紙）法[1)]，パッシブ法および自動測定機による方法を採用した。測定項目別の捕集ろ紙を**表 2.5** に示す。

2.4.2.1 フィルターパック法

1）試料採取周期

通年調査とし，1週間単位での採取を原則とするが，2週間単位での採取も可能である。なお，最終的なデータ報告の最小単位は「月」とする。

2）調査地点の選定

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。

3）採取方法

試料採取は，第3次調査[2)]と同様に次の4種のろ紙を装着し，毎分1Lの吸引速度で連続採取（1週間で約10m^3）を行い，積算流量計の使用を標準とするが，なければ採取前後の流量の平均値から採気量を求める。

表 2.5 測定項目別の捕集ろ紙

項目		捕集ろ紙名
ガス成分	SO_2	K_2CO_3，（ポリアミド，$NaNO_2$，TEA）
	NO_2	TEA
	NO_X	TEA-PTIO
	HNO_3	ポリアミド
	NH_3	リン酸，（ポリアミド）
	HCL	K_2CO_3，（ポリアミド，$NaNO_2$）
	O_X	$NaNO_2$
エアロゾル成分	SO_4^{2-}	PTFE
	NO_3^-	〃
	Cl^-	〃
	NH_4^+	〃
	Na^+	〃
	K^+	〃
	Mg^{2+}	〃
	Ca^{2+}	〃

F_0段（PTFEろ紙）エアロゾル成分を採取，F_1段（ポリアミドろ紙）HNO_3，HCl，SO_2およびNH_3ガスの一部を採取，F2段（6％K_2CO_3＋2％グリセリン含浸セルロースろ紙；K_2CO_3含浸ろ紙）F_1で採取出来なかったSO_2，HClを採取，F_3段（5％リン酸＋2％グリセリン含浸セルロースろ紙；リン酸含浸ろ紙）F_1で採取されなかったNH_3ガスを採取する。

4）試料保存と処理方法

試料採取後のろ紙は，1枚ずつろ紙ケースに入れ，ポリ袋で密閉し，1週間採取した計4枚のフィルターをアルミ蒸着袋に入れた後，タイトボックスに入れ，分析時まで冷蔵保存する。

試料採取後のろ紙はよく洗浄したはさみで少なくとも4つに切り，内容量50mlのキャップ付きポリプロピレン試験管に入れる。F_0，F_1およびF_3ろ紙は蒸留水，F_2ろ紙は0.03％（v/v）H_2O_2溶液を各々20ml加え，振とう器で抽出する（振とう時間：20分）。この抽出液を必要に応じて孔径0.45μmのメンブランフィルターでろ過し，できるだけ早く分析を行うこととする。同時にブランクろ紙（5枚）についても測定を行い，その中間値をブランクとして用いる。PTFEろ紙の重量測定による全エアロゾル濃度の算出は行わない。

2.4.2.2 パッシブ法

1）試料採取周期

通年調査とし，1ヵ月単位での採取とする。

2）調査地点の選定

調査地点は大都市（たとえば県庁所在地）・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また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。

3）調査手法および調査項目

調査手法はパッシブ法を新たに開始する機関についてはN式パッシブ法を全環研として採用することとするが，検量線を作成するための信頼できうる自動測定装置，あるいはデニューダ法やフィルターパック法による調査結果が必要であり，十分な検量線を作成できない場合やすでに市販の「横浜市環境科学研究所方式THE OGAWAサンプラー」式パッシブ法（以下O式パッシブ法）

により調査を行っている機関についてはＯ式パッシブ法を採用することを妨げない。Ｎ式パッシブ法については，捕集用ろ紙をポリフロンろ紙（ADVANTEC PF100）で網目面を内側にし挟み，捕集用ろ紙に沿ってホッチキス留めし，Ｏ式パッシブ法はTHE OGAWAサンプラーを用いる。

なお，Ｎ式パッシブ法捕集用ろ紙の前処理は，ポリアミドろ紙（HNO_3，NH_3捕集）についてはPall社製ULTIPOR　N88（ϕ47mm）をそのまま使う。$NaNO_2$含浸ろ紙（O_3，SO_2，HCl捕集）については$NaNO_2$およびK_2CO_3それぞれ２gおよびグリセリン10mlとり，超純水で200mlとした含浸液を二分し，クロマト用セルロースろ紙（ϕ14.5mm　ADVANTEC514A）を超純水で洗浄し，水を切って，Ａ液に入れ，水を切って，さらにＢ液に入れ，水を切ってさらに１～２時間自然乾燥させる。リン酸含浸ろ紙（NH_3捕集）についてはH_3PO_4およびグリセリンを10ml，４mlとり，超純水で200mlとした含浸液を二分し，$NaNO_2$含浸ろ紙と同様に操作する。トリエタノールアミン（TEA）含浸ろ紙（NO_2，SO_2捕集）は，TEA，エチルアルコールを30ml，４mlとり，超純水で200mlとした含浸液を二分し，$NaNO_2$含浸ろ紙と同様に操作する。TEA-PTIO含浸ろ紙（NOx）については，0.6gのPTIOを10mlの15％TEAアセトン溶液に溶かした混合液をTEA含浸ろ紙に50μl添加する。

2.4.2.3　自動測定機

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を月単位に集計し用いる。

—参　考　文　献—

1）　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，日化誌，1998（７），495（1998）

2）　たとえば，全環研：第３次酸性雨全国調査報告書（平成13年度），27（２），２（2002）

3.　気象概況,最近の大気汚染状況および調査地点の属性等

3.1　気象概況

2003年４月は，低気圧が南岸や日本海を短い周期で通過し，天気は周期的に変化した。低気圧や前線の影響でほぼ全国的に曇りや雨の日が多かった。上旬には低気圧の通過後に寒気が入って寒暖の変動が大きかったが，中旬以降は低気圧が日本海を通過することが多くなり，低気圧に吹き込む南風により全国的に高温となった。降水量は東日本，西日本では平年を上回り，北海道・東北の一部，東海，四国の太平洋側，九州南部，南西諸島では平年を下回った。

2003年５月は，寒暖の変動は比較的小さく全国的に気温が高くなった。北・東日本の日本海側は時々寒気の影響を受けたが高気圧に覆われやすく晴れる日が多かった。一方，東日本の太平洋側や西日本は中旬以降は低気圧や前線および東よりの気流の影響で曇りや雨の日が多かった。また，月末には台風第４号が四国に上陸し，その後温帯低気圧に変わって日本海沿岸を北上したため，全国各地に大雨をもたらした。降水量は関東甲信・東海の一部，中国，四国，九州の一部で平年を上回った。北海道，東北，北陸，近畿，南西諸島では平年を下回った。

2003年６月は，上旬は低気圧や台風第５号の影響で雨となる日があったが，その他の日は高気圧に覆われて晴れた。９日頃から12日頃にかけて九州から東北地方まで梅雨入りした後は，梅雨前線が日本の南岸に停滞し，西日本を中心に曇りや雨の日が多くなった。19～20日には台風第６号により西日本・南西諸島の各地で暴風や大雨となった。一方，北海道では月を通して高気圧に覆われて晴れる日が多かった。21日頃に沖縄地方，27日頃に奄美地方が梅雨明けとなった。また，南風が入りやすく，北日本を中心に気温が高めの日が多かった。降水量は北海道・東北の一部，東日本，九州南部を除く西日本で平年を下回った。特に関東の一部では平年の40％以下のところがあった。千葉，銚子，館山（以上千葉県），大島（東京都）の４地点で６月の月降水量の最小値を更新した。特に，千葉では38.0mm（平年比27％）の降水量しか観測されなかった。一方，北日本の一部と九州南部，南西諸島で平年を上回った。北海道の東部では平年の200％以上の降水となったところがあった。

2003年７月は，オホーツク海高気圧が月を通じて優勢で，北日本，東日本の太平洋側を中心に気温が低く，曇りや雨の日が連続した。また，太平

洋高気圧の北への張り出しが弱かったため，梅雨前線が本州上や南岸で停滞し，東日本や西日本にかけても曇りや雨の日が多かった。北日本から西日本にかけて低温と日照不足の状態が続き，梅雨明けは平年に比べ大きく遅れた。一方，南西諸島は太平洋高気圧に覆われて晴れて暑い日が多く，少雨の状態となった。降水量は北日本の太平洋側，東日本，西日本の日本海側で平年を上回った。特に，東北の太平洋側，中国，九州北部では平年の170％以上となったところがあった。大船渡(岩手県)，厳島(長崎県)の２地点で７月の月降水量の最大値を更新した。北海道，九州南部，南西諸島では平年を下回った。特に，南西諸島では平年の20％以下のところがあった。沖永良部島(鹿児島県)，宮古島(沖縄県)の２地点で７月の月降水量の最小値を更新した。

2003年８月は，上旬前半は太平洋高気圧が強まり東・西日本は晴れる日が多くなったが，上旬後半には台風第10号が日本を縦断し，中旬にはオホーツク海高気圧が出現して前線が日本付近に停滞するようになったため，北日本から西日本では中旬を中心に低温・多雨・寡照が顕著になった。下旬にはいると，前半はオホーツク海高気圧が弱まって全国的に晴れる日が多くなったが，後半は前線が再び南下して日本付近に停滞するようになり曇りや雨の日が多くなった。南西諸島は太平洋高気圧に覆われたため，晴れて暑い日が多く少雨の状態が続いた。降水量は，南西諸島と北海道の一部で平年を下回ったほかは，全国で上回った。関東，東海では平年の170％を超えたところがあった。静岡(静岡県)，大島(東京都)，高松(香川県)の３地点で，８月の降水量の最大値を更新した。

2003年９月は，上旬は東日本以西では高気圧に覆われ，晴れて暑い日が続き残暑が厳しかったものの，北日本では前線や低気圧の影響で曇りや雨の日が多かった。そのご，中旬から下旬にかけて台風第14号と台風第15号が，それぞれ日本海と本州の南岸沿いを通過し，各地で大雨や強風となった。台風の通過後の下旬は，天気は短い周期で変化し，強い寒気が日本付近へ南下したため気温の低い時期があったが，南西諸島では引き続き晴れて気温の高い日が多かった。降水量は，南西諸島と北日本の一部で平年を上回ったほかは平年を下回った。東北の太平洋側・北陸・中国・四国・九州の一部では平年の40％以下となったところがあった。大船渡(岩手県)，白河(福島県)の２地点で月降水量の最小値を更新した。

2003年10月は，月全体としては天気は数日の周期で変わり，晴れる日が多かったが，大雨や強風となる日もあった。また，気温の変動が大きく，上旬には北日本を中心に，月後半は西日本中心に寒気が入った。上旬は北～西日本では高気圧に覆われて晴れる日が多かったが，南西諸島では天気がぐずついた。中旬前半には発達しながら通過した低気圧にともなって，東・西日本を中心に大雨や強風となった。下旬初めにも深い気圧の谷の通過に伴って北日本などで大雨となった。降水量は，北日本の日本海側で平年を上回ったほかは平年を下回ったところが多かった。佐世保(長崎県)では降水量が0.5mm(平年値88.6mm，平年比１％)となったほか，広島でも1.5mm(平年値95.4mm，平年比２％)となるなど，西日本の一部で平年の10％以下となったところがあった。松江，米子(島根県)，鳥取(鳥取県)，広島，呉(広島県)，萩，山口(山口県)，厳原，平戸，佐世保，福江(長崎県)の11地点で10月の降水量の最小値を更新した。

2003年11月は，月を通して，低気圧と高気圧が交互に通り天気は概ね数日の周期で変わった。低気圧通過後に一時的に寒気が入ったものの長続きせず，低気圧の前面や南の高気圧に沿って湿った空気が入りやすかったため，全国的に極端な高温となった。一方，低気圧が頻繁に通過したことや南岸の前線の影響などを受けやすかったことから，東・西日本太平洋側を中心に降水量が多く，また寡照傾向となった。降水量は，北日本と東日本の日本海側で平年を下回ったほかは，平年を上回ったところが多かった。尾鷲(三重県)では11月の月降水量が1049.5mm(平年値：261.9mm，平年比：401％)となるなど，18地点で月降水量の最大値を更新した。また，岩見沢(北海道)では月降水量の最小値を更新した。降雪の深さ合計，最深積雪ともに全国で平年を下回った。

2003年12月は，低気圧が数日の周期で通過し北日本の東海上で発達することが多かったため，北日本では上旬後半を除き冬型の気圧配置に伴う影

響は小さく，気温の高い日が多かった。東日本以西も全体に気温の高い日が多かったが，西日本や南西諸島では，中旬を中心に寒気の影響を受けやすく気温の変動が大きかった。冬型の気圧配置は全般に長続きせず，北日本や東日本の日本海側の降雪量は少なかった。降水量は，北海道の日本海側，東海，西日本の太平洋側，南西諸島で平年を下回ったほかは平年を上回ったところが多かった。降雪の深さ合計，最深積雪ともに北海道・東北に日本海側，北陸の一部で平年を下回った。甲信，東海の一部で平年を上回った他は平年並みのところが多かった。軽井沢（長野県），前橋（群馬県），尾鷲（三重県）で12月の降雪の深さ月合計値の最大値を記録した。また，軽井沢（長野県），尾鷲（三重県），清水（高知県）で月最深積雪最大値を記録した。

2004年１月は，短い周期で低気圧や気圧の谷が日本付近を通過し，発達した低気圧や寒気の影響で東・西日本の日本海側や北日本では暴風や大雪の大荒れの天気となる日があった。東・西日本の太平洋側では低気圧の影響が小さく，降水量が平年を大きく下回るところがあった。また，前半は気温の高いところが多かったものの，中旬後半から下旬前半にかけては強い寒気が東日本以西に入り，気温の低い日が続いた。降水量は，東日本，西日本，南西諸島で平年を下回った。大島（東京都），広島（広島県），岡山（岡山県），姫路（兵庫県）厳原（長崎県）の５地点で１月の月降水量の最小値を更新した。また，前橋（群馬県）では１月の月降水量が０mm であり，これまでの記録とタイ記録となった。前橋で，１月の降水量が０mm となったのは，1982年，1976年，1942年であり今年で４回目である。一方，北日本で平年を上回ったところがあった。紋別（北海道）で，月降水量の最大値を更新した。

2004年２月は，上旬は東日本から南西諸島にかけて寒気が入りやすく特に西日本と南西諸島は後半に気温が平年を大きく下回った。しかし，中旬にはいると寒気の南下が弱まり全国的に高温で経過するようになった。また，14日には日本海を低気圧が発達しながら通過し強い南風が吹いたため各地から春一番の便りが届いた。下旬は天気がおおむね数日の周期で変わり，引き続き高温で経過した。降水量は北日本と東日本の日本海側で平年を上回った。苫小牧（北海道），富山（富山県），金沢（石川県）では月降水量の最大値を更新した。その他の地域では，平年を下回ったところが多く，特に関東，九州南部では，平年の40％未満のところがあった。枕崎（鹿児島県）で月降水量の最小値を更新した。

2004年３月は，全国的に変動が大きかった。上旬は大陸から強い寒気が入って全国的に気温が低く，日本海側では大雪となったところがあったが，上旬末から中旬にかけては，移動性高気圧に覆われる日が多く，全国的に気温が高くなった。中旬末から，本州南岸を低気圧が通過することが多くなり，気温は平年並み程度まで下がったが，下旬の後半は移動性高気圧に覆われ，全国的に晴れて暖かい日が多かった。降水量は，北日本の太平洋側を中心に平年を下回ったところが多かった。特に北海道の東部，東北の一部，南西諸島では，平年の40％未満のところがあった。大船渡（岩手県），山形（山形県），仙台（宮城県），福島（福島県），長野（長野県）で月降水量の最小値を更新した。

（気象庁報道発表資料「＊＊月の天候」より抜粋）

3.2　自動測定機による大気汚染データから見た本調査前５年間の大気汚染状況（NO_2，SO_2，SPM，O_x）

各地方自治体の一般大気汚染測定局で測定している NO_2濃度，SO_2濃度，SPM 濃度，Ox 濃度（昼間）の年平均値（環境省大気汚染状況報告書より抜粋）を基に本調査前５年間（平成10～14年度）における，これら項目の大気汚染状況を解析した。なお，参考に都道府県別，用途地域区分別の NO_2濃度測定地点数を**表 3.1** に示す（測定地点数は測定項目によって若干違うがおおむね同じ）。

3.2.1　用途地域区分別の大気汚染状況

3.2.1.1　NO_2の汚染状況

用途地域区分別の NO_2の年平均濃度を年度ごとに**表 3.2** に示す。

NO_2の年平均濃度の５年間の平均値は商業地域が19.7ppb で最も高く，それ以外は，高い方から順に準工業地域18.9ppb，工業地域18.6ppb，住居地域17.4ppb，未指定地域11.3ppb で未指定地

表 3.1　都道府県，用途地域区分別の測定地点数（NO_2）

都道府県名	工業地域	準工業地域	商業地域	住宅地域	未指定地域	その他	合　計
北海道	0	10	6	37	22	1	76
青森県	1	0	1	10	1	0	13
岩手県	1	0	7	6	1	0	15
宮城県	0	3	5	19	2	0	29
秋田県	0	0	3	11	1	0	15
山形県	1	0	1	12	3	0	17
福島県	0	1	0	23	7	0	31
茨城県	0	2	1	23	25	0	51
栃木県	0	0	8	10	3	0	21
群馬県	0	1	4	10	2	0	17
埼玉県	0	4	4	42	9	0	59
千葉県	1	4	5	69	38	0	117
東京都	0	5	8	33	0	0	46
神奈川県	0	0	18	34	8	0	60
新潟県	0	2	1	22	8	0	33
富山県	0	3	0	13	9	0	25
石川県	0	1	1	15	9	0	26
福井県	0	3	1	15	12	0	31
山梨県	0	0	1	8	2	0	11
長野県	0	3	1	12	2	0	18
岐阜県	0	1	4	8	0	0	13
静岡県	2	1	5	32	17	0	57
愛知県	1	6	9	66	30	0	112
三重県	0	1	0	19	11	0	31
滋賀県	0	0	1	9	0	0	10
京都府	0	4	3	14	8	0	29
大阪府	0	7	15	52	7	0	81
兵庫県	2	0	14	48	9	0	73
奈良県	0	0	4	6	1	1	12
和歌山県	0	0	1	9	16	0	26
鳥取県	0	0	1	2	0	0	3
島根県	0	0	1	5	1	0	7
岡山県	2	2	12	20	11	0	47
広島県	0	1	4	28	8	0	41
山口県	0	0	10	16	0	0	26
徳島県	0	0	1	5	14	0	20
香川県	1	2	3	6	5	0	17
愛媛県	0	1	0	6	5	0	12
高知県	2	0	0	0	1	0	3
福岡県	0	1	8	21	10	0	40
佐賀県	0	0	2	7	2	0	11
長崎県	1	2	8	4	8	0	23
熊本県	0	0	4	12	5	0	21
大分県	0	0	1	18	2	0	21
宮崎県	0	2	2	9	4	0	17
鹿児島県	0	0	1	7	5	0	13
沖縄県	0	0	3	4	2	0	9
合　計	15	73	193	857	346	2	1486

域以外はそれほど大差はなかった。この結果は主な汚染原因が自動車排出ガスであることを反映しているものと考えられる。

また，５年間におけるNO_2濃度の変動（変動係数）を用途地域区分別に見ると最大でも4.2％（工業地域）で比較的小さく，NO_2濃度の上昇，下降の傾向は不明であった。

3.2.1.2　SO_2の汚染状況

用途地域区分別のSO_2の年平均濃度を年度ごとに**表 3.3** に示す。

SO_2濃度については，年平均濃度の５年間の平均値は工業地域が6.0ppb で最も高く，それ以外では準工業地域5.1ppb，商業地域4.9ppb，住居地域4.4ppb，未指定地域4.0ppb で，NO_2濃度と比べると低濃度であった。この結果は主な汚染原因が固定発生源であることを反映しているものと考えられる。

3.2.1.3　SPM の汚染状況

用途地域区分別の SPM の年平均濃度を年度ごとに**表 3.4** に示す。

SPM の年平均濃度の５年間の平均値は工業地域が31.4μg/m^{3}で最も高く，それ以外は，高い方から順に準工業地域30.3μg/m^3，住居地域30.1μg/m^3，商業地域30.0μg/m^3，未指定地域27.6μg/m^{3}であり，未指定地域が若干低かったが，それほど差はなかった。

また，５年間における SPM 濃度の変動（変動係数）を用途地域区分別に見ると6.0（未指定地域）～7.9％（工業地域）で NO_2濃度と比較すると変動が大きく，SPM 濃度はやや下降する傾向が見られた。

3.2.1.4　Ox の汚染状況

用途地域区分別の Ox の年平均濃度を年度ごとに**表 3.5** に示す。

Ox の年平均濃度の５年間の平均値は未指定地域が31.0ppb で最も高く，それ以外は，高い方から順に住居地域28.5ppb，準工業地域27.3ppb，工業地域27.0ppb，商業地域26.8ppb であり，NO_2とはおおむね逆の傾向が見られた。これは発生した NO が Ox を消費するため，NO_x 濃度（比例関

表 3.2　用途地域区分別の NO_2 濃度（年平均値）

（単位：ppb）

用途地域名	10年度	11年度	12年度	13年度	14年度	平均値	標準偏差	変動係数（％）
工業地域	19.1	18.9	19.3	18.6	17.3	18.6	0.78	4.2
準工業地域	19.5	18.8	19.1	18.9	18.3	18.9	0.46	2.5
商業地域	20.5	19.6	19.9	19.7	18.8	19.7	0.63	3.2
住居地域	18.1	17.1	17.6	17.5	16.8	17.4	0.47	2.7
未指定地域	11.5	10.9	11.4	11.4	11.0	11.3	0.25	2.2
最大値	20.5	19.6	19.9	19.7	18.8	19.7	0.78	4.2
最小値	11.5	10.9	11.4	11.4	11.0	11.3	0.25	2.2

表 3.3　用途地域区分別の SO_2 濃度（年平均値）

（単位：ppb）

用途地域名	10年度	11年度	12年度	13年度	14年度	平均値	標準偏差	変動係数（％）
工業地域	6.2	6.2	6.5	5.9	5.2	6.0	0.50	8.3
準工業地域	5.2	5.1	5.5	5.3	4.6	5.1	0.32	6.3
商業地域	5.1	4.8	5.1	5.1	4.3	4.9	0.33	6.8
住居地域	4.4	4.3	4.7	4.7	4.0	4.4	0.32	7.2
未指定地域	3.9	3.9	4.2	4.2	3.6	4.0	0.26	6.6
最大値	6.2	6.2	6.5	5.9	5.2	6.0	0.50	8.3
最小値	3.9	3.9	4.2	4.2	3.6	4.0	0.26	6.3

係にあるNO_2濃度も)が高いほどOx濃度が低下するためと考えられる。

また，5年間におけるOx濃度の変動(変動係数)を用途地域区分別に見ると最大でも3.1%(準工業地域)で小さく，Ox濃度の上昇，下降の傾向は見られなかった。

3.2.2 都道府県別の大気汚染状況

各都道府県の年平均NO_2濃度，SO_2濃度，SPM濃度，Ox濃度(昼間)を年度ごとに**表3.6～表3.9**に示す。

NO_2，SO_2，SPMは，地域でみるとおおむね同様の傾向が見られ，関東から北九州にかけての太平洋，瀬戸内海沿岸の地域は濃度が高く，北海道や東北の日本海側，北陸，山陰，南九州は全般に低濃度の傾向が見られた。

一方，Oxは他の3項目とは逆の傾向が見られた。

3.2.2.1 NO_2の汚染状況

NO_2の各都道府県の年平均濃度は，10年度が4.7～30.3ppb，11年度が5.6～27.6ppb，12年度が5.8～28.1ppb，13年度が6.1～28.3ppb，14年度が5.8～27.2ppbの濃度範囲にあり，5年間をとおしてみると沖縄県が最も低く，東京都が最も高かった。なお，47都道府県の年平均濃度の平均値は，各年度とも14ppb前後であり変動は少なかった。

また，5年間におけるNO_2濃度の変動(変動係数)を都道府県別に見ると変動が最大であったのは沖縄県で11%(増加傾向)，反対に最小は長崎県と福井県の1.6%であり，平均すると3.4%の変動であった。

3.2.2.2 SO_2の汚染状況

SO_2についても同様に調べると，各都道府県の年平均濃度は，10年度が1.6～6.8ppb，11年度も1.6～6.8ppb，12年度が1.4～7.5ppb，13年度が1.3～8.0ppb，14年度が1.3～8.3ppbの濃度範囲にあり，沖縄県が最も低く，香川県が最も高かった。なお，47都道府県の年平均濃度の平均値は10年度が4.2ppb，11年度が4.1ppb，12年度が4.3ppb，13年度が4.2ppb，14年度が3.6ppbで14年度に若干，低下した。

また，5年間におけるSO_2濃度の変動(変動係数)を都道府県別に見ると変動が最大であったの

表3.4 用途地域区分別のSPM濃度(年平均値)

(単位：$\mu g/m^3$)

用途地域名	10年度	11年度	12年度	13年度	14年度	平均値	標準偏差	変動係数(%)
工業地域	34.2	27.8	32.9	31.7	30.2	31.4	2.47	7.9
準工業地域	32.8	28.7	31.6	30.5	28.0	30.3	1.97	6.5
商業地域	32.7	28.1	31.1	30.2	27.9	30.0	2.05	6.8
住居地域	32.7	28.4	31.2	30.3	28.0	30.1	1.96	6.5
未指定地域	29.3	25.8	29.0	28.0	26.0	27.6	1.65	6.0
最大値	34.2	28.7	32.9	31.7	30.2	31.4	2.47	7.9
最小値	29.3	25.8	29.0	28.0	26.0	27.6	1.65	6.0

表3.5 用途地域区分別のOx濃度(年平均値)

(単位：ppb)

用途地域名	10年度	11年度	12年度	13年度	14年度	平均値	標準偏差	変動係数(%)
工業地域	26.9	27.2	26.1	27.1	27.5	27.0	0.54	2.0
準工業地域	25.9	27.8	27.2	27.5	28.1	27.3	0.84	3.1
商業地域	26.0	27.0	26.7	26.8	27.3	26.8	0.48	1.8
住居地域	27.5	29.1	28.4	28.7	28.8	28.5	0.61	2.1
未指定地域	30.0	31.7	30.7	31.1	31.2	31.0	0.65	2.1
最大値	30.0	31.7	30.7	31.1	31.2	31.0	0.84	3.1
最小値	25.9	27.0	26.1	26.8	27.3	26.8	0.48	1.8

表 3.6　都道府県別の NO_2 濃度（年平均値）

（単位：ppb）

都道府県名	平成10年度	平成11年度	平成12年度	平成13年度	平成14年度	平均値	標準偏差	変動係数（%）
北海道	11.1	11.8	11.2	11.8	11.6	11.5	0.34	2.9
青森県	9.7	10.0	10.1	11.0	10.2	10.2	0.48	4.7
岩手県	12.9	12.7	13.3	13.3	12.9	13.0	0.27	2.1
宮城県	11.9	11.6	12.2	11.3	11.2	11.7	0.43	3.7
秋田県	7.8	8.0	7.7	7.7	7.5	7.7	0.19	2.5
山形県	9.6	9.8	10.1	9.8	9.5	9.7	0.21	2.2
福島県	11.6	11.0	11.9	11.3	11.4	11.4	0.36	3.1
茨城県	13.4	12.5	12.3	12.5	11.9	12.5	0.53	4.3
栃木県	16.1	15.3	15.4	15.2	14.7	15.4	0.51	3.3
群馬県	17.7	16.7	17.7	17.6	18.0	17.5	0.49	2.8
埼玉県	24.6	23.1	23.7	23.2	22.4	23.4	0.81	3.5
千葉県	18.4	17.0	17.4	17.4	16.4	17.3	0.73	4.2
東京都	30.0	27.6	28.1	28.3	27.2	28.2	1.1	3.7
神奈川県	30.3	26.7	27.2	27.5	26.1	27.6	1.6	5.9
新潟県	11.3	10.8	11.1	10.8	10.6	10.9	0.26	2.3
富山県	10.8	10.6	10.6	10.6	10.1	10.5	0.24	2.3
石川県	10.4	10.0	9.7	9.4	9.8	9.8	0.38	3.9
福井県	10.7	11.0	10.9	10.6	10.7	10.7	0.18	1.6
山梨県	15.7	13.8	15.9	15.4	14.9	15.1	0.84	5.5
長野県	12.1	11.5	12.5	11.7	12.2	12.0	0.40	3.3
岐阜県	16.5	17.3	17.4	17.4	17.3	17.2	0.39	2.3
静岡県	17.8	16.8	17.1	17.6	17.5	17.3	0.41	2.4
愛知県	21.1	20.1	21.2	21.3	20.7	20.9	0.47	2.3
三重県	12.3	11.8	12.1	11.8	11.7	11.9	0.22	1.9
滋賀県	17.6	16.9	17.3	16.7	17.0	17.1	0.35	2.1
京都府	18.1	17.6	18.1	18.0	17.3	17.8	0.34	1.9
大阪府	24.1	23.0	24.2	23.6	22.1	23.4	0.89	3.8
兵庫県	19.7	18.5	19.2	19.0	17.5	18.8	0.82	4.4
奈良県	16.5	16.2	16.7	16.3	15.9	16.3	0.32	1.9
和歌山県	10.2	8.9	9.9	9.7	8.9	9.5	0.58	6.1
鳥取県	7.3	7.5	7.5	7.8	7.3	7.5	0.21	2.8
島根県	6.1	5.9	6.2	6.1	6.0	6.1	0.11	1.8
岡山県	17.9	17.3	17.7	17.5	16.9	17.5	0.40	2.3
広島県	16.7	16.3	16.8	16.5	15.8	16.4	0.38	2.3
山口県	15.8	15.4	15.6	16.2	14.7	15.5	0.53	3.4
徳島県	10.3	9.6	10.4	10.1	9.4	10.0	0.45	4.6
香川県	18.8	17.6	19.1	18.5	18.3	18.4	0.57	3.1
愛媛県	17.5	16.4	16.8	17.5	17.4	17.1	0.51	3.0
高知県	14.0	13.7	13.7	13.3	12.7	13.5	0.51	3.8
福岡県	17.3	17.3	17.9	17.7	16.8	17.4	0.44	2.5
佐賀県	11.9	11.5	11.5	11.5	11.3	11.5	0.24	2.0
長崎県	9.6	9.8	9.7	9.9	9.5	9.7	0.15	1.6
熊本県	11.9	11.7	11.7	11.6	11.3	11.6	0.22	1.9
大分県	13.8	12.8	13.9	12.9	12.5	13.2	0.60	4.5
宮崎県	6.8	6.6	7.4	6.8	5.8	6.7	0.56	8.3
鹿児島県	7.8	8.0	8.0	7.9	7.5	7.9	0.19	2.4
沖縄県	4.7	5.6	5.8	6.1	6.3	5.7	0.65	11
平均値	14.4	13.9	14.3	14.2	13.7	14.1	0.5	3.4
最大値	30.3	27.6	28.1	28.3	27.2	28.2	1.6	1.6
最小値	4.7	5.6	5.8	6.1	5.8	5.7	0.11	
標準偏差	5.6	5.1	5.2	5.2	5.0			
変動係数（%）	39	36	37	37	37			

表 3.7　都道府県別の SO_2 濃度（年平均値）

（単位：ppb）

都道府県名	平成10年度	平成11年度	平成12年度	平成13年度	平成14年度	平均値	標準偏差	変動係数（%）
北海道	3.8	4.0	3.6	3.5	3.3	3.6	0.27	7.6
青森県	3.7	3.4	3.6	3.0	3.0	3.3	0.33	9.8
岩手県	4.5	4.8	4.8	4.5	3.6	4.4	0.47	11
宮城県	2.9	2.5	2.1	1.8	1.6	2.2	0.54	25
秋田県	2.5	2.4	2.4	2.0	1.8	2.2	0.31	14
山形県	2.6	2.8	2.9	2.7	2.4	2.7	0.20	7.4
福島県	3.6	3.3	3.7	3.6	3.1	3.4	0.25	7.1
茨城県	3.5	3.7	4.2	4.4	3.8	3.9	0.37	9.4
栃木県	4.6	4.5	4.6	4.6	3.8	4.4	0.34	7.8
群馬県	4.4	4.6	4.9	5.0	4.0	4.6	0.42	9.2
埼玉県	4.1	3.7	4.3	4.0	3.1	3.8	0.46	12
千葉県	4.7	4.7	5.1	5.3	4.5	4.9	0.34	6.9
東京都	5.9	4.5	4.0	3.8	2.5	4.1	1.2	30
神奈川県	5.9	5.2	6.2	6.4	5.3	5.8	0.54	9.3
新潟県	3.6	3.3	3.6	3.2	2.7	3.3	0.36	11
富山県	2.8	2.6	2.9	2.5	1.9	2.6	0.39	15
石川県	3.2	3.6	3.9	3.6	3.0	3.5	0.36	10
福井県	3.5	3.3	4.6	4.1	3.4	3.8	0.54	14
山梨県	2.5	4.5	2.0	2.5	1.5	2.6	1.1	44
長野県	3.8	4.3	5.3	4.9	4.5	4.6	0.57	13
岐阜県	6.4	6.3	6.8	6.8	6.3	6.5	0.29	4.4
静岡県	4.7	4.5	5.5	5.3	4.2	4.8	0.56	12
愛知県	4.9	4.9	6.0	6.2	5.0	5.4	0.64	12
三重県	4.6	4.6	5.3	5.3	4.5	4.8	0.39	8.0
滋賀県	3.1	3.8	4.5	4.6	4.1	4.0	0.58	15
京都府	3.7	3.9	4.6	4.9	3.8	4.2	0.54	13
大阪府	4.5	4.5	5.6	5.8	4.9	5.1	0.61	12
兵庫県	4.4	4.0	4.6	4.6	3.6	4.3	0.42	9.8
奈良県	4.1	3.7	4.3	4.5	4.0	4.1	0.30	7.4
和歌山県	4.7	4.5	4.9	4.9	4.0	4.6	0.39	8.5
鳥取県	3.0	2.3	2.3	2.3	1.3	2.3	0.60	26
島根県	2.3	2.2	1.5	1.4	1.3	1.7	0.46	26
岡山県	5.8	5.5	6.0	5.6	5.1	5.6	0.34	6.0
広島県	5.3	5.2	5.4	5.0	4.4	5.1	0.40	7.8
山口県	5.0	4.8	4.6	4.2	3.9	4.5	0.46	10
徳島県	4.1	3.9	4.6	3.7	2.5	3.8	0.78	21
香川県	6.8	6.8	7.5	8.0	8.3	7.5	0.67	9.0
愛媛県	6.3	6.1	6.6	6.7	5.9	6.3	0.32	5.1
高知県	4.6	5.0	4.4	5.0	5.0	4.8	0.28	5.9
福岡県	4.2	3.9	3.8	4.3	3.9	4.0	0.20	4.9
佐賀県	3.9	3.7	3.4	3.7	3.5	3.6	0.20	5.4
長崎県	3.0	2.8	2.9	2.7	2.7	2.8	0.13	4.7
熊本県	3.8	4.0	3.9	4.2	4.1	4.0	0.17	4.3
大分県	4.8	4.6	4.9	4.6	4.3	4.6	0.24	5.1
宮崎県	3.5	3.2	3.4	3.4	3.1	3.3	0.18	5.4
鹿児島県	6.2	5.7	5.2	4.7	3.5	5.0	1.0	20
沖縄県	1.6	1.6	1.4	1.3	1.7	1.5	0.17	11
平均値	4.2	4.1	4.3	4.2	3.6	4.1	0.44	12
最大値	6.8	6.8	7.5	8.0	8.3	7.5	1.2	44
最小値	1.6	1.6	1.4	1.3	1.3	1.5	0.13	4.3
標準偏差	1.2	1.1	1.4	1.4	1.4			
変動係数（%）	28	27	32	34	38			

表 3.8　都道府県別の SPM 濃度（年平均値）

（単位：μg/m³）

都道府県名	平成10年度	平成11年度	平成12年度	平成13年度	平成14年度	平均値	標準偏差	変動係数（%）
北海道	17.3	16.5	15.9	17.1	14.8	16.3	1.0	6.3
青森県	18.4	18.9	19.4	19.7	21.3	19.5	1.1	5.6
岩手県	23.7	22.1	24.0	23.8	20.1	22.7	1.7	7.4
宮城県	25.1	24.0	26.1	24.1	23.4	24.5	1.0	4.3
秋田県	17.0	16.1	18.8	17.0	15.6	16.9	1.2	7.1
山形県	21.1	19.3	22.0	20.5	19.1	20.4	1.2	6.0
福島県	20.3	18.7	22.7	22.9	22.6	21.4	1.9	8.6
茨城県	32.5	27.3	29.3	28.8	26.7	28.9	2.3	7.8
栃木県	34.8	28.4	30.3	28.4	24.6	29.3	3.7	13
群馬県	43.0	34.0	39.3	35.4	33.5	37.0	4.1	11
埼玉県	45.6	36.9	40.3	38.8	35.8	39.5	3.8	10
千葉県	38.2	32.5	35.2	35.2	31.7	34.6	2.6	7.4
東京都	45.0	39.9	38.6	36.9	33.3	38.7	4.3	11
神奈川県	39.3	32.2	34.8	34.2	31.1	34.3	3.1	9.2
新潟県	26.4	23.0	25.6	24.3	22.6	24.4	1.6	6.7
富山県	24.3	21.8	26.0	24.3	22.3	23.8	1.7	7.2
石川県	22.1	20.7	23.9	23.0	20.2	22.0	1.6	7.0
福井県	25.5	23.6	27.5	25.8	24.9	25.5	1.4	5.5
山梨県	37.0	30.0	30.0	28.0	26.0	30.2	4.1	14
長野県	22.1	20.6	23.1	20.7	19.6	21.2	1.4	6.6
岐阜県	32.9	26.4	29.5	28.9	26.8	28.9	2.6	9.0
静岡県	30.8	26.5	30.2	29.9	27.0	28.9	2.0	6.9
愛知県	39.9	34.6	39.8	37.9	34.7	37.4	2.6	7.0
三重県	32.3	28.6	32.7	31.3	29.0	30.8	1.9	6.2
滋賀県	29.2	25.8	28.7	26.3	24.1	26.8	2.1	7.9
京都府	28.6	25.3	27.3	26.8	24.9	26.6	1.5	5.7
大阪府	34.6	28.8	33.5	31.7	30.0	31.7	2.4	7.6
兵庫県	29.9	25.8	30.1	28.9	27.1	28.4	1.9	6.6
奈良県	31.5	27.9	32.1	30.7	29.3	30.3	1.7	5.7
和歌山県	25.1	22.2	27.1	25.4	23.5	24.7	1.9	7.6
鳥取県	18.7	16.3	18.3	20.0	19.0	18.5	1.3	7.3
島根県	23.8	21.0	21.5	23.4	21.0	22.1	1.3	6.1
岡山県	34.4	29.9	33.0	31.6	28.7	31.5	2.3	7.2
広島県	33.8	31.2	34.4	33.1	30.2	32.5	1.8	5.4
山口県	31.3	27.0	29.3	29.2	28.1	29.0	1.6	5.5
徳島県	31.1	27.0	30.3	28.6	26.3	28.7	2.1	7.2
香川県	35.5	32.0	37.1	35.7	33.2	34.7	2.0	5.9
愛媛県	33.7	28.9	31.6	30.6	28.6	30.7	2.1	6.7
高知県	28.2	26.4	28.2	26.8	25.4	27.0	1.2	4.5
福岡県	32.0	28.3	30.6	30.1	29.5	30.1	1.3	4.5
佐賀県	23.3	23.0	24.5	26.6	25.2	24.5	1.5	6.0
長崎県	26.5	24.0	27.2	28.1	26.9	26.5	1.5	5.8
熊本県	29.0	26.1	29.1	31.1	30.7	29.2	2.0	6.8
大分県	30.6	25.2	28.3	28.8	26.3	27.8	2.1	7.7
宮崎県	24.9	21.7	22.8	22.5	20.7	22.5	1.6	6.9
鹿児島県	28.7	26.4	28.8	27.6	25.6	27.4	1.4	5.2
沖縄県	18.7	21.0	24.8	24.5	22.6	22.3	2.5	11
平均値	29.3	25.8	28.6	27.8	25.8	27.5	2.0	7.3
最大値	45.6	39.9	40.3	38.8	35.8	39.5	4.3	14
最小値	17.0	16.1	15.9	17.0	14.8	16.3	1.0	4.3
標準偏差	7.2	5.3	5.7	5.3	4.9			
変動係数（%）	24	21	20	19	19			

表 3.9　都道府県別の O_x 濃度（年平均値）

（単位：ppb）

都道府県名	平成10年度	平成11年度	平成12年度	平成13年度	平成14年度	平均値	標準偏差	変動係数(%)
北海道	28.8	28.0	27.3	25.2	27.1	27.3	1.3	4.9
青森県	34.0	30.5	29.0	28.8	33.0	31.1	2.3	7.6
岩手県	27.0	27.0	26.0	26.0	26.5	26.5	0.50	1.9
宮城県	28.4	30.3	28.6	27.2	29.4	28.8	1.2	4.0
秋田県	38.3	38.0	36.2	35.6	35.4	36.7	1.3	3.7
山形県	33.9	34.9	35.1	34.3	33.7	34.4	0.62	1.8
福島県	29.0	33.4	30.0	28.9	29.6	30.2	1.8	6.1
茨城県	29.0	33.1	32.9	30.6	30.0	31.1	1.8	5.7
栃木県	24.7	27.3	27.1	28.2	27.9	27.0	1.4	5.1
群馬県	29.3	31.8	33.3	29.6	30.8	31.0	1.6	5.3
埼玉県	22.1	26.5	28.8	28.1	27.4	26.6	2.6	9.9
千葉県	26.1	28.7	27.8	29.5	30.0	28.4	1.5	5.4
東京都	23.3	25.6	26.3	27.8	27.5	26.1	1.8	6.9
神奈川県	24.0	24.5	23.7	24.1	23.0	23.9	0.55	2.3
新潟県	29.9	32.4	29.3	30.1	30.5	30.4	1.2	4.0
富山県	31.4	35.6	33.4	34.3	35.0	33.9	1.7	4.9
石川県	33.6	34.1	34.3	34.2	35.5	34.4	0.71	2.1
福井県	26.7	29.1	30.2	30.2	31.1	29.4	1.7	5.7
山梨県	26.0	30.0	28.6	29.6	30.5	28.9	1.8	6.2
長野県	29.1	30.9	29.7	29.8	28.5	29.6	0.89	3.0
岐阜県	21.8	25.8	25.8	26.7	26.2	25.2	2.0	7.8
静岡県	30.8	31.5	28.1	30.6	29.2	30.1	1.4	4.5
愛知県	25.8	27.4	26.2	26.0	25.5	26.2	0.73	2.8
三重県	32.3	34.1	32.0	33.0	27.0	31.7	2.8	8.7
滋賀県	28.1	30.7	30.2	31.1	31.8	30.4	1.4	4.6
京都府	24.6	25.3	25.4	25.6	27.6	25.7	1.2	4.5
大阪府	28.6	28.7	29.4	29.8	29.6	29.2	0.53	1.8
兵庫県	26.8	28.4	28.3	28.8	28.8	28.2	0.82	2.9
奈良県	27.9	28.0	27.6	27.1	28.5	27.8	0.50	1.8
和歌山県	28.6	30.0	30.5	31.6	30.1	30.2	1.1	3.6
鳥取県	29.3	33.7	31.7	32.3	33.3	32.1	1.7	5.4
島根県	41.3	39.8	38.0	37.7	37.7	38.9	1.6	4.1
岡山県	28.7	29.7	28.0	27.2	27.8	28.3	0.98	3.5
広島県	31.0	30.7	31.4	31.8	32.2	31.4	0.62	2.0
山口県	29.9	29.3	27.1	27.8	28.2	28.5	1.1	4.0
徳島県	34.7	36.6	32.6	36.2	34.1	34.8	1.6	4.6
香川県	23.8	26.1	25.0	26.2	27.9	25.8	1.5	6.0
愛媛県	25.0	29.9	29.1	28.0	28.7	28.1	1.9	6.7
高知県	30.3	33.3	28.3	28.0	29.0	29.8	2.2	7.3
福岡県	27.0	27.3	26.3	27.3	28.9	27.4	0.96	3.5
佐賀県	28.4	29.1	25.9	28.0	30.3	28.3	1.6	5.7
長崎県	32.5	31.4	31.2	32.8	32.8	32.1	0.77	2.4
熊本県	26.6	25.8	23.7	22.1	24.0	24.4	1.8	7.2
大分県	29.5	25.5	23.3	25.1	28.2	26.3	2.5	9.5
宮崎県	30.3	31.1	31.8	31.0	31.1	31.1	0.50	1.6
鹿児島県	29.3	28.1	29.6	30.4	31.6	29.8	1.3	4.4
沖縄県	28.0	24.0	28.0	27.0	28.0	27.0	1.7	6.4
平均値	28.8	30.1	29.2	29.4	29.8	29.5	1.4	4.8
最大値	41.3	39.8	38.0	37.7	37.7	38.9	2.8	9.9
最小値	21.8	24.0	23.3	22.1	23.0	23.9	0.50	1.6
標準偏差	3.8	3.6	3.3	3.3	3.0			
変動係数(%)	13	12	11	11	10			

は山梨県で44％，反対に最小は熊本県の4.3％で，平均すると12％程度の変動であった。

3.2.2.3　SPM の汚染状況

SPM の各都道府県の年平均濃度は，10年度が17.0～45.6 μg/m³で11年度が16.1～39.9μg/m³，12年度が15.9～40.3μg/m³，13年度が17.0～38.8μg/m³，14年度が14.8～35.8μg/m³の濃度範囲にあり，５年間をとおしてみると北海道が最も低く，埼玉県が最も高かった。

また，５年間における SPM 濃度の変動（変動係数）を都道府県別に見ると変動が最大であったのは山梨県で14％（下降傾向），反対に最小は宮城県の4.3％であり，平均すると7.3％の変動であった。

3.2.2.4　Ox の汚染状況

Ox の各都道府県の年平均濃度は，10年度が21.8～41.3ppb，11年度が24.0～39.8ppb，12年度が23.3～38.0ppb，13年度が22.1～37.7ppb，14年度が23.0～37.7ppb の濃度範囲にあり，５年間をとおしてみると神奈川県が最も低く，島根県が最も高かった。

また，５年間における Ox 濃度の変動（変動係数）を都道府県別に見ると変動が最大であったのは埼玉県で9.9％，反対に最小は宮崎県の1.6％であり，平均すると4.8％の変動であった。

3.2.3　5 年間の平均 NO_2 濃度，SO_2 濃度，SPM 濃度，O_x 濃度（昼間）間の相関

各都道府県の５年間の平均 NO_2濃度，SO_2濃度，SPM 濃度，Ox 濃度（昼間）を基にこれら項目間の相関関係を調べた。**表 3.10** に単相関行列，**表 3.11** に偏相関行列を示す。

表 3.10 より，NO_2濃度，SO_2濃度，SPM 濃度の項目間には，強い正の相関，NO_2濃度，SO_2濃度，SPM 濃度それぞれと Ox 濃度の項目間には見かけ上，強い負の相関が認められたが，**表 3.11** では NO_2濃度と SPM 濃度の項目間のみ弱い正の相関が認められる結果となり，真の相関は NO_2濃度と SPM 濃度の項目間のみであると考えられる。

NO_2濃度，SO_2濃度，SPM 濃度の関係を **図 3.1**～**図 3.3** に示す。

3.2.4　NO_2，SO_2 濃度を指標とした都道府県の分類

図 3.1 の SO_2濃度，NO_2濃度を偏差値に変換し，偏差値40と60で区分して，都道府県を７つに分類した（**図 3.4**）。

表 3.10　単相関行列

単相関	NO_2	(NO_X)	SO_2	SPM	O_X
NO_2	1				
(NO_X)	0.977**	1			
SO_2	0.596**	0.580**	1		
SPM	0.796**	0.767**	0.594**	1	
O_X	−0.599**	−0.607**	−0.540**	−0.476**	1

表 3.11　偏相関行列

単相関	NO_2	(NO_X)	SO_2	SPM	O_X
NO_2	1				
(NO_X)	0.929**	1			
SO_2	0.071	−0.029	1		
SPM	0.308*	−0.068	0.256	1	
O_X	−0.007	−0.133	−0.296	−0.068	1

NO_2濃度が特に高いのは大都市を抱える都府県であるのに対し，SO_2濃度の場合は香川県が最も高濃度であるように瀬戸内海沿岸など工業地帯の県である特徴が見られた。

3.3　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。

環境省による酸性雨対策調査や EANET（東アジア酸性雨モニタリングネットワーク）では，モニタリングの目的に応じて地点を，都市（アーバン），田園（ルーラル）および遠隔（リモート）に区分している。田園および遠隔地点は，それぞれ，汚染物質の都市からの影響および長距離輸送の影響を把握するために設置され，その周辺20km および50km に大規模発生源がないことが条件とされている。したがって，モニタリングデータを解析する場合には，この情報を有効に活用して，都市からの影響の多少や，汚染物質の長距離輸送の状況を当該区分に従った地点を選んで解析することが出来る。しかし，残念ながら大規模発生源に関する規定は存在しない。

今回の調査では，排出量の情報を使ってモニタリング地点を区分し，必要に応じて区分別の解析を実施した。酸性雨研究センターの協力により，調査地点周辺半径20km 相当の SO_2および NOx 排

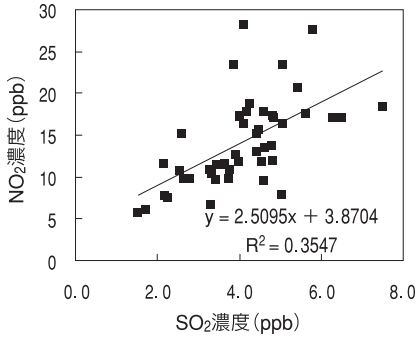


図 3.1　NO_2 濃度と SO_2 濃度の関係

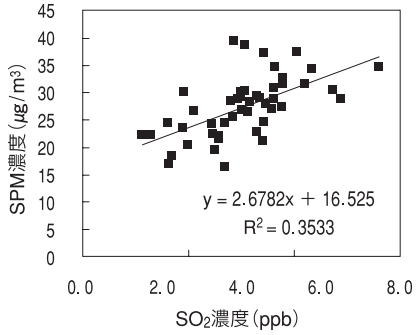


図 3.3　SO_2 濃度と SPM 濃度の関係

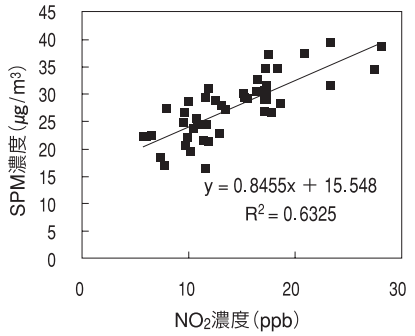


図 3.2　NO_2 濃度と SPM 濃度の関係

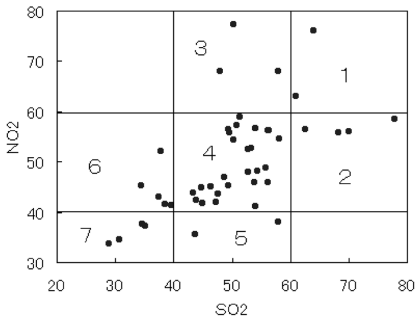


図 3.4　SO_2 濃度と SPM 濃度の関係

分類

1　神奈川県，愛知県
2　香川県，岐阜県，愛媛県，岡山県
3　東京都，大阪府，埼玉県
4　省略（27道府県）
5　宮崎県，鹿児島県
6　長崎県，山形県，富山県，宮城県，山梨県
7　沖縄県，島根県，鳥取県，秋田県

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，以下のとおりである。

S：全国平均排出量の４/25を中央値とする範囲(EANET 基準を考慮：EANET では，モニタリング地点の属性を都市(アーバン)，田園(ルーラル)および遠隔(リモート)に区分し，ルーラルおよびリモートについては，それぞれ半径20km および50km 以内に大規模発生源が無いことを規定している。要求される周辺排出量の差は面積比から４/25と考えられる。)

M：S の上限を下限値とし，全国平均排出量を中央値とする範囲

L：M の上限を下限値とし，それ以上の範囲

なお，全国平均排出量は，全国総排出[1)]／国土面積として求めた。この排出量区分基準に対応する排出量の範囲は，**表 3.12** のとおりである。

次に，全国排出量の10km メッシュデータ[1)]から，今回調査された91地点について，調査地点およびその周囲を含むグリッド(調査地点周辺20km相当)の，SO_2および NOx の各合計排出量を求め，先の範囲に従って各地点を L，M，S に分類した。SO_2と NOx で分類が異なる場合は，排出量の大きい区分に分類し，調査地点の属性および調査内容とあわせて**表 3.13** に示し，その分布を**図 3.5** に示した。

なお，NH_3の排出に関しては，SO_2および NOx

表 3.12　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/km²/y)	
	SO_2	NOx
S	＜ 0.8	＜ 1.9
M	0.8 ～ 4.2	1.9 ～ 9.8
L	4.2 ＜	9.8 ＜

注)NOx は NO_2換算である。

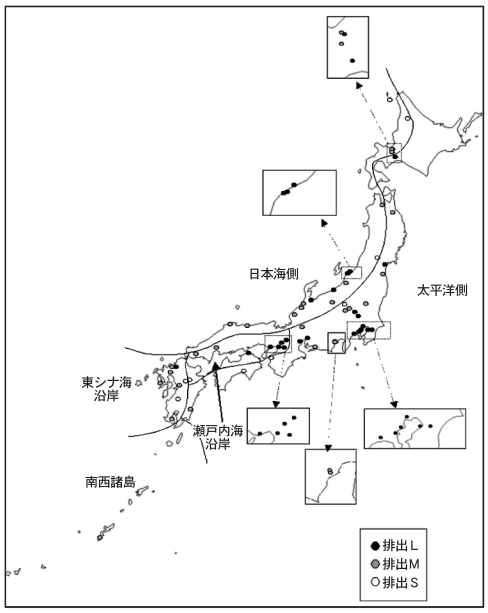


図 3.5(1)　**調査地点分布（湿性沈着調査）**

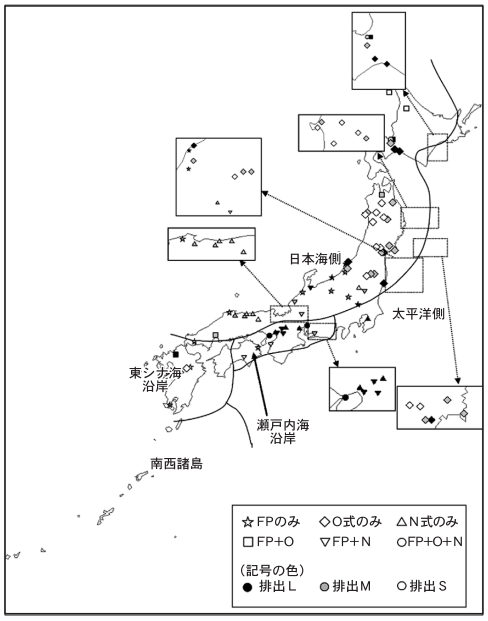


図 3.5(2)　**調査地点分布（乾性沈着調査）**

と発生源の形態が大きく異なるため，本報告では同一基準による分類を適用しなかった。

—参　考　文　献—

1)　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(2001)

4. 湿 性 沈 着

湿性沈着調査では，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が主目的である。

平成15年度の湿性沈着調査には，48機関61地点の参加があった。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が含まれている（**表 3.13** 参照）。

ここでは，湿性沈着調査における，測定データの精度，イオン成分濃度および沈着量について報告する。

なお，湿性沈着の主要成分について，月別測定結果については誌面の関係から次号**付表 1** に示す。

4.1　測定データの精度

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。

4.1.1　測定データの完全度

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，各月の完全度が60％未満のデータについては解析対象から除外した。平成15年度は，732個の月間データ中17データが除外された。また，年平均値の場合も，通年の完全度が80％未満のデータについては解析から除外した。同様に，61個の年間データ中１データが除外された。

4.1.2　イオンバランス（R_1）および電気伝導率バランス（R_2）

表 4.1 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

表 3.13　調査地点の属性および調査内容

支部	都道府県名	地点名	調査機関名	排出区分[注1)]	地域区分[注2)]	経度度	緯度度	湿性[注3)]	乾性[注4)] FP	乾性 O式	乾性 N式	標高(m)	海岸からの距離(km)	サンプラー設置位置[注5)]	土地利用区分
北海道・東北	北海道	利尻	北海道環境科学研究センター	S	J	141.21	45.12	△	△	○		40	0.8	地上 3 m	未指定(草，笹)
		母子里	北海道環境科学研究センター	S	J	142.26	44.36	□	○	○		287	4.0	地上 8 m	未指定(森林)
		札幌北	北海道環境科学研究センター	M	J	141.33	43.08	△	○	○	▲	12	1.3	地上 8 m	住居地域(市街地)
		北海道共和	北海道環境科学研究センター	S	J	140.54	43.03			○		20	0.9	地上	未指定(農地)
		苫小牧 FRS	北海道環境科学研究センター	L	P	141.51	42.74	◆		○		120	1.2	地上	未指定(森林)
		苫小牧静川	北海道苫小牧地方環境監視センター	L	P	141.79	42.65			○		35	0.4	屋上	都市郊外
		札幌白石	札幌市衛生研究所	L	J	141.38	43.06	○	○	○		14	17.0	地上14m	近接商業地域，市街地
		札幌南	札幌市衛生研究所	M	J	141.33	42.94	○		○		160	26.0	地上 5 m	市街化調整区域，森林地域
	青森県	青森雲谷	青森県環境保健センター	M	J	140.77	40.75	○	○	○		160	9.3	地上1.5m	市街化調整区域
		青森名川	青森県環境保健センター	M	P	141.36	40.43	○		○		106.5	19.0	地上 1 m	原野
	岩手県	八幡平	岩手県環境保健研究センター	S	P	140.94	39.82			○		830	89.0	地上 5 m	都市計画区域害　森林地域
		盛岡	岩手県環境保健研究センター	M	P	141.14	39.68			○		131	70.0	地上12m	準工業地域　市街地
	宮城県	箟岳	宮城県保健環境センター	M	P	141.17	38.55			○		165	1.8	平屋屋上	草地
		宮城大和	宮城県保健環境センター	S	P	140.68	38.46			○		533	31.5	地上1.5m	森林地域
		牡鹿	宮城県保健環境センター	M	P	141.52	38.39			○		50	0.2	地上1.5m	草地
		仙台幸町	宮城県保健環境センター	L	P	140.91	38.28			○		32	9.5	地上1.6m	市街地
		丸森	宮城県保健環境センター	M	P	140.82	37.86	○				50	9.6	地上1.7m	草地
		仙台根白石	仙台市衛生研究所	M	P	140.80	38.34			○		75	20.0	地上14m	指定外地域(郊外)
		仙台榴ヶ岡	仙台市衛生研究所	L	P	140.90	38.26			○		35	9.0	地上 3 m	近接商業地域(市街地)
		仙台若林	仙台市衛生研究所	L	P	140.95	38.26	×		○		4	5.0	地上 1 m	工業専用地域
	秋田県	十和田湖	秋田県環境センター	S	J	140.85	40.44			○		410	78.0	地上 3 m	国立公園・湖沼
		秋田森吉	秋田県環境センター	S	J	140.53	40.00			○		730	53.0	地上 3 m	森林
		秋田大潟	秋田県環境センター	M	J	140.01	39.98			○		−3.5	8.0	地上 2 m	農地
		秋田男鹿	秋田県環境センター	S	J	139.85	39.89			○		10	0.5	地上 3 m	住宅地
		秋田雄和	秋田県環境センター	S	J	140.27	39.61			○		40	17.0	地上 2 m	農地
	山形県	尾花沢	山形県環境科学研究センター	S	J	140.54	38.53			○		366	60.0	地上6.8m	田園(森林地域)
	福島県	福島天栄	福島県環境センター	S	P	140.04	37.27			○		95	84.0	地上1.2m	田園
		郡山堀口	郡山市公害対策センター	M	P	140.23	37.41			○		392	7.0	地上10m	田園
		郡山朝日	郡山市公害対策センター	M	P	140.36	37.40			○		242	6.0	地上10m	都市
		小名浜	いわき市公害対策センター	L	P	140.89	36.96			○		3	2.5	地上約1.5m	第 1 種住居地域
	新潟県	新潟曽和	新潟県保健環境科学研究所	L	J	138.94	37.85	○	○			2	3.1	地上2.5m	市街化調整区域
		三条	新潟県保健環境科学研究所	M	J	138.97	37.64			○		9	17.0	地上 3 m	住居地域
		長岡	新潟県保健環境科学研究所	M	J	138.87	37.45	○	○			27	19.0	地上 5 m	住居地域
		上越	新潟県保健環境科学研究所	L	J	138.24	37.15	○	○			14	3.5	地上10m	住居地域
		新潟大山	新潟市衛生試験所	L	J	139.08	37.94	○				10	1.2	地上4.4m	都市
		新潟上山	新潟市衛生試験所	L	J	139.03	37.89			○		0	2.3	地上 3 m	都市
		新潟坂井	新潟市衛生試験所	L	J	138.99	37.88			○		0	1.5	地上 3 m	都市
		新潟小新	新潟市衛生試験所	L	J	138.99	37.87	○	○			0	1.7	地上15m	田園
関東・甲・信・静	栃木県	日光	栃木県保健環境センター	S	P	139.60	36.75				○	620	95.0	地上1.5m	住宅地
		河内	栃木県保健環境センター	M	P	139.94	36.60	○	○		○	140	65.0	地上9m(Wet&N), 3m(Auto),1.5m(FP)	住宅地
	群馬県	中之条	群馬県衛生環境研究所	S	P	138.85	36.58	○				390	85.0	地上 5 m	用途なし
		前橋	群馬県衛生環境研究所	M	P	139.10	36.40	○	○			120	110.0	地上約20m	市街化調整区域
		安中	群馬県衛生環境研究所	M	P	138.87	36.32	○				170	110.0	地上約 5 m	住居専用
		太田	群馬県衛生環境研究所	L	P	139.37	36.27	○				45	90.0	地上約 5 m	住居専用
	埼玉県	騎西	埼玉県環境科学国際センター	L	P	139.56	36.09	○	○			13	5.5	地上11m	農業系
	千葉県	士気	千葉市環境保健研究所	L	P	140.26	35.53	○				72	2.0	測定局舎屋上	住居系
		市原	千葉県環境研究センター	L	P	140.07	35.53	○			▲	2	1.3	地上約 5 m	特別工業地域内の文教施設
	東京都	江東	東京都環境科学研究所	L	P	139.82	35.67	○				1	0.4	地上約20m	市街地
	神奈川県	平塚	神奈川県環境科学センター	L	P	139.35	35.35	○						地上約22m	
		磯子	横浜市環境科学研究所	L	P	139.62	35.42	○				20	1.3	地上約20m	住居地域
		川崎	川崎市公害研究所	L	P	139.72	35.51	○				1	1.2	地上12.9m	住居
	長野県	長野	長野県衛生公害研究所	M	P	138.18	36.64	○	○			363	52.5	屋上	第 1 種住専
	静岡県	静岡小黒	静岡市衛生試験所	M	P	138.40	34.97	○				14	3.6	3 階屋上	住宅地
		静岡北安東	静岡県環境衛生科学研究所	M	P	138.39	35.00	○				10	7.1	地上9.3m	市街化区域
近畿・東海・北陸	富山県	小杉	富山県環境科学センター	L	J	137.10	36.70	○	○		▲	10	8.0	屋上(Wet：地上)	第一種中高層住宅専用地域
	石川県	金沢	石川県保健環境センター	M	J	136.71	36.53	○	○			120	1.4	地上14m	第 2 種住居専用地域
		鳥越	石川県保健環境センター	M	J	136.61	36.36	○				180	1.8	地上1.1m	未指定
	福井県	福井	福井県衛生環境研究センター	M	J	136.26	36.07	○	○		▲	11	18.0	地上 9 m	市街化調整区域
	岐阜県	伊自良湖	岐阜県保健環境研究所	M	P	136.70	35.57	△	△		▲	140	6.0	地上4.3m	林地
	愛知県	豊橋	愛知県環境調査センター	M	P	137.38	34.74	○	○		▲	20	0.6	屋上 2 階	住居地域
		名古屋緑	名古屋市環境科学研究所	L	P	136.99	35.10	○	○	○	○	60	9.0	地上1.1m	第 1 種低層住居専用
	三重県	四日市	三重県科学技術振興センター	L	P	136.61	34.95	○			▲	10	2.0	2 階屋上	準工業地帯

表 3.13　調査地点の属性および調査内容

支部	都道府県名	地点名	調査機関名	排出区分(注1)	地域区分(注2)	経度度	緯度度	湿性(注3)	乾性(注4) FP	乾性(注4) O式	乾性(注4) N式	標高(m)	海岸からの距離(km)	サンプラー設置位置(注5)	土地利用区分
近畿・東海・北陸	滋賀県	大津瀬田	滋賀県立衛生環境センター	L	I	135.93	34.97				▲	170	60.0	地上12m	公園・緑地
		大津御殿浜	滋賀県立衛生環境センター	L	I	135.90	34.99	○			▲	87.2	55.0	地上12m	住宅地
	京都府	京都八幡	京都府保健環境研究所	L	I	135.69	34.87	△	○		▲	70	2.5	地上1.6m	住居地域
	大阪府	大阪	大阪府環境情報センター	L	I	135.54	34.68	○	○		▲	2	15.0	４階建家屋上	準工業地域
		池田	大阪府環境情報センター	L	I	135.45	34.83				▲	70	15.0	２階建家屋上	第１種住居専用地域
	兵庫県	神戸須磨	兵庫県立健康環境科学研究センター	L	I	135.13	34.65	○	○	▲	▲	15	0.8	地上約17m	準工業地域
	奈良県	奈良	奈良県保健環境研究センター	L	I	135.82	34.67	○	○		▲	94	35.0	屋上	商業
	和歌山県	海南	和歌山県環境衛生研究センター	S	P	135.21	34.20	○	○		▲	15	0.4		
	鳥取県	鳥取若桜	鳥取県衛生環境研究所	S	J	134.50	35.35				▲	820	31.0	地上2.5m	未
		鳥取江津	鳥取県衛生環境研究所	M	J	134.22	35.52				▲	2	2.0	２階建家屋上	住
		鳥取羽合	鳥取県衛生環境研究所	M	J	133.89	35.49	○			▲	2	1.5	２階建家屋上	未
		倉吉	鳥取県衛生環境研究所	M	J	133.85	35.44				▲	17	7.0	４階建家屋上	住
		米子	鳥取県衛生環境研究所	M	J	133.35	35.43				▲	7	2.7	２階建家屋上	商
	島根県	松江	島根県保健環境科学研究所	M	J	133.01	35.48	○	○			5	6.0	地上設置	区域外
	広島県	広島安佐南	広島市衛生研究所	M	I	132.41	34.46	○	○	○		80	11.0	３階屋上　1.5m高	住居地域
	山口県	山口	山口県環境保健研究センター	M	I	131.43	34.15	○	○			13	13.0	地上(Wet)，2F(N)	住居
	徳島県	徳島	徳島県保健環境センター	M	I	134.56	34.07		○			2	3.5	地上18m	第２種住居地域
	香川県	高松	香川県環境保健研究センター	L	I	134.06	34.34	○				2	0.2	地上25m	第１種住居地域
	高知県	香北	高知県環境研究センター	S	P	133.87	33.59	○	○		○	230	2.1		区域外
	福岡県	太宰府	福岡県保健環境研究所	L	E	130.50	33.51	○	○	▲		27	18.0	地上15m	市街化調整区域
		福岡	福岡市保健環境研究所	M	E	130.31	33.50	○				190	9.5	地上	市街化調整区域
	佐賀県	佐賀	佐賀県環境センター	M	E	130.27	33.27	○				4	1.1	地上	第１種住居地域
	長崎県	式見	長崎県衛生公害研究所	M	E	129.80	32.79	○				70	1.2	地上1.5m	未指定
	熊本県	阿蘇	熊本県保健環境科学研究所	S	E	131.05	32.97	○		○		480	46.0		未指定
		人吉	熊本県保健環境科学研究所	S	E	130.76	32.21	○				120	28.0	屋上	住居専用
		熊本	熊本市環境総合研究所	M	E	130.76	32.78	○		▲		40	12.9	屋上	住居地域
	大分県	大分久住	大分県衛生環境研究センター	S	I	131.25	33.04	○	○			560	35.0	地上3.5m(装置1.25m)	雑草地(牧草地)
	宮崎県	宮崎	宮崎県衛生環境研究所	M	P	131.42	31.83	○				20	3.5	地上15m	準工業地域
	鹿児島県	喜入	鹿児島県環境保健センター	M	E	130.54	31.37	○	○			50	0.3	地上2.2m	未指定
	沖縄県	大里	沖縄県衛生環境研究所	M	SW	127.75	26.19	○				109	1.8	２階屋上	未指定
調査地点数								61	32	38	24				

注１）SO_2およびNO_xの排出量による地域区分，L(少ない地域)～M～L(多い地域)
注２）J：日本海側，P：太平洋側，I：瀬戸内沿岸，E：東シナ海側，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・地球環境研究センターとの共同研究成果，×：機器故障
注４）▲：パッシブ一部実施
注５）Wet：湿性，FP：４段ろ紙，O：N式，Auto：常時監視局

表 4.1　R_1 および R_2 の許容範囲

$\Sigma Ci+\Sigma Ai$ (μeq/L)	R_1 (%)＝ $\{(\Sigma Ci-\Sigma Ai)/(\Sigma Ci+\Sigma Ai)\}\times 100$	Λobs (mS/m)	R_2 (%)＝ $\{(\Lambda cal-\Lambda obs)/(\Lambda cal+\Lambda obs)\}\times 100$
＜50	±30	＜0.5	±20
50～100	±15	0.5～3.0	±13
＞100	± 8	＞3.0	± 9

ΣAi ＝ $[SO_4^{2-}]+[NO_3^-]+[Cl^-]$　　但し，等量濃度(μeq/L)
ΣCi ＝ $[H^+]+[NH_4^+]+[Na^+]+[K^+]+[Ca^{2+}]+[Mg^{2+}]$ 但し，等量濃度(μeq/L)
Λcal：測定対象イオンの等量濃度に極限等量電気伝導率を乗じた積算値
Λobs：降水試料の電気伝導率測定値

沈着モニタリング手引き書(第２版)」[1]に従って，イオンバランス(R_1)および電気伝導率バランス(R_2)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_1およびR_2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，R_1およびR_2を評価した。

イオンバランス(R_1)による評価は，**図 4.1** 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15年度は，全て

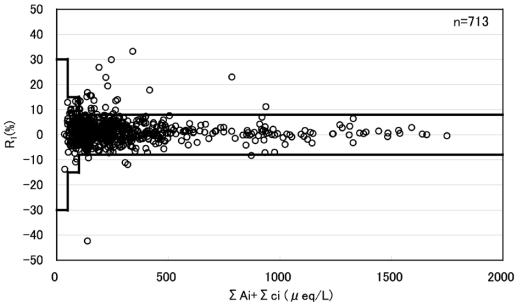


図 4.1 湿性沈着のイオンバランス(R_1)

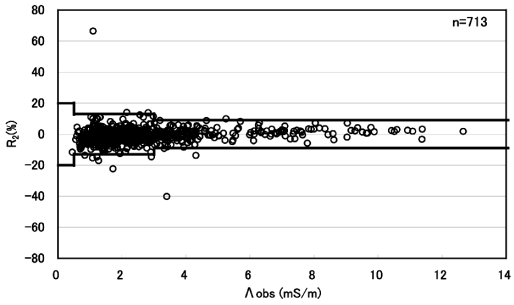


図 4.2 湿性沈着の電気伝導率バランス(R_2)

の項目が測定された713個のデータ中，R_1が許容範囲内にあったデータは681データで，適合率は96%であった。第３次調査から通して，年々，適合率が向上していた(H11年度85%，H12年度86%，H13年度91%[2])。

R_1が許容範囲外となる要因は，測定精度上の原因のほかに，測定対象外のイオン成分の存在による場合も考えられる。北海道・東北・新潟地方では，R_1の許容範囲を超えたデータが４～８月に集中している。そのため，測定精度上の原因ではなく，同地域における測定対象外イオン成分の季節変動を反映している可能性が考えられた。

電気伝導率バランス(R_2)による評価は，**図 4.2** のような状況であった。平成15年度は713個のデータ中，R_2が許容範囲内にあったデータは700データで，適合率は98%であった。R_2においても，第３次調査から通して，年々，適合率の向上がみられた(H11年度92%，H12年度94%，H13年度95%[2])。

R_1およびR_2の適合率向上の要因は，参加機関の分析技術が向上したことのほかに，平成15年度は黄砂の飛来が少なく，未測定イオン($CaCO_3$由来のHCO_3^-)が減少したこと等が考えられた。いずれにしても，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。

R_1およびR_2の全体的な分布傾向は，R_1がプラス側64%であり，R_2がマイナス側61%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，$\Sigma Ci > \Sigma Ai$，かつ$\Lambda cal < \Lambda obs$となる試料が多い分布傾向を示す。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(NO_2^-，HCO_3^-，PO_4^{3-}等)の存在を示唆しているものと考えられた。

4.2 pH，EC およびイオン成分濃度

まず，平成15年度の湿性沈着調査におけるイオン成分濃度の年平均値および季節変動について報告する。

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，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。平成15年度の湿性沈着調査では，月データでは17データが完全度60%未満であった。この17データについては，月変動等の解析からは除外した。また，年データでは，大里の１地点のみが年間の完全度が80%未満であり，解析対象から除外した。大里では，８月８日に降水捕集装置が故障したため，故障以降は降水捕集装置の蓋を常時開放・ろ過無しの状態で，試料が採取された。**表 4.2** には，その故障期間も含めた年加重平均値を，参考値として示した。乾性沈着の一部による影響が含まれた値として参考いただきたい。

解析では，61の調査地点を，地域・排出量・気候区分に分類し，比較検討を行った。地域区分は，太平洋側(P)，日本海側(J)，瀬戸内海沿岸(I)，東シナ海沿岸(E)および南西諸島(SW)の５つに分類した。また，排出量区分は，調査地点の周辺におけるSO_2およびNO_x排出量を基に，L，M，Sの３つに分類した(**3.3** 参照)。気候区分は，環境省による長期モニタリング計画における地域区分を指し，18の気候区分に分類した(**4.3.5** 参照)。

4.2.1　pH，ECおよびイオン成分濃度の年加重平均値

平成15年度の湿性沈着調査における降水量および湿性イオン成分の年加重平均濃度等を**表 4.2** に示す。

年降水量は，631（利尻）～3,007mm（阿蘇）の範囲にあり，単純平均は1,729mm 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（1,668～1,758mm）[e)]と同程度の降水量であった。地域別では，東シナ海沿岸で多い傾向を示した。

年平均 pH は，4.38（安中）～5.04（青森名川，市原）の範囲にあり，加重平均は4.63であった。第３次調査と比較すると，12年度（4.64），13年度（4.61）[2)]と同程度であった。

表 4.2　湿性イオン成分等の地点別年加重平均濃度（平成15年度）

地点名	地域区分	排出量区分	気候区分	降水量 (mm)	pH	EC (mS/m)	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	NH_4^+	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	H^+	nss-SO_4^{2-}	nss-Ca^{2+}
							(μ mol/L)										
利尻	J	S	③	631	4.85	3.99	24.9	13.4	212.7	18.8	184.6	5.2	8.6	21.3	14.0	13.7	4.4
母子里	J	S	③	1298	4.96	2.52	19.3	15.1	103.9	21.5	91.9	3.7	7.2	10.8	11.0	13.7	5.2
札幌北	J	M	③	991	4.78	2.93	22.0	14.9	112.5	23.3	95.3	3.4	10.5	11.1	16.7	16.3	8.4
苫小牧 FRS	P	L	④	1293	4.75	2.27	19.3	15.2	61.9	22.7	56.0	2.6	4.3	6.6	17.9	16.6	3.0
札幌白石	J	L	③	870	4.81	2.29	20.6	14.6	72.6	21.6	58.3	2.3	8.6	8.3	15.5	17.0	7.3
札幌南	J	M	③	1317	4.68	2.16	17.0	13.2	58.9	9.9	47.0	2.0	6.6	6.7	21.0	14.2	5.5
青森雲谷	J	M	⑥	1209	4.76	3.06	24.1	17.3	149.4	16.1	124.7	5.0	7.5	15.4	17.5	16.6	4.7
青森名川	P	M	⑤	634	5.04	1.44	15.2	16.0	30.2	30.2	25.2	5.6	5.2	3.2	9.2	13.7	4.6
丸森	P	M	⑤	1319	4.75	1.47	13.7	16.7	21.0	16.8	15.4	1.2	4.5	2.9	17.7	12.8	4.2
尾花沢	J	S	⑥	1447	4.72	2.12	16.6	13.3	73.7	14.2	66.6	4.1	3.8	7.2	18.9	12.5	2.3
新潟曽和	J	L	⑧	1741	4.58	3.92	26.1	21.0	175.8	17.6	153.5	4.0	7.2	17.9	26.3	16.8	3.8
長岡	J	M	⑧	2739	4.51	4.55	31.7	23.5	215.6	24.9	187.2	5.3	8.7	22.0	31.2	20.4	4.5
上越	J	L	⑧	2219	4.53	4.42	35.0	26.0	207.3	27.3	183.8	5.8	10.3	21.4	29.6	23.8	6.2
新潟大山	J	L	⑧	1368	4.59	3.42	25.7	15.4	144.0	20.4	123.1	3.3	5.3	14.3	25.7	18.3	2.6
新潟小新	J	L	⑧	1832	4.58	4.42	29.1	21.3	207.5	18.7	182.7	4.7	7.7	20.8	26.4	18.1	3.6
河内	P	M	⑦	1256	4.58	2.18	23.1	34.0	18.3	39.0	14.9	0.9	5.6	3.3	26.1	22.2	5.2
中之条	P	S	⑦	898	4.51	2.42	23.4	39.0	25.3	45.3	17.5	3.3	5.3	2.6	30.7	22.4	4.9
前橋	P	M	⑦	1016	4.60	2.50	25.2	53.4	18.6	73.9	8.8	2.6	3.9	2.8	25.4	24.7	3.7
安中	P	M	⑦	1039	4.38	2.86	23.9	58.4	14.3	54.9	6.7	1.8	4.8	2.7	41.4	23.5	4.7
太田	P	L	⑦	955	4.58	2.15	21.5	37.4	18.7	44.0	13.0	2.1	4.7	2.2	26.1	20.7	4.4
騎西	P	L	⑦	1110	4.57	2.14	19.3	33.8	17.3	37.8	12.2	0.9	5.1	1.6	27.1	18.6	4.9
土気	P	L	⑦	1438	4.81	1.71	16.9	14.5	39.7	19.6	20.0	14.4	6.1	4.4	15.7	15.7	5.7
市原	P	L	⑦	1302	5.04	1.93	39.5	26.8	40.8	55.9	35.9	20.2	28.6	10.6	9.1	37.3	27.8
江東	P	L	⑦	1505	4.70	2.56	36.1	38.4	45.8	42.6	33.0	3.0	22.2	4.8	19.8	34.1	21.4
平塚	P	L	⑦	1523	4.60	2.11	22.9	20.5	44.3	34.4	36.2	2.0	5.0	3.9	25.0	20.7	4.2
磯子	P	L	⑦	1911	4.72	1.90	21.9	18.7	30.4	42.8	24.1	0.8	3.7	2.4	19.1	20.4	3.2
川崎	P	L	⑦	1554	4.71	1.95	22.5	19.9	25.8	39.1	22.1	1.0	7.1	3.0	19.4	21.1	6.6
長野	J	M	⑨	861	4.63	1.63	14.3	20.1	23.7	23.2	14.0	1.1	3.5	2.0	23.5	13.5	3.2
静岡小黒	P	M	⑩	2852	4.57	1.61	14.4	10.8	27.7	5.8	24.7	0.6	2.5	3.0	26.8	12.1	1.9
静岡北安東	P	M	⑩	2985	4.51	2.22	16.8	19.6	45.1	13.0	27.2	2.0	9.2	3.2	30.7	15.2	8.6
小杉	J	L	⑧	2379	4.57	3.50	25.8	20.0	138.3	21.7	124.3	4.7	6.8	13.8	27.1	18.3	4.0
金沢	J	M	⑧	2686	4.47	4.19	27.8	22.3	156.0	20.8	138.0	4.6	7.1	16.2	34.0	19.4	4.0
鳥越	J	M	⑧	2952	4.51	3.77	26.1	21.4	133.4	19.6	119.2	5.4	6.6	13.9	31.0	18.9	3.9
福井	J	M	⑧	1987	4.47	5.52	44.8	33.5	225.5	41.1	198.0	6.9	14.0	17.0	33.7	32.8	9.6
伊自良湖	P	M	⑨	2883	4.45	2.29	20.4	23.0	25.3	19.8	16.8	1.3	3.2	2.9	35.8	19.4	2.9
豊橋	P	M	⑩	1535	4.80	1.69	16.4	16.5	39.8	19.0	34.7	1.1	5.8	4.4	15.8	14.2	5.0
名古屋緑	P	L	⑩	1594	4.70	1.97	19.4	19.3	18.8	20.6	11.9	2.4	7.2	2.4	19.9	18.7	7.0
四日市	P	L	⑩	1922	4.44	3.14	29.8	26.1	55.5	34.1	43.8	3.6	2.8	5.8	36.0	27.1	1.8
大津御殿浜	I	L	⑪	1994	4.51	1.80	15.7	16.7	12.8	18.7	10.4	1.0	2.1	1.0	31.0	15.1	1.9
京都八幡	I	L	⑫	1546	4.65	1.63	14.2	17.3	9.4	16.8	7.7	1.0	2.4	1.2	22.4	13.7	2.3
大阪	I	L	⑫	1255	4.82	1.26	12.4	12.9	11.7	18.5	8.9	0.3	4.4	1.4	15.1	11.9	4.2
神戸須磨	I	L	⑫	1266	4.55	2.23	18.9	17.7	39.1	18.9	33.7	1.2	6.3	4.5	28.2	16.9	5.5
奈良	I	L	⑪	1385	4.63	1.75	15.2	19.2	13.5	18.2	7.6	0.9	4.8	1.8	23.2	14.7	4.6
海南	P	S	⑫	1661	4.71	1.46	12.7	12.5	27.5	11.9	19.2	0.8	3.4	2.9	19.4	11.5	3.0
鳥取羽合	J	M	⑭	2069	4.60	3.82	27.4	21.0	175.9	21.6	159.3	4.7	8.3	18.9	25.1	17.7	4.7
松江	J	M	⑭	2291	4.68	2.99	20.8	17.4	125.4	13.4	109.3	3.3	6.3	12.7	20.7	14.2	3.8
広島安佐南	I	M	⑫	1832	4.50	2.25	21.4	20.6	32.1	22.4	30.1	1.9	3.3	4.0	31.4	19.5	2.6
山口	I	M	⑮	2281	4.73	2.00	17.9	16.0	26.9	20.7	25.3	2.4	3.9	2.8	18.7	16.2	3.3
高松	I	L	⑫	933	4.44	2.65	28.4	25.2	39.5	25.3	30.6	2.8	7.8	5.9	36.1	25.0	7.1
香北	P	S	⑬	2769	4.68	1.34	11.9	9.0	16.8	8.4	15.1	0.6	2.3	2.0	20.1	10.4	1.9
太宰府	E	L	⑮	1913	4.67	1.81	17.3	15.0	28.5	21.7	23.8	2.7	2.8	2.3	21.6	15.9	2.3
福岡	E	M	⑮	2252	4.67	2.27	18.5	16.5	58.1	20.7	49.0	2.0	3.6	5.7	21.6	15.5	2.5
佐賀	E	M	⑮	1907	4.80	1.41	14.8	12.4	24.2	17.6	19.6	1.2	4.4	2.9	15.7	13.6	3.9
式見	E	M	⑮	1720	4.73	2.40	19.0	14.0	84.1	15.1	74.3	3.5	5.8	8.8	18.8	14.5	4.1
阿蘇	E	S	⑮	3007	4.63	1.85	16.6	11.8	28.5	22.9	15.7	2.5	3.6	1.9	23.5	15.6	3.2
人吉	E	S	⑮	2436	4.90	1.32	14.6	9.3	21.9	17.9	18.3	1.8	2.8	1.9	12.7	13.5	2.4
熊本	E	M	⑮	1367	4.73	1.25	18.2	11.4	15.5	19.9	12.0	1.0	2.0	1.4	18.6	17.5	1.8
大分久住	I	S	⑫	2239	4.61	1.54	13.9	9.1	13.7	15.9	7.3	0.5	2.1	1.6	24.4	13.4	1.9
宮崎	P	M	⑯	2785	4.77	2.23	16.1	8.7	90.1	12.9	79.5	1.9	3.1	8.6	17.2	11.3	1.3
喜入	E	M	⑯	1816	4.92	2.26	19.1	10.6	85.4	12.5	68.7	3.8	6.5	9.1	12.1	15.0	5.0
大里	SW	M	⑰	(1572)	(5.59)	(5.76)	(39.6)	(8.0)	(372.3)	(22.6)	(328.0)	(11.1)	(15.9)	(17.1)	(2.6)	(19.7)	(8.6)
最小値				631	4.38	1.25	11.9	8.7	9.4	5.8	6.7	0.3	2.0	1.0	9.1	10.4	1.3
最大値				3007	5.04	5.52	44.8	58.4	225.5	73.9	198.0	20.2	28.6	22.0	41.4	37.3	27.8
加重平均値				1729	4.63	2.49	21.2	19.1	71.5	22.6	60.6	3.0	5.9	7.3	23.7	17.5	4.6

（　　）で示した値は年間測定日数の20%以上の欠測がある場合：（大里：降水捕集装置の故障のため，2003.8.8より常時開放捕集（ろ過無し））　※降水量は，単純平均値　最大値：白抜き　最小値：網掛け

地域区分　（P：太平洋側，J：日本海側，I：瀬戸内海沿岸，E：東シナ海沿岸，SW：南西諸島）　排出量区分　（地点周辺における SO_2及び NO_2の排出量に基づく区分）
気候区分　（環境省長期モニタリング計画における地域区分　但し，⑰は独自に分類）

年平均電気伝導率は，1.25(熊本)～5.52mS/m(福井)の範囲にあり，加重平均は2.49mS/mであった。第3次調査(2.03～2.40mS/m)[e]と比較すると，高い傾向を示した。後述するように，Na^+およびCl^-濃度が第3次調査に比較して高い傾向を示したことから，海塩粒子の影響が大きかったことが示唆される。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^+およびCl^-では，次のとおりであった。

年平均Na^+濃度は，6.7(安中)～198.0μmol/l(福井)の範囲にあり，加重平均は60.6μmol/lであった。第3次調査(51.7～57.0μmol/l)[e]と比較すると，高い傾向を示した。

年平均Cl^-濃度は，9.4(京都八幡)～225.5μmol/l(福井)の範囲にあり，加重平均は71.5μmol/lであった。第3次調査(60.8～67.5μmol/l)[e]と比較すると，高い傾向を示した。地域別では，日本海側が最も高く，次いで東シナ海沿岸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_4^{2-}，NO_3^-，NH_4^+および nss-Ca^{2+})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^+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_4^{2-}濃度は，10.4(香北)～37.3μmol/l(市原)の範囲にあり，加重平均は17.5μmol/lであった。第3次調査と比較すると，13年度(17.6μmol/l)[2]と同程度であった。地域別では，太平洋側で高い傾向を示した。

年平均NO_3^-濃度は，8.7(宮崎)～58.4μmol/l(安中)の範囲にあり，加重平均は19.1μmol/lであった。第3次調査と比較すると，12年度(19.1μmol/l)[2]と同程度であった。地域別では，太平洋側で高い傾向を示した。

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_4^+濃度は，5.8(静岡小黒)～73.9μmol/l(前橋)の範囲にあり，加重平均は22.6μmol/lであった。第3次調査(19.4～22.3μmol/l)[2]と比較すると，若干高い傾向を示した。地域別では，太平洋側で高い傾向を示した。

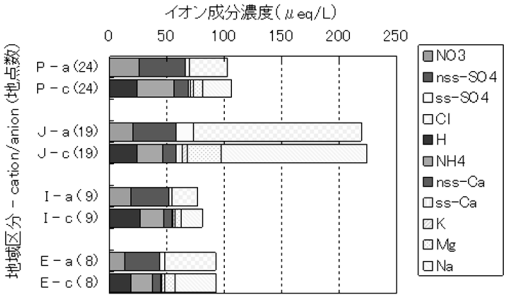


図 4.3 地域区分別のイオン組成(平成15年度)

年平均nss-Ca^{2+}濃度は，1.3(宮崎)～27.8μmol/l(市原)の範囲にあり，加重平均は4.6μmol/lであった。第3次調査(5.1～7.7μmol/l)[2]と比較すると，低い傾向を示した。15年度は，黄砂の影響が少なかったことも原因のひとつと考えられる。

次に，地域区分別の平均イオン組成を，**図 4.3**に当量濃度(μeq/L)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nss-SO_4^{2-}およびNO_3^-と，NH_4^+および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，日本海側で他地域の2倍以上であることが特徴的であった。日本海側におけるイオン成分の70%以上が海塩性イオンで占めており，海塩粒子の影響が他地域に比較して突出して高かった。海塩粒子の影響の最も少ない地域は，瀬戸内海沿岸であった。

非海塩性イオンは，太平洋側で最も高く，日本海側，瀬戸内海沿岸，東シナ海沿岸の順に低くなった。

NO_3^-，nss-SO_4^{2-}の酸性成分は，両イオンとも，太平洋側で最も高く，日本海側，瀬戸内海沿岸，東シナ海沿岸の順に低くなる傾向がみられた。特に，NO_3^-では，太平洋側と東シナ海沿岸で2倍程度の差がみられた。

NH_4^+，nss-Ca^{2+}の塩基性成分でも，両イオンとも，太平洋側で最も高く，日本海側，瀬戸内海沿岸，東シナ海沿岸の順に低くなった。特に，NH_4^+では，太平洋側と東シナ海沿岸で3倍以上

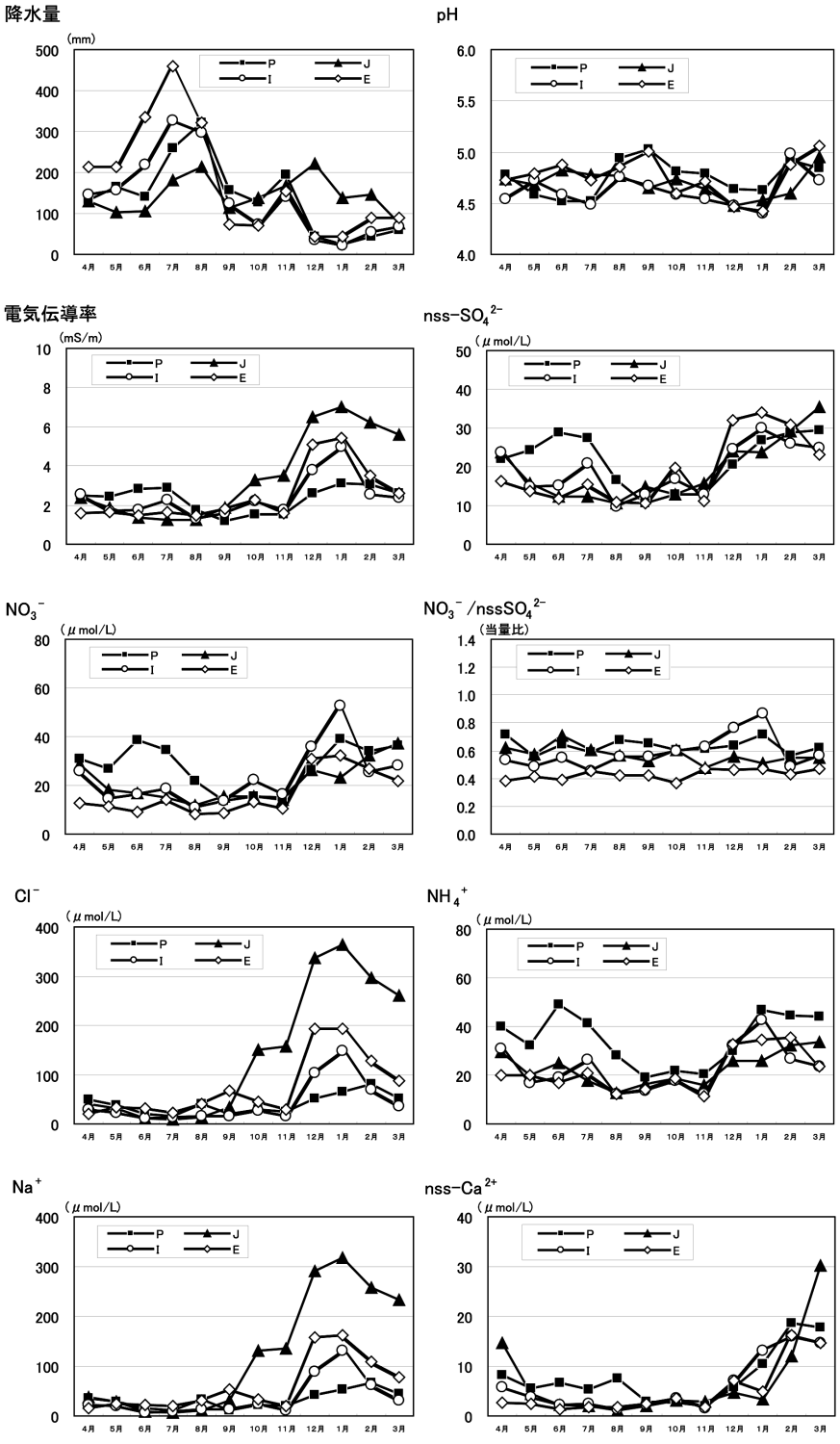


図 4.4　イオン成分濃度等の地域別季節変動（平成15年度）

（P：太平洋側24地点，J：日本海側19地点，I：瀬戸内海沿岸９地点，E：東シナ海沿岸８地点）

の差がみられた。

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，瀬戸内海沿岸が最も高く，日本海側と太平洋側は同程度であり，東シナ海沿岸で最も低くなった。太平洋側では，潜在的な酸性成分の濃度は高いが，塩基性成分により中和されているものと考えられた。

4.2.2 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，地域区分別の季節変動を**図 4.4** に示す。

降水量は，活発な前線活動や台風接近の影響により，集中豪雨がみられた７月，８月の降水量が全国的に多かった。日本海側を除き，12月，１月は降水量が少ない傾向にあった。日本海側では，冬季(12月～２月)の降水量が他地域に比較して多い傾向がみられた。

pH は，太平洋側と瀬戸内海側では，７月と１月に低くなる比較的類似した変動を示した。日本海側および東シナ海側では，冬季(12～２月)に低くなる傾向を示した。

電気伝導率は，日本海側では４～９月に低く，10～３月に高くなる明確な季節変動がみられた。瀬戸内海沿岸，東シナ海沿岸では，１月に極大を示す季節変動がみられたが，日本海側に比較して変動幅は小さかった。太平洋側では，６～７月と１月に小さな極大を示す双山型の変動がみられた。

nss-SO_4^{2-}および NO_3^-は，全ての地域で，冬季に高くなる傾向がみられた。太平洋側では，冬季の他に，夏期にも極大を持つ双山型の季節変動を示した。

NO_3^-/nss-SO_4^{2-}（当量比)は，東シナ海沿岸が低く，太平洋側(特に関東地方)で高い傾向がみられた。月変化でみると，12～１月の瀬戸内海沿岸を除き，季節変動は小さかった。

NH_4^+は，nss-SO_4^{2-}および NO_3^-と比較的類似した季節変動を示していた。

nss-Ca^{2+}は，４月および１～３月の黄砂飛来時期に高く，その他の時期は低い濃度レベルで推移する傾向がみられた。この傾向は日本海側で顕著であった。

主に海塩粒子から生じる Cl^-および Na^+は，日本海側では10～３月にかけて高くなる傾向が顕著であった。東シナ海沿岸，瀬戸内海沿岸でも冬季に高い傾向がみられた。太平洋側の季節変動は小さかった。

総合すると，全国的に冬季の nss-SO_4^{2-}，NO_3^-および NH_4^+濃度が高い傾向がみられた。この傾向は日本海側で顕著であった。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る。また，太平洋側では，冬季に加えて，夏季の nss-SO_4^{2-}，NO_3^-および NH_4^+濃度も高くなる双山型の傾向がみられたことが特徴的であった。

太平洋側において，夏季の nss-SO_4^{2-}，NO_3^-および NH_4^+濃度が高くなる要因を検討するために，太平洋側の各地点における７月の nss-SO_4^{2-}，NO_3^-および NH_4^+濃度を**図 4.5** に示した。太平洋側以外の３地域の平均＋２×標準偏差(σ)を超える地点を，他地域に比較して明らかに濃度が高い地点とした(図中の棒グラフを濃色で示す)。その結果，関東大都市圏およびその北側周辺地域で濃度が高く，次いで四日市，名古屋緑およびその北側に位置する伊自良湖で若干高い傾向がみられた。この傾向は５月～８月に顕著にみられた。夏季における関東・東海地方では，大都市圏で発生

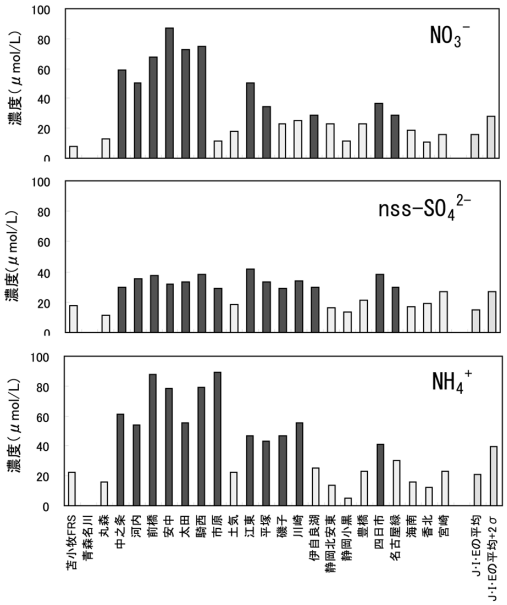


図 4.5 夏季における太平洋側および他地域のイオン濃度の比較(2003年７月)

した大気汚染物質の影響が示唆された。関東・東海地方以外の太平洋側の地点では，他地域と同レベルの濃度であった。

夏季は光化学反応等により，大都市圏で発生したSO_2およびNO_xが，nss-SO_4^{2-}およびNO_3^-へ変換しやすいこと，NH_4^+については，夏季に発生量が多くなることが要因と考えられる。また，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。

次に，排出量区分別のイオン濃度について検討する。LおよびMの区分別に，関東地方のnss-SO_4^{2-}，NO_3^-およびNH_4^+濃度の月変動を**図4.6**に示した。L地点は大都市圏に，M地点は北関東に集中している。

nss-SO_4^{2-}濃度では，L地点とM地点で差が認められなかった。一方，NO_3^-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地点よりも高い濃度で推移していた。この濃度差は，両イオンの前駆物質のSO_2およびNO_2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_2およびNO_2は，M地点である北関東地方まで移動する間に，SO_2からSO_4^{2-}への変換は進まないが，NO_2からNO_3^-への変換は進み，NO_3^-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[3)]。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_3，H_2O_2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。

NH_4^+濃度でも，M地点のほうがL地点よりも高い濃度で推移していた。季節変動は，nss-SO_4^{2-}およびNO_3^-濃度と類似していた。大気中のNH_3は，H_2SO_4およびHNO_3と反応して，NH_4HSO_4や$(NH_4)_2SO_4$およびNH_4NO_3の微小粒子を形成すると考えられる。これらの微小粒子が降水に取り込まれてイオン種として存在するため，NH_4^+は対イオンのSO_4^{2-}およびNO_3^-と類似した変動を示したものと考えられる。また，NH_4^+濃度がNO_3^-濃度と同様に，M地点でL地点よりも高かったのは，対となるNO_3^-濃度が同様に高かったためであると考えられた。

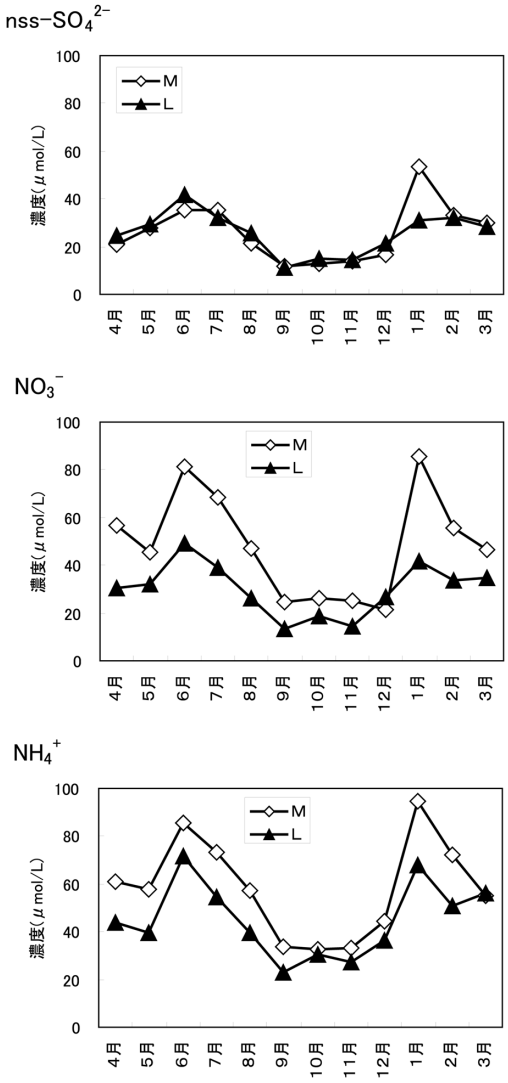


図4.6　関東地方における排出量区分別のnss-SO_4^{2-}，NO_3^-およびNH_4^+濃度（地点数L：8，M：3）

NO_3^-およびNH_4^+濃度が，L地点よりもその周辺に位置するM地点で高くなる現象は，関東地方以外では明確でなかった。関東地方において，L地点よりM地点で，NO_3^-およびNH_4^+濃度が高くなる現象は，前述したように様々な要因が複雑に影響しあった結果と考えられる。今後，更なるデータの蓄積により，より詳細な解析が可能になるものと思われる。

S地点については，地点数が少なかったため，今回の比較対象から外したが，4.3.5項に後述するように，遠隔地域の調査地点に重点を置いている

環境省モニタリングのデータを併せて用いることにより，より多くの知見が得られると考えられる。

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 年沈着量

平成15年度における各地点の年降水量およびイオン成分年沈着量を**表 4.3** に示した。

海塩成分の沈着量は，地域別では日本海側で顕

表 4.3 湿性イオン成分等の地点別年間沈着量（平成15年度）

地点名	地域区分	排出量区分	気候区分	降水量 (mmol・year^{-1})	SO_4^{2-}	nss-SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	H^+	NH_4^+	Na^+	K^+	Ca^{2+}	nss-Ca^{2+}	Mg^{2+}
					(mmol・m^{-2} year^{-1})										
利尻	J	S	③	631	15.7	8.6	8.4	134.1	8.8	11.8	116.4	3.3	5.4	2.8	13.4
母子里	J	S	③	1298	25.0	17.8	19.7	134.9	14.2	27.9	119.3	4.8	9.4	6.7	14.0
札幌北	J	M	③	991	21.8	16.1	14.8	111.5	16.6	23.1	94.4	3.4	10.4	8.3	11.0
苫小牧 FRS	P	L	④	1293	25.9	21.5	19.6	80.0	23.1	29.4	72.4	3.3	5.5	3.9	8.5
札幌白石	J	L	③	870	17.9	14.8	12.7	63.2	13.5	18.8	50.8	2.0	7.5	6.3	7.2
札幌南	J	M	③	1317	22.4	18.6	17.4	77.5	27.7	13.0	61.9	2.6	8.7	7.3	8.9
青森雲谷	J	M	⑥	1209	29.2	20.0	20.9	180.6	21.1	19.5	150.8	6.1	9.1	5.7	18.6
青森名川	P	M	⑤	634	9.6	8.7	10.1	19.1	5.8	19.1	16.0	3.6	3.3	2.9	2.0
丸森	P	M	⑤	1319	18.1	16.9	22.0	27.7	23.3	22.1	20.3	1.6	6.0	5.5	3.9
尾花沢	J	S	⑥	1447	24.0	18.1	19.2	106.7	27.4	20.6	96.5	5.9	5.5	3.4	10.4
新潟曽和	J	L	⑧	1741	45.5	29.3	36.5	306.1	45.9	30.6	267.2	6.9	12.6	6.6	31.1
長岡	J	M	⑧	2739	86.8	55.8	64.4	590.3	85.5	68.1	512.6	14.5	23.9	12.4	60.2
上越	J	L	⑧	2219	77.6	52.9	57.7	460.1	65.7	60.5	408.0	12.9	22.9	13.8	47.6
新潟大山	J	L	⑧	1368	35.2	25.0	21.1	196.9	35.2	27.9	168.4	4.6	7.3	3.5	19.5
新潟小新	J	L	⑧	1832	53.4	33.1	39.0	380.2	48.4	34.2	334.8	8.7	14.0	6.5	38.1
河内	P	M	⑦	1256	29.0	27.9	42.6	23.0	32.7	48.9	18.7	1.1	7.0	6.6	4.1
中之条	P	S	⑦	898	21.0	20.1	35.1	22.7	27.6	40.7	15.7	3.0	4.8	4.4	2.3
前橋	P	M	⑦	1016	25.6	25.0	54.3	18.9	25.8	75.0	8.9	2.6	4.0	3.8	2.8
安中	P	M	⑦	1039	24.8	24.4	60.7	14.8	43.0	57.0	7.0	1.9	5.0	4.8	2.8
太田	P	L	⑦	955	20.5	19.8	35.7	17.9	25.0	42.0	12.4	2.0	4.5	4.2	2.1
騎西	P	L	⑦	1110	21.5	20.6	37.5	19.2	30.1	41.9	13.6	1.0	5.7	5.4	1.7
土気	P	L	⑦	1438	24.3	22.5	20.8	57.1	22.5	28.1	28.7	20.7	8.8	8.2	6.4
市原	P	L	⑦	1302	51.4	48.5	34.9	53.1	11.9	72.8	46.8	26.3	37.3	36.2	13.8
江東	P	L	⑦	1505	54.3	51.2	57.7	69.0	29.8	64.1	49.7	4.5	33.4	32.3	7.2
平塚	P	L	⑦	1523	34.8	31.5	31.2	67.4	38.1	52.4	55.1	3.0	7.7	6.4	5.9
磯子	P	L	⑦	1911	41.8	39.0	35.8	58.0	36.6	81.9	46.1	1.6	7.2	6.1	4.5
川崎	P	L	⑦	1554	34.9	32.9	30.9	40.1	30.2	60.8	34.3	1.5	11.1	10.3	4.7
長野	J	M	⑨	861	12.3	11.6	17.3	20.4	20.2	19.9	12.1	0.9	3.0	2.7	1.7
静岡小黒	P	M	⑩	2852	38.7	34.5	30.4	78.5	76.4	16.6	70.5	1.8	7.1	5.5	8.6
静岡北安東	P	M	⑩	2985	50.2	45.3	58.4	134.6	91.6	38.8	81.2	6.1	27.4	25.6	9.6
小杉	J	L	⑧	2379	61.4	43.5	47.5	329.0	64.5	51.6	295.7	11.2	16.3	9.6	32.8
金沢	J	M	⑧	2686	74.6	52.1	59.8	419.1	91.4	55.9	370.6	12.4	19.0	10.6	43.5
鳥越	J	M	⑧	2952	77.1	55.7	63.2	393.8	91.6	58.0	351.9	16.1	19.5	11.6	41.0
福井	J	M	⑧	1987	89.0	65.1	66.6	448.2	67.1	81.7	393.4	13.8	27.8	19.0	33.7
伊自良湖	P	M	⑨	2883	58.9	55.9	66.4	72.8	103.2	56.9	48.4	3.9	9.3	8.2	8.3
豊橋	P	M	⑩	1535	25.1	21.9	25.3	61.1	24.3	29.1	53.3	1.6	8.9	7.7	6.7
名古屋緑	P	L	⑩	1594	30.9	29.7	30.8	29.9	31.7	32.9	19.0	3.8	11.5	11.1	3.8
四日市	P	L	⑩	1922	57.2	52.1	50.2	106.6	69.2	65.6	84.2	6.9	5.4	3.5	11.2
大津御殿浜	I	L	⑪	1994	31.3	30.1	33.3	25.5	61.8	37.4	20.7	2.1	4.2	3.7	2.1
京都八幡	I	L	⑫	1546	22.0	21.2	26.7	14.5	34.6	26.0	11.9	1.5	3.8	3.5	1.9
大阪	I	L	⑫	1255	15.6	14.9	16.2	14.6	19.0	23.2	11.2	0.4	5.5	5.2	1.7
神戸須磨	I	L	⑫	1266	24.0	21.4	22.3	49.4	35.6	23.9	42.6	1.6	8.0	7.0	5.7
奈良	I	L	⑪	1385	21.1	20.4	26.6	18.7	32.2	25.2	10.6	1.3	6.6	6.4	2.5
海南	P	S	⑫	1661	21.1	19.2	20.7	45.6	32.3	19.7	31.8	1.3	5.7	4.9	4.8
鳥取羽合	J	M	⑭	2069	56.7	36.7	43.4	364.0	51.4	44.6	329.6	9.8	17.1	9.7	39.2
松江	J	M	⑭	2291	47.8	32.6	39.8	287.2	47.3	30.7	250.4	7.6	14.4	8.8	29.1
広島安佐南	I	M	⑫	1832	39.1	35.8	37.7	58.8	57.5	41.1	55.1	3.5	6.0	4.7	7.4
山口	I	M	⑮	2281	40.5	37.0	35.8	59.5	42.7	47.9	56.1	5.5	8.7	7.5	6.1
高松	I	L	⑫	933	25.0	23.3	23.5	36.9	33.7	23.6	28.5	2.6	7.3	6.6	5.5
香北	P	S	⑬	2769	31.3	28.9	24.0	44.1	55.7	22.1	39.5	1.5	6.0	5.2	5.2
太宰府	E	L	⑮	1913	33.1	30.3	28.7	54.6	41.3	41.6	45.5	5.1	5.4	4.3	4.3
福岡	E	M	⑮	2252	41.7	35.0	37.2	130.9	48.5	46.6	110.2	4.5	8.2	5.7	12.8
佐賀	E	M	⑮	1907	28.3	26.0	23.6	46.2	30.0	33.5	37.4	2.3	8.3	7.5	5.4
式見	E	M	⑮	1720	32.7	24.9	24.1	144.6	32.3	25.9	127.8	6.0	9.9	7.1	15.1
阿蘇	E	S	⑮	3007	49.9	47.1	35.4	85.6	70.8	69.0	47.2	7.5	10.8	9.8	5.7
人吉	E	S	⑮	2436	35.5	32.8	22.7	53.3	30.8	43.7	44.5	4.3	6.9	5.9	4.6
熊本	E	M	⑮	1367	24.9	23.9	15.5	21.2	25.5	27.1	16.4	1.4	2.8	2.4	2.0
大分久住	I	S	⑫	2239	31.1	30.1	20.5	30.7	54.5	35.5	16.3	1.1	4.6	4.3	3.6
宮崎	P	M	⑯	2785	44.9	31.4	24.1	250.8	47.8	36.0	221.5	5.3	8.6	3.6	24.0
喜入	E	M	⑯	1816	34.7	27.2	19.3	155.1	22.0	22.6	124.6	6.9	11.8	9.1	16.5
大里	SW	M	⑰	(1572)	(62.3)	(31.0)	(12.5)	(585.1)	(4.0)	(35.5)	(515.4)	(17.4)	(25.1)	(13.5)	(26.9)
最小値				631	9.6	8.6	8.4	14.5	5.8	11.8	7.0	0.4	2.8	2.4	1.7
最大値				3007	89.0	65.1	66.6	590.3	103.2	81.9	512.6	26.3	37.3	36.2	60.2
加重平均値				1729	36.7	30.3	33.0	123.6	40.9	39.1	104.8	5.3	10.2	7.9	12.6

（　　）で示した値は年間測定日数の20％以上の欠測がある場合：（大里：降水捕集装置の故障のため，2003.8.8より常時開放捕集（ろ過無し））　最大値：白抜き　最小値：網掛け

地域区分　（P：太平洋側，J：日本海側，I：瀬戸内海沿岸，E：東シナ海沿岸，SW：南西諸島）　排出量区分　（地点周辺における SO_2及び NO_2の排出量に基づく区分）
気候区分　（環境省長期モニタリング計画における地域区分　但し，⑰は独自に分類）

著に多かった。地点別では，長岡で最大値，安中で最小値を示し，日本海側で多く，関東・近畿の内陸部で少ない傾向がみられた。非海塩成分に比較して地点間の差が大きかった。

非海塩成分では，nss-SO_4^{2-}沈着量は，8.6（利尻）～65.1mmol/m^2/年（福井）の範囲にあり，平均値は30mmol/m^2/年であった。NO_3^-沈着量は，8.4（利尻）～66.6mmol/m^2/年（福井）の範囲にあり，平均値は33mmol/m^2/年であった。nss-SO_4^{2-}とNO_3^-の沈着量は，北陸地方および伊自良湖で多い傾向がみられ，よく似た地域分布を示していた。

一方，NH_4^+沈着量は，11.8（利尻）～81.9mmol/m^2/年（磯子）の範囲にあり，平均値は39mmol/m^2/年であった。nss-Ca^{2+}沈着量は，2.4（熊本）～36.2mmol/m^2/年（市原）の範囲にあり，他の非海塩成分に比較して，沈着量が１/４程度と少なく，平均値は7.9mmol/m^2/年であった。

H^+沈着量は，5.8（青森名川）～103.2mmol/m^2/年（伊自良湖）の範囲にあり，平均値は41mmol/m^2/年であった。北陸地方および伊自良湖で多い傾向がみられた。

表 4.3 の地域区分に従い，非海塩成分の年沈着量の地域別平均値を**図 4.7** に示す。非海塩成分間の陰イオンと陽イオンのバランスは，各地域ともよくとれていた。

沈着量は，降水量に調和的でなく，降水量の多い東シナ海沿岸よりも，太平洋側および日本海側で多くなった。沈着量の多い，太平洋側と日本海側を比較すると，NO_3^-および nss-SO_4^{2-}の酸性成分の沈着量はほぼ同程度であるが，太平洋側でNH_4^+の沈着量が多くなっている。このため，酸および塩基性成分のバランスでほぼ決定されると

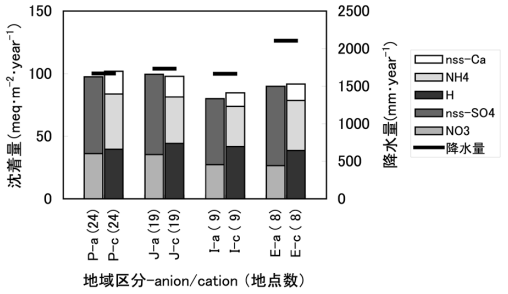


図 4.7　地域区分別の非海塩成分沈着量（平成 15 年度）

考えられるH^+沈着量は，日本海側で多い傾向を示した。

4.3.2　沈着量の季節変動

地域別の降水量および非海塩成分沈着量の季節変動を**図 4.8** に示す。

H^+沈着量は，太平洋側，瀬戸内海沿岸，東シナ海沿岸の３地域では，非常に類似した季節変動を示した。夏季に多い傾向（７月に最大値）を示し，11月にも小さな極大がみられた。一方，日本海側では，夏季の沈着量は他地域の半分程度であるが，冬季の沈着量が多い特徴がみられた。

nss-SO_4^{2-}，NO_3^-，NH_4^+の沈着量は，類似した季節変動を示した。太平洋側，瀬戸内海沿岸，東シナ海沿岸では，７月に最大値を示し，夏季に多い傾向がみられた。太平洋側では，nss-SO_4^{2-}，NO_3^-，NH_4^+の濃度が高く，かつ，降水量も多かったため，沈着量が多くなった。瀬戸内海沿岸および東シナ海沿岸では，濃度はそれほど高くないが，降水量が多かったため，沈着量が多くなった。これらの地域では，冬季の沈着量は少ない値で推移していた。一方，日本海側では，夏季の沈着量は他地域の半分程度であるが，冬季の沈着量が多い特徴がみられた。冬季は大陸側からの季節風が卓越しており，これら汚染物質の大陸からの影響が示唆される[4)]。

nss-Ca^{2+}沈着量は，nss-SO_4^{2-}，NO_3^-，NH_4^+の沈着量に比較して，少なかった。各地域とも２月と３月に沈着量が多い傾向がみられた。黄砂の影響が示唆されるが，第３次調査と比較して沈着量は少なく，黄砂の影響は比較的小さかったものと考えられる。太平洋側の８月にみられるピークは，江東と市原で15mmol/m^2/月を超える沈着量があったためである。太平洋側の他の地点では，大きな値はみられなかったため，ローカルな影響であると思われる。

4.3.3　全無機態窒素，潜在水素イオン等の湿性沈着量

全無機態窒素（$\Sigma N = NO_3^- + NH_4^+$）は湖沼の富栄養化の，潜在水素イオン（$Heff = H^+ + 2NH_4^+$）は土壌の酸性化の，初期酸度（$Ai = nss\text{-}SO_4^{2-} + NO_3^-$）は中和を受ける前の酸性物質量の指標としてよく用いられる[3)]。ΣN，Heff および Ai の年間沈着量について，地点別に求めた（**図 4.9**）。

ΣN は，北陸地方と関東地方の M 地点，および

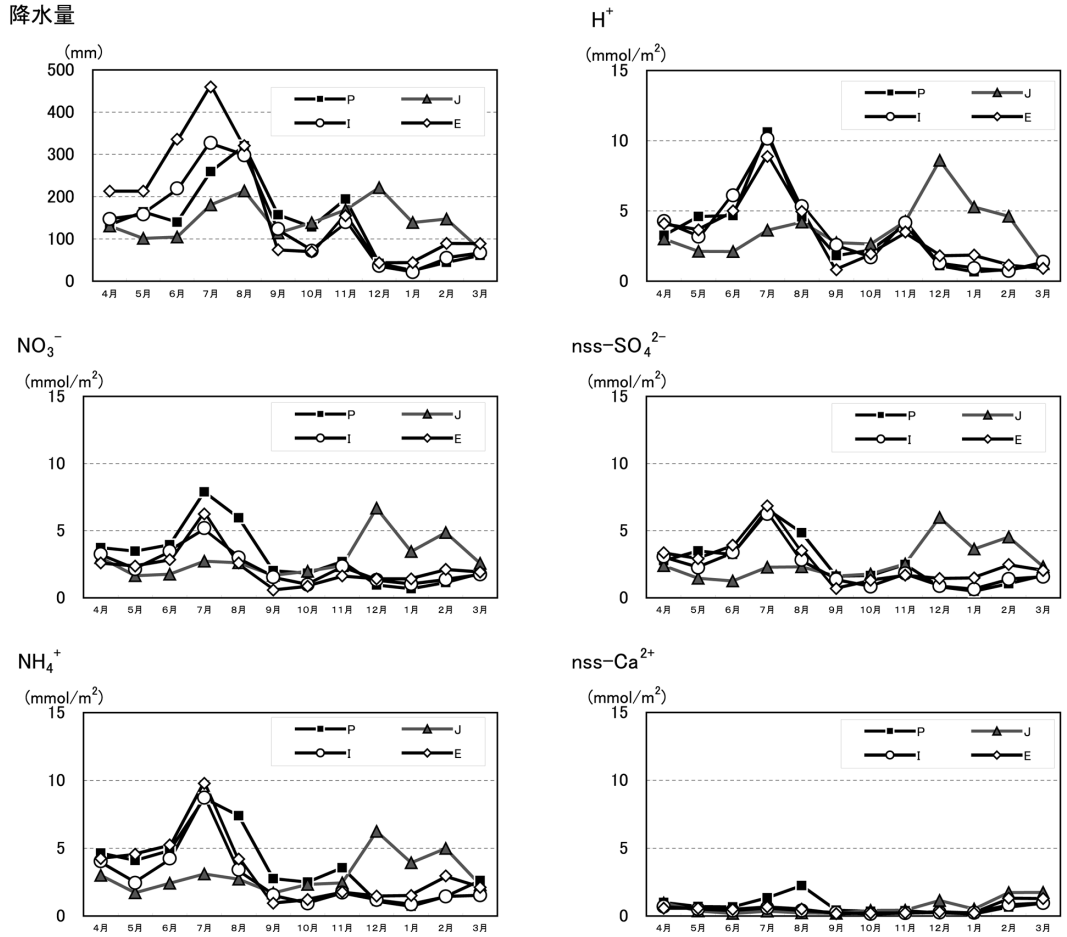


図 4.8　降水量および非海塩成分沈着量の地域別季節変動（平成15年度）

（P：太平洋側24地点，J：日本海側19地点，I：瀬戸内海沿岸 9 地点，E：東シナ海沿岸 8 地点）

伊自良湖で多い傾向がみられた。Heff は，北陸地方の M 地点および伊自良湖，阿蘇で多い傾向がみられた。Ai は，北陸地方の M 地点および伊自良湖で多い傾向がみられた。総合的にみると，北陸地方の M 地点および伊自良湖において，ΣN，Heff，Ai 沈着量が多い傾向がみられた。一方，北海道，東北地方では，ΣN，Heff，Ai 沈着量ともに少ない傾向が示された。

酸性雨対策調査総合取りまとめ報告書において，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[3)]。

北陸地方の M 地点において，伊自良湖を超える ΣN，Heff，Ai 沈着量があることは，同地点の森林や湖沼などへの影響が懸念されることを示していると思われる。アルカリ度の低い湖沼や，酸性化に対する，土壌の耐性の弱い地域では，今後注視していく必要があると考えられる。

また，L 地点と M 地点を比較すると，北陸地方，関東地方においては，M 地点のほうが ΣN，Heff，Ai が多い傾向を示した。北陸地方では，M 地点で降水量が多かったことが原因であると考えられた。関東地方では，**4.2.2** 項に前述したように，M 地点で NO_3^- および NH_4^+ 濃度が高かったことが原因であると考えられた。

4.3.4　伊自良湖周辺における湿性沈着量

酸性雨対策調査総合取りまとめ報告書において，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[3)]こ

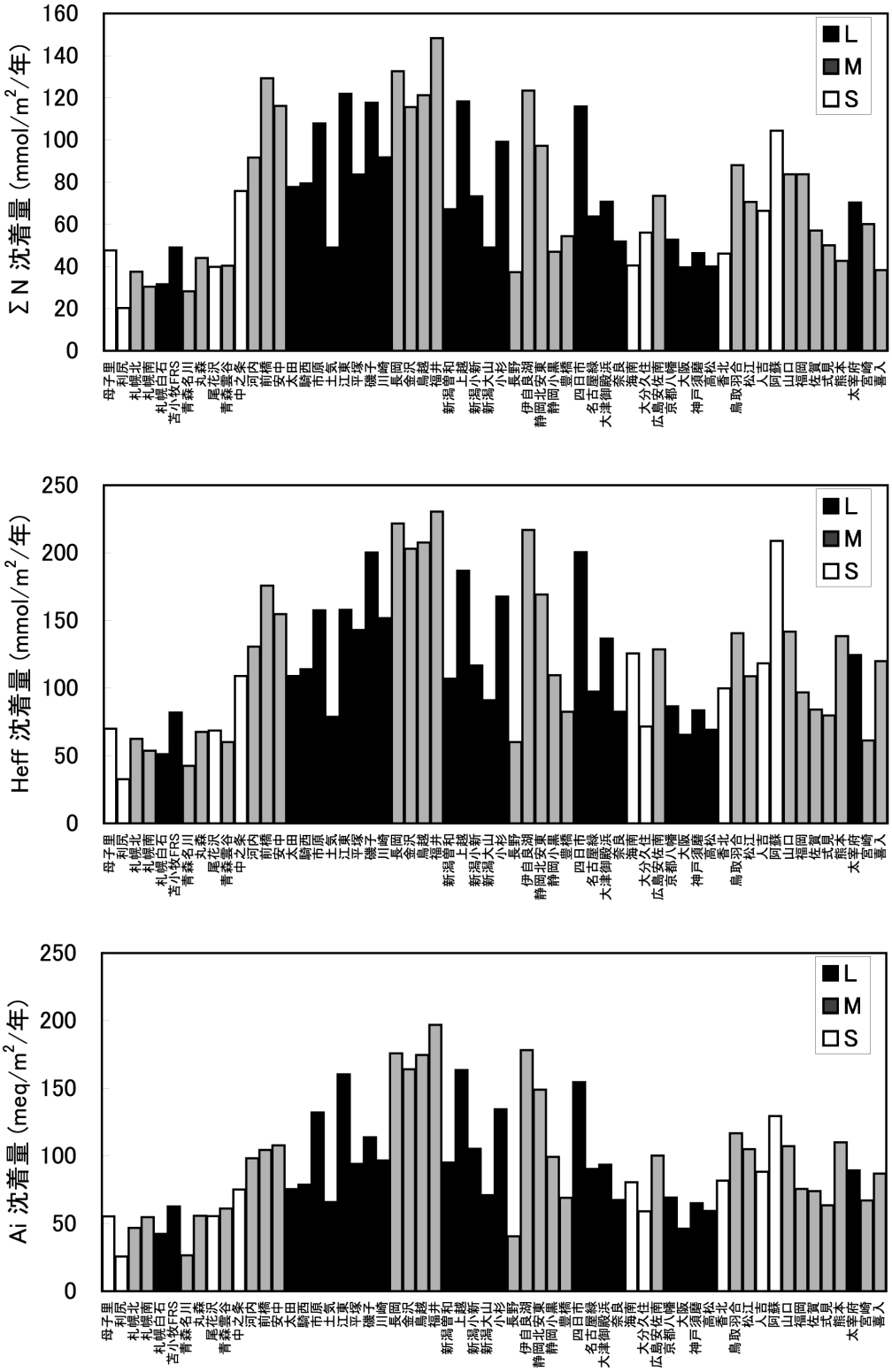


図 4.9　全無機態窒素（ΣN），潜在水素イオン（Heff）および初期酸度（Ai）の年間沈着量

とは前述した。また，本報告では，伊自良湖におけるH^+沈着量が，61地点中最大値を示した(**4.3.1** 項)。さらに **4.3.3** 項でも，伊自良湖におけるΣN，Heff および Ai が多いことを示した。伊自良湖は，現在，酸性沈着による影響が日本で最も懸念されている地点である。

伊自良湖周辺における平成15年度の湿性沈着量について季節変動を**図 4.10** に示す。伊自良湖におけるH^+沈着量は４～８月(特に７月)の暖候期に多く，９～３月の寒候期は日本海側(福井・金沢・鳥越)の平均値より少ない傾向がみられた。NO_3^-，nss-SO_4^{2-}およびNH_4^+沈着量の変動は，東海地方の都市部(名古屋緑・四日市)の平均値に類似していた。伊自良湖と名古屋緑および四日市における，これらの濃度はほぼ同レベルであり，沈着量が伊自良湖において多かったのは，伊自良湖における降水量が多かったためであると考えられた。一方，nss-Ca^{2+}沈着量では，伊自良湖における濃度が低く，沈着量は名古屋緑・四日市の平均値と同程度であった。総合すると，NO_3^-，nss-SO_4^{2-}およびNH_4^+沈着量に比較して，nss-Ca^{2+}沈着量が少ないために，これらの酸および塩基性成分のバランスから，伊自良湖におけるH^+沈着量が多くなったと考えられた。

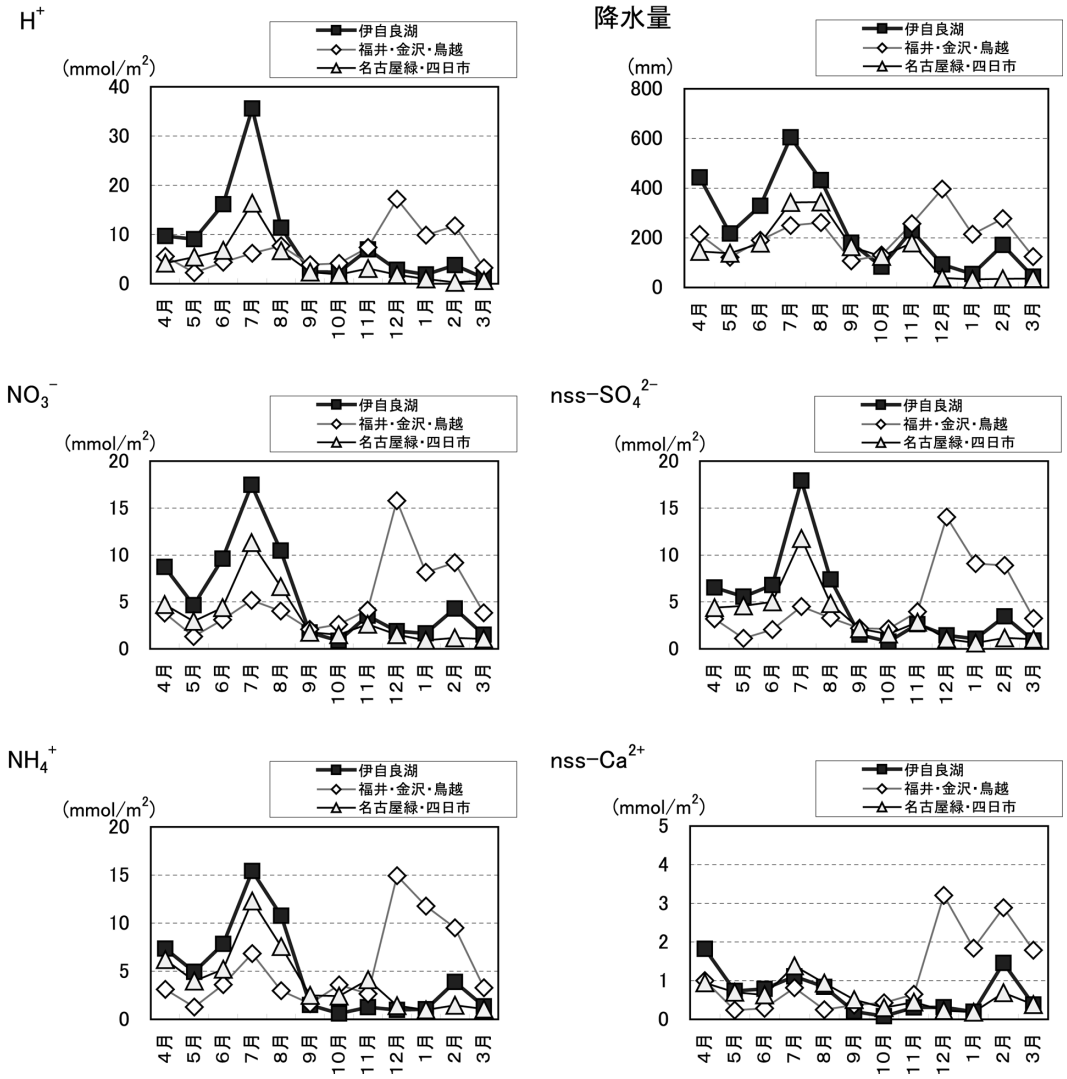


図 4.10　伊自良湖およびその周辺地点における非海塩成分の沈着量の季節変動（平成15年度）

伊自良湖は本州の中央部に位置し，夏季には東海地方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推察されたが，平成15年度の結果では，東海地方都市部の影響が大きいようであった。しかし，単年度のデータでは不確定要素が多く，今後のデータ蓄積により，より詳細な解析を続けていく必要があると思われる。

4.3.5　環境省ネットワークとの連携

地方自治体の関与している全国的な酸性雨モニタリングは，大きく２つある。ひとつは，全環研酸性雨調査研究部会で実施している本調査であり，もう一つは，国設局やEANET局における環境省によるモニタリングである。

本調査では，降水時開放型捕集装置を用いたモニタリングが実施されている。また，環境省では同型式の捕集装置を用いたモニタリングが昭和63年度から実施されている[4)]。平成15年度以降は，長期モニタリング体制に移行し，全国を16気候区に分割してそれぞれの代表31地点でのモニタリングが実施されている[5)]。

図 4.11 に環境省の長期モニタリング計画の地域区分（以下，本報告では気候区分と呼ぶ）と，本調査における調査地点を併せて示した。この調査地点の中で，年間値が有効とされた地点を対象として，平成15年度における気候区分別の平均沈着量を求めた（**図 4.12**）。

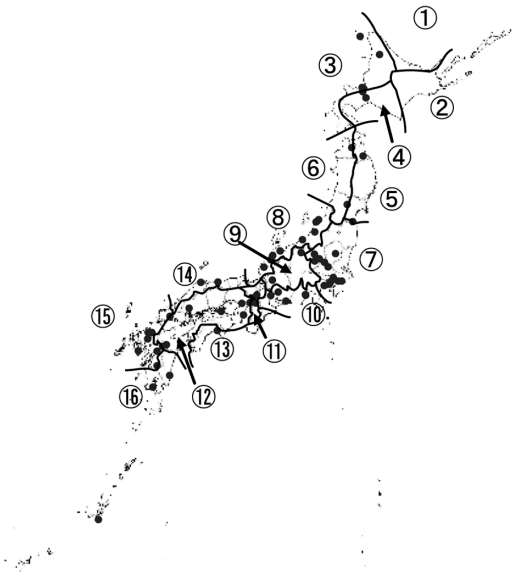


図 4.11　環境省モニタリング計画における地域区分の図

非海塩成分の合計沈着量は，北陸地方で最も多く，次いで東海地方，本州内陸部，山陰地方，関東地方でも多い傾向がみられた。

個々の成分沈着量でみると，nss-SO_4^{2-}沈着量は，北陸地方で最大値を示し，東海地方，山陰地方，本州内陸部，東シナ海沿岸でも多い傾向がみられた。北陸地方，山陰地方では，冬季にnss-SO_4^{2-}沈着量が多く，東海地方，本州内陸部，関東地方では，夏季にnss-SO_4^{2-}沈着量が多くなる傾向がみられた。

NO_3^-沈着量は，北陸地方で最大値を示し，本州内陸部，山陰地方，関東地方，東海地方でも多い傾向がみられた。北陸，山陰地方では，冬期にNO_3^-沈着量が多く，本州内陸部，関東地方，東海地方では，夏期にNO_3^-沈着量が多くなる傾向がみられ，nss-SO_4^{2-}沈着量の傾向と類似していた。

NH_4^+沈着量は，関東地方で最大値を示し，北陸地方，東シナ海沿岸，本州内陸部でも多い傾向がみられた。北陸地方では，冬季にNH_4^+沈着量が多く，関東地方，東シナ海沿岸，本州内陸部では，夏季にNH_4^+沈着量が多くなる傾向がみられた。

nss-Ca^{2+}沈着量は，関東地方で最大値を示し，東海地方，北陸地方，山陰地方，九州地方南部でも多い傾向がみられた。北陸地方，山陰地方，九州地方南部では，春季にnss-Ca^{2+}沈着量が多く，関東地方，東海地方では，春季のほかに夏季に最大値となる傾向がみられた。

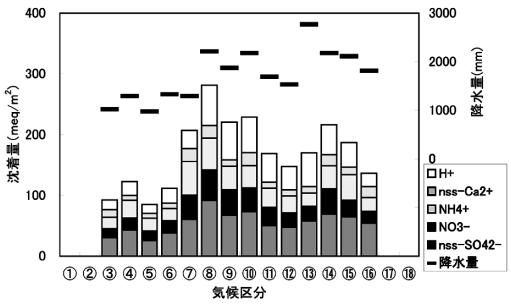


図 4.12　降水量および非海塩成分沈着量の地域比較

長期モニタリング計画（環境省）の地域区分に従って分類

H^+沈着量は，北陸地方で最大値を示し，本州内陸部，東海地方，山陰地方でも多い傾向がみられた。北陸地方，山陰地方では，冬季にH^+沈着量が多く，本州内陸部，東海地方では，夏季にH^+沈着量が多くなる傾向がみられた。

このように，本調査においても，環境省モニタリング同様に，地域区分を細分化することで，より鮮明に地域特性が示された。

近年，環境省モニタリング地点が減少しているため，環境省データのみでは，地域特性等を把握するのに十分なデータ数が揃わないことも予想される。また，環境省モニタリングでは，東アジア酸性雨モニタリングネットワーク(EANET)との連携により，「国際的」「全国的」な見地から，主として遠隔地域および一部の田園地域におけるモニタリング体制がとられている。これに対し，本調査では都市地域および田園地域を含めた「地域的」モニタリングを実施している。これらのことから，環境省モニタリングに対し，地域，属性を考慮したデータを補完する意味からも，地方自治体によるモニタリングは今後とも重要であると考えられる。

環境省および全環研酸性雨調査研究部会のデータを相互活用することにより，日本国内および東アジア地域を含めた総合的な酸性沈着への取組みが，より進展することが期待できるものと考えられる。

4.4 湿性沈着における三宅島噴火の影響

第3次調査期間中において，三宅島火山である雄山の大規模な噴火活動が起こり，その酸性雨への影響については既報に述べた[2]。三宅島におけるSO_2の放出は**図 4.13**[6]のとおりで，平成15年度には大幅な減少傾向が認められたが，依然SO_2の放出が継続している。そこで，15年度においても三宅島噴火の影響を検討した。その影響には三宅島からの距離が大きく関係することから[7]，第3次調査と同様に，調査地点を**図 4.14**のとおり9区域の地域に分けて解析を行った。解析には第3次調査および15年度調査で調査が継続して実施されている地点のみを使用した。そのため，pH平均値等が第3次調査報告書[2]と若干異なる場合がある。

4.4.1 pHの変化

第3次調査および平成15年度における9地域のpH単純平均値を**図 4.15**に示す。平成15年度の全国平均値は4.72で，12年度と13年度の中間程度の値であった。地域別では，三宅島からの距離の近い関東A，Bおよび東海で噴火前の11年度に比較

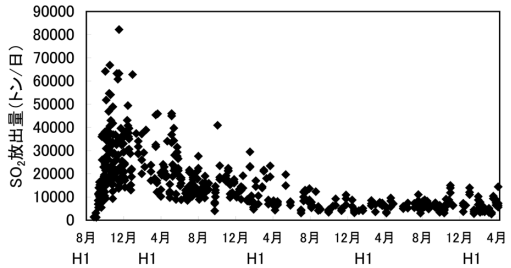


図 4.13 三宅島噴火による二酸化硫黄の推定放出量（気象庁ホームページより抜粋）

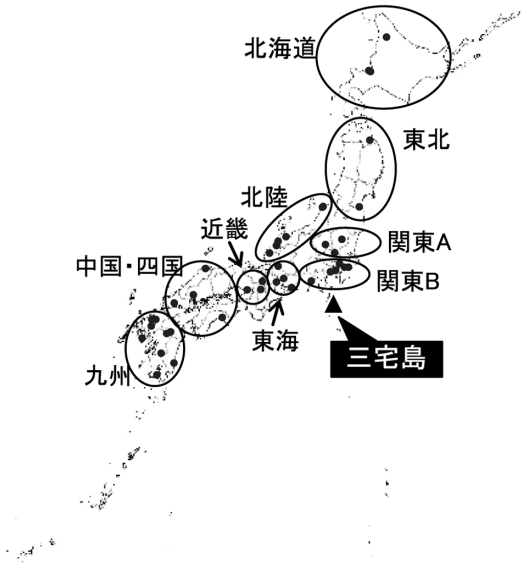


図 4.14 地域割り図

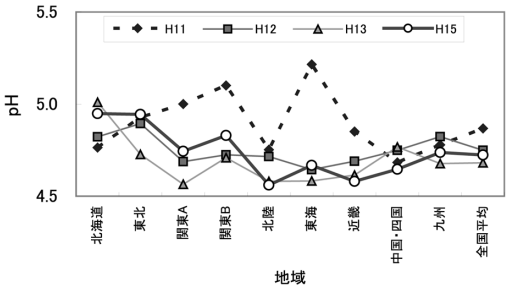


図 4.15 地域別の年間平均pHの推移

して，12，13年度の pH 低下が顕著であった。この３地域では，15年度の pH が上昇する傾向がみられた。他の地域では pH 変動に明確な差がみられなかった。

4.4.2　nss-SO_4^{2-}沈着量と nss-SO_4^{2-}/NO_3^-の変化

火山の噴火に伴い放出されるガスは，SO_2，HCl 等が多く含まれ，NO_2はあまり含まれていない。そのため，三宅島噴火の影響を強く受ける場合，nss-SO_4^{2-}沈着量および nss-SO_4^{2-}/NO_3^-比が大きくなると予想される。

nss-SO_4^{2-}沈着量および nss-SO_4^{2-}/NO_3^-比の経月変化を**図 4.16** に示す。

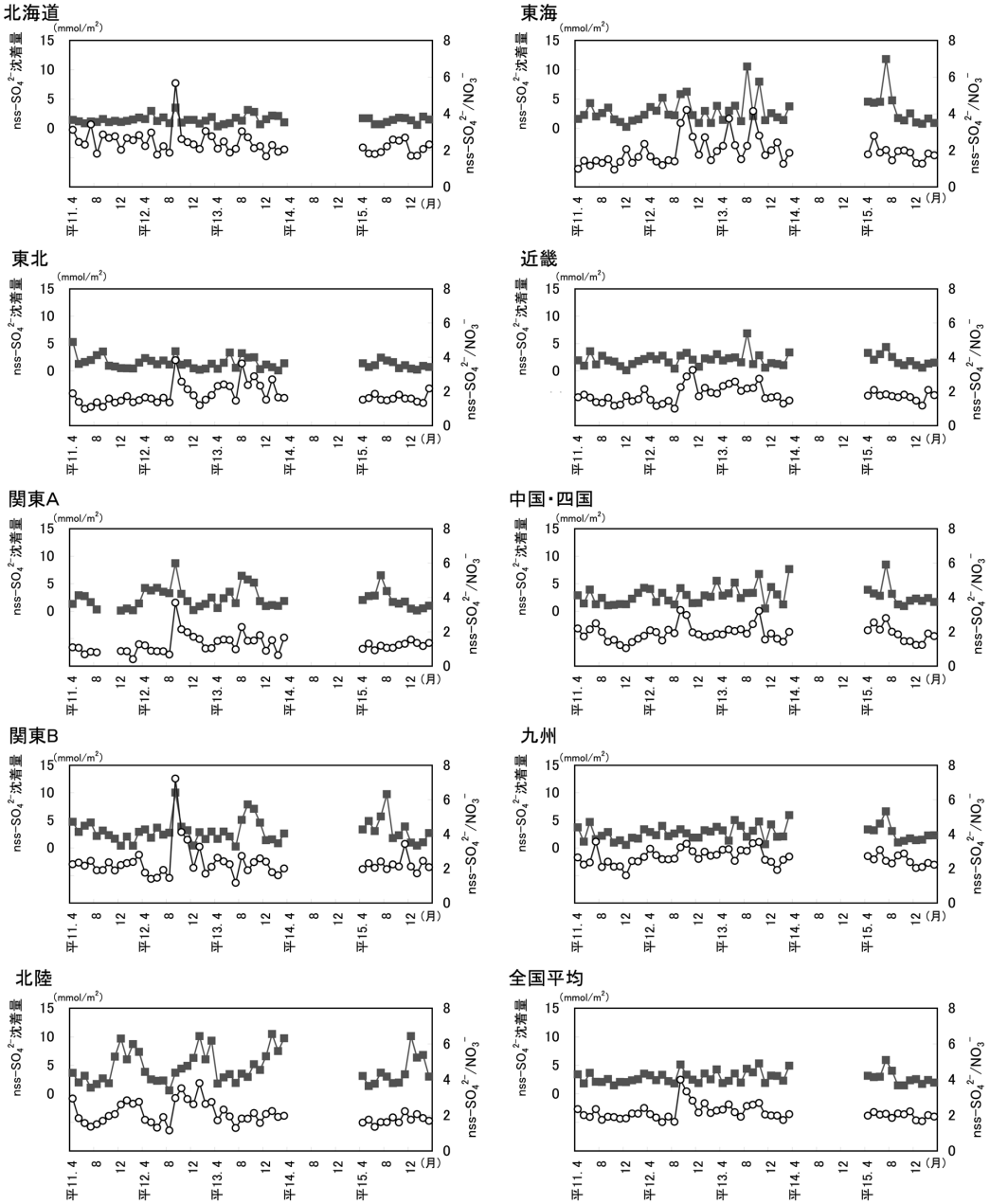


図 4.16　nss-SO_4^{2-}沈着量および nss-SO_4^{2-}/NO_3^-の推移

（■：nss-SO_4^{2-}沈着量，○：nss-SO_4^{2-}/NO_3^-）

三宅島噴火による大規模なSO_2放出量がみられた平成12年８月～12月において，三宅島からの距離の近い関東A，Bおよび東海において，nss-SO_4^{2-}沈着量の増加がみられた。また，全域において，同時期のnss-SO_4^{2-}/NO_3^-比の増加がみられた。

平成15年度は，関東，東海，近畿，中国・四国，九州において，７月にnss-SO_4^{2-}沈着量が多くなる傾向がみられた。このときのnss-SO_4^{2-}/NO_3^-比は変動があまりみられず，三宅島噴火によるSO_2放出量もあまり多くないため，三宅島噴火以外の要因でnss-SO_4^{2-}沈着量が多くなったことが示唆された。平成15年度は，nss-SO_4^{2-}沈着量およびnss-SO_4^{2-}/NO_3^-比を考慮すると，三宅島噴火による影響は少なかったものと考えられる。しかしながら，三宅島雄山の噴火活動は継続しており，今後も注視していく必要があると思われる。

4.5 湿性沈着に関するまとめ

降水時開放型捕集装置を用いて採取した降水の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結果，以下のことが明らかになった。

1）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。基準適合率は，R_1で96％，R_2で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。

2）年降水量は，年平均1729mmであり，東シナ海沿岸で多い傾向がみられた。季節的には，全国的に７～８月は多く，日本海側を除き，12～１月は少ない傾向にあった。日本海側では，冬季の降水量が多かった。

3）pHは，年加重平均4.63であり，第３次調査と同程度であった。H^+沈着量は，年平均41mmol/m^2/年であり，伊自良湖で最大値を示し，北陸地方でも多い傾向がみられた。太平洋側では，潜在的な酸性成分は日本海側と同程度であるが，塩基性成分がより多いため，これらのバランスにより決定されるH^+沈着量は少ない傾向を示した。季節的には，日本海側以外では夏季に多く，日本海側では冬季に多い傾向を示した。

4）酸性成分であるnss-SO_4^{2-}およびNO_3^-の年加重平均濃度は，それぞれ18および19μmol/Lであり，両成分とも太平洋側で高い傾向がみられた。季節的には，全国的に冬季に高い傾向を示した。太平洋側では，夏季にも極大を持つ双山型の変動を示した。nss-SO_4^{2-}およびNO_3^-の年平均沈着量は，それぞれ30および33mmol/m^2/年であり，両成分とも北陸地方および伊自良湖で多い傾向がみられた。季節的には，日本海側以外では夏季に多く，日本海側では冬季に多い傾向を示した。

5）塩基性成分であるNH_4^+およびnss-Ca^{2+}の年加重平均濃度は，それぞれ23および５μmol/Lであり，年平均沈着量は，それぞれ39および８mmol/m^2/年であった。NH_4^+の季節変動は，nss-SO_4^{2-}およびNO_3^-に類似した挙動を示した。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，H15年度は黄砂の影響が少なかったことが示唆された。

6）冬季にnss-SO_4^{2-}，NO_3^-およびNH_4^+が高くなる現象は，日本海側で顕著であり，大陸からの汚染物質の移流が示唆された。太平洋側の関東･東海地方では，夏季にもnss-SO_4^{2-}，NO_3^-およびNH_4^+が高くなる現象がみられ，大都市圏で発生した汚染物質の影響が示唆された。

7）調査地点周辺の排出量に基づき，L，M，Sに分類して解析した結果，関東地方では，L地点である大都市圏よりも，M地点である北関東地方において，NO_3^-およびNH_4^+が高濃度になる傾向がみられた。

8）ΣN，HeffおよびAiの沈着量は，北陸地方のM地点，および伊自良湖で多い傾向がみられた。同地点における森林や湖沼への影響が懸念され，今後注視していく必要があると考えられる。

9）伊自良湖では，H^+，ΣN，HeffおよびAiの沈着量が多く，酸性沈着による影響が懸念された。nss-SO_4^{2-}，NO_3^-およびNH_4^+の濃度変動は東海地方都市部の挙動に類似しており，沈着量は伊自良湖で多い傾向がみられた。しかし，nss-Ca^{2+}沈着量は，東海地方都市部に比較して，少なかった。これらのバラ

ンスにより，H^+沈着量が大きい傾向を示したと考えられた。

10）三宅島の噴火による影響を考察した結果，nss-SO_4^{2-}沈着量およびnss-SO_4^{2-}/NO_3^-比から，平成15年度における三宅島噴火の影響は少なかったと考えられた。しかしながら，三宅島の噴火は継続中であり，今後も注視していく必要があると思われる。

以上のように，本調査により湿性沈着に関する様々な知見が得られた。環境省モニタリングでは，「国際的」「全国的」な見地から，主として遠隔地域および一部の田園地域におけるモニタリングが実施されている。そのため，都市地域および田園地域を中心とした地方自治体による「地域的」モニタリングは，環境省モニタリングに対し，地域，属性を考慮したデータを補完する意味からも，今後とも重要であると考えられる。

その質を理解したうえで，環境省および全環研酸性雨調査研究部会のデータを併せて活用することにより，日本国内および東アジア地域を含めた総合的な酸性沈着への取組みが，より進展することが期待できるものと考えられる。

―参　考　文　献―

1）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），平成13年３月（2001）

2）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）

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，平成16年６月（2004）

4）環境省，酸性雨対策検討会：第４次酸性雨対策調査結果とりまとめ，平成14年９月（2002）

5）環境省：酸性雨長期モニタリング計画，平成14年３月（2002）

6）気象庁ホームページ：三宅島　火山ガス（二酸化硫黄）放出　量（http://www.seisvol.kisyou.go.jp/tokyou/320_Miyake-jima/so2emission.htm）

7）全国環境研協議会：第３次酸性雨全国調査報告書（平成12年度），全国環境研会誌，27（２）68-126（2002）

5.　乾 性 沈 着

乾性沈着調査においては，汚染物質の大気中濃度を測定し，算出された沈着速度の積から乾性沈着量を評価する方法が一般的となっており[1)]，本調査においてもこの方法を採用している。しかしながら，沈着速度に関するわが国の研究は十分ではなく，いまだ評価方法も確立されてはいないため，乾性沈着の精度は湿性沈着に比べて低いのが現状である。

全環研では第３次酸性雨全国調査より，乾性沈着調査を始め，ガス状および粒子状の大気汚染物質濃度の地域特性，季節変動を評価し，文献値による沈着速度の利用，全環研乾性沈着推計ファイルVer. 1による沈着速度の算出などにより，乾性沈着量の評価も行ってきた[1,2)]。この結果，粒子状のSO_4^{2-}，NO_3^-およびNH_4^+よりガス状のSO_2，HNO_3およびNH_3は地点間のばらつきが大きく，より局地的と考えられたことから，全体像を把握するためにはより多くの調査地点が必要であること，沈着速度は地域の気象条件にかなりの影響を受け，既報の文献値では十分な評価ができないこと，そのため全環研乾性沈着推計ファイルの開発にいたったことなどの知見，成果が得られた。またこの間，東アジアモニタリングネットワーク，環境省の酸性雨対策調査においても全環研のフィルターパック法（FP法，４段ろ紙法）による調査方法が用いられるようになり，日本だけでなくアジアをリードする成果をあげていると言っても過言ではない。このような状況から，地点数を増やすためのパッシブ法による調査を含め，第４次調査が平成15年度より始まった。すなわち，全国の湿性および乾性沈着についての評価を行うとともに，研究が遅れている乾性沈着の効率的な調査方法の確立および評価手法の提案が本調査の目的の一つである。

平成15年度の乾性沈着調査は，44機関72地点で実施され，FP法：28機関32地点，パッシブ：33機関59地点であった。パッシブ法は，The Ogawa samplerによる方法（O式パッシブ法）と，西川ら[3)]が提案した方法（N式パッシブ法）の２つの方法が用いられ，O式パッシブ法は19機関38地点，N式パッシブ法は17機関24地点であった。同じ地点で複数の平行試験を行っている場合もあり，総

地点数と延べ地点数は異なる。また報告値の一部には，他の学術機関との共同研究[4,5]，又は国設局との共用データも含まれている。

なお，乾性沈着調査における主要大気汚染成分濃度について，月別測定結果については，誌面の関係から次号**付表 2.1**～**2.23** に示す。

5.1 測定データについて

大気汚染物質濃度の挙動および乾性沈着量の評価等について解析する際には測定データの精度などを考慮し，解析する必要がある。ここでは FP 法および O 式パッシブ法における測定データの精度などについて示す。なお，N 式パッシブ法の場合は FP 法あるいは自動測定装置による調査結果から算出するため，測定データの精度は別途，次章で評価する。また，自動測定装置については，時間分解能が高いなど優れた点があるものの，低濃度領域では FP 法などより測定精度が低いことなどの問題点があり，乾性沈着量評価に用いるためにはさらに検討を要すると考えられた。ただし，本報告では比較的濃度が高かったことから，オキシダント(OX)≒O_3として一部のデータを乾性沈着評価に用いた。

5.1.1 測定期間の適合度

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** および**表 5.1.2** 参照)。ただし，月平均値では期間適合度が基準以下でも，連続したデータであり，年平均値の期間適合範囲内であれば年平均値の算出には用いている。また，FP 法については流量の変動が大きい場合などに異常な測定結果が得られることが報告されており[1]，意図的に流量を変更したなどの明確な理由がないのにも関わらず，流量変動が大きかった地点(変動係数30%以上)については解析対象から除外することとした。平成15年度は京都八幡における測定結果がこの基準による除外の対象となった。

5.1.2 フィルターパック法における水溶性粒子状成分におけるイオンバランス

湿性沈着の場合に準じ，テフロンフィルター(F_0)抽出液に対し，イオンバランス(R_1)による方

表 5.1.2 O 式パッシブ法による調査結果の有効データ

		NO_2	NO	NO_x	O_3	SO_2	NH_3
		ppb					
地点数		37	35	35	38	38	38
月間	欠測数	3	4	4	11	11	11
	データ数	441	416	416	445	445	445
	＜適合度	15	15	15	14	14	14
	有効データ数	426	401	401	431	431	431
	＜DL 値	3	11	0	0	162	10
	有効割合	97%	96%	96%	97%	97%	97%
年間	欠測数	0	0	0	0	0	0
	データ数	37	35	35	38	38	38
	＜適合度	0	0	0	1	1	1
	有効データ数	37	35	35	37	37	37
	＜DL 値	0	0	0	0	5	0
	有効割合	100%	100%	100%	97%	97%	97%

表 5.1.1 FP 法による調査結果の有効データ

		HNO_3	SO_2	NH_3	HCl	SO_4^{2-}	nss-SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	Na^+	K^+	Ca^{2+}	nss-Ca^{2+}	Mg^{2+}	NH_4^+
		n mol/m³				mol/m³									
月間	地点数	32	32	32	31	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32
	欠測数	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	データ数	374	374	374	362	374	374	374	374	374	374	374	374	374	374
	＜適合度	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13
	流量変動大	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
	有効データ数	349	349	349	337	349	349	349	349	349	349	349	349	349	349
	＜DL 値	50	0	0	4	0	0	0	4	2	5	7	8	11	0
	有効割合	93%	93%	93%	93%	93%	93%	93%	93%	93%	93%	93%	93%	93%	93%
年間	欠測数	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	データ数	32	32	32	31	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32
	＜適合度	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	流量変動大	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	有効データ数	28	28	28	27	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28
	＜DL 値	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	有効割合	88%	88%	88%	87%	88%	88%	88%	88%	88%	88%	88%	88%	88%	88%

法を用い，測定値の信頼性を評価した。なお，粒子状成分の測定に際し，硫酸ミストが多い場合などを除けば抽出液の pH はあまり低くない場合が多く，ここでは H^+を除いた SO_4^{2-}，NO_3^-，Cl^-の陰イオンの和と Na^+，K^+，Ca^{2+}，Mg^{2+}および NH_4^+の陽イオンの和を基に評価を行った[6]。なお，個々のイオンバランスは各機関における試料の採取単位で行っている。

図 5.1.1 に示すように R_1による評価では，徳島や松江などでの値が１：１のラインから離れている場合がみられた。図中の点線の内側は±100μeq/l であること（H^+の場合，pH４となる。）を示している。上に離れている場合は $CaCO_3$（HCO_3^-）などの影響が考えられた（松江 9–2 および 9–3 など）。また下に離れている場合は硫酸ミストなどの影響が考えられたが，他に霧が発生した場合（徳島 4–4，5–3，7–2，11–1および小杉 5–2 など）も多く，霧粒による影響も考えられた。以上のことから，分析上の明らかなエラーと考えられる事例は検出されなかった。しかしながら，既報[6]で示したように，F_0およびナイロンフィルター（F_1）においては，pH および電気伝導率を測定することにより，R_1および R_2はほぼ１：１の直線状に載ることが分かっており，R_1が大きく外れる時には，pH および電気伝導率の測定を行い，R_1および R_2の確認，それに伴う原因究明を行うべきである。

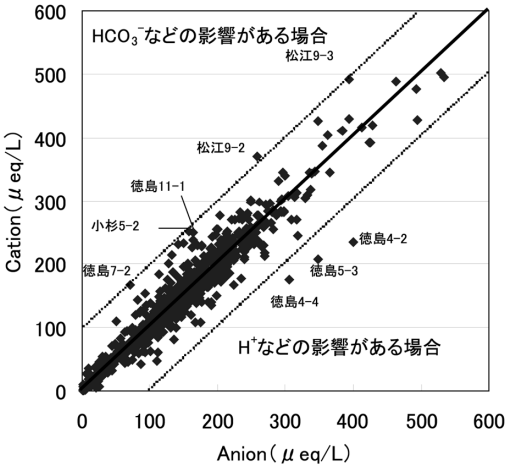


図 5.1.1　粒子状物質抽出液のイオンバランス
（徳島7–2は７月の２番目の採取試料の意味である）

5.1.3　粒子状非海塩成分の算出

図 5.1.2 に示すように，Na^+は Mg^{2+}との相関およびその比からほぼ海塩由来であると考えられ，湿性沈着成分と同様に粒子状成分における SO_4^{2-}および Ca^{2+}月平均濃度（年平均濃度）ついて Na^+月平均濃度（年平均濃度）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。なお，粒子状成分の Cl^-については大気中およびろ紙上におけるクロリンロスにより，損失があることから Na^+および Mg^{2+}との相関や比は計算していない。

5.1.4　測定下限値

大気汚染物質濃度の定量下限は，各機関，各項目および各測定ごとに，抽出量，ろ紙枚数に留意したうえ，ブランク値を分析した場合の標準偏差の３倍を流量で除した値（３σ/L）を検出限界，標準偏差の10倍を流量で除した値（10σ/L）を定量下限値とすべきであり，パッシブの場合は，流量の代わりに，一定の気温，気圧および湿度下（20℃，１気圧および70％とする）における平均暴露時間（１ヵ月とする）を用いて算出するべきである。しかしながら，作業上の問題から，本調査のような共同調査の場合には一律の値を基準とせざるを得ず，ここでは EANET の基準値（粒子状成分：0.01μg/m³，ガス状成分0.1ppb）を用い，１L/min を基準に（X　L/min の場合は下限値が１/X 倍となる。），判定を行った（**表 5.1.1** および **表 5.1.2** 参照）[7]。なお，測定下限値は月平均値および年平均値に適応しているが，これらの算出で用

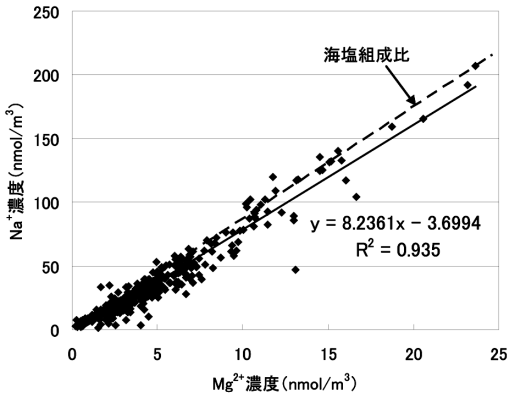


図 5.1.2　Na^+と Mg^{2+}月平均濃度の相関
（海塩組成比：Mg^{2+}/Na^+＝11.5％）

いている個々の測定値には適応していない。

5.1.5 測定方法の課題

前述したほかに，FP法における測定誤差については，①全環研のマニュアル(大気汚染物質濃度が低くなく，十分な測定精度を確保できる場合は1 L/minを推奨)では，1～5 L/minまでの流量の場合は測定結果に違いが見られないとされているが[8]，流量を増やした場合におけるクロリンロスなどのアーティファクトが増加する傾向にあること，②フィルターパックの開口部が下向きの場合は，上向きで屋根型のシェルター内の場合に比べ，重力沈降しやすい粗大粒子の過小評価(上向きの場合は過大評価)しやすいことなどが問題視されており，FP法についてもさらに検討，改良が望まれる。

O式パッシブ法については，測定原理などが確立されているが，1ヵ月の採取は秋田県などの比較的寒冷地で確認されているため[9]，温暖な地域，時期によっては暴露時間を1ヵ月→半月などの対応を考える必要があるかもしれない。またSO_2など極めて濃度が低い場合は，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，あるいは抽出量を最低限とし，試料成分濃度のレンジを上げることなどの対応が必要となることが考えられる。

5.2 N式パッシブ法

N式パッシブ法は捕集媒体ろ紙をテフロン(PTFE)シートで挟み固定した極めて簡単なパッシブ法である。O式パッシブ法が拡散長抵抗を利用しているのに対して，N式パッシブ法ではPTFE膜抵抗を利用してそのサンプリング速度を規定している。全環研の東海・近畿・北陸支部での検討結果[10]によるとN式の方がO式パッシブ法よりもサンプリング速度が大きく，感度が良いことがわかった。このような支部での活動実績，また，HNO_3ガスを測定するパッシブ法はO式パッシブ法にはないこともあり，N式がパッシブ法の一つとして採用される事となった。

N式パッシブ法では捕集媒体としてポリアミドろ紙，$NaNO_2$含浸ろ紙，TEA含浸ろ紙などを用い，HClやSO_2などのガス成分を同時に捕獲可能である。しかしながら，この度アクテイブ法との比較により得られたデータから判断して，HNO_3はポリアミド，O_3，HClおよびSO_2は($NaNO_2$＋K_2CO_3)含浸，NH_3はH_3PO_4含浸，NO_2はTEA含浸，NO_Xは(PTIO＋TEA)含浸の各パッシブ法のデータを用いることとした。**表5.2.1**に濃度換算にあたり使用したサンプリング速度を示す。HNO_3，O_3，HClおよびSO_2は，支部調査で得られた平均のサンプリング速度を，支部調査を実施していないNO_2とNO_Xについては今回の調査で得られた平均のサンプリング速度を用いることとした。

5.2.1 データの完全度

N式パッシブ法を実施したのは17機関で，東海，近畿，北陸の地点が多かった。また，ポリアミドと$NaNO_2$含浸パッシブ法による測定は多くの機関で実施したが，H_3PO_4含浸，TEA含浸，PTIO含浸パッシブ法は9～3機関と少なかった。

15年度は第4次調査初年度ということもあり，期間の始めに欠測のあったのはポリアミドパッシブ法で9.4%(27/288)であった。また，湿性沈着で定義したデータの完全度(測定期間の適合度を含む)を計算すると，欠測を除き完全度が60%以下のデータは0.7%(2/288)，60～80%のデータは4.2%(12/288)，80～90%のデータは15%(44/288)，90～100%のデータは70%(203/288)であった。$NaNO_2$含浸パッシブ法で測定したO_3，HClおよびSO_2の欠測は13～15%(35～41/264)，これら3成分の完全度が60%以下のデータは0.8%(2/264)，60～90%のデータは15～16%(39～41/264)，90%以上のデータは69～71%(183-188/264)であった。H_3PO_4含浸パッシブ法で測定したNH_3の欠測は19%(23/120)，完全度が60%以下のデータは1.7%(2/120)，60～90%のデータは11.7%(14/120)，90%以上のデータは68%(81/120)であった。TEA含浸パッシブ法で測定したNO_2の欠測は14%(15/108)，完全度が60%以下のデータはなく，60～90%のデータは5.6%(6/

表5.2.1 N式パッシブ法で使用したサンプリング速度

(m/day)

	HNO_3	SO_2	O_3	HCl	NH_3	NO_2	NO_x
Polyamide	213	(78.5)	—	(132)	(48.5)	—	—
$NaNO_2$	—	348	181	301	—	—	—
H_3PO_4	—	—	—	—	767	—	—
TEA	—	—	—	—	—	131	—
PTIO	—	—	—	—	—	—	195

108），90％以上のデータは81％（87/108）であった。（PTIO＋TEA）含浸パッシブ法で測定したNO_Xの欠測は25％（12/48），完全度が60％以下のデータはなく，60～90％のデータは8.3％（４/48），90％以上のデータは67％（32/48）であった。

5.2.2　N 式ポリアミドパッシブ法の特性

FP 法（４段ろ紙法）は１段目で粒子，２，３段目で酸性ガス，２，４段目で塩基性ガスを捕集している。つまり，２段目のポリアミドろ紙は酸性ガスとしてHNO_3，SO_2および HCl を，塩基性ガスとしてNH_3を捕捉している。吸引ポンプを用いるアクティブ法（FP 法）では，SO_2および HCl は一部ポリアミドろ紙を通り抜けて３段目のK_2CO_3ろ紙に捕集され，NH_3も同様にポリアミドろ紙を通り抜けて４段目のH_3PO_4ろ紙に捕集される。ところが，パッシブ法では空気を引いていないのでこれらのガスが通り抜けることなく，HNO_3を含めて４種のガス成分が全てポリアミドパッシブろ紙に捕捉されると考えられた。実際，10週間までのフィールドサンプリングではこれらのガス成分は累積的に捕捉された[3]。ポリアミドパッシブろ紙の酸性ガスおよび塩基性ガスの捕捉メカニズムについては，ポリアミドのアミノ基サイトにHNO_3，SO_2および HCl が，カルボニル基サイトにNH_3が捕捉されるスキームと先に捕捉された酸性ガスにNH_3が捕捉されるスキームが考えられるが，松本ら[11]は後者のスキームであるとしている。**図 5.2.1** にポリアミドパッシブ法および FP 法に捕捉された酸性ガスと塩基性ガスの関係を示す。波線で示したのが Y＝X の直線であるが，FP 法では45度の直線の上下に分散していたのに対して，ポリアミドパッシブ法ではほとんどすべて下部にあり酸性ガスの方が塩基性ガスよりも多く捕捉していたことになる。FP 法のポリアミドろ紙（F_1）でも同じ傾向が得られたことから，これはポリアミドろ紙の一つの特性と考えられる。

次に，これらの４成分ガスのパッシブ捕捉量と FP 法による大気濃度との関係を**図 5.2.2** に示した。また，濃度換算したポリアミドパッシブ法（Y）と FP 法（X）の地点別相関関係を**表 5.2.2** に示した。HNO_3については河内，福井，京都八幡では有意の相関が得られなかったが，その他の10地点ではパッシブ法と FP 法とで相関係数が0.578～0.984とそれぞれ正の相関があった。10地点の全データについて相関係数は0.906であった。SO_2は５地点で相関があったものの他の８地点で有意の相関がなく，全地点でも有意の相関がなかった。HCl とNH_3は地点により相関が認められるところとそうでない地点があり，全地点では相関が認められたものの，HNO_3ほど顕著な相関係数が得られなかった。したがって，この度のポリアミドパッシブ法のデータはHNO_3のみを採用することとした。HCl は夏季に累積的に捕捉しなかったこと[1]，NH_3は酸性ガスより多く捕捉しなかったこともあるが，FP 法との相関がある程度あることから，参考データとして収集してさらに検討したいと考えた。

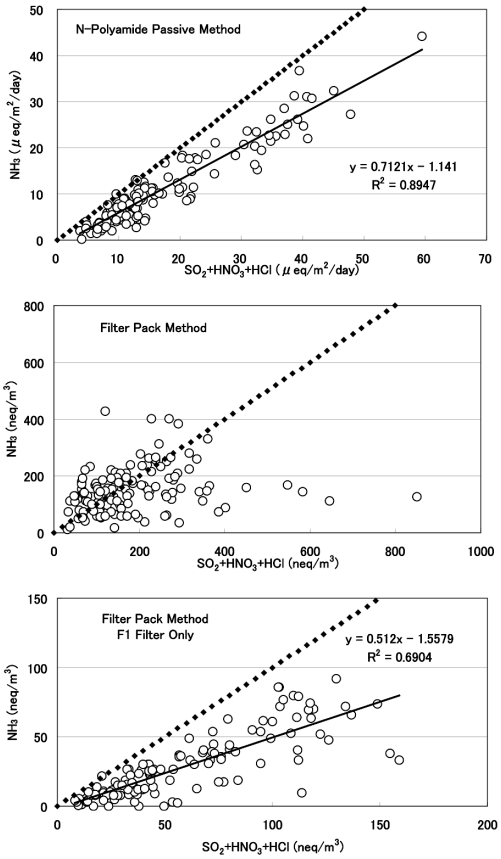


図 5.2.1　ポリアミドパッシブ法のろ紙捕捉量および FP 法による大気中濃度における酸性ガスと塩基性ガス

5.2.3　N 式含浸ろ紙パッシブ法の特性

ポリアミドパッシブ法がポリアミドろ紙をその

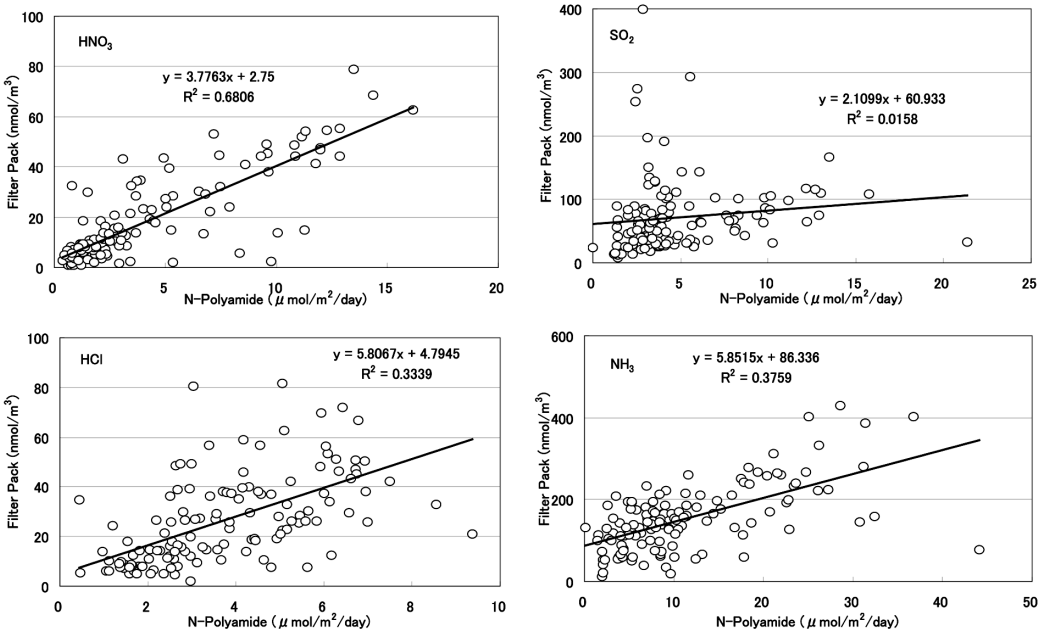


図 5.2.2　HNO_3，SO_2，HCl および NH_3 ガスのポリアミドパッシブ法のろ紙捕捉量と FP 法による大気濃度との関係

表 5.2.2　ポリアミドパッシブ法(Y)と FP 法(X)の地点別相関関係

地点	HNO_3		HCL		SO_2		NH_3		個数
	回帰式	相関係数	回帰式	相関係数	回帰式	相関係数	回帰式	相関係数	
札幌北	Y=1.9X+2.4	0.644	Y=2.6X+0.29	0.908	****	0.358	****	0.109	7
河内	****	0.234	****	0.221	****	0.173	Y=0.10X+148	0.720	8
伊自良湖	Y=0.35X+1.7	0.737	****	0.101	Y=0.43X+15	0.650	****	0.443	12
豊橋	Y=0.50X+11	0.578	Y=0.37X+1.8	0.594	****	0.153	Y=1.8X−107	0.924	12
名古屋緑	Y=0.99X−0.57	0.984	Y=1.7X−1.9	0.941	Y=1.4X−31	0.653	Y=3.8−506	0.958	12
小杉	Y=1.1X+3.2	0.947	****	0.101	Y=2.2X−11	0.802	Y=1.3X+36	0.799	12
福井	****	0.121	****	0.305	****	0.298	****	0.030	11
京都八幡	****	0.327	****	0.410	****	0.116	Y=0.69X+7.3	0.562	12
奈良	Y=1.1X−0.58	0.928	****	0.253	****	0.206	****	0.392	12
大阪	Y=1.1X−0.47	0.982	Y=0.60X−22	0.692	****	0.272	Y=2.9X−293	0.884	12
海南	Y=0.39X+4.6	0.854	****	0.064	****	0.123	****	0.094	12
神戸須磨	Y=1.3X−8.4	0.968	Y=0.43X+19	0.544	Y=−0.41X+175	0.658	****	0.256	12
香北	Y=1.0X−2.8	0.918	****	0.446	Y=0.51X+11	0.874	Y=−0.70X+124	0.642	6
全地点	Y=0.88X+2.9	0.831	Y=4.7X+15	0.583	****	0.170	Y=1.4X+19	0.650	140

****：有意の相関性なし

まま捕集媒体に用いているのに対して，含浸ろ紙パッシブ法では各機関毎に含浸ろ紙を作製して使用している。そのため，作製に不慣れな機関とそうでない機関とで作製方法および保存方法に微妙な違いが見られる可能性があり，データ解析を行う上でポリアミド以上に注意を払う必要がある。

$NaNO_2$含浸パッシブ法のろ紙には K_2CO_3も含まれているので O_3の他，SO_2や HCl の捕集が可能である。O_3は自動測定機と N 式パッシブ法の 1 年間を通じたデータのある伊自良湖，豊橋，大津御

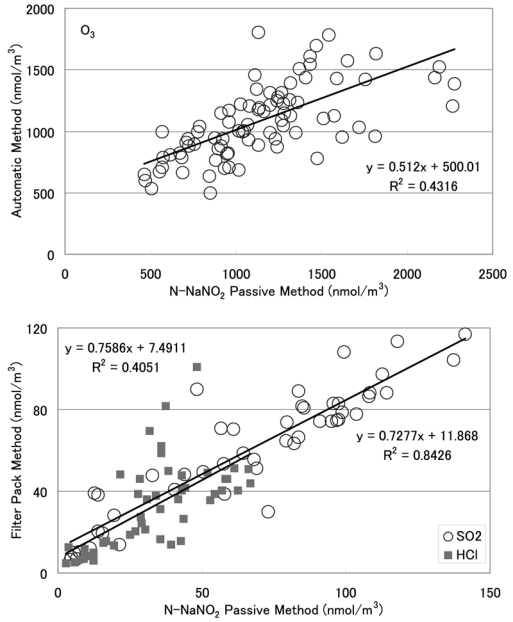


図 5.2.3　$NaNO_2$ 含浸パッシブ法とアクティブ法との比較

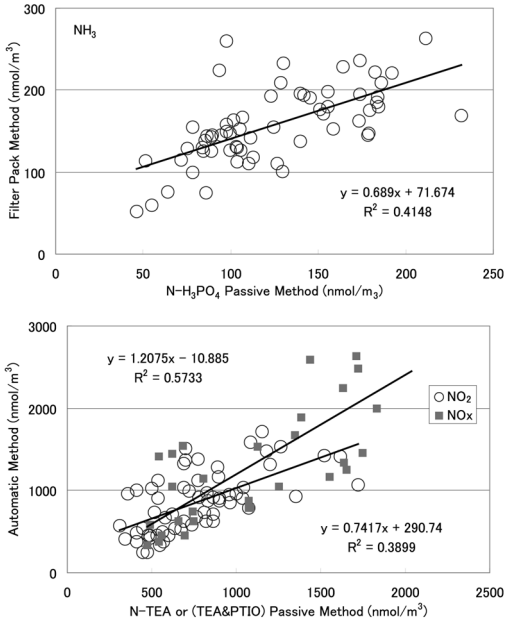


図 5.2.4　H_3PO_4，TEA,（TEA&PTIO）含浸パッシブ法とアクティブ法との比較

殿浜，京都八幡，大阪，池田，海南の７地点について，SO_2と HCl は FP 法と N 式パッシブ法の年間有効データのある伊自良湖，豊橋，大阪，海南の４地点についてそれぞれ自動測定機または FP 法による測定値と比較して**図 5.2.3** に示した。O_3は自動(Y)とパッシブ(X)の相関係数が0.657で，回帰直線が Y＝0.51X＋500であった。SO_2および HClはFP法(Y)とパッシブ法(X)の関係が，それぞれ相関係数が0.918と0.636，回帰直線が Y＝0.73X＋12と Y＝0.76X＋7.5であった。地点別にみると，アクティブ法と良く一致するところとそうでないところがあった。名古屋緑では市販の O_3用含浸ろ紙(N 式パッシブ法の含浸ろ紙よりも試薬量が多い)を用いたため，アクティブ法よりも濃度が高めになった。その他の一致度の悪い地点でも原因を探り各機関での精度管理が求められる。

H_3PO_4含浸パッシブはもっぱら NH_3の捕集用であり，同様に FP 法と N 式パッシブ法のデータを比較した。TEA 含浸パッシブは NO_2の他に SO_2や HCl も捕集するが，$NaNO_2$含浸パッシブに比べ SO_2や HCl のブランク値が高く，NO_2のみ，また，(TEA＋PTIO)含浸パッシブは NO_X のみ自動測定データと比較した。これらの３種の含浸パッシブはアクティブ法と対比出来るデータが少ないので全有効データについて比較し，**図 5.2.4** に示した。NH_3は FP 法(Y)とパッシブ(X)の相関係数が0.647で，回帰直線が Y＝0.69X＋72であり，NO_2および NO_X はそれぞれ相関係数が0.624と0.757，回帰直線が Y＝0.74X＋291と Y＝1.2X－11であった。

多数の機関で実施され，アクティブ法では空気吸引量，パッシブ法では気象要因などそれぞれに誤差要因があるにもかかわらずおおむね一定の関係が得られた。各機関において試薬，精製水，ガラス器具，ピンセット等からの汚染，含浸ろ紙の作製および保存管理，試料分析の際のイオンクロマトグラフの整備やクロマト解析上の波形処理等の点検に注意を払い精度管理を行うことにより，アクティブ法とパッシブ法の関係は改善されると考える。

5.2.4　ブランク値と検出下限値

パッシブ法のろ紙ブランクは機関ごとに有効単位面積当り，１日当りの捕集量($\mu mol/m^2/day$)に変換し，対応するサンプリング速度(m/day)を用いて大気濃度($nmol/m^3$)に換算した。検出下限値を機関ごとのブランク値を大気中濃度に換算し

た値の標準偏差の３倍と定義して**表 5.2.3** にまとめた。平均の検出下限値は HNO_3で0.66nmol/m^3，SO_2で1.1nmol/m^3，O_3で11nmol/m^3，HCl で7.0 nmol/m^3，NH_3で10nmol/m^3，NO_2で18nmol/m^3，NOx で11nmol/m^3であった。O_3や NO_2などは高い値を示したが実際の大気濃度も他の成分よりも高濃度であった。なお，機関により検出下限値の濃度が高いところがあったが，その原因を追究して是正する努力が望まれる。

表 5.2.3　N 式パッシブ法の機関別検出下限値

（nmol/m^3）

分析機関	Polyamide	$NaNO_2$			H_3PO_4	TEA	PTIO
	HNO_3	SO_2	O_3	HCl	NH_3	NO_2	NO_X
1	0.1	−	−	−	−	−	−
2	0.3	2.5	6.3	4.2	18.8	16.4	21.3
3	0.8	−	−	−	8.3	−	−
4	0.3	0.0	3.4	8.9	−	−	−
5	0.2	2.6	3.8	5.1	−	−	−
6	0.0	0.0	0.0	9.1	−	−	−
7	4.6	2.0	34.4	4.6	20.8	37.0	−
8	0.2	2.5	27.7	8.0	−	−	−
9	1.2	1.1	11.7	4.7	1.4	35.7	−
10	0.1	0.6	1.2	2.1	−	10.4	−
11	0.6	0.0	1.9	0.6	0.6	7.3	−
12	1.1	1.8	10.7	4.4	25.6	−	−
13	0.2	0.2	7.8	1.7	−	−	−
14	0.5	1.4	4.7	1.6	2.0	11.2	16.5
15	0.0	0.0	34.0	42.8	−	−	−
16	0.4	0.0	4.1	0.0	2.2	8.8	11.1

5.2.5　N 式パッシブ法によるガス濃度

ガス成分の N 式パッシブ法による測定結果を**付表 2.22** および**付表 2.23**(次号)に示す。各地点の年平均値は HNO_3で３−34nmol/m^3，SO_2で11−159nmol/m^3，O_3で403−2713nmol/m^3，HCl で９−64nmol/m^3，NH_3で28−247nmol/m^3，NO_2で123−1140nmol/m^3，NOx で160−1434nmol/m^3であり，各ガス成分とも高濃度地点と低濃度地点とでおおよそ１オーダーの違いがあった。

排出区分別平均濃度の季節変動を見るため，**図 5.2.5** に HNO_3，SO_2，O_3および HCl ガス濃度について，区分別の中央値による経月変化を示す。

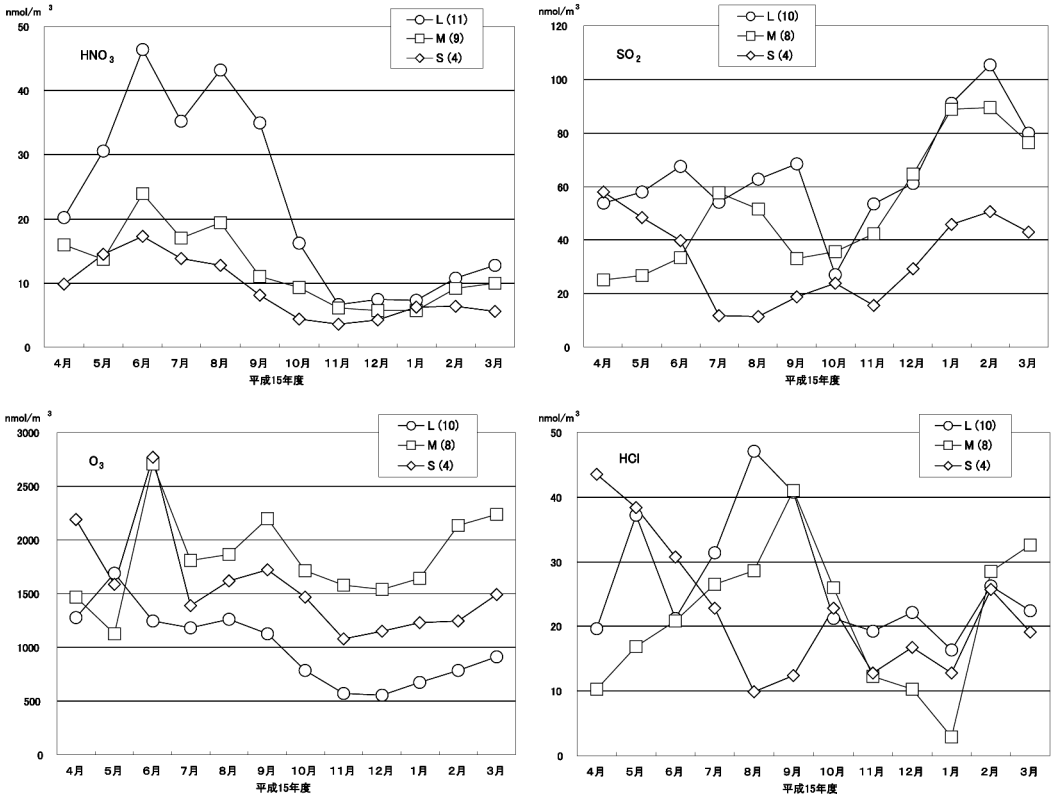


図 5.2.5　N 式パッシブ法による排出区分別 HNO_3，SO_2，O_3 および HCl ガス濃度の経月変化

HNO_3濃度はL（年平均値，23nmol/m^3），M（同，12 nmol/m^3），S（同，９nmol/m^3）の順に低くなり，いずれの区分も６～８月の夏季に高く，11～１月の冬季に低いという特徴を持っていた。SO_2濃度はL（年平均値，65nmol/m^3），M（同，52nmol/m^3），S（同，33nmol/m^3）の順に低くなり，いずれの排出区分も１～３月の冬季に高かった。一方，O_3濃度はL（年平均値，1005nmol/m^3），M（同，1836 nmol/m^3），S（同，1580nmol/m^3）であり，HNO_3やSO_2とは違いLがMやSよりも低濃度であった。これは都市部のNO_2などの大気汚染物質がO_3を消費するためと考えられた。また，いずれの区分も春季から夏季にかけてやや高い季節変動が見られた。HCl濃度はL（年平均値，27nmol/m^3），M（同，21nmol/m^3），S（同，22nmol/m^3）と区分による濃度の違いは小さく，また，LとMでは夏季に高く冬季に低い季節変動が見られたがSでは地点数が少なく検出下限値以下のデータも多くそのような傾向は見られなかった。

N式パッシブ法の地点は全国一様に分布しているわけではないが，太平洋側，日本海側，瀬戸内海沿岸の３地域に分類された。排出区分別同様に，HNO_3，SO_2，O_3およびHClガス濃度について，地域区分別の中央値による経月変化を**図5.2.6**に示す。HNO_3濃度は瀬戸内海沿岸（年平均値，22nmol/m^3），太平洋側（同，17nmol/m^3），日本海側（同，14nmol/m^3）の順に低くなり，いずれも夏季に高く，冬季に低かった。SO_2濃度は太平洋側（年平均値，71nmol/m^3），瀬戸内海沿岸（同，57nmol/m^3），日本海側（同，46nmol/m^3）の順に低かった。O_3濃度は日本海側（年平均値，2144nmol/m^3），太平洋側（同，1496nmol/m^3），瀬戸内海沿岸（同，958nmol/m^3）の順に濃度が低くなった。日本海側で４～５月に濃度レベルが違うのはデータセットが２つしか無かったためと考えられるが，いずれも特徴ある季節変動は示さなかった。HCl濃度は太平洋側（年平均値，31nmol/m^3）で４～９月に濃度が高かったが，日本海側（同，22nmol/m^3），太平洋沿岸（同，22nmol/m^3）では濃度変動が小さかった。

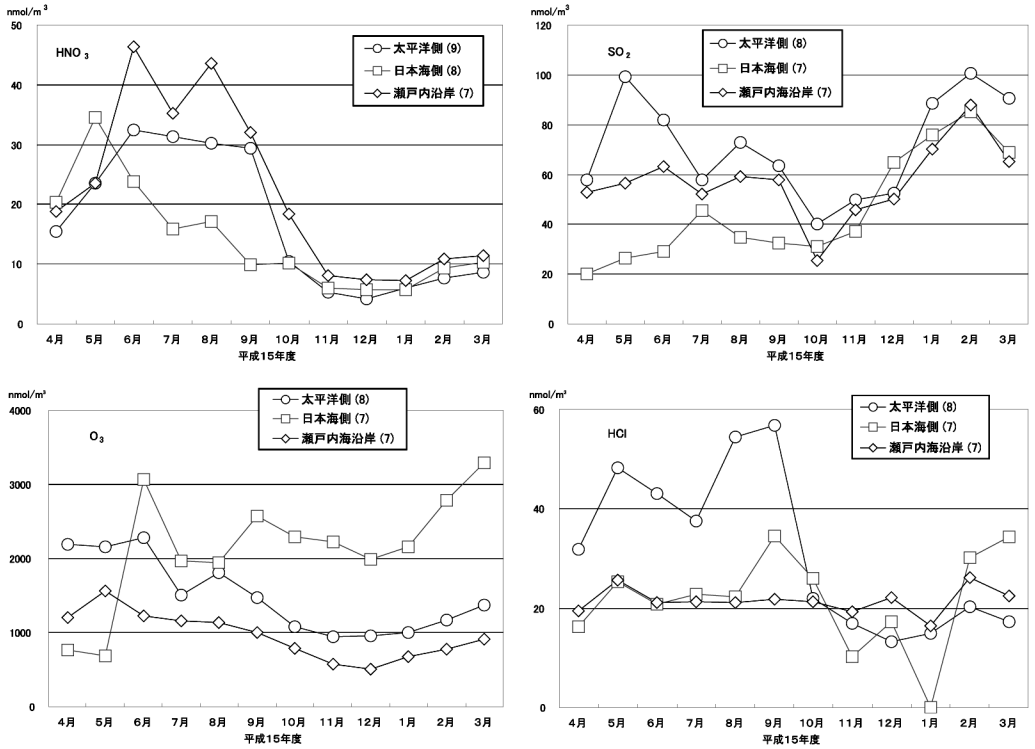


図 5.2.6　N式パッシブ法による地域区分別 HNO_3，SO_2，O_3 および HCl ガス濃度の経月変化

5.3 粒子状成分濃度

フィルターパック(FP)法のF_0（PTFEろ紙)で捕集された粒子状物質の大気濃度について地域区分，排出量区分による比較検討を行った。

前述(5.1.3)のとおり，Na^+はMg^{2+}との相関およびその比からほぼ海塩由来であると考えられる。湿性沈着成分と同様に粒子状成分におけるSO_4^{2-}およびCa^{2+}月平均濃度(年平均濃度)ついてNa^+月平均濃度(年平均濃度)を基準に海塩組成比から海塩由来分を算出し，その残りを非海塩成分濃度とした。

なお，本調査で対象とした粒子・ガス状物質については，大気中およびろ紙上で以下の反応がよく知られている。

①硫酸塩は揮発性がそれほど高くないので粒子として安定と考えられるが，NH_4Cl，NH_4NO_3は蒸気圧が高く昇華性であり，次の気(g)－固(s)解離平衡が存在する。[12)]

$$NH_4Cl\ (s) \rightleftarrows NH_3\ (g) + HCl\ (g) \quad (1)$$

$$NH_4NO_3\ (s) \rightleftarrows NH_3\ (g) + HNO_3\ (g) \quad (2)$$

また，NH_4Cl，NH_4NO_3は，昇華性とともに潮解性もあるのでこれらの解離平衡には温度だけでなく湿度も影響する。

② NaCl に HNO_3が作用すると HCl の揮散が生じる。

$$NaCl(s) + HNO_3\ (g) \rightarrow NaNO_3\ (s) + HCl(g) \quad (3)$$

したがって，これらの物質の評価にあたっては気温等の気象条件や他の物質濃度などを踏まえて，粒子，ガスの両方の挙動について考慮する必要がある。

5.3.1 各地点の年平均濃度等

測定期間の適合度および流量変動の基準を満たし，定量下限値以下は「0」とした有効月平均値から年平均値を求めた。年平均値の範囲は**表5.3.1**のとおりである。

表 5.3.1 年平均濃度の範囲

項目	最高濃度(地点)		最低濃度(地点)	
SO_4^{2-}	68.9	(喜入)	21.2	(母子里)
nss-SO_4^{2-}	64.9	(喜入)	20.2	(母子里)
NO_3^-	86.4	(前橋)	6.50	(札幌白石)
Cl^-	89.6	(新潟小新)	1.60	(伊自良湖)
Na^+	102	(新潟小新)	7.88	(札幌白石)
K^+	8.70	(喜入)	2.26	(札幌白石)
Ca^{2+}	20.5	(奈良)	1.76	(札幌白石)
nss-Ca^{2+}	19.7	(奈良)	1.58	(札幌白石)
Mg^{2+}	11.9	(新潟小新)	0.906	(札幌白石)
NH_4^+	134	(前橋)	26.0	(利尻)

SO_4^{2-}の年平均値は喜入(68.9nmol/m^3)で最高となり，次いで広島安佐南(57.4nmol/m^3)，太宰府(57.2nmol/m^3)と九州および中国地方で高濃度となった。最低となったのは母子里(21.2nmol/m^3)であり，次いで札幌白石(26.9nmol/m^3)で低濃度となった。有効月平均値の最高値は3月に喜入(118nmol/m^3)で観測された。

NO_3^-の年平均値は前橋(86.4nmol/m^3)で最高，次いで騎西(71.9nmol/m^3)が高濃度となり関東地方の首都圏郊外の地点で高濃度となった。低濃度となったのは札幌白石(6.50nmol/m^3)，母子里(7.26nmol/m^3)，伊自良湖(7.92nmol/m^3)だった。有効月平均値の最高値は4月に徳島(168nmol/m^3)で観測された。

NH_4^+の年平均値は，前橋(134nmol/m^3)，騎西(129nmol/m^3)，大阪(118nmol/m^3)で高濃度になり，利尻(26.0nmol/m^3)，母子里(36.9nmol/m^3)で低濃度だった。有効月平均値の最高値は2月に騎西(176nmol/m^3)で観測された。

Cl^-の年平均値は新潟小新(89.6nmol/m^3)，利尻(65.9nmol/m^3)で高く，伊自良湖(1.60nmol/m^3)，香北(3.68nmol/m^3)で低かった。有効月平均値の最高値は12月に新潟小新(225nmol/m^3)で観測された。

Na^+の年平均値は新潟小新(102nmol/m^3)，松江(84.7nmol/m^3)，利尻(80.6nmol/m^3)で高く，Cl^-が高濃度となった地点と似ていることから海塩の強い影響が考えられる。札幌白石(7.88nmol/m^3)，伊自良湖(10.6nmol/m^3)，長野(12.3nmol/m^3)では低かった。有効月平均値の最高値は12月に新潟小新(207nmol/m^3)で観測された。

Mg^{2+}の年平均値は新潟小新(11.9nmol/m^3)，松江(10.5nmol/m^3)で高く，札幌白石(0.91nmol/m^3)，伊自良湖(1.84nmol/m^3)，長野(1.86nmol/m^3)で低かった。Cl^-，Na^+と同様，Mg^{2+}の高濃度地点は海塩の影響が大きかったと思われた。有効月平均値の最高値は12月に新潟小新(23.6nmol/m^3)で観測された。

Ca^{2+}の年平均値は奈良(20.5nmol/m^3)，松江(16.0nmol/m^3)で高く，札幌白石(1.76nmol/

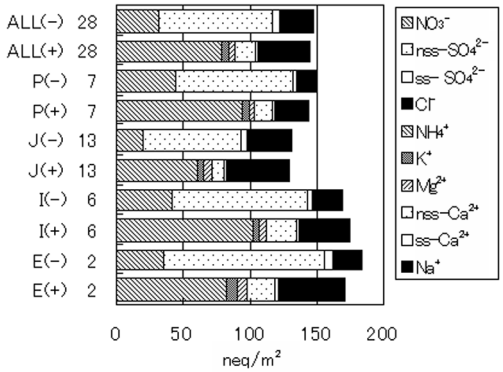


図 5.3.1　地域区分別年平均当量濃度組成

（−）：陰イオン，（＋）陽イオン
P：太平洋側，J：日本海側，
I：瀬戸内海沿岸，E：東シナ海沿岸
各地点の算術平均値，数字は地点数

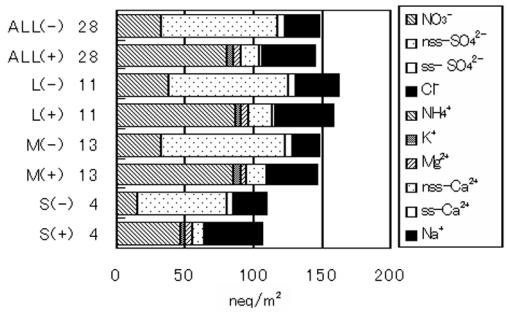


図 5.3.2　排出量区分別年平均当量濃度組成

（−）：陰イオン，（＋）陽イオン
ALL：全国，L：大，M：中，S：小
各地点の算術平均値，数字は地点数

m^3），母子里（2.16nmol/m^3）で低かった。有効月平均値の最高値は９月に松江（37.6nmol/m^3）で観測された。

K^+の年平均値は喜入（8.70nmol/m^3），徳島（7.51nmol/m^3），太宰府（7.24nmol/m^3），松江（7.08nmol/m^3）で高く，札幌白石（2.26nmol/m^3），母子里（2.46nmol/m^3）で低かった。有効月平均値の最高値は12月に喜入（15.9nmol/m^3）で観測された。

5.3.2　地域区分，排出量区分別年平均値

各地点の年平均濃度を地域区分ごとに算術平均し，当量濃度組成を比較した（**図 5.3.1**）。粒子成分の当量濃度の合計値は東シナ海沿岸がもっとも大きく，太平洋側，瀬戸内海沿岸，日本海側の順だった。

陰イオンは，東シナ海沿岸はSO_4^{2-}，太平洋側はNO_3^-，日本海側はCl^-が占める割合が他の地域区分に比べて高かった。陽イオンはほとんどの地域区分でNH_4^+の占める割合が高く，特に太平洋側と瀬戸内海沿岸は50％を超えた。日本海側と東シナ海沿岸はNa^+の比率が他の地域区分より高く海塩の影響を強く受けていると思われる。

また，各地点の年平均値を排出量区分ごとに算術平均し，当量濃度組成を比較した（**図 5.3.2**）。各粒子成分の当量濃度の合計値は，排出量区分L，M，Sの順となったが，LとMの差は小さく，SはL，Mの７割程度であった。SはL，MよりSO_4^{2-}，NO_3^-，NH_4^+濃度が小さく，陽イオンはNH_4^+を除く項目のL，MとSの差は小さかった。

5.3.3　地域区分，排出量区分別経月変化

地域区分別の算術平均濃度の経月変化を**図 5.3.3** に示す。SO_4^{2-}およびCa^{2+}については，nss−SO_4^{2-}，nss−Ca^{2+}について示した。東シナ海沿岸９月の平均値は適合度を満たしていないため除外した。

nss−SO_4^{2-}濃度は東シナ海沿岸で10月以降，他地域と著しく異なった挙動を示した。測定期間の適合度および流量変動の基準を満たす地点は，東シナ海沿岸は喜入と太宰府の２地点であり，10月以降喜入で高濃度となったためこのようなパターンとなっている。喜入で10月以降に高濃度となった原因としては，主風向の変化により桜島火山の影響を強く受けるようになったことが考えられる。同時期にNH_4^+濃度も上昇しており，おもにNH_4^+塩が生成されたと思われる。東シナ海沿岸を除く地域区分間の差は小さく，６月頃に高濃度となり，10～１月に低濃度となった。

NO_3^-濃度は全体的に夏季に低く，２～５月に高くなった。高温時には式(2)によりろ紙上で捕集された粒子の揮発の影響が大きくなったことや，大気中にHNO_3として存在する割合が高くなったためと思われる。地域区分別では春季から夏季にかけては太平洋側と瀬戸内海沿岸で高くなり，冬季は東シナ海沿岸，太平洋側，瀬戸内海沿岸が同程度で推移した。日本海側は他の地域区分に比べて低濃度で推移した。

Cl^-とNa^+濃度は４月から８月までは地域区分

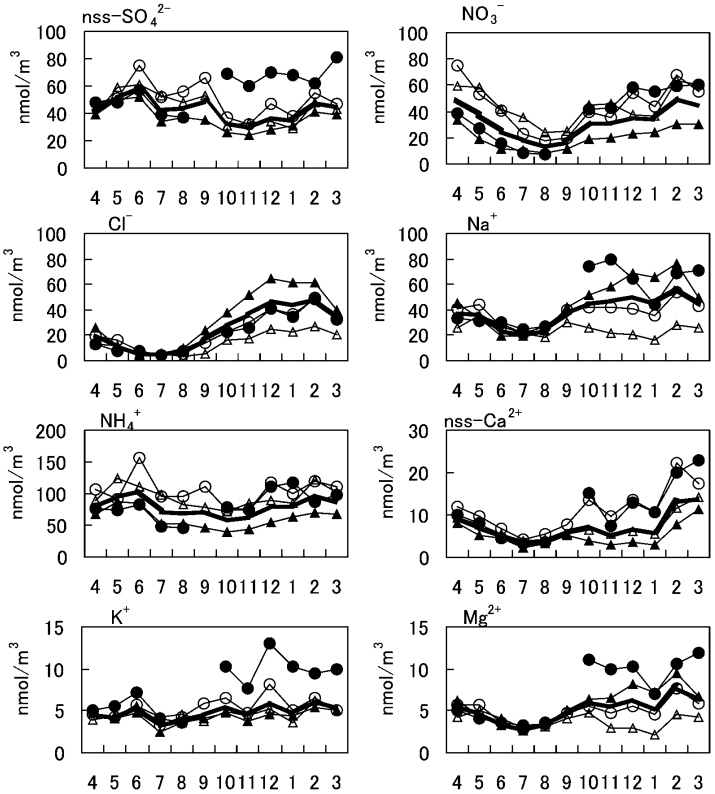


図 5.3.3　地域区分別年平均濃度の経月変化

：全国平均(28地点)，△：太平洋側(P, 7 地点)，日本海側(J, 13地点)，○：瀬戸内海沿岸(I, 6 地点)
●：東シナ海沿岸(E, 2 地点)，各地点の算術平均値

による差が小さく，９月以降に地域区分間の差が大きくなった。Cl^-濃度は夏季に低く冬季に高い傾向を示し，式(1)(3)の反応の影響も考えられた。地域区分別では日本海側で高く，太平洋側で低い。Cl^-とNa^+濃度の推移はかならずしも一致せず，夏季は特にCl^-/Na^+濃度比が低下する傾向がみられた。

NH_4^+は，式(1)(2)に示した反応に関係するがNO_3^-，Cl^-のような夏季に明らかに低濃度となる傾向は示さなかった。これは，夏季は$nss\text{-}SO_4^{2-}$濃度が高くなっており，硫酸塩粒子として存在するNH_4^+が多いためと思われる。地域区分別にみると，日本海側は低濃度で推移した。東シナ海沿岸はSO_4^{2-}濃度等が上昇した10月以降上昇した。

$nss\text{-}Ca^{2+}$濃度は４月から８月までは地域区分による差が小さいが，９月以降に地域区分間の差が大きくなり，東シナ海沿岸，瀬戸内海沿岸は高濃度，日本海側は低濃度で推移した。全地域区分で２～３月に高濃度となった原因として，例年，同時期は黄砂が飛来することが多いため，土壌粒子の輸送現象の影響が考えられる。

K^+は，東シナ海沿岸以外は，地域区分による違いや季節変動は小さく，Mg^{2+}はNa^+の挙動と似ていた。

主な項目の排出量区分別の算術平均濃度の経月変化を**図 5.3.4** に示す。

$nss\text{-}SO_4^{2-}$，NO_3^-，NH_4^+，$nss\text{-}Ca^{2+}$濃度は，排出量区分 L，M の差は小さく，S は L，M に比べて低濃度で推移した。NO_3^-濃度や$nss\text{-}Ca^{2+}$濃度は S で季節変動が小さかった。

Cl^-とNa^+濃度は全体的に排出量区分による差は小さかったが，12月から２月までは差が大きくなった。式(1)等によりCl^-塩が粒子で存在しやすい冬季は，焼却炉など人為的発生源の寄与の差が

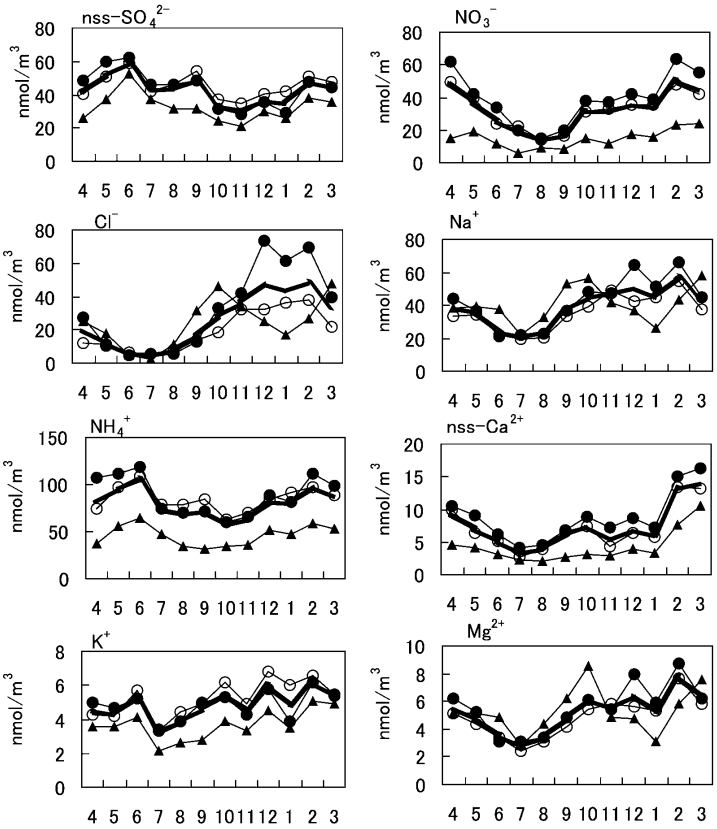


図 5.3.4　排出量区分別年平均濃度の経月変化

：全国平均(28地点)，●：排出量区分 L(11地点)，○：排出量区分 M(13地点)，▲：排出量区分 S(４地点)
各地点の算術平均値

現れたと推察された。

5.3.4　Na^+濃度と Cl^-濃度の関係

Na^+は Mg^{2+}との相関およびその比からほぼ海塩由来であると考えられる。Na^+，Cl^-，HCl のすべてが測定期間の適合度および流量変動の基準を満たし，かつ定量下限値より大きい月平均値(n＝328)について，原点を通る直線の傾きから Na^+と Cl^-および Na^+と Cl^-・HCl 濃度の和（T－Cl^-）の濃度比を求めた。Cl^-/Na^+濃度比は0.721で海塩の1.1813)よりかなり小さいが，T－Cl^-/Na^+濃度比は1.16と海塩の組成比とほぼ同等の値となった(**図 5.3.5**)。また，Na^+，Cl^-，HCl，HNO_3のすべてが測定期間の適合度および流量変動の基準を満たし，かつ定量下限値より大きい月平均値(n＝295)について，HNO_3濃度と粒子の Cl^-/Na^+濃度比の関係をみるとばらつきは大きいが，HNO_3

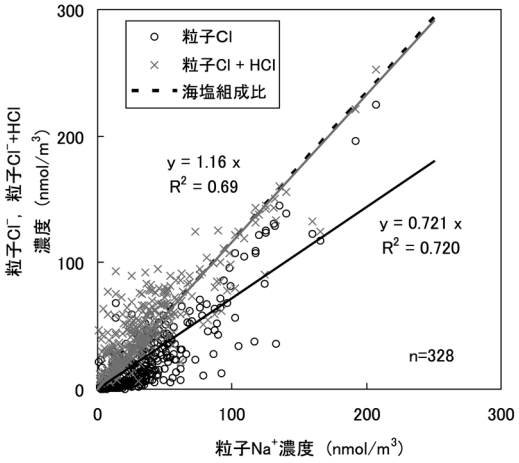


図 5.3.5　Na^+粒子濃度と Cl^-粒子濃度および T–Cl^-濃度の関係
T–Cl^-濃度は Cl^-粒子濃度と HCl 濃度の総和

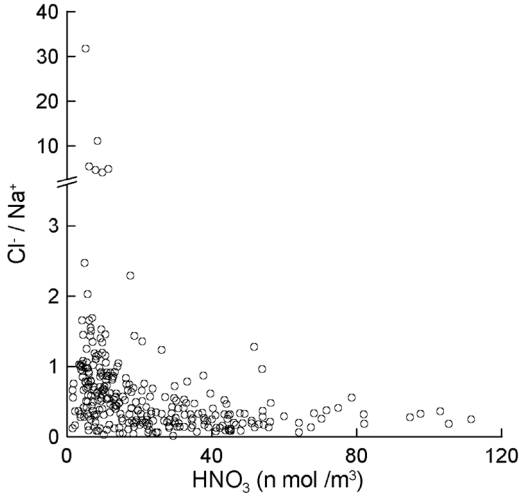


図 5.3.6　HNO_3 濃度と粒子中の Cl^-/Na^+ 比の関係

表 5.4.1.1　FP 法によるガス状物質測定結果の概要（nmol/m³）

	中央値	最高値
月平均		
HNO_3	12.9	111.5（騎西８月）
SO_2	49.0	399.0（神戸２月）
HCl	22.6	100.9（豊橋５月）
NH_3	123.5	702.6（前橋８月）
年平均		
HNO_3	20.8	53.5（騎西）
SO_2	50.8	181.6（神戸）
HCl	23.2	60.7（喜入）
NH_3	110.3	540.0（前橋）

濃度が高いほど Cl^-/Na^+ 比が小さくなる傾向がみられた。（**図 5.3.6**）

以上のことから，式⑶の反応などにより海塩由来の NaCl からかなりの量の Cl^- が揮散している可能性が示唆された。

5.4　ガス状成分濃度

5.4.1　フィルターパック法による HNO_3，SO_2，HCl および NH_3

5.4.1.1　測定結果の概要

FP 法によるガス状物質（HNO_3，SO_2，HCl および NH_3）の月平均濃度および年平均濃度の測定結果をまとめて**付表 2.1**～**付表 2.15** に示す。

表 5.4.1.1 に測定結果の概要を示す。中央値は月平均，年平均共に，NH_3＞SO_2＞HCl＞HNO_3の順に高かった。最高値は月平均値では NH_3＞SO_2＞HNO_3＞HCl の順に，年平均値では NH_3＞SO_2＞HCl＞HNO_3の順に高かった。地点別に見ると HNO_3は騎西，SO_2は神戸須磨，NH_3は前橋が月平均，年平均共に最高値を，HCl は豊橋（月平均），喜入（年平均）がそれぞれ最高値を記録した。

5.4.1.2　地域別および排出量別の年平均値

各地点の年平均濃度を地域別に算術平均し組成の比較を行った。**図 5.4.1.1** に示すように地域区分はP：太平洋側，J：日本海側，I：瀬戸内海沿岸，E：東シナ海沿岸，All：全国で，()内の数字は各地域の地点数である。

全国の平均値でみると，酸性ガスでは SO_2＞HCl＞HNO_3の順に高かった。一方塩基性の NH_3 は140.4nmol/m³で全酸性ガスの107.0nmol/m³より1.31倍多かった。

E は大宰府と喜入の２地点のみの平均値であり，また喜入は後述するようにいずれのガス成分でも他地点と異なる高濃度の出現パターンが観測され，E での平均値がこの地域全体の濃度レベルを必ずしも反映したものでないと考えられる。E を除外した３地域について全酸性ガスは I＞P＞J の順に高い。また全酸性ガスに対する NH_3の比は P(2.13)＞I(1.07)＝J(1.07)となり，I，J がほぼ等モル比であるのに対して，P では NH_3が全酸性ガスに対してモル比で２倍も存在していることになる。

同様に**図 5.4.1.2** に示すように，年平均値の排出量別平均値の比較を行った。排出量区分は L：大，M：中，S：小，All：全国平均で，()内の数字は各区分の地点数である。酸性ガスについてみるといずれの成分も，L＞M＞S の傾向が見られた。ただし L と M の差は小さい。NH_3は M，L ほぼ同レベルであるが若干 M が高く，S は M，L の約半分程度である。全酸性ガスに対する NH_3の比を比較すると，S(1.46)≒M(1.42)＞L(1.17)となり，いずれの地域でも地域的な区分で見られたような大きな差はなかった。

5.4.1.3　地域別経月変化

各ガス成分について，28地点を地域別に分け，**図 5.4.1.3**（HNO_3），**図 5.4.1.4**（SO_2），**図 5.4.1.5**（HCl）および**図 5.4.1.6**（NH_3）にそれぞれの経月変化を示した。各図にある最下段の図は，地域別平

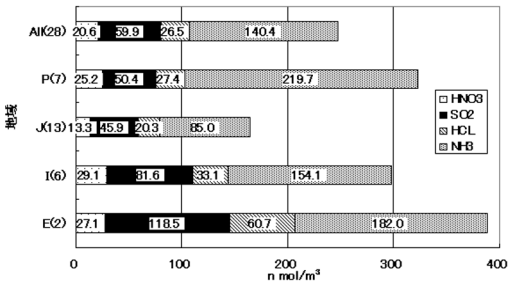


図 5.4.1.1　地域別の年平均値
（各地点の年平均値の算術平均）

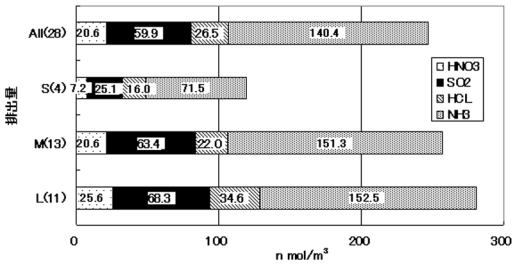


図 5.4.1.2　排出量別の年平均値
（各地点の年平均値の算術平均）

均値を月ごとに求めて各成分の経月変化を示した。

a）HNO_3

全地点の経月変化をA，B，Cの３つのパターンに大別した。Aのパターンは全28地点のうち24地点(86％)で最も多く見られ，４～10月に高濃度，11～３月に低濃度を示した。ただし高濃度の期間中，７月にほとんどの地点で若干低濃度(極小値)を示した。Bのパターンは年間を通じて低濃度(約10nmol/m³未満)が続き，Aのような濃度の変化がなく札幌北，母子里，香北の３地点で見られた。CのパターンはA，Bとは全く異なり，10～３月に高濃度を示し，喜入の１地点のみで見られた。

AのパターンはBの３地点と例外の喜入を除く全ての地点で見られる支配的パターンとなっているため，地域別平均値(**図 5.4.1.3** 最下段)の経月変化を見ても，Allを含めP，J，I，いずれの地域もAのパターンを示す。４～10月に特に高い濃度を示したのは前橋，騎西，豊橋，徳島，大阪などP，Iの地域で見られた。このような高濃度を示す地点でも冬季には１例(福井の１月)を除くと，いずれも10nmol/m³以下に落ちることがHNO_3の最も特徴的なパターンと考えられる。

前章5.3で述べたように，HNO_3はHClと同様，大気中でNH_3との間で，ガス(高温時)―粒子(低温時)間の(1)，(2)式のような可逆平衡の関係を持つこと，また(3)式のようにNaClにHNO_3が作用するとHClの揮散が生じることが知られている。大気中でのこのような現象は，本調査のようなFP法ではサンプリングアーティファクトの問題を引き起こす原因ともなり，上述の(1)～(3)式のような反応がF_0上でも起こっている可能性が考えられる。

今回Aのパターンが支配的であることが明らかになったが，この結果は(2)式が支配的であるということで説明がつくように思われるが，詳細については関与する粒子成分，温度，湿度等の関係を含めた解析が必要と考えられる。

一方，アーティファクトがどの程度寄与しているかについては今回の調査結果だけからでは不明であるが，硝酸塩の沈着量を問題にする場合，アーティファクトの寄与についての何らかの評価も必要になってくると考えられる。

Bのパターンでは年間を通じて低濃度が続くが，可逆平衡説から考えて，HNO_3は低濃度でも，粒子の状態で存在している可能性も考えられる。粒子状NO_3^-濃度(nmol/m³)を調べた結果，札幌北は12.2(夏季平均値)，31.9(冬季平均値)でこの時のガス状HNO_3の3.6倍(夏季)，45.6倍(冬季)であり，気温が上がるなどの気象条件が整えばHNO_3濃度を高める潜在能力を有していると考えられる。一方，母子里の粒子状硝酸塩濃度は3.4(夏季平均値)，9.9(冬季平均値)でガス状と比べると冬季は24.8倍あるが，夏季は1.5倍程度であり，ガス，粒子ともに硝酸塩に関して低濃度地点と考えられる。同様に香北の場合も粒子状硝酸はガス状の0.5倍(夏季)，2.3倍(冬季)程度で硝酸塩に関して低濃度地点と考えられた。

Cの喜入のパターンについては，桜島の影響と思われるSO_2やSO_4^{2-}とよく似た経月変化をしている。今回得られたデータだけでは高濃度の原因は不明であるが，今後，時間分解能を高めた測定を行うなど，詳細な濃度と気流の関係を調べることも必要と思われる。

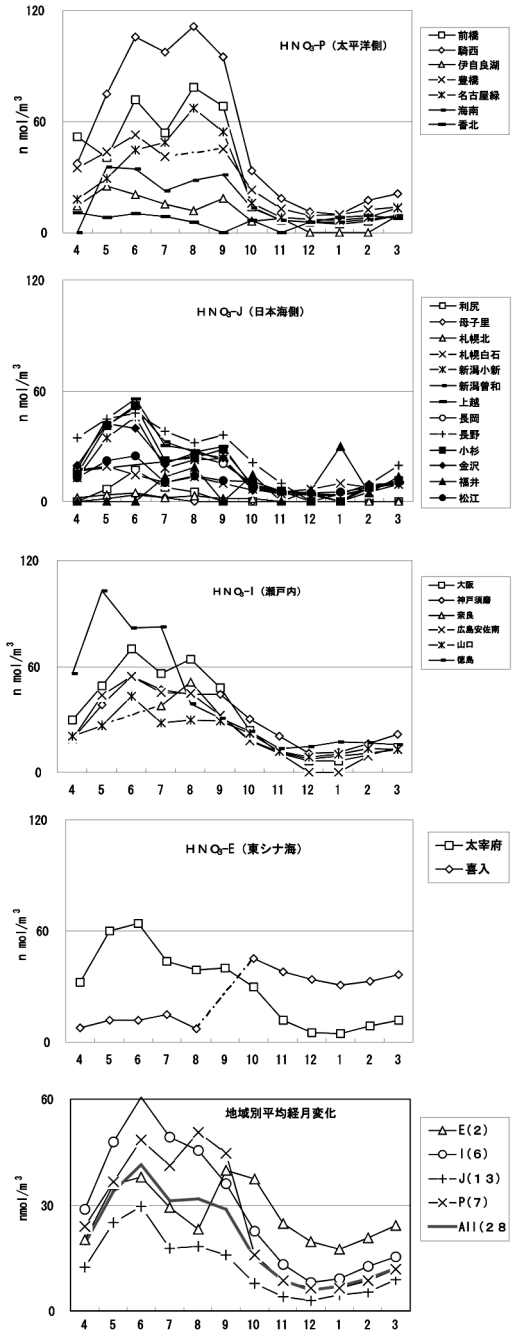


図 5.4.1.3　HNO_3 の地域別経月変化

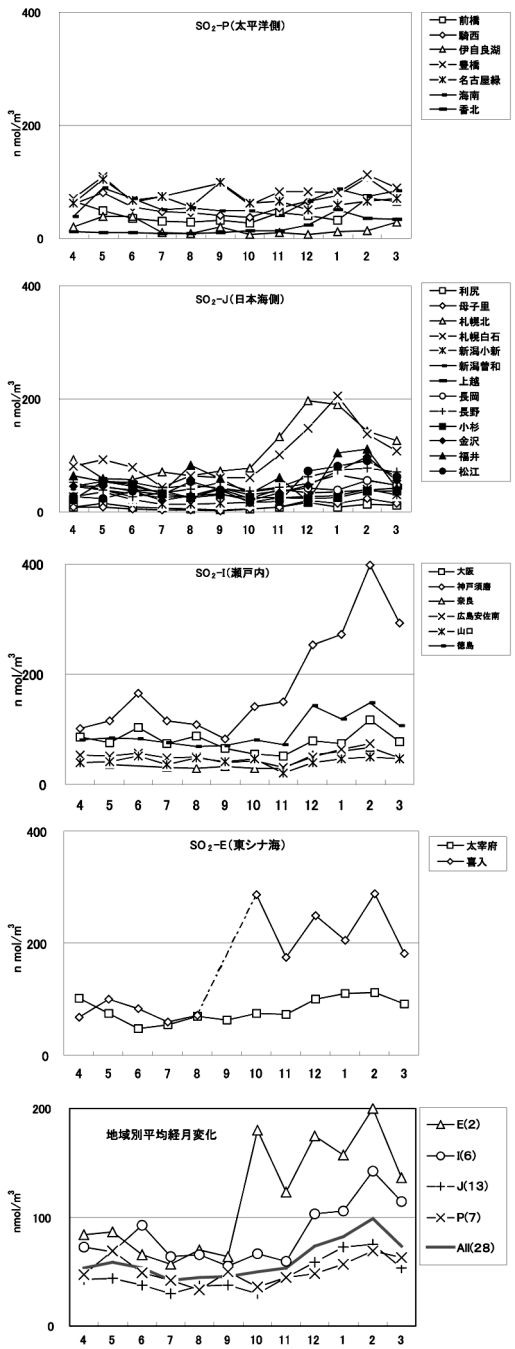


図 5.4.1.4　SO_2 の地域別経月変化

b）SO_2

全地点の月年変化をA，B，Cの３つのパターンに大別した。Aのパターンは28地点中23地点(82%)と最も多く見られる。１年を通じて約100 nmol/m³以下のレベルで，春季，冬季に若干上昇するものの大きな変動は見られない。Bのパターンは４月から10月ころまでは約100nmol/m³以下の低濃度だが，11月頃から上昇して冬季に150か

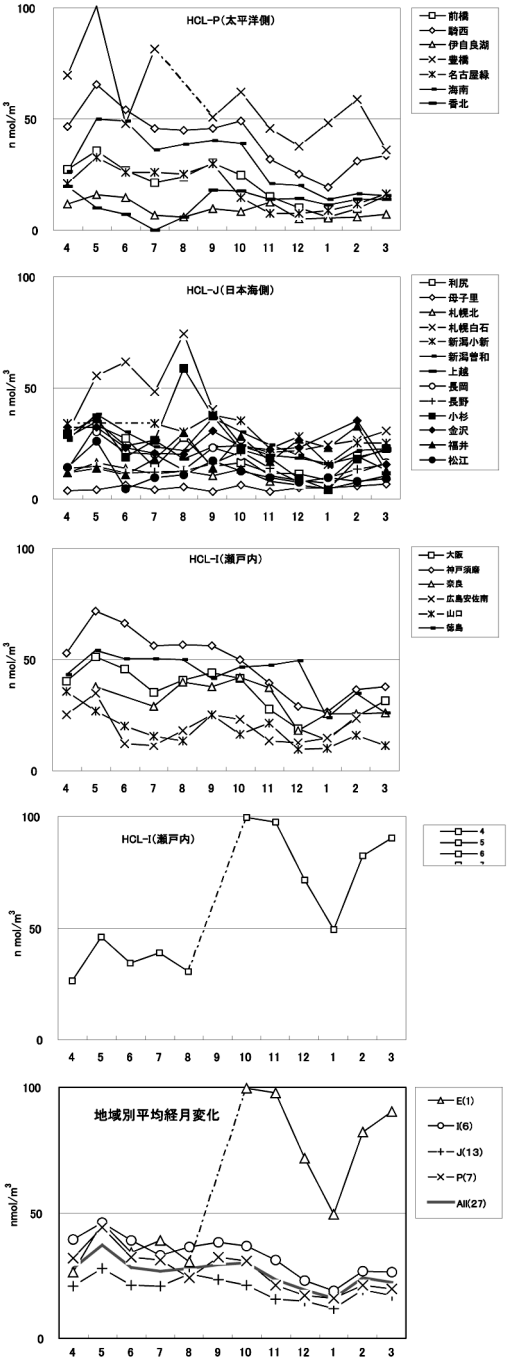


図 5.4.1.5　HCl の地域別経月変化

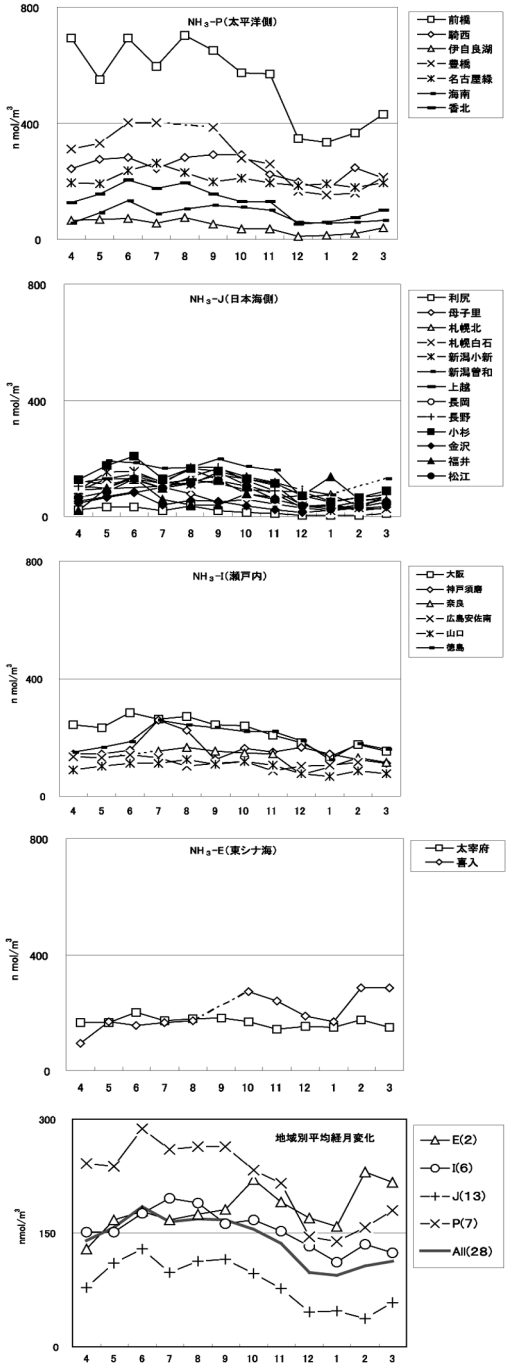


図 5.4.1.6　NH_3 の地域別経月変化

ら400nmol/m^{3}の高濃度に達するケースで，札幌北，札幌白石，神戸須磨，徳島の４地点である。Ｃのパターンは A，B のいずれとも違い，10月から冬季にかけて200～300nmol/m^{3}の高濃度が続き，喜入の１地点のみで見られたが，気流の流れから噴火している桜島の影響と考えられる。

地域別に見ると，P 地域では全ての地点で A のパターンを示した。豊橋，名古屋緑が比較的高濃

度，香北，伊自良湖が特に低濃度である。J地域ではBの，札幌北，札幌白石以外全てAのパターンで金沢，福井，松江が比較的高濃度，利尻，母子里が特に低濃度である。I地域では二つのBのパターンが見られた。神戸須磨では秋季から冬季にかけて高濃度を示し最高値は399.0nmol/m^3であった。この季節変化はこれまでの傾向(春季，夏季に高濃度)[1]とも異なり原因は不明である。徳島では冬季に約120～150nmol/m^3の高濃度が続いた。E地域の喜入についてはHNO_3と同様，桜島の影響と考えられた。

地域別平均経月変化(**図 5.4.1.4** 最下段)において，喜入や神戸須磨のような高濃度を記録した地点を除くP，Jの地域では，夏季に低濃度で春季，秋季に若干高濃度を示すが，全体的には1年を通じて大きな変動がなく，このようなパターンがSO_2の一般的なパターンと考えられた。

c) HCl

全地点の経月変化をA，B，Cの3つのパターンに大別した。AのパターンについてはHNO_3で見られたような明快なパターンは見られないが，HNO_3と類似したパターンが多くの地点で認められたので，この成分についてもパターン化を試みた。

Aのパターンは　春季，秋季の二山型で，類似性の乏しいものも含めて27地点中25地点(93%)で見られた。冬季に低濃度(極小値)があるが，夏季(大抵7月)にも若干極小値がみられる。この小さい極小値がみられることも含め前述のHNO_3のAと良く似たパターンといえる。Bのパターンは年間を通じて低濃度(約10nmol/m^3未満)が続き，Aのような濃度の変化がないパターンであり，母子里の1地点で見られた。Cのパターンは喜入の1地点のみで見られ，HNO_3と同様，桜島の影響と思われるSO_2やSO_4^{2-}とよく似た経月変化をしている。しかし今回得たデータだけでは高濃度の原因は不明である。

地域別に見ると，PやI地域では，豊橋，騎西，神戸須磨のような高濃度の地点から香北，伊自良湖，広島安佐南のような低濃度の地点まで濃度レベルの大きく異なる地点がそれぞれの地域に含まれている。一方，J地域では，50nmol/m^3を若干超える札幌白石，新潟小新，小杉の3地点以外の10地点は，全て40nmol/m^3以下の地点である。

地域別平均経月変化(**図 5.4.1.5** 最下段)を見ると，喜入1地点のEを除くと，P，J，Iともに濃度の変化は緩やかであるがいずれもAのパターンを示す。これらのパターンをHNO_3の地域別平均経月変化(**図 5.4.1.3** 最下段)と比較すると，濃度レベルの違いはあるものの，All，Jなどのように両成分が比較的よく似たパターンを示していることがわかる。

全体を通して，HClはHNO_3にみられたほど顕著な特徴はないが，全体的にHNO_3のAのパターンと似た経月変化がほとんどの地点で見られた。NH_3と反応して粒子を形成し，ガス―粒子間の可逆平衡の関係を持つという点でHNO_3とHClは共通点があるが，上述の経月変化の類似性は，2成分間にある可逆平衡という共通性が反映した結果と考えられる。

HNO_3とHClの経月変化で最も異なるところは，HNO_3では夏季，かなり高濃度を示す場合でも，冬季にはいずれの地点でも10nmol/m^3以下の濃度レベルに急激に低下する。一方HClでは冬季における濃度の低下が小さく，結果として年間を通じての変化が緩やかである。冬季にHCl＞HNO_3の傾向が見られる原因として，(3)式のHNO_3とNaCl粒子との反応による結果である可能性が考えられるが，これは冬季にNaCl粒子が増加するという結果(前章5.3.4)と矛盾するものでない。ただしこのような反応が大気中かろ紙上かいずれの場所で起こっているかは不明である。

d) NH_3

NH_3の経月変化はHClと比較的類似したパターンに分けられると考え3つのパターンに大別した。AのパターンはHClと同様，春季，秋季の二山型で類似性の乏しいものも含めて28地点中26地点がこれに属する。Bのパターンは年間を通じて低濃度(約35nmol/m^3未満)が続き，Aのような濃度の変化がないパターンで，利尻の1地点で見られた。Cのパターンは喜入の1地点のみで見られ，濃度レベルは低いものの，SO_2，SO_4^{2-}，HNO_3，HClと類似のパターンを示した。

地域別に見ると，P地域では伊自良湖，海南のような低濃度の地点はあるものの特に高い前橋や豊橋のような高濃度の地点も含まれていて地点間

の濃度差が大きい。J地域では13地点のすべてが０～200nmol/m³の，I地域では６地点のすべてが70～285nmol/m³の範囲内の濃度で地点間の差が少ない。

地域別平均経月変化（**図 5.4.1.5** 最下段）で見ても分かるように，濃度レベルの差はあるもののAll, P, J, Iのいずれの地域区分でも，HNO_3，HClの地域別平均経月変化（**図 5.4.1.3**，**図 5.4.1.5** の最下段）は互いによく似たパターンを示す。これはHClで述べたと同様，NH_3を含めたガス―粒子間の可逆平衡の関係を反映した結果と考えられる。

5.4.2　O式パッシブ法による SO_2 および NH_3

5.4.2.1　測定結果の概要

O式パッシブ法で得られた37地点におけるガス状物質（SO_2およびNH_3）の月別測定結果をまとめて**付表 2.16**，**2.17** に示す。

表 5.4.2.1 に測定結果の概要を示す。中央値は月平均，年平均ともに，NH_3＞SO_2であり，月平均値の最高値はSO_2≒NH_3，年平均値の場合はNH_3＞SO_2であった。地点別に見るとSO_2は札幌白石が月平均の最高値（6.36ppb）と年平均の最高値（2.37ppb）を，NH_3は熊本が月平均の最高値（6.16 ppb）と年平均の最高値（4.65ppb）を記録した。

5.4.2.2　地域別および排出量別の年平均値

各地点の年平均濃度を地域区分別に算術平均し**図 5.4.2.1** に示す。地域区分はP：太平洋側，J：日本海側，I：瀬戸内海沿岸，E：東シナ海沿岸，All：全国で，（）内の数字は各地域の地点数である。

表 5.4.2.1　O式パッシブ法によるガス状物質の測定結果の概要（ppb）

	最低値	中央値	最高値
月平均			
SO_2	0	0.18	6.36 （札幌白石１月）
NH_3	0	1.13	6.16 （熊本１月）
年平均			
SO_2	0	0.25	2.37 （札幌白石）
NH_3	0.24 （札幌南）	1.14	4.65 （熊本）

全国の平均値でみると，NH_3は1.43ppbでSO_2の3.4倍も多い。４地域の平均値を比較すると，SO_2＋NH_3はP（15地点）＞E（２地点）＞I（２地点）＞J（18地点）の順に高く，特にNH_3はJの0.85ppbに比べて，Eは2.76，Pは1.91，Iは1.70ppbとJの２倍以上高くなる傾向が見られた。

同様に**図 5.4.2.2** 示すように，年平均値の排出量別平均値の比較を行った。排出量区分はL：大，M：中，S：小，All：全国である。SO_2，NH_3共にL＞M＞Sの傾向が見られた。

5.4.2.3　地域別経月変化

両成分について，37地点を地域別に分け，**図 5.4.2.3**（SO_2），**図5.4.2.4**（NH_3）にそれぞれの経月変化を示した。各図にある最下段の図は，地域別平均値を月ごとに求めて各成分の経月変化を示した。

a）SO_2

全地点の経月変化をA, B, Cの３つのパターンに大別した。Aは春季に若干上昇するものの１年を通じて約１ppb以下のレベルで大きな変動は見られないパターンで37地点中29地点（78%）と最も多く見られた。Bは春季，夏季は低く冬季に２ppb以上の高濃度を記録するパターンで37地点中７地点（19%）で見られた。CはA，B以外のパターンで８，９，12月に２ppb以上の濃度を示し名古屋緑の１地点のみであった。

地域別に見るとPではB（仙台幸町），C（名古屋緑）を示す各１地点を除く５地点でAを示した。J地域ではBが４地点（利尻，札幌北，札幌白石，札幌北）で観測されたが全て北海道の地点であった。４点以外の９地点はAを示した。I地域では２地点ともA，E地域では熊本：B，阿蘇：Aであった。

地域別平均経月変化（**図 5.4.2.3** 最下段）が示すように，いずれの地域でも４月～11月では0.5ppb以下の低濃度で推移するが，12月～３月に１ppb近くになる。全体の78%を占めるAでは12月～３月に濃度の上昇はないが，平均経月変化では，この期間，高濃度を示すBの７地点に平均値が引き上げられて濃度の上昇が見られた。

b）NH_3

NH_3の経月変化については，特に**図 5.4.2.4** のP（最上段の図）で示されるように，経月変化のパターンがまちまちでありパターン化は行わなかっ

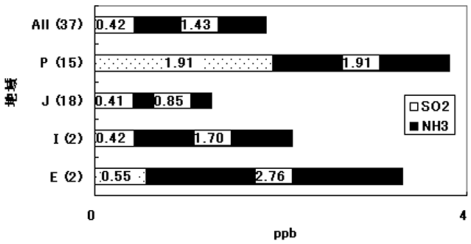


図 5.4.2.1　地域別年度平均値
（各地点の年度平均値の算術平均）

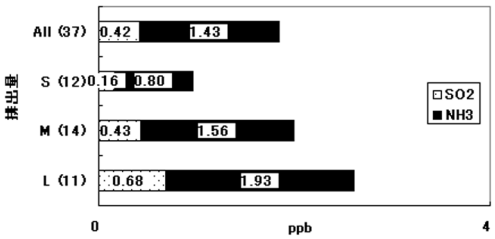


図 5.4.2.2　排出量別年度平均値
（各地点の年度平均値の算術平均）

た。地域別にみると，P では青森名川，宮城大和，八幡平など比較的高濃度（＞4 ppb）を示す地点から，福島天栄などの低濃度（年平均0.2ppb，最高0.6ppb）の地点まで，地点間の濃度レベルの差が大きかった。一方 J では，札幌北（年間を通じて4 ppb 程度の高濃度が続く）を除くと，17地点のすべてが 0 ～ 2 ppb の範囲内で推移し地点間の差が少なかった。I では神戸須磨（3 ～ 4 ppb），E では熊本（5 ～ 6 ppb）が高濃度を示した。

地域別平均経月変化（**図 5.4.2.4** 最下段）を見ると，E を除くいずれの地域でも変化に若干の違いはあるものの，年間を通じて 1 ～ 3 ppb の低濃度で推移した。

5.4.2.4　FP 法との比較

SO_2，NH_3について FP 法と O 式パッシブ法の同時測定を行ったのは，北海道（利尻，母子里，札幌北，札幌白石）4 地点と青森雲谷，名古屋緑，神戸須磨，広島安佐南，太宰府の合計 9 地点であった。両方法で得た濃度の地点別の経月変化について，SO_2は**図 5.4.2.5**，NH_3は**図 5.4.2.6** に示し，また両方法で得た全データの散布図を SO_2は**図 5.4.2.7**，NH_3は**図 5.4.2.8** に示した。ただし全地点のデータ数は SO_2が100で NH_3が99であった。

a）SO_2

経月変化について見ると，利尻，母子里，札幌白石，名古屋緑の一部の期間で互いに比較的近い濃度関係が見られた。しかし全体に O 式パッシブ法が FP 法に比べ低濃度を示す場合が多い。特に神戸須磨では年間を通じて差は大きく，12月～２月には250～350nmol/m^3にもなった。

散布図を見ると，相関係数は0.407でやや相関関係が認められた。札幌白石のように，１：１ラインより上に分布しているものもあるが，かなりのデータがこのラインより下に分布しており，FP 法＞O 式パッシブ法となる傾向の強いことが示された。

図 5.4.2.5 には札幌北，神戸須磨，広島安佐南，太宰府の 4 地点ではあるが，SO_2の常時監視の自動測定データも同時にプロットした。自動と FP 法が年間を通じて最も１：１に近い濃度で推移したのは広島安佐南であるが，神戸須磨や札幌北の春季，夏季でも比較的よく似た変動を示した。しかし10～３月の期間で，神戸須磨では FP 法≫自動，太宰府では自動≫FP 法と全く逆のズレがあった。3 方法を比較したこれらの限られたデータで見る限り，太宰府を除くと，自動≧4 段ろ紙≫O 式パッシブ法となり，O 式パッシブ法が他の２法より低めの値となる傾向の強いことが示された。このような傾向が続く限り，O 式パッシブ法による SO_2の測定条件に何らのかの問題点のあることも考えられる。従ってこのような地点では今後，測定条件を変更する（抽出液量を減らす，あるいはサンプリング時間を増やすなど）ことも必要と考えられる。

b）NH_3

図 5.4.2.6 に示されるように FP 法と O 式パッシブ法の間で比較的近い経月変化が見られるのは，利尻，母子里，神戸須磨の10～３月で，これらの他はほとんど FP 法≫O 式パッシブ法で，特に 5 地点（札幌北，札幌白石，名古屋緑，神戸須磨，広島）で春季，夏季の大きいズレがみられた。これらのズレの季節的パターンはその地点の SO_2には見られない傾向である。

しかし全データの散布図（**図 5.4.2.8**）を見ると，相関係数0.700でかなりの相関関係が認められた。SO_2の場合ほどではないが NH_3でもかなりのデー

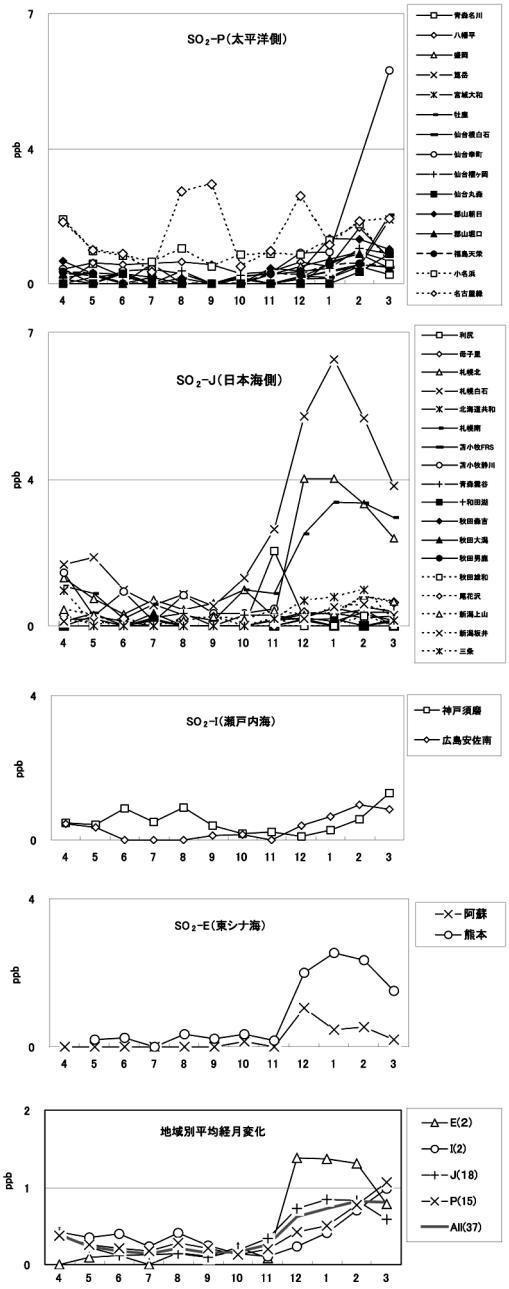


図 5.4.2.3　SO_2 の地域別経月変化

タが１：１ラインより下に分布しており，原点を通る回帰直線の勾配は0.567でFP法>O式パッシブ法の傾向が強い。

このようにNH_3についてもO式パッシブ法が低目に出る傾向が強く，SO_2と同様，測定条件の変更も検討する必要があると考えられる。今回の

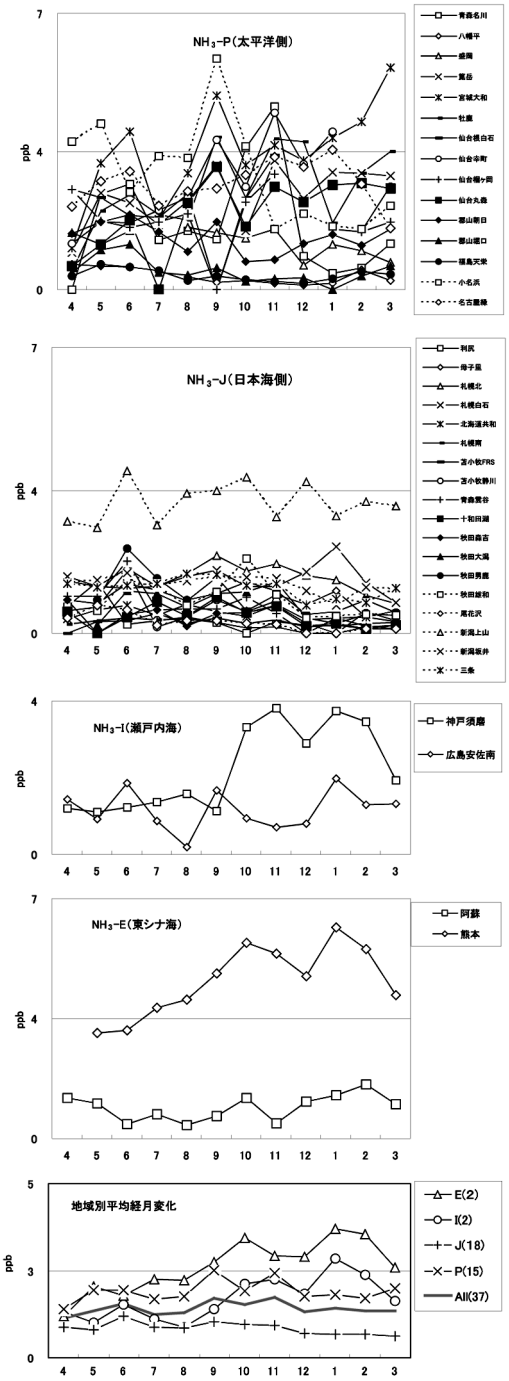


図 5.4.2.4　NH_3 の地域別経月変化

経月変化の傾向を見る限り，NH_3，SO_2に見られるFP法とO式パッシブ法とのズレの関係に共通性は認められなかった。今後次年度のデータも合わせた解析が期待される。

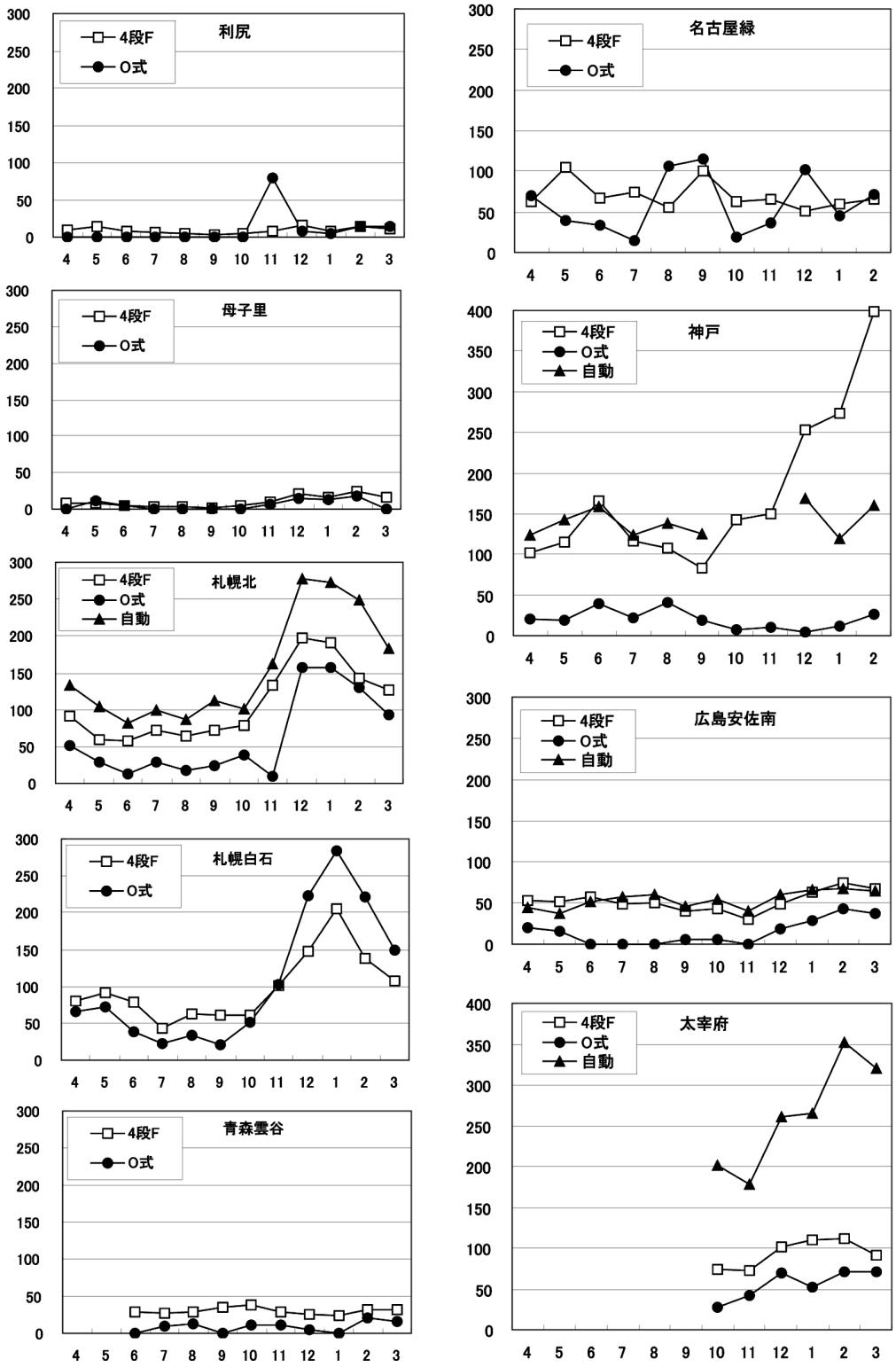


図 5.4.2.5 FP法とO式パッシブ法の比較（SO_2 nmol/m^3）

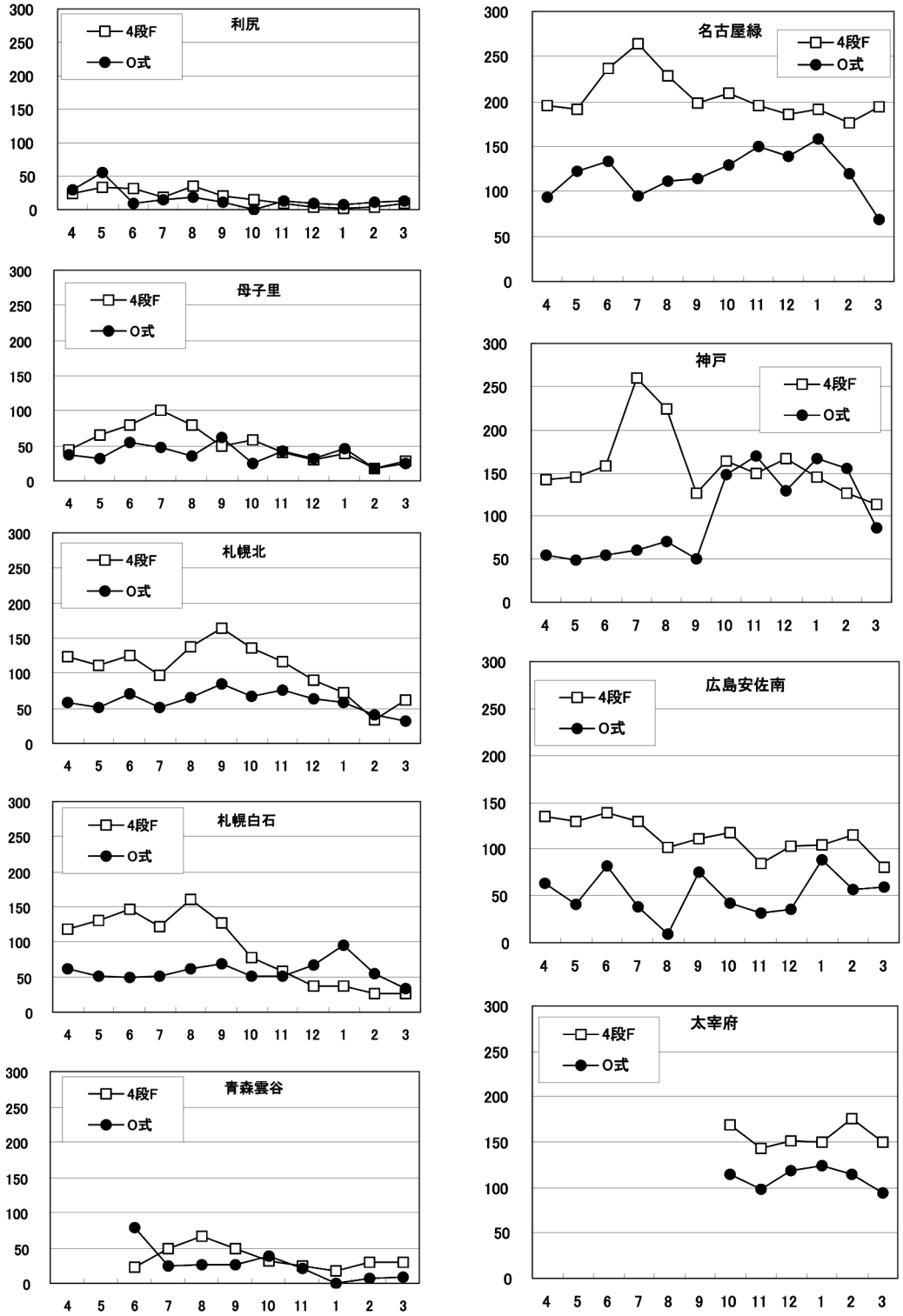


図 5.4.2.6　FP法とO式パッシブ法の比較（NH_3 nmol/m^3）

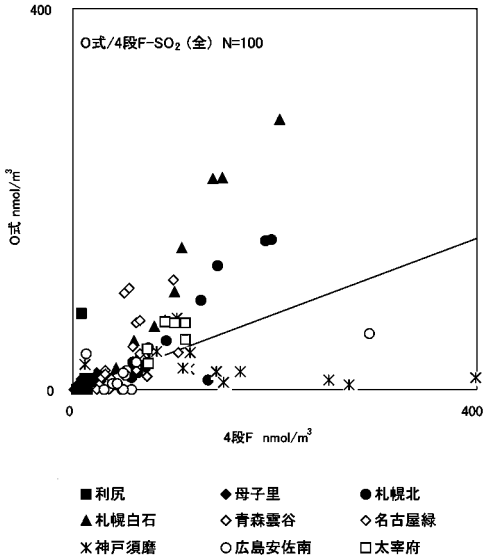


図 5.4.2.7 FP法とO式パッシブ法の関係 （SO_2）

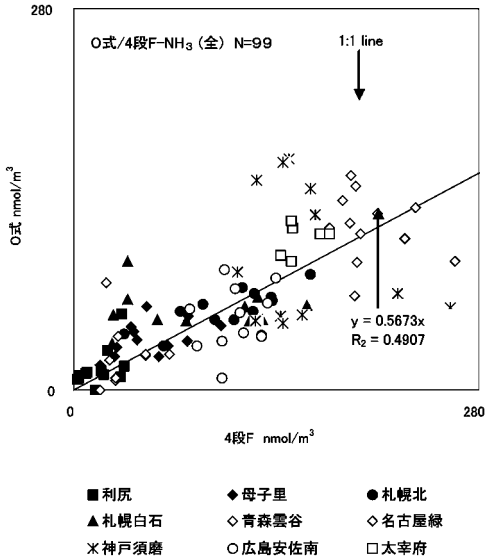


図 5.4.2.8 FP法とO式パッシブ法の関係 （NH_3）

表 5.4.3.1 O 式パッシブ法に NO_2, NO, NO_X 等および O_3 濃度測定値概要

単位：ppb

	NO_2	NO	NO_X	O_3
月最高濃度	59.1（神戸須磨２月）	30.0（札幌北１月）	51.6（名古屋11月）	84.9（青森雲谷１月）
月最低濃度	ND（利尻７月，母子里７月など）	ND（利尻4月，6月など）	ND（利尻４月）	8.0（宮城丸森９月）
中央値	3.4	1.7	4.7	28.0
年平均最高濃度	32.6（神戸須磨）	16.5（新潟上山）	34.7（名古屋）	53.0（八幡平）
年平均最低濃度	0.3（利尻）	0.2（八幡平）	0.7（八幡平）	19.6（仙台幸町）
中央値	3.1	1.6	4.5	29.9

5.4.3 O 式パッシブ法による NO_2, NO, NO_X および O_3

O 式パッシブ法では，FP 法では測定できない二酸化窒素(NO_2)，一酸化窒素(NO)，オゾン(O_3)の測定を行っている。ここでは O 式パッシブ法による測定結果について報告する。なお，NO は窒素酸化物(NO_X)から NO_2を差し引いたものとして算出している。測定濃度の概要を**表 5.4.3.1** に，年平均濃度を**図 5.4.3.1** に，NO_2，NO，NO_X および O_3濃度の経月変動をそれぞれ**図 5.4.3.2～5** に示す。また月別測定結果を**付表 2.18～21** に示す。

5.4.3.1 測定結果の概要

（1）NO_2

月最高濃度および年平均最高濃度は神戸須磨で観測された。また排出量区分では主に L で濃度が高いが，一部 M(都市住宅地も含まれる)でも高かった。北海道では夏に濃度が低く，春および秋に高い場合が多く，神戸須磨でも同様であった。他の地域では春および夏に濃度が高い場合が多かった。

（2）NO

月最高濃度は札幌北で，年平均最高濃度は新潟上山で観測された。地域区分では主に L で高いが，一部 M(札幌北)，S(阿蘇)でも高かった。阿蘇で濃度が高かった月は西よりの風が多かった月であり，熊本市の影響も考えられる。秋～冬に濃度が高い場合が多くみられた。

（3）NO_X

月最高濃度および年平均最高濃度は名古屋緑で観測された。NO_2および NO と同様に，地域区分では主に L で高いが，一部 M(都市住宅地も含まれる)，S(阿蘇)でも高かった。札幌市内３地点および名古屋などでは秋～冬に，新潟県内３地点，

郡山朝日および小名浜などでは秋に濃度が高く，仙台根白石および青森名川などでは春～夏に濃度が高かった。

（４）O_3

月最高濃度は青森雲谷で，年平均最高濃度は八幡平で観測された。地域区分では主にＳで高く，一部Ｍ（郡山堀口）でも高かった。いずれも春に高く，夏に低い傾向の場合が多かったが，名古屋，小名浜および熊本のように８～10月にかけて小さなピークが見られる場合があった。

5.4.3.2　自動測定装置とＯ式パッシブ法による測定結果の比較

自動測定装置による月平均濃度（Auto 濃度）とＯ式パッシブ法による測定結果の比較を**図5.4.3.6**に示す。Auto 濃度が高めの傾向が認められた。特に NO_2ではその傾向が顕著であった。NO_2で Auto 濃度がより高い場合（右下）は冬に，Auto 濃度と比較的よく合致する場合は５－７月の場合が認められ，今後の検討課題である。また，O_3の場合は，Auto 濃度は Ox 濃度である。しかし，Ｏ式パッシブ法による濃度が高い場合があり，過大評価傾向にあり，それらは夏場にみられる傾向にあった。

5.5　乾性沈着量

5.5.1　乾性沈着推計ファイル Ver. 2 について

大気汚染物質の重要な沈着過程である乾性沈着量を求める方法として，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求めるインファレンシャル法がある。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_d：沈着速度

C(z)：基準高さｚにおける沈着物濃度

V_d 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_a：空気力学的抵抗，r_b：準層流層抵抗，r_c：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。

野口ら（2003）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[14]。第３次酸性雨全国調査報告書（2003）では，このファイルを用いて札幌，奈良，大阪および神戸須磨における二酸化硫黄，硝酸ガスの乾性沈着量を試算した[1]。なお，この乾性沈着量推計モデルのファイルは，その後，改良が加えられ，Ver1.2として，下記の北海道環境科学研究センターの HP で公開，ダウンロードが可能であり，モデルの詳細についても参照していただきたい[14]。

本報告では，乾性沈着量推計モデル Ver. 2 として，さらに改良を加え，また新しい項目（粒子状物質，O_3）を加えた乾性沈着量推計ファイルの開発に取り組んだ。主な改良および新項目は以下の通りである。

① SO_2の乾性沈着速度算出法の改良

Erisman et al.（1994）は，Wesely（1989）の算出法を基に，欧州で SO_2に関する沈着速度を検討したところ，湿潤な気候の場合は沈着速度が過小評価となることから，クチクラ抵抗を観測値を基にした経験式から求めたモデルを開発した。同様に湿潤な気候である日本においても本方法がより適していると考えられ，Erisman et al.（1994）と同様に，SO_2の乾性沈着速度の算出に，Wesely（1989）の方法に，Erisman et al.（1994）のクチクラ抵抗（Rcut）を加えた方法をモデルに取り入れた。なお，本方法は，酸性雨対策調査総合取りまとめ報告書（2004）でも用いられ，有効な手法と位置づけられている[15-17]。

②粒子状物質の乾性沈着速度算出モデルの追加

Walcek et al.（1986）は，Wesely（1985）のモデルを基に，算出法を簡易化し，沈着速度の上限値を求めた。このことから，算出法が簡易である Walcek et al.（1986）の方法を新たにモデルに追加した。なお，酸性雨対策調査総合取りまとめ報告書（2004）において，Walcek et al.（1986）と Wesely（1985）の両モデルが用いられており，計算結果に大きな差は見られなかった[15,18,19]。

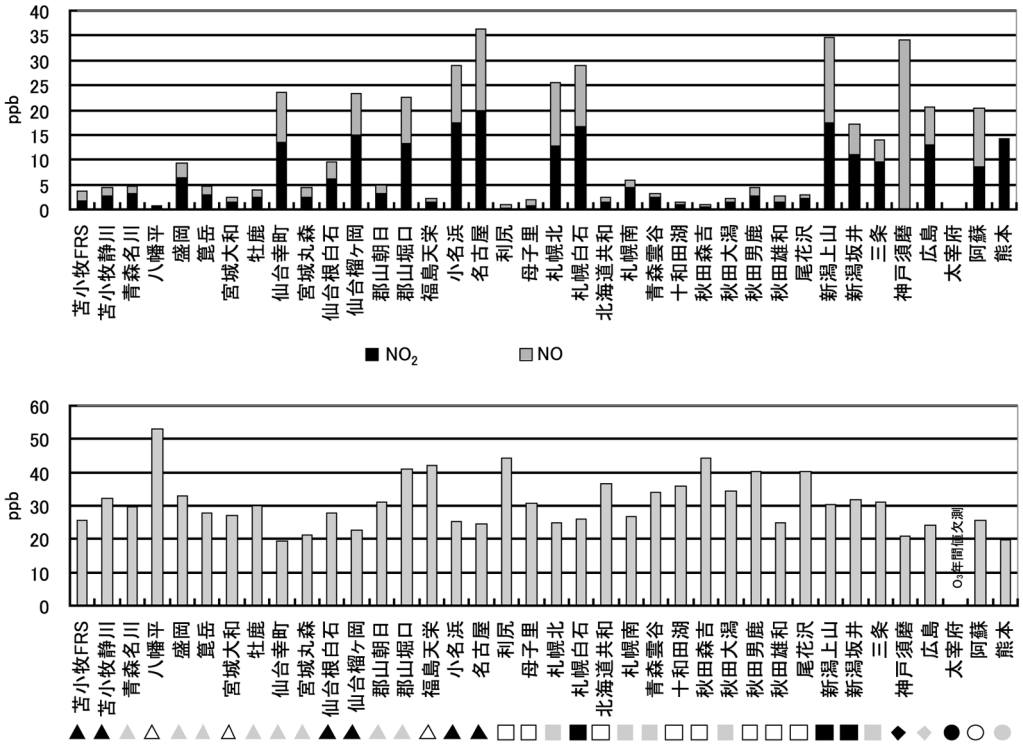


図 5.4.3.1 NO_2，NO および O_3 年平均濃度

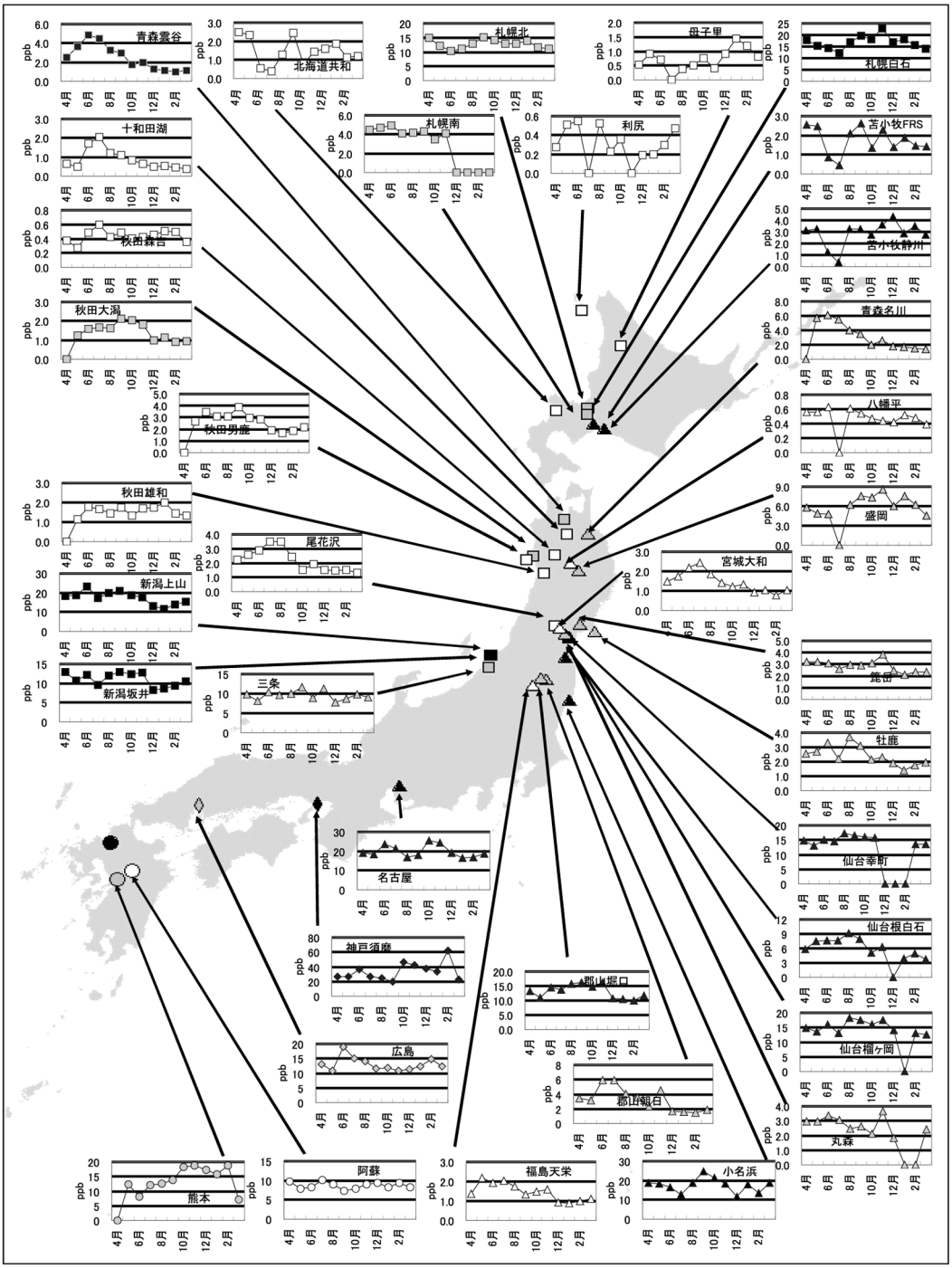
③ O_3の乾性沈着速度算出モデルの追加

Wesely(1989)による O_3の乾性沈着速度算出法を新たにモデルに追加した[16]。

5.5.2 乾性沈着量評価

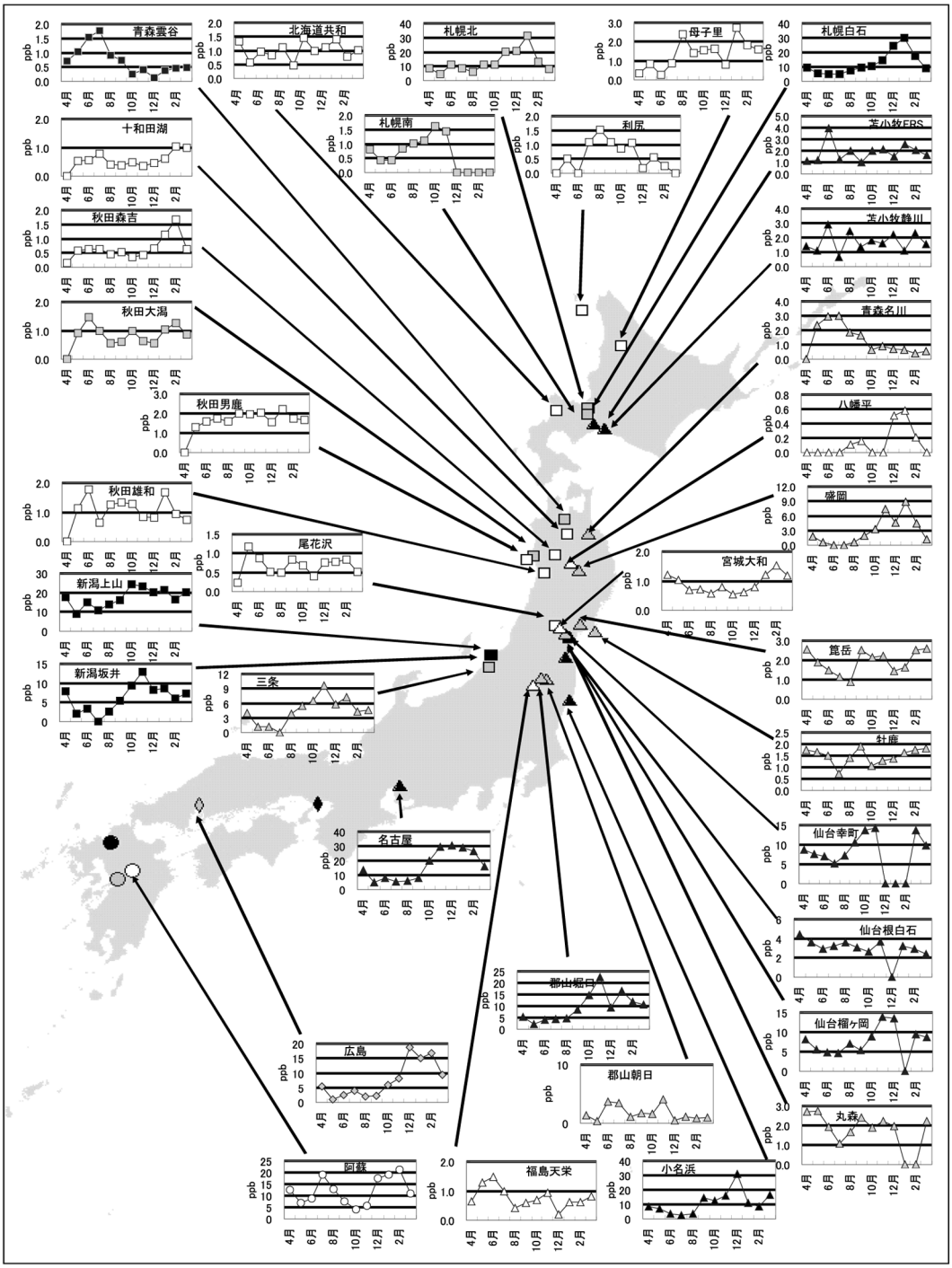
沈着量の試算については，野口ら(2003)が作成した全環研乾性沈着推計ファイル(Ver.2.1)により，各調査地点に近い気象台の時間毎の気象データ(気象庁月報CD-ROM：風速，気温，湿度，日射量，雲量)のパラメータを用いて，各表面カテゴリー(市街地，森林地域，農地，草地，積雪，水面)毎に SO_2，HNO_3，O_3および粒子状物質(SO_4^{2-}，NO_3^-)の沈着速度 V_d を1時間毎に算出し，月平均値を求めた[14]。沈着量(F)は大気中濃度(C)と沈着速度(Vd)により，$F=C\times V_d$ により求めた。なお，全地点について測定点高さは10m，風速測定点は7mと固定して計算を行った。調査地点としてはわが国における代表的な地点である15地点(札幌，仙台，新潟，東京，長野，名古屋，金沢，奈良，大阪，松江，広島，高知，福岡，鹿児島，那覇)で各季節(春季：5月，夏季：8月，秋季：11月，冬季：2月)毎に計算を行った。なお，冬季においては，札幌，新潟，長野，金沢，松江については積雪有りとして計算を行った。また，長野，金沢，松江については雲量が測定されていなかったので，近くの松本，能登，米子の雲量を用いた。

表 5.5.2.1 に沈着速度の結果を示した。SO_2について春季では市街地：0.16-0.16(平均値0.16 cm/sec)，森林地域：0.49-1.3(0.88)，農地：0.52-1.0(0.71)，草地：0.39-0.80(0.53)，水面：0.16-0.48(0.34)であり，平均値は森林地域が最も大きく，市街地が最も小さかった。夏季では市街地：0.19-0.20(平均値0.19cm/sec)，森林地域：0.75-2.3(1.2)，農地：0.50-0.96(0.75)，草地：0.39-0.77(0.60)，水面：0.13-0.52(0.31)であり，平均値は春季と同様に森林地域が最も大きく，市街地が最も小さかった。秋季では市街地：0.18-0.20(平均値0.19cm/sec)，森林地域：0.68-1.9(1.0)，農地：0.43-0.98(0.62)，草地：0.35-0.82(0.52)，水面：0.11-0.61(0.31)であり，平



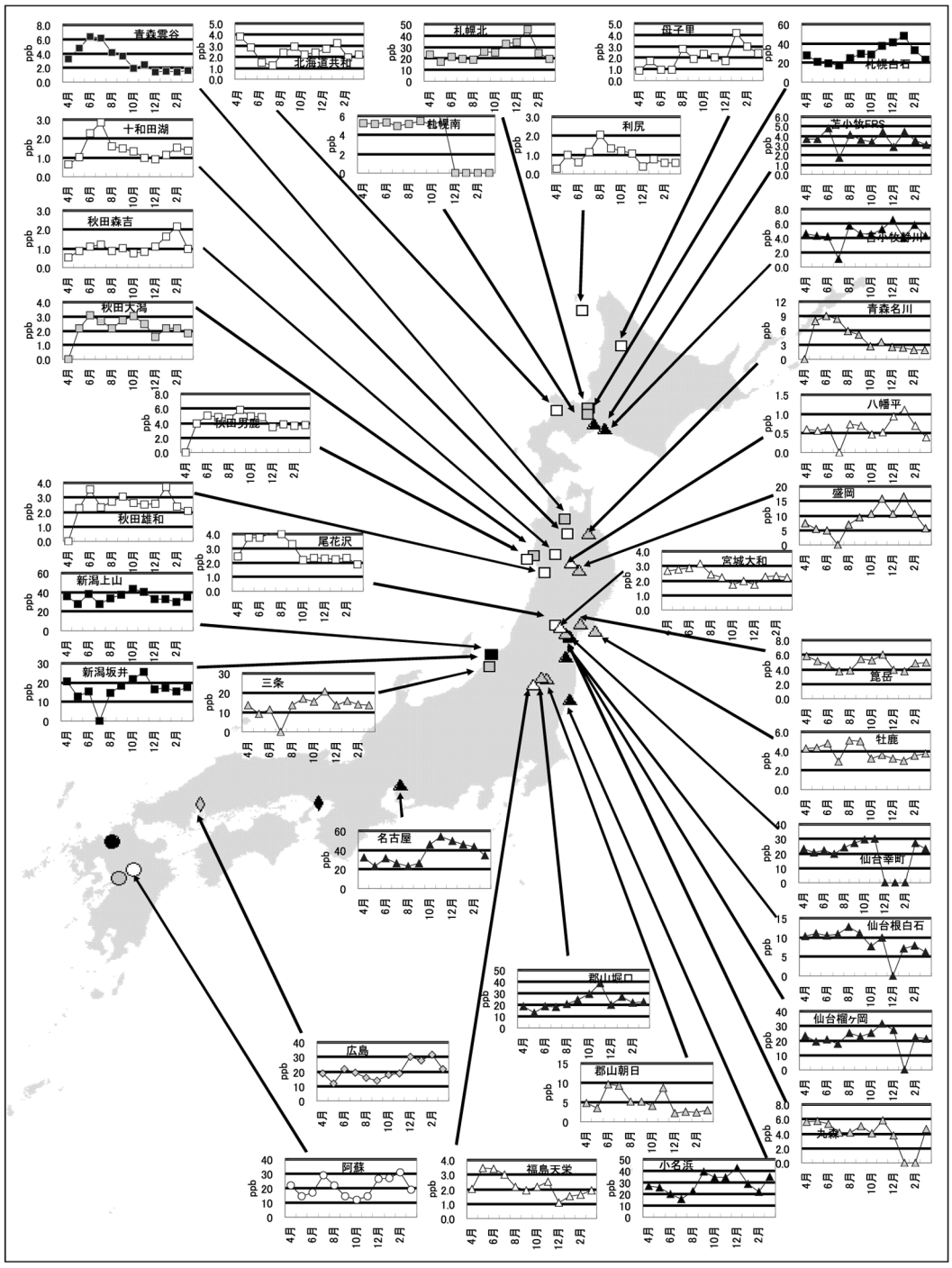
△：太平洋側(P)，□：日本海側(J)，◇：瀬戸内海沿岸(I)，○：東シナ海側(E), Solid：排出区分 L, Gray：排出区分 M, Open：排出区分 S

図 5.4.3.2　NO_2 濃度の経月変動と分布



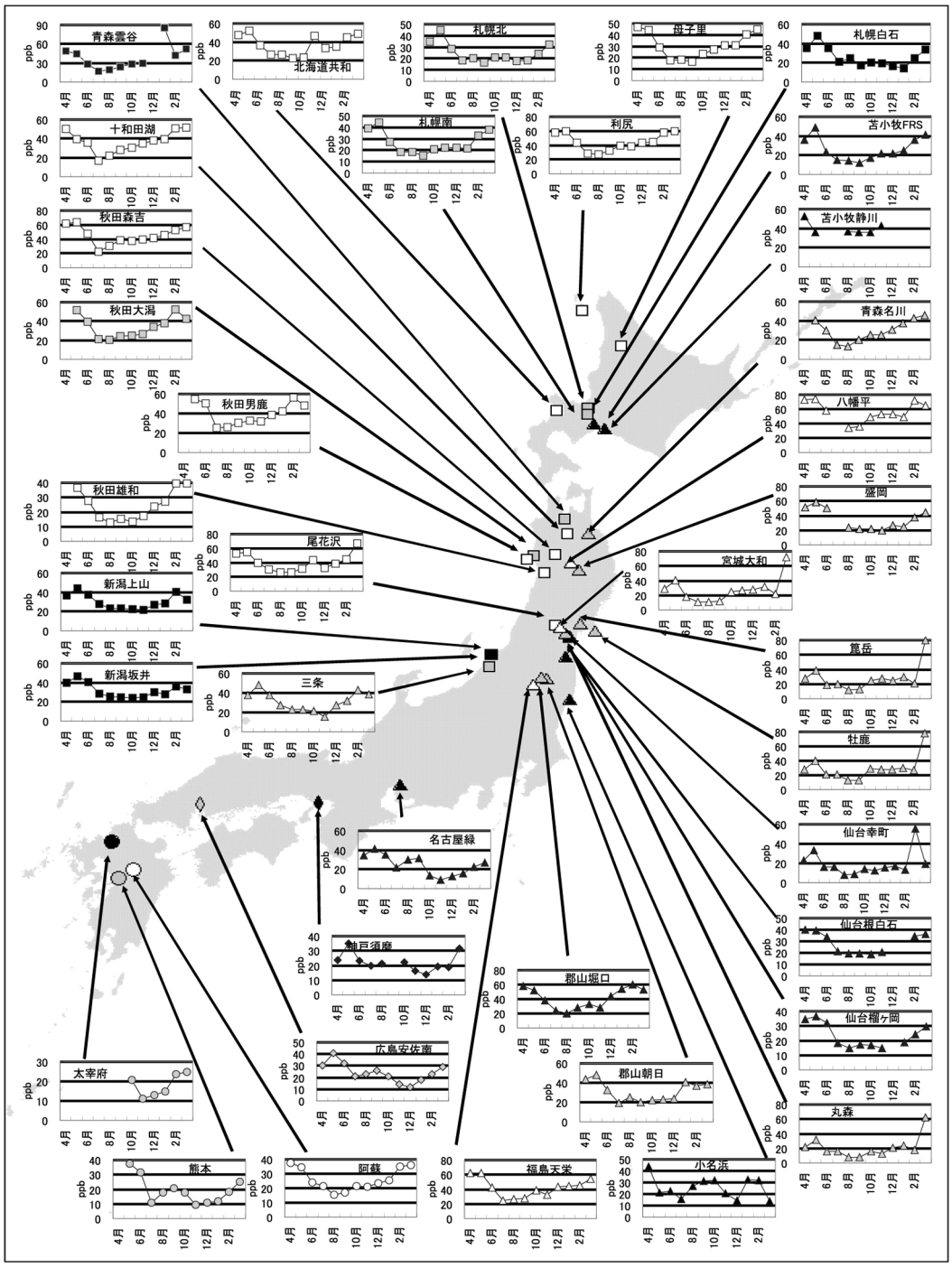
△：太平洋側(P)，□：日本海側(J)，◇：瀬戸内海沿岸(I)，○：東シナ海側(E), Solid：排出区分 L, Gray：排出区分 M, Open：排出区分 S

図 5.4.3.3　NO濃度の経月変動と分布



△：太平洋側(P)，□：日本海側(J)，◇：瀬戸内海沿岸(I)，○：東シナ海側(E), Solid：排出区分 L, Gray：排出区分 M, Open：排出区分 S

図 5.4.3.4　NO_X濃度の経月変動と分布



△：太平洋側(P)，□：日本海側(J)，◇：瀬戸内海沿岸(I)，○：東シナ海側(E), Solid：排出区分 L, Gray：排出区分 M, Open：排出区分 S

図 5.4.3.5　O_3濃度の経月変動と分布

均値ば春季，夏季と同様に森林地域が最も大きく，市街地が最も小さかった。冬季では市街地：0.19–0.47（平均値0.28cm/sec），森林地域：0.26–1.5（0.66），農地：0.43–1.1（0.65），草地：0.27–0.96（0.49），積雪：0.15–0.25（0.21），水面：0.16–0.52（0.35）であり，平均値で比較すれば農地が最も大きく，積雪が最も小さかった。

HNO_3について春季では市街地：4.4–12（平均値8.7cm/sec），森林地域：2.6–7.3（5.2），農地：0.87–2.5（1.7），草地：0.69–1.9（1.4），水面：0.16–0.49（0.34）であり，平均値は市街地が最も大きく，水面が最も小さかった。夏季では市街地：3.5–14（平均値7.9cm/sec），森林地域：2.1–8.3（4.7），農地：0.70–2.8（1.6），草地：0.55–2.2（1.3），水面：0.13–0.54（0.31）であり，平均値は春季と同様に市街地が最も大きく，水面が最も小さかった。秋季では市街地：3.1–16（平均値8.3cm/sec），森林地域：1.9–9.4（4.9），農地：0.61–3.1（1.6），草地：0.48–2.5（1.3），水面：0.11–0.62（0.31）であり，平均値は春季，夏季と同様に市街地が最も大きく，水面が最も小さかった。冬季では市街地：4.5–14（平均値9.4cm/sec），森林地域：2.7–8.3（5.6），農地：0.88–2.7（1.8），草地：0.69–2.1（1.5），積雪：0.33–0.72（0.58），水面：0.16–0.53（0.35）であり，平均値は春季，夏季，秋季と同様に市街地が最も大きく，水面が最も小さかった。

O_3について春季では市街地：0.23–0.24（平均値0.24cm/sec），森林地域：0.14–0.15（0.15），農地：0.33–0.46（0.40），草地：0.26–0.36（0.32），水面：0.02–0.03（0.02）であり，平均値は農地が最も大きく，水面が最も小さかった。夏季では市

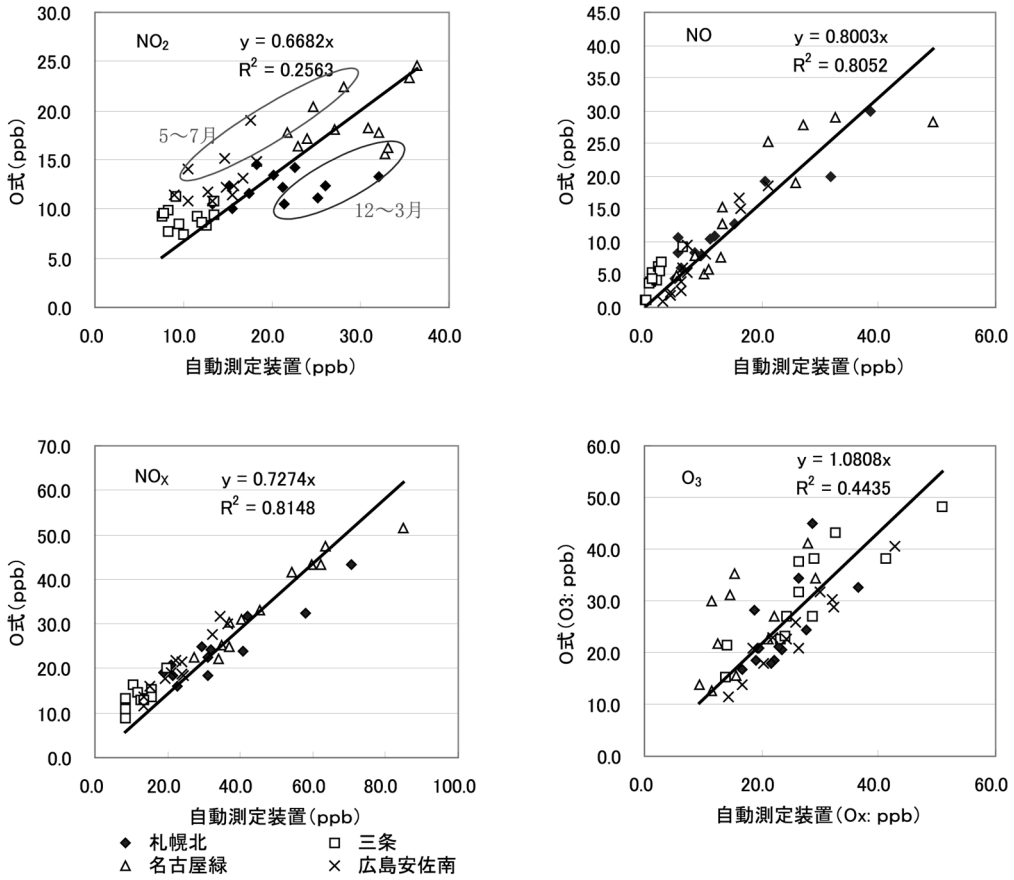


図 5.4.3.6　自動測定装置による月平均値と O 式パッシブ法による測定結果の比較

表 5.5.2.1 各地点における SO_2，HNO_3，O_3 および粒子状物質の月平均沈着速度

（1）2003年5月（春季）

	SO_2の月平均沈着速度（m/sec）						HNO_3の月平均沈着速度（m/sec）						O_3の月平均沈着速度（m/sec）						粒子状物質の月平均沈着速度（m/sec）					
地点名	市街地	森林	農地	草地	積雪	水面	市街地	森林	農地	草地	積雪	水面	市街地	森林	農地	草地	積雪	水面	市街地	森林	農地	草地	積雪	水面
札幌	0.16	0.70	0.72	0.51	—	0.47	11.97	7.12	2.38	1.88	—	0.47	0.24	0.14	0.43	0.34	—	0.02	0.09	0.26	0.19	0.19	—	0.18
仙台	0.16	1.12	0.75	0.56	—	0.32	8.13	4.85	1.63	1.28	—	0.32	0.24	0.15	0.40	0.31	—	0.03	0.09	0.21	0.18	0.17	—	0.19
新潟	0.16	0.69	0.63	0.45	—	0.33	8.50	5.07	1.70	1.34	—	0.33	0.24	0.14	0.40	0.31	—	0.02	0.09	0.23	0.19	0.19	—	0.21
東京	0.16	0.69	0.66	0.48	—	0.31	7.94	4.74	1.59	1.25	—	0.31	0.24	0.14	0.41	0.32	—	0.02	0.10	0.20	0.17	0.16	—	0.17
長野	0.16	0.49	0.60	0.41	—	0.38	9.61	5.73	1.93	1.52	—	0.38	0.24	0.14	0.41	0.32	—	0.02	0.09	0.25	0.20	0.20	—	0.21
名古屋	0.16	0.86	0.67	0.49	—	0.29	7.67	4.57	1.53	1.20	—	0.29	0.24	0.14	0.39	0.31	—	0.02	0.09	0.20	0.16	0.16	—	0.17
金沢	0.16	0.94	0.76	0.56	—	0.35	9.02	5.38	1.80	1.42	—	0.35	0.24	0.15	0.42	0.33	—	0.02	0.09	0.24	0.21	0.20	—	0.22
奈良	0.16	0.85	0.52	0.39	—	0.16	4.36	2.61	0.87	0.69	—	0.16	0.23	0.15	0.33	0.26	—	0.03	0.08	0.15	0.14	0.14	—	0.16
大阪	0.16	0.68	0.63	0.45	—	0.28	7.41	4.42	1.48	1.16	—	0.28	0.24	0.14	0.39	0.31	—	0.02	0.09	0.20	0.17	0.17	—	0.18
松江	0.16	1.19	0.86	0.64	—	0.37	9.51	5.67	1.90	1.50	—	0.37	0.24	0.15	0.42	0.33	—	0.03	0.09	0.24	0.19	0.19	—	0.20
広島	0.16	1.22	0.87	0.65	—	0.41	10.48	6.24	2.09	1.65	—	0.41	0.24	0.15	0.44	0.34	—	0.03	0.10	0.25	0.19	0.19	—	0.19
高知	0.16	0.92	0.59	0.45	—	0.20	5.15	3.08	1.03	0.81	—	0.20	0.23	0.15	0.35	0.28	—	0.03	0.08	0.16	0.15	0.15	—	0.17
福岡	0.16	0.78	0.69	0.51	—	0.33	8.39	5.00	1.68	1.33	—	0.33	0.24	0.14	0.39	0.31	—	0.02	0.09	0.21	0.18	0.17	—	0.18
鹿児島	0.16	0.80	0.72	0.54	—	0.37	9.53	5.68	1.90	1.50	—	0.37	0.24	0.14	0.42	0.33	—	0.02	0.09	0.21	0.16	0.16	—	0.16
那覇	0.16	1.30	1.03	0.80	—	0.48	12.33	7.34	2.45	1.94	—	0.49	0.24	0.15	0.46	0.36	—	0.03	0.10	0.25	0.19	0.18	—	0.17
平均値	0.16	0.88	0.71	0.53	—	0.34	8.67	5.17	1.73	1.37	—	0.34	0.24	0.15	0.40	0.32	—	0.02	0.09	0.22	0.18	0.18	—	0.18
最大値	0.16	1.30	1.03	0.80	—	0.48	12.33	7.34	2.45	1.94	—	0.49	0.24	0.15	0.46	0.36	—	0.03	0.10	0.26	0.21	0.20	—	0.22
最小値	0.16	0.49	0.52	0.39	—	0.16	4.36	2.61	0.87	0.16	—	0.16	0.23	0.14	0.33	0.26	—	0.02	0.08	0.15	0.14	0.14	—	0.16

（2）2003年8月（夏季）

	SO_2の月平均沈着速度（m/sec）						HNO_3の月平均沈着速度（m/sec）						O_3の月平均沈着速度（m/sec）						粒子状物質の月平均沈着速度（m/sec）					
地点名	市街地	森林	農地	草地	積雪	水面	市街地	森林	農地	草地	積雪	水面	市街地	森林	農地	草地	積雪	水面	市街地	森林	農地	草地	積雪	水面
札幌	0.19	1.10	0.80	0.64	—	0.37	9.54	5.68	1.91	1.51	—	0.38	0.24	0.14	0.31	0.31	—	0.02	0.09	0.22	0.17	0.16	—	0.16
仙台	0.19	2.27	0.95	0.76	—	0.25	6.35	3.78	1.27	1.00	—	0.25	0.23	0.16	0.29	0.29	—	0.05	0.08	0.15	0.12	0.11	—	0.11
新潟	0.19	1.16	0.74	0.60	—	0.30	7.68	4.58	1.54	1.22	—	0.30	0.24	0.15	0.30	0.30	—	0.03	0.09	0.19	0.15	0.15	—	0.16
東京	0.19	1.07	0.76	0.62	—	0.32	8.27	4.93	1.65	1.30	—	0.32	0.24	0.14	0.31	0.32	—	0.03	0.10	0.20	0.16	0.16	—	0.16
長野	0.19	0.83	0.60	0.48	—	0.27	6.94	4.14	1.40	1.10	—	0.27	0.24	0.15	0.29	0.28	—	0.02	0.08	0.19	0.16	0.16	—	0.17
名古屋	0.19	1.44	0.83	0.66	—	0.30	7.74	4.62	1.55	1.22	—	0.30	0.24	0.15	0.30	0.30	—	0.03	0.09	0.20	0.16	0.16	—	0.17
金沢	0.19	1.68	0.96	0.77	—	0.36	9.28	5.53	1.86	1.47	—	0.37	0.24	0.16	0.32	0.32	—	0.04	0.09	0.21	0.16	0.16	—	0.16
奈良	0.19	0.99	0.50	0.39	—	0.13	3.46	2.08	0.70	0.55	—	0.13	0.23	0.15	0.25	0.23	—	0.03	0.07	0.13	0.12	0.12	—	0.14
大阪	0.19	0.94	0.68	0.54	—	0.29	7.40	4.41	1.48	1.17	—	0.29	0.24	0.15	0.31	0.30	—	0.02	0.09	0.20	0.17	0.17	—	0.19
松江	0.19	1.41	0.86	0.68	—	0.33	8.54	5.09	1.71	1.35	—	0.34	0.24	0.16	0.31	0.31	—	0.03	0.09	0.21	0.17	0.17	—	0.17
広島	0.19	1.60	0.94	0.75	—	0.37	9.53	5.67	1.90	1.50	—	0.37	0.24	0.16	0.33	0.33	—	0.03	0.10	0.23	0.18	0.18	—	0.18
高知	0.19	0.85	0.56	0.44	—	0.19	5.01	3.00	1.01	0.80	—	0.19	0.23	0.15	0.28	0.27	—	0.02	0.08	0.17	0.16	0.16	—	0.18
福岡	0.19	0.86	0.63	0.50	—	0.26	6.64	3.97	1.34	1.05	—	0.26	0.24	0.14	0.29	0.28	—	0.02	0.08	0.19	0.16	0.16	—	0.18
鹿児島	0.19	0.75	0.65	0.52	—	0.31	8.08	4.82	1.62	1.27	—	0.31	0.24	0.14	0.31	0.30	—	0.02	0.09	0.22	0.19	0.19	—	0.20
那覇	0.20	0.94	0.87	0.71	—	0.52	13.99	8.30	2.76	2.17	—	0.54	0.24	0.15	0.34	0.34	—	0.02	0.10	0.28	0.20	0.20	—	0.16
平均値	0.19	1.19	0.75	0.60	—	0.31	7.90	4.71	1.58	1.25	—	0.31	0.24	0.15	0.30	0.30	—	0.03	0.09	0.20	0.16	0.16	—	0.17
最大値	0.20	2.27	0.96	0.77	—	0.52	13.99	8.30	2.76	2.17	—	0.54	0.24	0.16	0.34	0.34	—	0.05	0.10	0.28	0.20	0.20	—	0.20
最小値	0.19	0.75	0.50	0.39	—	0.13	3.46	2.08	0.70	0.55	—	0.13	0.23	0.14	0.25	0.23	—	0.02	0.07	0.13	0.12	0.11	—	0.11

（3）2003年11月（秋季）

	SO_2の月平均沈着速度（m/sec）						HNO_3の月平均沈着速度（m/sec）						O_3の月平均沈着速度（m/sec）						粒子状物質の月平均沈着速度（m/sec）					
地点名	市街地	森林	農地	草地	積雪	水面	市街地	森林	農地	草地	積雪	水面	市街地	森林	農地	草地	積雪	水面	市街地	森林	農地	草地	積雪	水面
札幌	0.19	0.73	0.57	0.48	—	0.38	9.84	5.83	1.93	1.52	—	0.38	0.24	0.10	0.30	0.29	—	0.02	0.09	0.17	0.11	0.10	—	0.09
仙台	0.19	1.25	0.68	0.56	—	0.29	8.00	4.74	1.55	1.22	—	0.29	0.24	0.12	0.31	0.29	—	0.03	0.09	0.15	0.10	0.10	—	0.09
新潟	0.19	0.80	0.56	0.47	—	0.34	8.86	5.25	1.74	1.37	—	0.34	0.24	0.10	0.30	0.28	—	0.02	0.09	0.16	0.10	0.10	—	0.08
東京	0.19	0.88	0.61	0.51	—	0.31	8.29	4.91	1.62	1.28	—	0.31	0.24	0.11	0.31	0.29	—	0.02	0.10	0.15	0.10	0.10	—	0.09
長野	0.19	0.81	0.52	0.44	—	0.27	7.11	4.22	1.40	1.10	—	0.27	0.24	0.11	0.28	0.26	—	0.02	0.08	0.14	0.11	0.10	—	0.10
名古屋	0.19	1.25	0.61	0.50	—	0.24	6.57	3.89	1.28	1.00	—	0.24	0.24	0.12	0.29	0.27	—	0.03	0.09	0.13	0.10	0.10	—	0.09
金沢	0.19	1.47	0.84	0.71	—	0.42	10.93	6.48	2.15	1.69	—	0.42	0.24	0.12	0.33	0.31	—	0.03	0.10	0.18	0.12	0.11	—	0.09
奈良	0.18	1.02	0.43	0.35	—	0.11	3.14	1.86	0.61	0.48	—	0.11	0.23	0.13	0.23	0.21	—	0.03	0.06	0.08	0.06	0.06	—	0.07
大阪	0.19	0.90	0.53	0.44	—	0.22	5.98	3.54	1.16	0.91	—	0.22	0.24	0.11	0.28	0.26	—	0.03	0.09	0.13	0.10	0.09	—	0.09
松江	0.19	1.21	0.70	0.59	—	0.34	8.94	5.31	1.76	1.39	—	0.34	0.24	0.12	0.30	0.29	—	0.03	0.09	0.16	0.11	0.10	—	0.09
広島	0.19	1.92	0.98	0.82	—	0.42	11.01	6.53	2.17	1.71	—	0.42	0.24	0.13	0.33	0.32	—	0.04	0.10	0.19	0.13	0.12	—	0.10
高知	0.19	0.90	0.47	0.38	—	0.17	4.70	2.79	0.91	0.72	—	0.17	0.23	0.12	0.27	0.25	—	0.03	0.08	0.12	0.10	0.10	—	0.10
福岡	0.19	0.68	0.46	0.39	—	0.24	6.32	3.75	1.24	0.98	—	0.24	0.24	0.11	0.28	0.26	—	0.02	0.08	0.13	0.10	0.10	—	0.10
鹿児島	0.19	0.80	0.58	0.49	—	0.31	8.45	5.01	1.65	1.30	—	0.31	0.24	0.11	0.31	0.29	—	0.02	0.09	0.17	0.13	0.13	—	0.12
那覇	0.20	0.97	0.79	0.69	—	0.61	15.84	9.41	3.14	2.48	—	0.62	0.25	0.11	0.35	0.34	—	0.02	0.10	0.24	0.15	0.14	—	0.10
平均値	0.19	1.04	0.62	0.52	—	0.31	8.26	4.90	1.62	1.28	—	0.31	0.24	0.12	0.30	0.28	—	0.03	0.09	0.15	0.11	0.10	—	0.09
最大値	0.20	1.92	0.98	0.82	—	0.61	15.84	9.41	3.14	2.48	—	0.62	0.25	0.13	0.35	0.34	—	0.04	0.10	0.24	0.15	0.14	—	0.12
最小値	0.18	0.68	0.43	0.35	—	0.11	3.14	1.86	0.61	0.48	—	0.11	0.23	0.10	0.23	0.21	—	0.02	0.06	0.08	0.06	0.06	—	0.07

（4）2004年2月（冬季）

	SO_2の月平均沈着速度（m/sec）						HNO_3の月平均沈着速度（m/sec）						O_3の月平均沈着速度（m/sec）						粒子状物質の月平均沈着速度（m/sec）					
地点名	市街地	森林	農地	草地	積雪	水面	市街地	森林	農地	草地	積雪	水面	市街地	森林	農地	草地	積雪	水面	市街地	森林	農地	草地	積雪	水面
札幌	0.46	0.85	0.82	0.72	0.25	0.40	10.23	6.08	2.02	1.60	0.60	0.40	0.14	0.08	0.08	0.08	0.03	0.03	0.09	0.18	0.12	0.12	0.10	0.10
仙台	0.19	0.71	0.65	0.43	—	0.37	9.85	5.85	1.94	1.53	—	0.37	0.24	0.12	0.46	0.30	—	0.02	0.09	0.19	0.14	0.14	—	0.13
新潟	0.47	0.78	0.85	0.76	0.24	0.45	11.44	6.80	2.27	1.79	0.67	0.45	0.14	0.08	0.07	0.07	0.02	0.02	0.10	0.20	0.13	0.13	0.11	0.11
東京	0.19	0.26	0.52	0.29	—	0.34	9.51	5.63	1.85	1.45	—	0.34	0.24	0.11	0.47	0.30	—	0.02	0.10	0.20	0.16	0.16	—	0.16
長野	0.44	0.61	0.56	0.49	0.15	0.22	5.77	3.43	1.14	0.89	0.33	0.22	0.14	0.09	0.08	0.08	0.03	0.02	0.08	0.15	0.13	0.13	0.14	0.14
名古屋	0.19	0.78	0.65	0.44	—	0.32	8.77	5.19	1.70	1.34	—	0.32	0.24	0.12	0.45	0.29	—	0.02	0.09	0.18	0.14	0.13	—	0.13
金沢	0.47	1.54	1.11	0.96	—	0.52	13.62	8.09	2.68	2.12	—	0.53	0.14	0.09	0.09	0.09	—	0.03	0.10	0.22	0.14	0.13	—	0.10
奈良	0.19	0.50	0.43	0.28	—	0.16	4.53	2.69	0.88	0.69	—	0.16	0.23	0.12	0.35	0.24	—	0.02	0.08	0.13	0.11	0.11	—	0.12
大阪	0.19	0.39	0.50	0.30	—	0.28	7.79	4.61	1.51	1.19	—	0.28	0.24	0.11	0.42	0.27	—	0.02	0.09	0.17	0.13	0.13	—	0.13
松江	0.45	0.76	0.77	0.68	0.19	0.47	12.26	7.28	2.42	1.91	0.72	0.47	0.14	0.09	0.08	0.08	0.03	0.02	0.09	0.20	0.14	0.13	0.11	0.11
広島	0.19	0.82	0.59	0.49	—	0.39	10.49	6.22	2.05	1.62	—	0.39	0.24	0.12	0.32	0.31	—	0.02	0.10	0.21	0.16	0.16	—	0.15
高知	0.19	0.39	0.43	0.27	—	0.18	5.21	3.09	1.01	0.79	—	0.18	0.23	0.11	0.37	0.25	—	0.02	0.08	0.15	0.14	0.14	—	0.16
福岡	0.19	0.32	0.50	0.29	—	0.30	8.05	4.78	1.58	1.25	—	0.30	0.24	0.11	0.43	0.28	—	0.02	0.09	0.17	0.15	0.15	—	0.15
鹿児島	0.19	0.50	0.60	0.39	—	0.34	9.38	5.55	1.82	1.43	—	0.34	0.24	0.11	0.46	0.30	—	0.02	0.09	0.18	0.14	0.13	—	0.13
那覇	0.20	0.65	0.78	0.52	—	0.52	13.96	8.27	2.72	2.14	—	0.52	0.24	0.12	0.52	0.33	—	0.02	0.10	0.23	0.16	0.15	—	0.13
平均値	0.28	0.66	0.65	0.49	0.21	0.35	9.39	5.57	1.84	1.45	0.58	0.35	0.21	0.10	0.31	0.22	0.03	0.02	0.09	0.18	0.14	0.14	0.11	0.13
最大値	0.47	1.54	1.11	0.96	0.25	0.52	13.96	8.27	2.72	2.14	0.72	0.53	0.24	0.12	0.52	0.33	0.03	0.03	0.10	0.23	0.16	0.16	0.14	0.16
最小値	0.19	0.26	0.43	0.27	0.15	0.16	4.53	2.69	0.88	0.69	0.33	0.16	0.14	0.08	0.07	0.07	0.02	0.02	0.08	0.13	0.11	0.11	0.10	0.10

街地：0.23–0.24(平均値0.24cm/sec)，森林地域：0.14–0.16(0.15)，農地：0.25–0.34(0.30)，草地：0.23–0.34(0.30)，水面：0.02–0.05(0.03)であり，平均値は農地，草地が最も大きく，水面が最も小さかった。秋季では市街地：0.23–0.25(平均値0.24cm/sec)，森林地域：0.10–0.13(0.12)，農地：0.23–0.35(0.30)，草地：0.21–0.34(0.28)，水面：0.02–0.04(0.03)であり，平均値は春季と同様に農地が最も大きく，水面が最も小さかった。冬季では市街地：0.14–0.24(平均値0.21cm/sec)，森林地域：0.08–0.12(0.10)，農　地：0.07–0.52(0.31)，草　地：0.07–0.33(0.22)，積雪：0.02–0.03(0.03)，水面：0.02–0.03(0.02)であり，平均値は春季，秋季と同様に農地が最も大きく，水面が最も小さかった。

粒子状物質(SO_4^{2-}，NO_3^-)について春季では市街地：0.08–0.10(平均値0.09cm/sec)，森林地域：0.15–0.26(0.22)，農地：0.14–0.21(0.18)，草地：0.14–0.20(0.18)，水面：0.16–0.22(0.18)であり，平均値は森林地域が最も大きく，市街地が最も小さかった。夏季では市街地：0.07–0.10(平均値0.09cm/sec)，森林地域：0.13–0.28(0.30)，農地：0.12–0.20(0.16)，草地：0.11–0.20(0.16)，水面：0.11–0.20(0.17)であり，平均値は春季と同様に森林地域が最も大きく，市街地が最も小さかった。秋季では市街地：0.06–0.10(平均値0.09cm/sec)，森林地域：0.08－0.24(0.15)，農地：0.06–0.15(0.11)，草地：0.06–0.14(0.10)，水面：0.07–0.12(0.09)であり，平均値は春季，夏季と同様に森林地域が最も大きく，市街地と水面が最も小さかった。冬季では市街地：0.08–0.10(平均値0.09cm/sec)，森林地域：0.13–0.23(0.18)，農地：0.11–0.16(0.14)，草　地：0.11–0.16(0.14)，積　雪：0.10–0.14(0.11)，水面：0.10–0.16(0.13)であり，平均値は春季，夏季および秋季と同様に森林地域が最も大きく，市街地が最も小さかった。

表 5.5.2.2 に沈着速度を計算した地点についてFP法および自動測定機(O_3)で測定している地点の1 km²の土地利用を示した。FP法によるガス(SO_2，HNO_3)および粒子状物質(SO_4^{2-}，NO_3^-)の月平均濃度および自動測定機によるO_3と月平均沈着速度と土地利用により得られた各地点における乾性沈着量を**図 5.5.2.1** に示した。沈着量は，SO_2について春季では0.20–1.34(平均値0.58) kmol/(km²・month)(以下，単位を略)であり，広島安佐南が最も大きかった。夏季では0.17–1.65(平均値0.55)であり，広島安佐南が最も大きかった。秋季では0.24–1.64(平均値0.63)であり，喜入が最も大きかった。冬季では0.36–2.48(平均値1.22)であり，喜入が最も大きかった。平均値は冬季が最も大きく，夏季が最も小さかった。

HNO_3について春季では0.65–9.71(平均値4.61)であり，長野が最も大きかった。夏季では0.46–12.33(平均値4.29)であり，名古屋緑が最も大きかった。秋季では0.23–5.39(平均値1.39)であり，喜入が最も大きかった。冬季では0.19–5.18(平均値1.44)であり，喜入が最も大きかった。平均値は春季が最も大きく，秋季が最も小さかった。

SO_4^{2-}について春季では0.09–0.35(平均値0.21)であり，金沢が最も大きかった。夏季では0.07–0.37(平均値0.16)であり，広島安佐南が最も大きかった。秋季では0.04–0.28(平均値0.09)であり，喜入が最も大きかった。冬季では0.06–0.29(平均値0.17)であり，広島安佐南が最も大きかった。平均値は春季が最も大きく，秋季が最も小さかった。

NO_3^-について春季では0.03–0.38(平均値0.12)であり，騎西が最も大きかった。夏季では0.01–0.10(平均値0.04)であり，騎西が最も大きかった。秋季では0.01–0.19(平均値0.09)であり，騎西が最も大きかった。冬季では0.01–0.40(平均値0.17)であり，騎西が最も大きかった。平均値は冬季が最も大きく，夏季が最も小さかった。

O_3について春季では7.12–18.13(平均値11.39)であり，三条が最も大きかった。夏季では2.87–7.84(平均値5.54)であり，騎西が最も大きかった。秋季では2.22–7.75(平均値4.12)であり，喜入が最も大きかった。冬季では3.49–11.66(平均値6.22)であり，喜入が最も大きかった。平均値は春季が最も大きく，秋季が最も小さかった。

図 5.5.2.2 に各地点におけるガスと粒子状物質の乾性沈着量を比較した。SO_2とSO_4^{2-}についてSO_4^{2-}の割合($SO_4^{2-}/(SO_2+SO_4^{2-})$)は，春季では0.08–0.46(平均値0.30)，夏季では0.11–0.52(平均値0.26)，秋季では0.06–0.24(平均値0.15)，冬

表 5.5.2.2 各地点の土地利用

(1)FP 法

	道府県	地点名	市街地			森林	農地		草地		水面			
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	合計
1	北海道	札幌北	40.0%	6.0%	46.0%	0.0%	0.0%	0.0%	1.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	100%
4	北海道	札幌白石	66.0%	15.0%	1.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	18.0%	0.0%	0.0%	100%
6	新潟	新潟曽和	12.0%	0.0%	11.0%	0.0%	64.0%	8.0%	2.0%	0.0%	3.0%	0.0%	0.0%	100%
7	新潟	新潟小新	12.0%	0.0%	9.0%	0.0%	58.0%	8.0%	0.0%	0.0%	13.0%	0.0%	0.0%	100%
12	埼玉	騎西	23.0%	0.0%	3.0%	0.0%	44.0%	24.0%	0.0%	0.0%	6.0%	0.0%	0.0%	100%
13	長野	長野	78.0%	5.0%	3.0%	0.0%	4.0%	0.0%	0.0%	0.0%	10.0%	0.0%	0.0%	100%
16	愛知	名古屋緑	68.0%	0.0%	18.0%	7.0%	0.0%	5.0%	0.0%	0.0%	2.0%	0.0%	0.0%	100%
18	石川	金沢	11.0%	0.0%	29.0%	28.0%	16.0%	10.0%	3.0%	0.0%	3.0%	0.0%	0.0%	100%
21	奈良	奈良	55.0%	0.0%	11.0%	0.0%	34.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	100%
22	大阪	大阪	62.0%	5.0%	12.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	21.0%	0.0%	0.0%	100%
25	島根	松江	8.0%	0.0%	2.0%	7.0%	79.0%	3.0%	0.0%	0.0%	1.0%	0.0%	0.0%	100%
26	広島	広島安佐南	10.0%	0.0%	3.0%	67.0%	18.0%	0.0%	0.0%	0.0%	2.0%	0.0%	0.0%	100%
29	高知	香北	0.0%	0.0%	0.0%	100.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	100%
30	福岡	太宰府	49.0%	5.0%	11.0%	0.0%	29.0%	2.0%	1.0%	0.0%	3.0%	0.0%	0.0%	100%
32	鹿児島	喜入	45.0%	0.0%	8.0%	13.0%	15.0%	4.0%	0.0%	0.0%	5.0%	1.0%	9.0%	100%

(2)自動測定機

	道府県	地点名	市街地			森林	農地		草地		水面			
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	合計
1	北海道	札幌北	40.0%	6.0%	46.0%	0.0%	0.0%	7.0%	1.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	100%
4	宮城	丸森	3.0%	0.0%	0.0%	46.0%	24.0%	21.0%	6.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	100%
15	新潟	三条	40.0%	0.0%	3.0%	0.0%	57.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	100%
11	埼玉	騎西	23.0%	0.0%	3.0%	0.0%	44.0%	24.0%	0.0%	0.0%	6.0%	0.0%	0.0%	100%
20	長野	長野	78.0%	5.0%	3.0%	0.0%	4.0%	0.0%	0.0%	0.0%	10.0%	0.0%	0.0%	100%
23	愛知	名古屋緑	68.0%	0.0%	18.0%	7.0%	0.0%	5.0%	0.0%	0.0%	2.0%	0.0%	0.0%	100%
29	奈良	奈良	55.0%	0.0%	11.0%	0.0%	34.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	100%
27	大阪	大阪	25.0%	4.0%	2.0%	0.0%	0.0%	1.0%	2.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	100%
32	島根	松江	25.0%	4.0%	2.0%	7.0%	0.0%	1.0%	2.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	100%
34	広島	広島安佐南	10.0%	0.0%	3.0%	67.0%	18.0%	0.0%	0.0%	0.0%	2.0%	0.0%	0.0%	100%
40	福岡	太宰府	49.0%	5.0%	11.0%	0.0%	29.0%	2.0%	1.0%	0.0%	3.0%	0.0%	0.0%	100%
46	鹿児島	喜入	45.0%	0.0%	8.0%	13.0%	15.0%	4.0%	0.0%	0.0%	5.0%	1.0%	9.0%	100%

1：建物用地　2：幹線交通用地　3：その他の用地　4：森林　5：田　6：その他の農用地　7：荒地　8：ゴルフ場　9：河川地および湖沼
10：海浜　11：海水

季では0.04–0.35(平均値0.15)であり，いずれもガス状に比べて粒子状の割合が低いが，春季に比較的高く，秋季と冬季に低かった。また，HNO_3とNO_3^-について，NO_3^-の割合(NO_3^-/(HNO_3+NO_3^-))は，春季では0.00–0.07(平均値0.03)，夏季では0.00–0.06(平均値0.02)，秋季では0.01–0.16(平均値0.08)，冬季では0.01–0.26(平均値0.13)であり，いずれもガス状に比べて粒子状の割合が低いが，冬季に比較的高く，夏季に低かった。このことは冬季にHNO_3ガスが凝縮することなどのためと考えられる。

5.6 乾性沈着量と湿性沈着量の比較

図 5.6.1 に各地点におけるSO_4^{2-}およびNO_3^-の湿性沈着量と乾性沈着量を比較した。SO_4^{2-}について乾性沈着量と湿性沈着量の比(Dry/Wet)は，春季では0.09–0.58(平均値0.37)，夏季では0.15–0.72(平均値0.33)，秋季では0.13–1.09(平均値0.35)，冬季では0.19–3.74(平均値0.79)であり，平均値で比較すれば春季，夏季，秋季では乾性沈着量は湿性沈着量の約30–40%程度であるが，冬季では約80%程度となり，冬季に乾性沈着量の比率が高く，騎西では乾性沈着量が湿性沈着量の3.7倍であった。NO_3^-について乾性沈着量と湿性

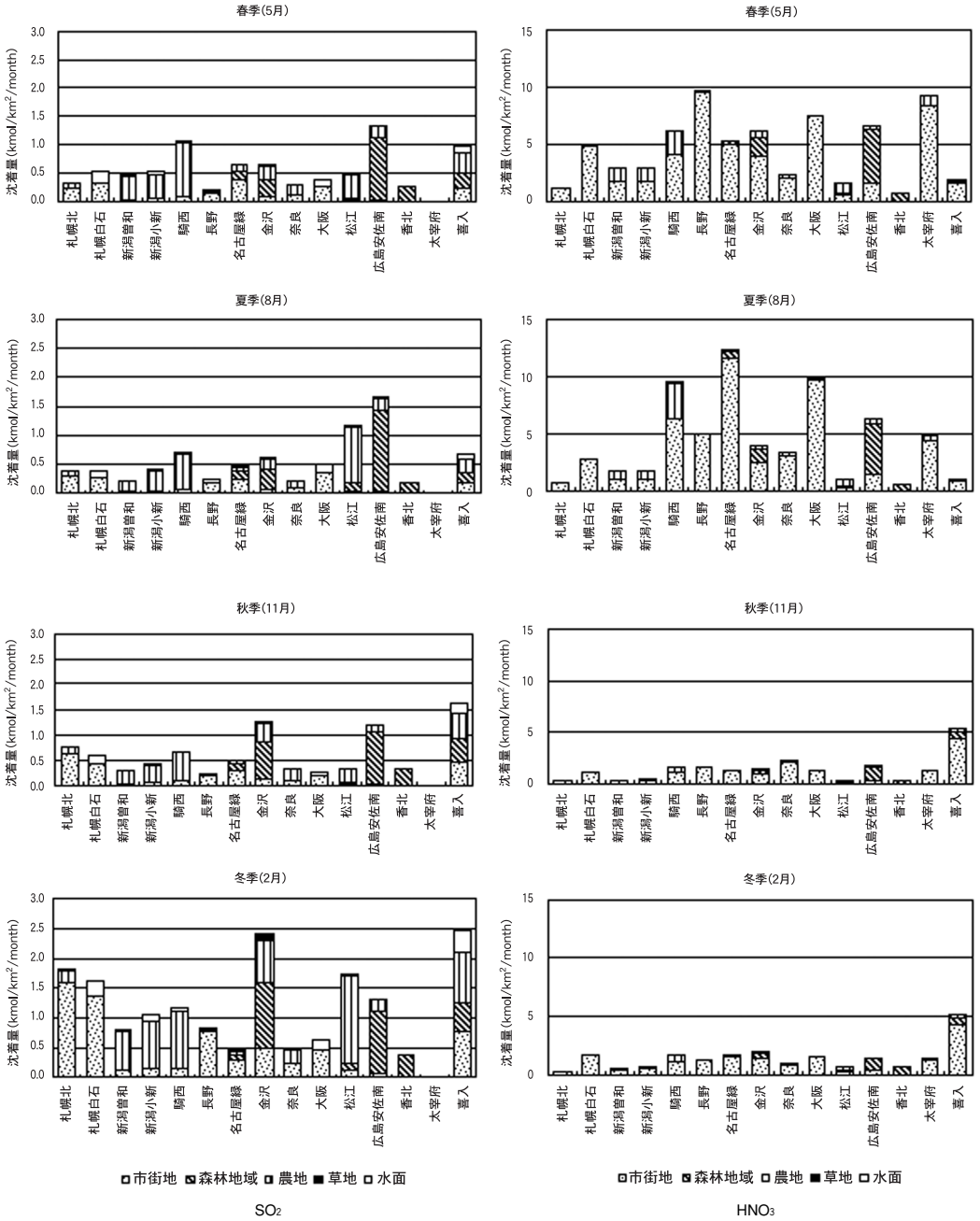


図 5.5.2.1　各地点における SO_2，HNO_3，SO_4^{2-}，NO_3^- および O_3 乾性沈着量(1)

沈着量の比(Dry/Wet)は，春季では0.22–6.07(平均値2.66)，夏季では0.22–5.39(平均値1.64)，秋季では0.17–5.40(平均値0.94)，冬季では0.09–3.40(平均値1.19)であり，平均値で比較すれば春季では乾性沈着量が湿性沈着量の約2.7倍，夏季では約1.6倍，秋季と冬季では乾性沈着量が湿性沈着量と同程度であった。このように，SO_4^{2-}については湿性沈着量が乾性沈着量よりも多く，一方，NO_3^-については総じて乾性沈着量の割合が多く，今回算出していない NO_2の寄与を考慮すれ

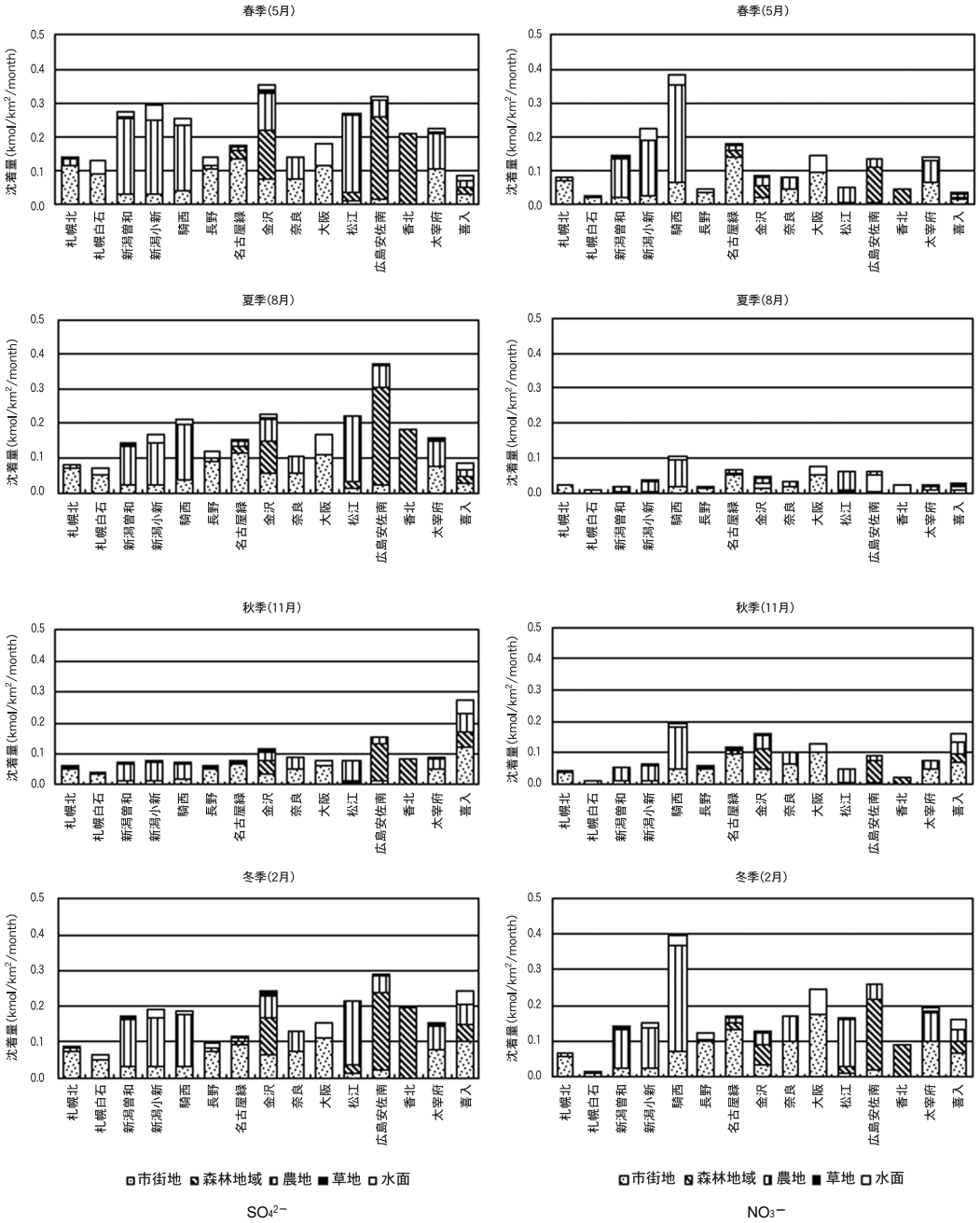


図 5.5.2.1　各地点における SO_2，HNO_3，SO_4^{2-}，NO_3^- および O_3 乾性沈着量(2)

ば，より乾性沈着量が多いと考えられた。

5.7　乾性沈着に関するまとめ

フィルターパック法(FP 法)およびパッシブ法(O 式，N 式)を用いて粒子状水溶性成分，SO_2，HNO_3，HCl，NH_3，NO_2，NO，(NO_X)および O_3濃度等を測定し，乾性沈着評価のための基礎データを整備するとともに，それぞれの測定方法の特性について検討した。また，捕集期間の気象データなどからインファレンシャル法により一部の乾性沈着量の算出を行った。その結果，以下のことが

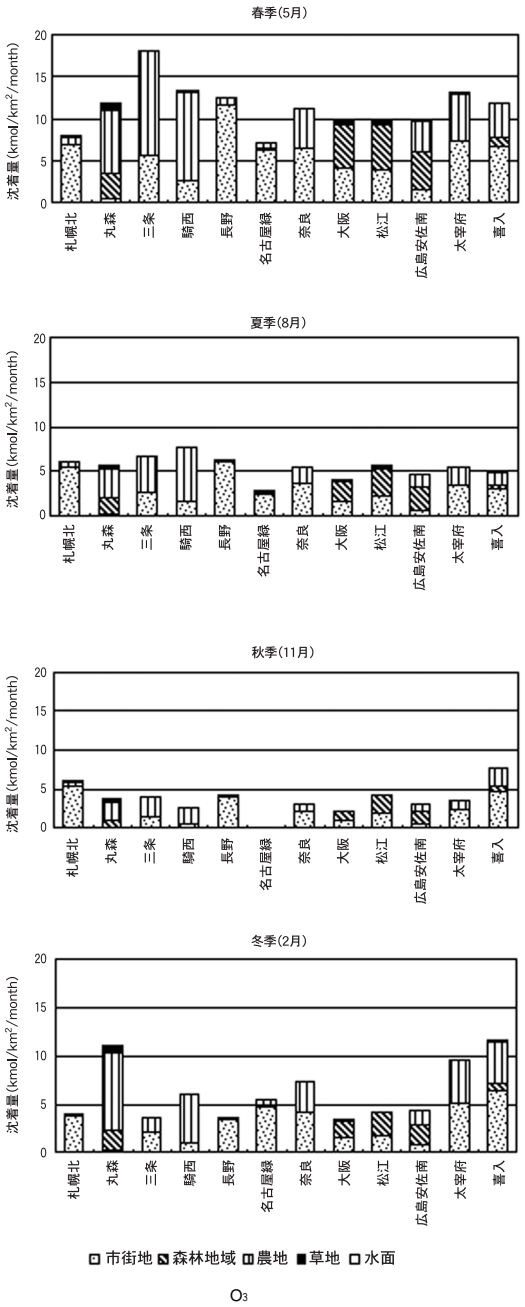


図 5.5.2.1　各地点における SO_2，HNO_3，SO_4^{2-}，NO_3^- および O_3 乾性沈着量(3)

明らかになった。なお，地域区分はＰ：太平洋側，Ｊ：日本海側，Ｉ：瀬戸内海沿岸，Ｅ：東シナ海沿岸，排出量区分は排出量順にＬ，Ｍ，Ｓとする。

１）平成15年度の乾性沈着調査は，44機関72地点で実施され，FP 法：28機関32地点，パッシブ：33機関59地点であった。パッシブの内訳は，Ｏ式パッシブ法は19機関38地点，Ｎ式パッシブ法は17機関24地点であった。

２）開発中のＮ式パッシブ法では以下のことが分かった。

①ポリアミドろ紙を用いたＮ式パッシブ法では，NO_3^- 捕集量（HNO_3 に相当する）と FP 法による HNO_3 濃度の間に13地点中10地点で有意の相関がみられ，10地点の全データについての相関係数は0.906であった。

②含浸ろ紙を用いたＮ式パッシブ法では，自動測定装置あるいは FP 法で得られた成分濃度との相関係数は，O_3（$NaNO_2$＋K_2CO_3）は0.657，SO_2（$NaNO_2$＋K_2CO_3）は0.918，HCl（$NaNO_2$＋K_2CO_3）は0.636，NH_3（H_3PO_4）は0.647，NO_2（TEA）は0.624 び NO_X（TEA＋PTIO）は0.757であった。

③Ｎ式パッシブ法から算出されたガス濃度では，各地点の年平均値は HNO_3 で３−34nmol/m³，SO_2 で11−159nmol/m³，O_3 で403−2713nmol/m³，HCl で９−64nmol/m³，NH_3 で28−247nmol/m³，NO_2 で123−1140nmol/m³，NO_X で160−1434nmol/m³ であり，排出区分別では，HNO_3 および SO_2 濃度はＬ＞Ｍ＞Ｓであり，前者は６～８月の夏に高く，後者は１～３月の冬に高かった。一方，O_3 濃度はＬがＭやＳよりも低濃度であり，春から夏にかけてやや高かった。HCl 濃度はＬ＞Ｍ≒Ｓで，ＬとＭでは夏に高かったがＳではそのような傾向は見られなかった。また地域別（Ｐ，Ｊ，Ｉ）では，HNO_3 濃度はＩ＞Ｐ＞Ｊで，いずれも夏季に高く，冬季に低かった。SO_2 濃度はＰ＞Ｉ＞Ｊで，O_3 濃度はＪ＞Ｐ＞Ｉで，HCl 濃度はＰ＞Ｊ≒Ｉであった。

３）FP 法による粒子状成分濃度では，以下のことがわかった。なお，本文で示したように FP 法ではＥは大宰府と喜入の２地点のみの平均値であり，喜入における成分濃度は桜島火山の影響を強く受けたと考えられる特異な

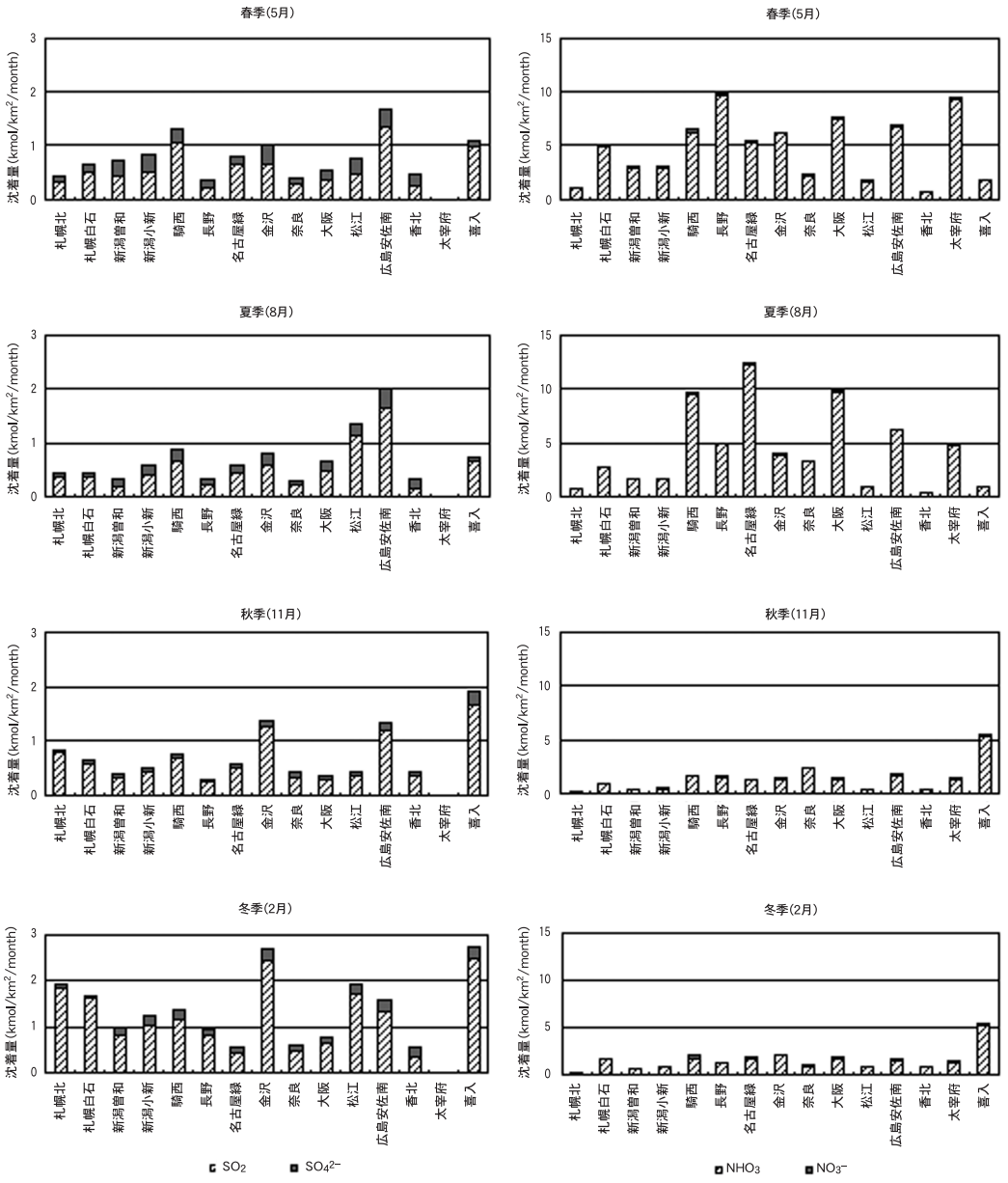
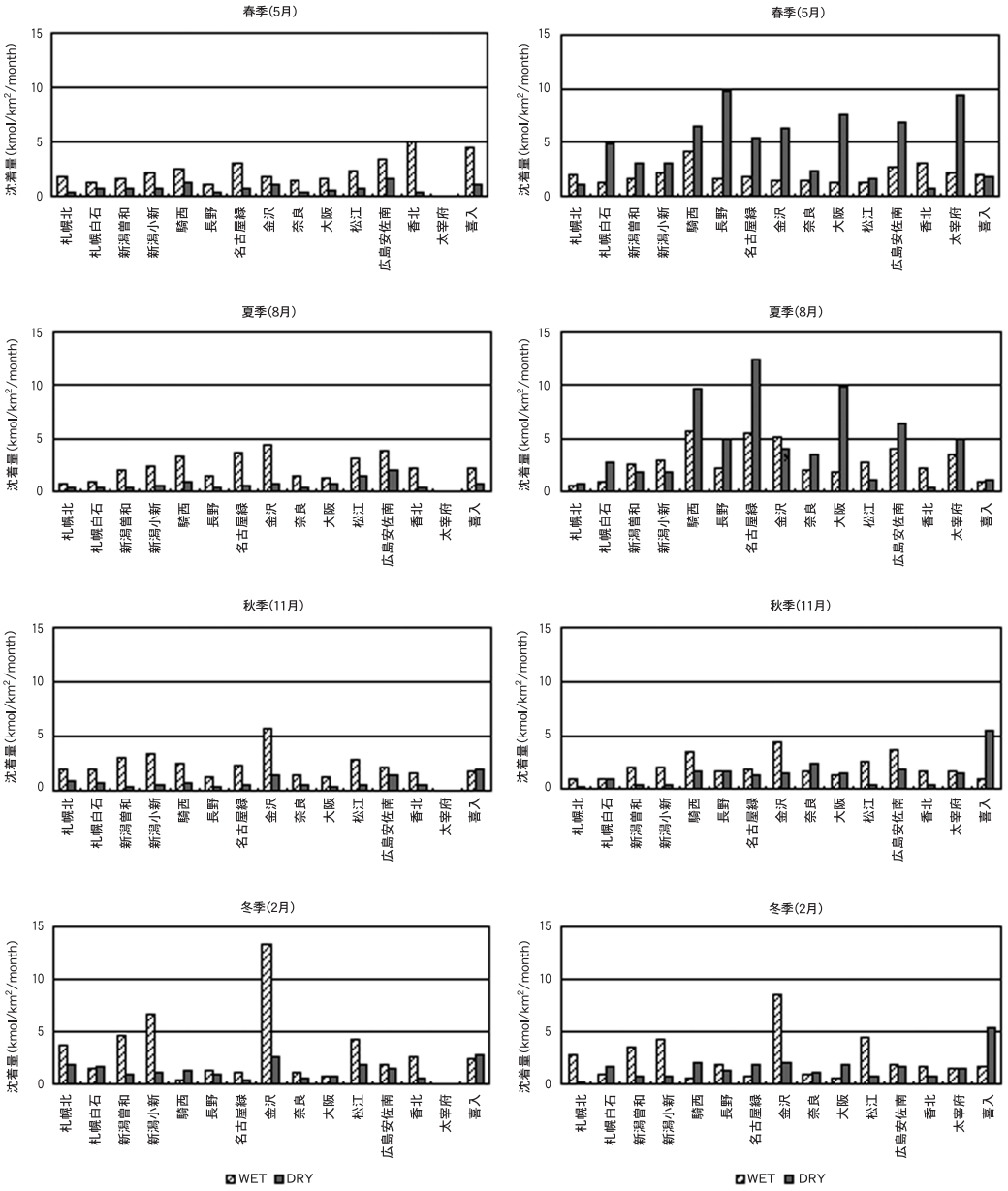


図 5.5.2.2　各地点におけるガスと粒子状物質の乾性沈着量の比較

挙動を示し，Eでの平均値がこの地域全体の濃度状況を必ずしも反映したものでないと考えられることからここではEについての解析結果を省略した。

① SO_4^{2-}およびK^+の年平均値は喜入(68.9および8.70nmol/m³)で，NO_3^-およびNH_4^+の年平均値は前橋(86.4および134nmol/m³)で，Cl^-，Na^+およびMg^{2+}の年平均値は新潟小新(89.6，102および11.9nmol/m³)で，Ca^{2+}の年平均値は奈良(20.5nmol/m³)で観測された。

②地域区分，排出量区分別年平均値では，陰イオンは，PはNO_3^-，JはCl^-が占める割合が高かった。陽イオンはほとんど



(1)湿性沈着量（SO_4^{2-}）と乾性沈着量（SO_2＋SO_4^{2-}）

(2)湿性沈着量（NO_2^-）と乾性沈着量（HNO_3＋NO_3^-）

図 5.6.1　各地点における湿性沈着量と乾性沈着量の比較

の地域区分でNH_4^+の占める割合が高く，特にＰとＩは50％を超えた。ＪはNa^+の比率が他の地域区分より高かった。

③排出量区分別年平均値では，各粒子成分の当量濃度の合計値は，排出量区分Ｌ，Ｍ，Ｓの順となったが，ＬとＭの差は小さく，ＳはＬ，Ｍの７割程度であった。ＳはＬ，ＭよりSO$_4^{2-}$，NO_3^-，NH_4^+濃度が小さく，陽イオンはNH_4^+を除く項目のＬ，ＭとＳの差は小さかった。

④地域区分別の算術平均濃度の経月変化では，nss-SO$_4^{2-}$濃度ではＥを除く地域区

分間の差は小さく，６月頃に高濃度となり，10−１月に低濃度となった。NO_3^-濃度は全体的に夏季に低く，４−５月，２−３月に高くなった。地域区分別では春から夏にかけてはＰとＩで高くなり，冬季はＰ，Ｉが同程度で推移した。Ｊは低濃度で推移した。Cl^-とNa^+濃度は４月から８月までは地域区分による差が小さく，９月以降に地域区分間の差が大きくなった。Cl^-濃度は夏季に低く冬季に高い傾向を示した。地域区分別ではＪで高く，Ｐで低い。Cl^-とNa^+濃度の推移はかならずしも一致せず，夏季は特にCl^-/Na^+濃度比が低下する傾向がみられた。NH_4^+は，地域区分別にみると，Ｊは低濃度で推移した。nss−Ca^{2+}濃度は４月から８月までは地域区分による差が小さいが，９月以降に地域区分間の差が大きくなり，Ｉは高濃度，Ｊは低濃度で推移した。全地域区分で２～３月に高濃度となった原因として，同時期は黄砂が飛来することが多いため，土壌粒子の輸送現象の影響が考えられた。K^+は，地域区分による違いや季節変動は小さく，Mg^{2+}はNa^+の挙動と似ていた。

⑤排出量区分別では，nss−SO_4^{2-}，NO_3^-，NH_4^+，nss−Ca^{2+}濃度は，Ｌ，Ｍの差は小さく，ＳはＬ，Ｍに比べて低濃度で推移した。NO_3^-濃度やnss−Ca^{2+}濃度はＳで季節変動が小さかった。Cl^-とNa^+濃度は全体的に排出量区分による差は小さかったが，12月から２月までは差が大きくなった。12月から２月までのCl^-/Na^+比は，Ｌで高く，Ｓで低くなっていた。

⑥ほぼ海塩由来であるNa^+とCl^-の濃度比(Cl^-/Na^+)は0.721と，海塩組成比1.18に比べてかなり少ない傾向にある。一方，Na^+とCl^-＋HCl（T−Cl^-）の濃度比は1.16と海塩の組成比とほぼ同等の値となった。また，HNO_3濃度と粒子のCl^-/Na^+濃度比の関係をみるとばらつきは大きいが，HNO_3濃度が高いほどCl^-/Na^+比が小さくなる傾向がみられた。以上のことから，海塩由来のNaClからかなりの量のCl^-が揮散している可能性が示唆されたが，この反応が大気中，またはろ紙上のどちらで起こっている割合が多いかについてはさらに検討が必要であった。

４）FP法によるガス状成分濃度(HNO_3，SO_2，HCl，NH_3)では，以下のことが分かった。なお，粒子状成分濃度の場合と同様にＥについての解析結果は省略した。

①中央値は月平均，年平均ともに，NH_3＞SO_2＞HCl＞HNO_3の順に高かった。最高値は月平均値ではNH_3＞SO_2＞HNO_3＞HClの順に，年平均値ではNH_3＞SO_2＞HCl＞HNO_3の順に高かった。地点別に見るとHNO_3は騎西，SO_2は神戸須磨，NH_3は前橋が月平均，年平均共に最高値を，HClは豊橋(月平均)，喜入(年平均)がそれぞれ最高値を記録した。

②全国の平均値でみると，酸性ガスではSO_2＞HCl＞HNO_3の順に高かった。一方塩基性のNH_3は140.4nmol/m^3で全酸性ガスの107.0nmol/m^3より1.31倍多かった。Ｅを除外した３地域について全酸性ガスおよびこれに対するNH_3の比を比較すると，全酸性ガスではＩ＞Ｐ＞Ｊの順に高い。NH_3との比はＰ(2.13)＞Ｉ(1.07)＝Ｊ(1.07)となり，Ｉ，Ｊがほぼ等モル比であるのに対して，ＰではNH_3が全酸性ガスに対してモル比で２倍も存在していることになる。年平均値の排出量別平均値の比較を行った。排出量区分では酸性ガスについてみるといずれの成分も，Ｌ＞Ｍ＞Ｓの傾向が見られた。ただしＬとＭの差は小さかった。NH_3はＭ，Ｌほぼ同レベルであるが若干Ｍが高く，ＳはＭ，Ｌの約半分程度であった。全酸性ガスに対するNH_3の比を比較すると，Ｓ(1.46)＝Ｍ(1.42)＞Ｌ(1.17)となり，いずれの地域でも地域的な区分で見られたような大きな差はなかった。

③ガス成分の経月変化では，HNO_3の場合，全28地点のうち24地点で，４～10月に高濃度，11～３月に低濃度を示した。ただ

し高濃度の期間中，７月にほとんどの地点で極小値を示し，４～10月に特に高い濃度を示したのは前橋，騎西，豊橋，徳島，大阪などP，Iの地域で見られた。SO_2の場合は28地点中23地点で１年を通じて約100nmol/m^3以下のレベルで，春季，冬季に若干上昇するものの大きな変動は見られなかった。札幌北，札幌白石，神戸須磨，徳島の４地点では10月ころまでは約100nmol/m^3以下の低濃度だが，11月頃から上昇して冬季に150から400 nmol/m^3の高濃度に達した。HCl の場合は，27地点中25地点で春季，秋季の二山型の変動が見られ，冬季に極小値があるが，夏季にも若干極小値がみられ，前述のHNO_3と良く似たパターンといえる。地域別に見ると，PやI地域では，豊橋，騎西，神戸須磨のような高濃度の地点から香北，伊自良湖，広島安佐南のような低濃度の地点まで濃度レベルの大きく異なる地点がそれぞれの地域に含まれている。一方，J地域では，50nmo/m^3を若干超える札幌白石，新潟小新，小杉の３地点以外の10地点は，全て40nmol/m^3以下の地点であった。全体を通して，HCl はHNO_3にみられたほど顕著な特徴はないが，全体的にHNO_3と似た経月変化がほとんどの地点で見られたが，HNO_3では冬季には濃度が急激に低下するのに対し，HCl では冬季における濃度の低下が小さく，結果として年間を通じての変化が緩やかであった。NH_3の場合は，28地点中26地点でHCl と比較的類似し，春季，秋季の二山型の変動がみられた。地域別に見ると，P地域では伊自良湖，海南のような低濃度の地点はあるものの特に高い前橋や豊橋のような高濃度の地点も含まれていて地点間の濃度差が大きい。J地域では13地点のすべてが０～200 nmol/m^3の，I地域では６地点のすべてが70～285nmol/m^3の範囲内の濃度で地点間の差が少なかった。

５）O式パッシブ法によるガス状成分濃度では，以下のことが分かった。なお，地域区分ではEおよびIは２地点と少なく，ここでは解析結果を省略した。

①SO_2およびNH_3では，中央値は月平均，年平均共に，NH_3＞SO_2であり，月平均値の最高値はSO_2≒NH_3，年平均値の場合はNH_3＞SO_2であった。地点別に見るとSO_2は札幌白石が月平均の最高値(6.36ppb)と年平均の最高値(2.37ppb)を，NH_3は熊本が月平均の最高値(6.16 ppb)と年平均の最高値(4.65ppb)を記録した。全国の平均値でみると，NH_3は1.43ppb でSO_2の3.4倍も多い。地域の平均値を比較すると，SO_2＋NH_3はP(15地点)がJ(18地点)より高く，特にNH_3がJの0.85ppb に比べて，Pが1.91ppbと高い傾向が見られた。年平均値の排出量別平均値では，SO_2およびNH_3ともL＞M＞Sの傾向が見られたSO_2の経月変化では，37地点中29地点で１年を通じて約１ppb 以下のレベルで大きな変動は見られなかった。また37地点中７地点で春季，夏季は低く冬季に２ppb 以上の高濃度を示した。地域別に見るとPではほとんど前者の挙動を，J地域では北海道の４地点で後者の挙動を示し，他の地点では前者の挙動を示した。NH_3では，Pでは青森名川，宮城大和，八幡平など比較的高濃度を示す地点から，福島天栄などの低濃度の地点まで，地点間の濃度レベルの差が大きかった。一方Jでは，札幌北を除くと，17地点のすべてが０～２ppb の範囲内で推移し地点間の差が少なかった。経月変動では，Eを除くいずれの地域でも変化に若干の違いはあるものの，年間を通じて１～３ppb の低濃度で推移した。

②NO_2，NO，NO_XおよびO_3の月最高濃度および年平均最高濃度は，NO_2はいずれも神戸須磨で，NO は札幌北(月)，新潟上山(年)で，NO_Xはいずれも名古屋緑で，O_3は青森雲谷(月)，八幡平(年)で観測された。また地域区分ではNO_2は主

にLで濃度が高いが，一部Mでも高く，北海道では夏に濃度が低く，春および秋に高い場合が多く，神戸須磨でも同様であった。他の地域では春および夏に濃度が高い場合が多かった。NOは主にLで高いが，一部M(札幌北)，S(阿蘇)でも高く，概ね秋～冬に濃度が高い場合が多くみられた。NO_Xは主にLで高いが，一部M，S(阿蘇)でも高かった。札幌市内3地点および名古屋などでは秋～冬に，新潟県内3地点，郡山朝日および小名浜などでは秋に濃度が高く，仙台根白石および青森名川などでは春～夏に濃度が高かった。O_3は主にSで高く，一部M(郡山堀口)でも高かった。いずれも春に高く，夏に低い傾向の場合が多かったが，名古屋，小名浜および熊本のように8～10月にかけて小さなピークが見られる場合があった。

③ SO_2，NH_3についてO式パッシブ法とFP法あるいは自動測定装置による測定結果の比較を行った。SO_2，では，自動≧FP法≫O式パッシブ法となり，O式パッシブ法が他の2法より低めの値となる傾向の強いことが示唆された。NH_3では，FP法≫O式パッシブ法の傾向がみられた。

④ NO_2，NO，NO_XおよびO_3についてO式パッシブ法と自動測定装置による測定結果(O_3は自動の濃度はO_X濃度)の比較を行った。いずれもO式パッシブ法による濃度が高めの傾向が認められた。特にNO_2ではその傾向が顕著であった。NO_2で自動の濃度がより高い場合は冬に，自動の濃度と比較的よく合致する場合は5－7月の場合が認められた。また，O_3の場合は，O式パッシブ法による濃度が高い場合があり，それらは夏場にみられた。

6）乾性沈着量を求める方法として，インファレンシャル法の乾性沈着量推計モデルVer.2を開発した。主な改良および新項目は以下の通りである。

① SO_2の乾性沈着速度算出法の改良

②粒子状物質の乾性沈着速度算出モデルの追加

③ O_3の乾性沈着速度算出モデルの追加

7）全国15地点(札幌，仙台，新潟，東京，長野，名古屋，金沢，奈良，大阪，松江，広島，高知，福岡，鹿児島，那覇)で各季節の代表的な月(春季：5月，夏季：8月，秋季：11月，冬季：2月)毎に成分ごとの沈着速度および乾性沈着量の計算を行った。

①沈着速度では，SO_2については，春季，夏季および秋季は森林地域が最も大きく，市街地が最も小さかった。冬季は農地が最も大きく，積雪が最も小さかった。HNO_3については，いずれの季節も市街地が最も大きく，水面が最も小さかった。O_3については，春季，秋季および冬季は農地が最も大きく，水面が最も小さかった。夏季は農地と草地が最も大きく，水面が最も小さかった。粒子状物質(SO_4^{2-}，NO_3^-)については，いずれの月も森林地域が最も大きく，市街地が最も小さかった。

②調査地点を含む1kmメッシュの土地利用割合から乾性沈着量を算出した。沈着量は，SO_2の15地点の平均沈着量は，春季は0.58kmol/km^2/month(以下単位省略)，夏季は0.55，秋季は0.63および冬季は1.22であり，冬季が最も多かった。地点別沈着量では，5月および夏季は広島安佐南で最も大きく，秋季は喜入が，2月は金沢が最も多かった。

③ HNO_3の15地点の平均沈着量は，春季は4.61，夏季は4.29，秋季は1.39および2月は1.44であり，春季が最も多かった。地点別沈着量では，春季は長野が，夏季は名古屋緑が，秋季，冬季は喜入が最も多かった。

④ SO_4^{2-}の15地点の平均沈着量は，春季は0.21，夏季は0.16，秋季は0.09および冬季は0.17であり，春季が最も多かった。地点別沈着量では，春季は金沢が，夏季，冬季は広島安佐南が，秋季は喜入が最も多かった。

⑤ NO_3^-の15地点の平均沈着量は，春季は0.12，夏季は0.04，秋季は0.09および冬季は0.17であり，冬季が最も多かった。地点別沈着量では，いずれの季節も騎西が最も多かった。

⑥ O_3の15(12)地点の平均沈着量は，春季は11.4，夏季は5.54，秋季は4.12および冬季は6.22であり，春季が最も多かった。地点別沈着量では，春季は三条が，夏季は騎西が，秋季および冬季は喜入が最も多かった。

⑦ガスと粒子状物質の乾性沈着量を比較した結果，硫酸態であるSO_2とSO_4^{2-}は，いずれの季節もガス状に比べて粒子状の割合が低いが，春季に粒子状物質の割合が比較的高かった。また，硝酸態であるHNO_3とNO_3^-は，いずれもガス状に比べて粒子状の割合が低いが，冬季が粒子状物質の割合が比較的高かった。

８）乾性沈着量と湿性沈着量の平均的割合は，硫酸態では，春季，夏季，秋季は乾性沈着量は湿性沈着量の約30-40％程度であるが，冬季では約80％程度であり，騎西では3.7倍と乾性沈着量が多かった。硝酸態では春季では乾性沈着量が湿性沈着量の約2.7倍，夏季では約1.6倍，秋季と冬季では乾性沈着量が湿性沈着量と同程度であり，総じて乾性沈着量の割合が多く，今回算出していないNO_2の寄与を考慮すれば，より乾性沈着量が多いと考えられた。

—参　考　文　献—

1）全国環境研協議会　酸性雨研究部会，第３次全国調査結果，全国環境研会誌，28，pp. 127-196，2003.

2）野口泉，松田和秀，乾性沈着量推計ファイルの開発北海道環境科学研究センター所報，30，p23-28，2003.

3）Yoshinori Nishikawa: Simultaneous Measurement of Nitric Acid Sulfur Dioxide and Ammonia in Air using a Passive Sampling Polyamide Filter, J. Environ. Chem., 14(２), 351-355, 2004.

4）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．

5）苫小牧 FRS のデータは，国立環境研地球環境研究センターとの共同研究による．

6）全国環境研協議会　酸性雨研究部会，第３次全国調査結果，全国環境研会誌，26，pp. 66-116，2001.

7）Network Center for EANET, Data Report on the Acid Deposition in the East Asian Region 2003, 2005.

8）全国環境研協議会　酸性雨研究部会，第４次酸性雨全国調査実施要領，2003.

9）斉藤勝美，世界遺産白神山地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）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—，全国環境研究会誌，29(１)25-35，2004.

11）松本光弘，玉置元則，平木隆年，藍川昌秀，田口圭介，西川嘉範：４段ろ紙法による乾性沈着測定の問題点—ポリアミドろ紙によるNH_3ガス捕集のメカニズム—，環境と測定技術，28(３)55-60，2001.

12）環境庁大気保全局大気規制課監修，浮遊粒子状物質対策検討会著，浮遊粒子状物質汚染予測マニュアル，東洋館出版社，p232-238(1997)

13）環境庁大気保全局大気規制課監修，酸性雨調査法研究会編，酸性雨調査法　ぎょうせい　p267-268(1993)

14）野口泉，松田和秀，乾性沈着量推計ファイルの開発北海道環境科学研究センター所報，第30号，p23-28，2003.（URL:http://www.hokkaido-ies.go.jp/seisakuka/acid_rain/kanseichinchaku/kanseichinchaku.htm）

15）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.

16）Wesely, M.L., Parameterization of surface resistances to gaseous dry deposition In regional-scale numerical model, Atmospheric Environment, 23, pp. 1293-1304, 1989.

17）Erisman, J.W., Baldocchi, D., Modeling dry deposition of SO_2, Tellus, 46B, 159-171, 1994.

18）Walcek, C. J., Brost, R. A., Chang, J. S., Wesely, M. L., SO_2, sulfate and HNO_3deposition velocities computed using regional land use and meteorological data, Atmospheric Environment, 20, 949-964, 1986.

19）Wesely, M.L., Cook D. R., Hart R. L. and Speer R. E., Parameterization of surface resistances to gaseous dry deposition In regional-scale numerical model,Journal of Geophys. Res. 90, pp. 2131-2143, 1985.

（注：本文中にも記した通り，ページ数の都合上，付表については次号に紹介する）