

第4次酸性雨全国調査報告書(平成16年度)

全国環境研協議会

はじめに

酸性雨問題は、「地球規模の環境問題」として、1980年代から地方自治体、国等の研究機関において調査研究が行われております。全環研酸性雨調査研究部会では、統一した調査方法により広域的な状況を把握するために1991年度から第1次～第4次の全国共同調査を実施してきました。

第1次調査(1991～1993年度)では、ろ過式によるバルク調査を行い、全国的な降水の酸性化と、硫酸酸化物と窒素酸化物の酸性化への寄与を明らかにしました。第2次調査(1995～1997年度)では夏季、冬季に日単位調査(バケツ使用)及び酸性雨による大理石等への影響調査を行いました。この結果、冬季に日本海側で沈着量が多いことから大陸からの酸性物質の移流の可能性が示唆され、また酸性物質による大理石等への影響が認められました。第3次調査(1999～2001年度)では、湿性沈着(降雨時開放型捕集装置)に加えて乾性沈着を把握するために、4段ろ紙法によるガス・エアロゾル調査を実施しました。この結果、都市部における酸性雨の状況、硫酸酸化物や窒素酸化物の地域特性、特に大気中のガス成分、粒子状成分濃度について全国的な季節変化、空間分布を明らかにし、この結果を基に、国に先駆け初めて乾性沈着量の推定値を示すことができました。第4次調査(2003～2005年度)では乾性沈着量の空間分布について、より正確に把握するために、第3次の調査内容に加えて、パッシブ法によるガス成分の補完調査を実施しました。

今回は、2003年度から開始した第4次調査(3年間)の2年目(2004年度)の調査結果を報告いたします。

このように当部会ではそれぞれの調査目標を定め、全国の会員機関の担当者が一致協力して酸性雨調査を実施し、酸性雨の実態を明らかにする上で先駆的な役割を果たしてきました。その成果は逐次全国環境研会誌に公表してまいりました。

日本は、大気酸性化に対して都市汚染、火山、大陸からの汚染物質等の影響を受けています。特に東アジアの経済発展に伴う酸性物質の排出量の増大は「越境大気汚染」による広域的な影響が懸念され、また生態系等への影響の可能性も示唆されています。このため、今後とも全国的な湿性沈着量及び乾性沈着量の正確な評価が必要であり、国の酸性雨調査と相互補完しながら全国的なモニタリングが必要ではないかと思えます。またこれまで本部会で培った調査手法を生かし、東アジア酸性雨モニタリングネットワークの構築に国際協力として貢献し、酸性雨調査研究部会、また全環研としての役割を果たしたいと考えております。

最後に、このような酸性雨調査研究部会の活動が出来ましたのも会員機関並びに委員の方々のご協力とご尽力の賜物と感謝しております。また本部会に物心両面でご支援・ご協力をいただきました環境省、(独)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謝意を表します。今後と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。

平成18年7月

全国環境研協議会
酸性雨調査研究部会
部会長 吉村 健清
(福岡県保健環境研究所長)

1. 調査目的

本調査は、全国環境研協議会傘下の研究機関による共同調査として、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を目的として実施した。本調査では、湿性沈着と乾性沈着のモニタリングを行った。

2. 調査方法

2.1 調査参加機関、調査組織および調査地点

2004年度調査参加機関は表 2.1 に示す57機関であり、2005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 調査結果の収集および解析

調査結果の収集は支部委員が行い、データの整理及び解析等のため部会組織内に表 2.3 に示す班編成をした。

2.3 調査地点の属性および調査内容

調査地点の属性及び調査内容を表 2.4 に示す。

湿性沈着調査は61地点、及び乾性沈着調査は89地点である。フィルターパック法による調査は34地点、O式パッシブ法による調査は38地点及びN式パッシブ法による調査は23地点であった。

2.4 調査期間

調査期間は2003年度から3ヶ年とし、2004年度は原則として2004年3月29日から2005年3月28日とした。

2.5 試料採取分析方法

2.5.1 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、冷蔵庫の設置により試料の変質防止対策を推奨した。試料採取は原則月曜日に行い、月及び季節の区切りは表 2.5 に示す通りとした。なお、環境省国設局の月区切りとは異なるので若干の数値の違いがある。

表 2.1 調査参加機関(2004年度)

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

表 2.2 全国環境研協議会酸性雨調査研究部会組織(2004年度)

区 分	機 関 名	氏 名
部会長	福岡県保健環境研究所	吉村 健清
理事委員	鹿児島県環境保健センター	宮田 義彦
支部委員	山形県環境科学研究センター	小野 保博
	千葉県環境研究センター	押尾 敏夫
	富山県環境科学センター	溝口 俊明
	香川県環境保健研究センター	小山 健
	長崎県衛生公害研究所	森 淳子
委員	北海道環境科学研究センター	野口 泉
	新潟県保健環境科学研究センター	武 直子
	埼玉県環境科学国際センター	松本 利恵
	千葉県環境研究センター	押尾 敏夫
	大阪府環境情報センター	西川 嘉範
	兵庫県立健康環境科学研究センター	山本 匡利
	名古屋市環境科学研究センター	山神真紀子
	山口県環境保健研究センター	嘉村久美子
有識者	沖縄県衛生環境研究所	友寄 喜貴
	(財)日本環境衛生センター・酸性雨研究センター	大泉 毅
	明星大学理工学部環境システム学科	松田 和秀
	国立環境研究所大気圏環境研究領域	村野健太郎
	国立環境研究所地球環境研究センター	向井 人史
	国立環境研究所地球環境研究センター	勝本 正之
事務局	環境省地球環境局環境保全対策課	吉森 信和
	福岡県保健環境研究所	大石 興弘

表 2.3 データ収集・管理及び調査報告書執筆分担

データ収集・管理班		解析等班		
グループ名	氏 名	グループ名	氏 名	主筆分担
データ収集	小野 保博	基本事項	押尾 敏夫	1, 2, 3
	押尾 敏夫			
	溝口 俊明			
	小山 健			
湿性沈着	森 淳子	湿性沈着	友寄 喜貴	4
	武 直子			
	溝口 俊明			
乾性沈着	野口 泉	乾性沈着	野口 泉	5
	嘉村久美子			
	野口 泉			
	小野 保博			
	西川 嘉範			
常時監視データ 気象データ	山神真紀子	QA/QC	森 淳子	別報
	押尾 敏夫			
	松本 利恵			
QA/QC	野口 泉	QA/QC	押尾 敏夫	
			野口 泉	

表 2.4 調査地点の属性及び調査内容の概要

都道府県名	地点名	調査機関名	排出区(注1)	経度	緯度	湿度(注2)	乾性(注3)	標高	海岸からの距離 (km)	サンプラー設置位置(注4)	土地利用区分
北海道	利尻	北海道環境科学研究所	S	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所	S	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所	M	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所	S	140.54	43.03	○	○	20	0.9	地上	未指定(農地)
	北海道	苫小牧FRS	L	141.51	42.74	◆	○	35	1.2	地上	未指定(森林)
	北海道	苫小牧静川	L	141.79	42.65	○	○	120	0.4	屋上	都市郊外
	北海道	札幌白石	L	141.38	43.06	○	○	14	17.0	地上14m	近接商業地域、市街地
	北海道	札幌南	M	141.33	42.94	○	○	160	26.0	地上5 m(装置:1.5m)	市街地(調整区域、森林地域)
	青森県	青森聖谷	M	140.77	40.75	○	○	160	9.3	地上1.5m	市街地調整区域
	青森県	青森名田	M	141.36	40.43	○	○	106.5	19.0	地上1 m	原野
	岩手県	八幡平	S	140.94	39.82	○	○	830	89.0	地上5 m	都市計画区域(森林地域)
	岩手県	盛岡	M	141.14	39.68	○	○	131	7.0	地上12m	準工業地域 市街地
	宮城県	尾花	M	141.17	38.55	○	○	165	1.8	平屋屋上	草地
	宮城県	宮城大和	S	140.68	38.46	○	○	533	31.5	地上1.5m	森林地域
	宮城県	牡鹿	M	141.52	38.39	○	○	50	2.5	地上1.5m	草地
	宮城県	仙台寺町	L	140.91	38.28	○	○	32	9.5	地上1.6m	市街地
	宮城県	宮城泉	M	140.82	37.86	○	○	75	20.0	地上1.7m	市街地
	宮城県	仙台黒石	M	140.80	38.34	○	○	50	9.6	地上1.4m	指定外地域(郊外)
	宮城県	仙台柳ヶ岡	L	140.90	38.26	○	○	35	9.0	地上3 m	近接商業地域(市街地)
	宮城県	仙台若林	L	140.95	38.26	○	○	4	5.0	地上1 m	工業用地
	秋田県	十和田湖	S	140.85	40.44	○	○	410	78.0	地上3 m	国立公園・沼澤
	秋田県	秋田森吉	S	140.53	40.00	○	○	730	53.0	地上3 m	森林
	秋田県	秋田大湯	M	140.01	39.98	○	○	-3.5	8.0	地上2 m	農地
	秋田県	秋田男鹿	S	139.85	39.89	○	○	10	0.5	地上3 m	住宅地
	秋田県	秋田雄和	S	140.27	39.61	○	○	40	17.0	地上2 m	農地
	秋田県	秋田雄物	S	140.72	39.67	○	○	187	62.0	地表2 m	農地(住宅地)
	秋田県	秋田雄物(スキ場)	S	140.77	39.77	○	○	720	68.0	地表2 m	農地
	秋田県	秋田仁別	M	140.22	39.80	○	○	150	15.0	地表5 mの屋上床から1 m	森林
	秋田県	秋田	M	140.12	39.73	○	○	5	5.5	地表2 m	住宅地
	秋田県	男鹿本山	S	140.76	39.90	○	○	677	1.8	地表2 m	森林
	山形県	尾花沢	S	140.54	38.53	○	○	366	60.0	地上16.8m	田園(森林地域)
	福島県	福島天栄	S	140.04	37.27	○	○	95	8.0	地上1.2m	田園
	福島県	郡山堀口	M	140.23	37.41	○	○	392	7.0	地上10m	田園
福島県	郡山朝日	M	140.36	37.40	○	○	242	6.0	地上10m	都市	
福島県	小名浜	S	140.89	36.96	○	○	3	2.5	地上約1.5m	第1種住居地域	
新潟県	新潟高田	M	138.94	37.85	○	○	33.94	2	地上2.5m	市街地調整区域	
新潟県	三条	M	138.97	37.64	○	○	2	17.0	地上3 m	住居地域	
新潟県	長岡	M	138.87	37.45	○	○	27	19.0	地上5 m	住居地域	
新潟県	上越	L	138.24	37.15	○	○	14	3.5	地上10m	住居地域	
新潟県	新潟大山	L	139.08	37.94	○	○	10	1.2	地上4.4m	住居地域	
新潟県	新潟上山	L	139.03	37.89	○	○	0	2.3	地上3 m	都市	
新潟県	新潟坂井	L	138.99	37.88	○	○	0	1.5	地上3 m	都市	
新潟県	新潟小新	L	138.99	37.87	○	○	0	1.7	地上15m	田園	
新潟県	日光	S	139.60	37.85	○	○	620	95.0	地上1.5m	住宅地	
栃木県	栃木保原	M	139.94	36.60	○	○	140	6.0	地上9 m(Wet&N), 3 m(Auto), 1.5m(FP)	住宅地	
群馬県	中之条	S	138.85	36.58	○	○	390	85.0	地上5 m	用途なし	
群馬県	前橋	M	139.10	36.40	○	○	120	110.0	地上約20m	市街地調整区域	
群馬県	安中	M	138.87	36.32	○	○	170	110.0	地上約5 m	住居専用	
群馬県	太田	L	139.37	36.27	○	○	45	90.0	地上約5 m	住居専用	
埼玉県	埼玉	L	139.56	36.09	○	○	13	5.5	地上11m	農業系	
千葉県	土気	L	140.26	35.53	○	○	72	2.0	測定用倉庫屋上	住宅地	
千葉県	市原	L	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	L	139.82	35.67	○	○	1	0.4	地上約20m	市街地	
神奈川県	横浜	L	139.35	35.35	○	○	60	95.0	地上1.5m	住宅地	
神奈川県	横浜	L	139.62	35.42	○	▲	20	1.3	地上約20m	住居地域	
神奈川県	川崎	L	139.72	35.51	○	▲	1	1.2	地上12.9m	住居	
長野県	長野	M	138.18	36.64	○	○	363	52.5	屋上	第1種住居	
静岡県	静岡小黒	M	138.40	34.97	○	○	14	3.6	3階屋上	住宅地	
静岡県	静岡北東	M	138.39	35.00	○	○	10	7.1	地上9.3m	市街地域	
富山県	小杉	L	137.10	36.70	○	○	▲	10	8.0	屋上(Wet:地上)	第1種中層住宅専用地域
石川県	金沢	M	136.71	36.53	○	○	120	1.4	地上14m	第2種住居専用地域	
石川県	鳥越	M	136.61	36.36	○	○	180	1.8	地上1.1m	未指定	
福井県	福井	M	136.26	36.07	○	○	11	18.0	地上9 m	市街地調整区域	
福井県	伊豆良濃	M	137.00	35.50	△	△	140	6.0	地上4.3m	林	
愛知県	豊橋	M	137.38	34.74	○	○	20	0.6	地上2階	住居地域	
愛知県	名古屋緑	L	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	L	136.61	34.95	○	○	10	2.0	2階屋上	準工業地域	
滋賀県	大津瀬田	L	135.93	34.97	○	○	170	60.0	地上12m	公園・緑地	
滋賀県	大津御坂	L	135.90	34.99	○	○	▲	87.2	35.0	地上12m	住宅地
京都府	京都八幡	L	135.69	34.87	△	△	▲	70	2.5	地上1.6m	住居地域
大阪府	大阪	L	135.54	34.68	○	○	▲	2	15.0	4階建屋上	準工業地域
大阪府	池田	L	135.45	34.83	○	○	▲	70	15.0	2階建屋上	第1種住居専用地域
大阪府	東大阪	L	135.64	34.67	○	○	▲	9.0	20.0	3階建屋上	商業地域
大阪府	堺	L	135.51	34.49	○	○	▲	77.0	12.0	3階建屋上	第2種住居専用地域
兵庫県	神戸須磨	L	135.13	34.65	○	○	▲	15	0.8	地上約17m	準工業地域
奈良県	奈良	L	135.82	34.67	○	○	▲	94	35.0	屋上	商業
和歌山県	海南	S	135.21	34.20	○	○	▲	15	0.4	地上	住宅地
鳥取県	鳥取若板	S	134.50	35.35	○	○	▲	820	31.0	地上2.5m	未
鳥取県	鳥取津	M	134.22	35.52	○	○	▲	2	2.0	2階建屋上	住
鳥取県	鳥取羽合	M	133.89	35.49	○	○	▲	2	1.5	2階建屋上	未
鳥取県	倉吉	M	133.85	35.44	○	○	17	7.0	4階建屋上	住	
鳥取県	米子	M	133.35	35.43	○	○	7	2.7	2階建屋上	商	
鳥取県	松江	M	133.01	35.48	○	○	5	6.0	地上設置	区域外	
広島県	広島安佐南	M	132.41	34.46	○	○	80	11.0	3階屋上 1.5m高	住居地域	
山口県	山口	M	131.43	34.15	○	○	13	13.0	地上(Wet), 2 F(N)	住居	
徳島県	徳島	M	134.56	34.07	○	○	2	3.5	地上18m	第2種住居地域	
香川県	高松	L	134.06	34.34	○	○	2	0.2	地上25m	第1種住居地域	
高知県	香北	S	133.87	33.59	○	○	230	2.1	地上	区域外	
福岡県	太宰府	L	130.50	33.51	○	○	27	18.0	地上15m	市街地調整区域	
福岡県	福岡	M	130.31	33.55	○	○	190	9.5	地上	市街地調整区域	
佐賀県	佐賀	M	130.27	33.27	○	○	4	1.1	地上	第1種住居地域	
長崎県	式見	M	129.80	32.79	○	○	7	1.2	地上1.5m	未指定	
熊本県	阿蘇	S	131.05	32.97	○	○	480	46.0	地上	未指定	
熊本県	人吉	S	130.76	32.21	○	○	120	28.0	屋上	住居専用	
熊本県	熊本	M	130.76	32.78	○	○	40	12.9	屋上	住宅地	
大分県	大分入住	S	131.25	33.04	○	○	560	35.0	地上1.3.5m(装置1.25m)	雑草地(牧草地)	
宮崎県	宮崎	M	131.42	31.83	○	○	20	3.5	地上15m	準工業地域	
鹿児島県	鹿児島	M	130.54	31.37	○	○	50	3.5	地上2.2m	未指定	
沖縄県	大里	M	127.75	26.19	○	○	109	1.8	2階屋上	未指定	

注1) SO₂及びNO_xの排出量による地域区分、L(少ない地域)~M(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, ◆:国立環境院・地球環境研究センターとの共同研究成果
 注4) ▲:パンプアップ部実施
 注5) Wet:湿性, FP:4段式紙, O:O式, N:N式

表 2.5 調査期間の季節・月区分

季節	月	2004年度	週
春	4	3月29日～4月26日	4
	5	4月26日～5月31日	5
	6	5月31日～6月28日	4
夏	7	6月28日～8月2日	5
	8	8月2日～8月30日	4
	9	8月30日～9月27日	4
秋	10	9月27日～11月1日	5
	11	11月1日～11月29日	4
	12	11月29日～12月27日	4
冬	1	12月27日～1月31日	5
	2	1月31日～2月28日	4
	3	2月28日～3月28日	4

注1) 週単位の試料交換日は原則月曜日とした。

注2) 月の区切りは環境省国設局と異なる。

2) 調査地点の選定

調査地点は1地点の場合には原則として都市域で行い、複数地点の場合には都市域を含み、都市域から20～30km離れた地点または(及び)地方に特有の地点で実施することとした。

3) 捕集方法

降水時開放型捕集装置(Wet-only サンプラー)を用いて降水のみを採取した。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には冬の期間に限りバルク捕集とすることも可とした。

4) 測定及び分析項目

測定及び分析項目は、降水量、pH、電気伝導率(以下、EC)及び SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ の各イオン濃度とした。フィールドブランク試料についても同様に行った。

5) 測定及び分析方法

降水量は、貯水量を捕集面積で除して算出し、溶存成分濃度は「湿性沈着モニタリング手引き書(第2版)」(環境省環境保全対策課、平成13年3月)に従い、降水量及びイオン成分濃度は小数点以下第1位まで、pH及びECは同第2位まで求めた。

6) 測定値の信頼性の確保

環境省、酸性前研究センターにより実施したラ

ウンドロビンテストに参加し、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た。

なお、イオンバランスによる方法とECによる方法とで測定値の信頼性を確保し、許容範囲を超える場合は、再分析を行うか測定結果にコメントを付けることとした。

2.5.2 乾性沈着

乾性沈着調査はフィルターパック(4段ろ紙)法、バッシブ法及び自動測定機による方法を採用した。試料採取は原則月曜日に行い、月及び季節の区切りは表2.4に示す通りとした。なお、環境省国設局の月区切りとは異なるので若干の数値の違いがある。

2.5.2.1 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。

2) 調査地点の選定

調査地点は、可能な限り湿性沈着の調査地点と同一地点を選定することとした。

3) 採取方法

試料採取は、第3次調査と同様に表2.5のろ紙を装着し、1l/分の吸引速度で連続採取(1週間で約10m³)を行い、積算流量計の使用を標準とするが、採取前後の流量の平均値から求めることも可とした。

各段の装着ろ紙は、表2.6に示す。K₂CO₃含浸ろ紙は6%K₂CO₃+2%グリセリン含浸セルロールろ紙、リン酸含浸ろ紙は5%リン酸+2%グリセリン含浸セルロースろ紙とした。

4) 試料保存と処理方法

試料採取後のろ紙は、1枚づつろ紙ケースに入れ、ポリ袋で密閉し、アルミ蒸着袋に入れ、分析時まで冷蔵保存した。成分の抽出は、キャップ付25mlポリプロピレン製試験管に、試料を少なくとも4つに細分して入れ、F0、F1、F3のろ紙は蒸留水、F2のろ紙は0.03% H_2O_2 溶液を各20ml加え、20分間振とう抽出した。抽出液は孔径0.45 μm のメンブランろ紙でろ過し、速やかに分析に供した。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た。

表 2.6 フィルターパック法による測定項目と使用ろ紙等

項目	ろ紙段数	ろ紙名	分析項目
エアロゾル成分	F0	PTFE	SO ₄ ²⁻ など水溶性成分
ガス状成分	F1	ポリアミド	HNO ₃ 及びHCl, SO ₂ , NH ₃ の一部
	F2	K ₂ CO ₃ 含浸	SO ₂ , HClの一部
	F3	リン酸含浸	NH ₃ の一部

2.5.2.2 パッシブ法

1) 試料採取周期

通年調査とし、1ヶ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(例えば県庁所在地)・工業地域、中小都市地域、田園地域、山林地域などから目的応じ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こととした。

3) 調査手法及び調査項目

調査手法は、N式パッシブ法または市販の「横浜市環境科学研究所方式 THE OGAWA サンプラー」(以下、O式パッシブ法)を採用した。

N式パッシブ法用ろ紙の前処理等の概要を表 2.7 に示す。なお、O式パッシブ法については付属マニュアルを参照することとした。

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た。

3. 気象概況、最近の大気汚染物質発生源の状況
本調査の背景として、強風・大雨等を含む気象

概況、日本の酸性沈着に大きく関与すると思われる最近の大気汚染物質発生源の状況及び一般環境における大気汚染状況以下に示す。

3.1 気象概況

2004年4月は、低気圧が日本海や沿海州を通過することが多く、日本の南岸を通過することが少なかった。このため北日本を除き移動性高気圧に覆われて晴れて暖かい日が多く、東・西日本では月平均気温が高く、日照時間はかなり多くなった。一方、北日本では一時的に寒気の影響を受け、下旬に雪が降ったところもあった。降水量は東北を中心に平年を上回ったところがあったが、そのほかの多くの地域では平年を下回った。特に、北海道の一部、東日本から南西諸島にかけての一部では平年の40%以下となり、大島(東京と)、津(三重県)、種子島(鹿児島県)では4月の降水量の最小値を更新した。

2004年5月は、低気圧は日本付近を通過することが多く、前線の活動も活発であったため、曇りや雨の日が多かった。また、太平洋高気圧の日本付近への張り出しは平年より強かったことや、低気圧、前線に吹き込む南風の影響により全国的に

表 2.7 N式パッシブ法用ろ紙の前処理等の概要

ろ紙		前処理	捕集項目
ポリアミド	Pall 社製 ULTIPOR N88	なし	HNO ₃ , NH ₃
NaNO ₂ 含浸	クロマト用セルロースろ紙	NaNO ₂ , KCO ₃ 各2g, グリセリン10mlを超純水で200mlを二分し, A/B液としそれぞれに浸漬したのち2時間程度自然乾燥させる。	O ₃ , SO ₂ , HCl
リン酸含浸		リン酸10ml, グリセリン4mlを超純水で200mlを二分し, A/B液としそれぞれに浸漬したのち2時間程度自然乾燥させる。	NH ₃
TEA含浸		TEA30ml, エチルアルコール4mlを超純水で200mlを二分し, A/B液としそれぞれに浸漬したのち2時間程度自然乾燥させる。	NO ₂ , SO ₂
TEA-PTIO含浸		PTIO0.6gを15%TEAアセトン溶液に溶解した混合液をTEA含浸ろ紙に50μl添加自然乾燥する。	NO _x

高温となった。下旬の終わりころには一時南下していた前線が再び北上し、西日本の一部で平年に比べ早い梅雨入りとなった。南西諸島は上旬から中旬にかけて梅雨入りしたが、全般に低気圧や前線が不活発で少雨の状況が続いた。降水量は、太平洋側の一部と南西諸島で平年を下回ったが、そのほかの地域では平年を上回った。特に北日本から西日本にかけての日本海側を中心に、平年の170%以上となったところが多く、広島(広島県)をはじめ、中国から中国地方にかけての15地点で5月の月降水量の最大値を更新した。

2004年6月は、5月29日鳩首、中国、四国地方が梅雨入りしたのに続き、6月6日～7日には近畿地方から東北地方にかけて梅雨入りした。しかし、オホーツク海高気圧がほとんど出現しなかったことなどにより梅雨前線の活動は不活発で、特に中旬は、日本付近が太平洋高気圧や移動性高気圧に覆われることが多かった。また、6月には台風が5個発生し、そのうち台風第4号と第6号が、位置が平年より北東に偏った太平洋高気圧の西のふちに沿って北上し、本土へ上陸した。統計を開始した昭和26年以来、6月の台風発生数5個は最多記録となり、6月に台風が2個上陸したのは平成9年に並ぶ上陸数の一位タイ記録となった。降水量は、東海地方と南西諸島などで平年を上回ったところがあったが、そのほかの多くの地域では平年を下回った。特に九州地方では平年の40%以下となったところがあり、人吉(熊本県)、牛深(熊本県)、では6月の月降水量の最小値を更新した。牛深での月降水量は52.0mmと平年の13%にとどまったのに対し、静岡では641.0mmと平年の226%に達した。

2004年7月は、中旬には仁方、福井、福島県など北陸から東北にかけて梅雨末期の豪雨が発生して甚大な災害をもたらした。また月末には台風第10号が日本の南海上を西進した後四国西部に上陸して中国地方を縦断したため、西日本を中心に大荒れの天気となった。東・西日本では月を通して高温が顕著であった。東日本太平洋側から西日本にかけての少雨も顕著であったが月末の台風第10号の影響で解消したところが多かった。北日本と南西諸島も太平洋高気圧に覆われやすかったが、北日本では中旬に寒気の影響があり、南西諸島で

は熱帯擾乱の影響を受けて気温が平年を下回る時期があった。降水量は、東北地方から北陸地方にかけてと北海道日本海側では平年を上回った。特に関東地方から九州地方にかけては平年の40%以下のところが多く、岡山、日田(大分県)など7地点で7月の月降水量の最小値を更新した。

2004年8月は、前半は太平洋高気圧の北への張り出しが平年に比べ強く、台風の影響を受けた西日本太平洋側を除き晴れて気温の高い日が多かった。中頃からは北日本や東日本では次第に寒気の影響を受けて気温が平年を下回るようになり、北日本では中旬と下旬に、東日本では下旬に低温となった。旬平均気温で低温となったのは北日本では4月下旬以来、東日本では3月上旬以来であった。下旬には台風の影響で西日本と南西諸島を中心に暴風雨となったほか、南から温かい湿った空気や上空の寒気の影響で局地的に大雨があった。台風は8個発生し(平年5.5個)、平年より多い6個(第10, 11, 13, 15, 16, 17号)が日本に接近し(平年3.4個)、そのうち3個(第11, 15, 16号)が上陸した(平年0.9個)。8月に台風が3個以上上陸したのは1992年以来で、統計開始した1951年以来で19992年の4個に次ぐ第2位タイであった。降水量は、西日本では平年を上回ったところが多かった。そのほかの地方では平年を下回り、平年の40%以下となったところが多かった。四国地方の一部では平年の300%以上となり、多度津(香川県)、宇和島(愛媛県)、宿毛(高知県)では月降水量の最大値を更新した。一方、白河(福島県)では8月の月降水量の最小値を更新した。

2004年9月は、上旬と下旬を中心に前線や台風の影響を受けたため、ほぼ全国的に曇りや雨の日が多かった。一方、太平洋高気圧が平年に比べ北に位置したことにより寒気の南下は少なく、南西諸島を除き高温となり残暑が厳しかった。上旬は台風第18号が沖縄本島付近を通過、長崎県に上陸した後、日本海を北上したため、西日本や南西諸島を中心に大雨となり、各地で記録的な暴風となった。降水量は、東北地方北部と東海地方から南西諸島にかけて平年を上回り、平年の170%以上となったところがあった。厳島(長崎県)では9月の月降水量の最大値を更新した。一方、北海道と東北地方南部から東日本にかけては平年を下

回ったところが多く、白河では月降水量の最小値を更新した。

2004年10月は、大陸からの高気圧に覆われて全国的に晴れる時期もあったが長続きしなかった。台風や秋雨前線の影響を受けやすかったため曇りや雨の日が多く、降水量は北海道などで平年を下回ったが、東日本や西日本を中心に平年を大きく上回った。上旬待つには台風第22号が伊豆半島付近に、また中旬待つには台風第29号が四国地方に相次いで上陸して各地で大雨や暴風となった。さらに下旬後半は台風第24号が南西諸島に接近した後、温帯低気圧に変わって本州南岸を答申したため太平洋側を中心に天気が崩れた。降水量は、東日本と西日本を中心に平年を大きく上回り、東北地方南部から東海地方にかけて西日本の一部でつきこうす寮が平年の300%以上となり、特に、静岡では平年の557%、甲府(山梨県)では543%、東京では478%となった。また、東京、長野、大阪など32地点で10月の月降水量の最大値を更新した。一方、北海道では平年を大きく下回り平年の40%以下のところがあった。羽幌、雄武、紋別(いずれも北海道)では月降水量の最小値を更新した。

2004年11月は、北日本を中心とした冬型の気圧配置は長続きせず、低気圧や前線の通貨後の寒気は一時的だった。また、上・下旬を中心に高気圧に覆われ晴れる日が多かった。このため、平均気温は高く経過した・東日本では記録的な高温となった。東・西日本太平洋側では中旬を中心に低気圧や前線の影響で降水量が多く大雨となったところもあった。南西諸島では平年に比べ低気圧や前線の影響を受けにくかったため少雨となった。降水量は、北日本の一部と東・西日本の太平洋側で平年を上回り、特に東海地方、九州地方南部では平年の200%以上となったところがあった。一方、そのほかの地域では平年を下回り西日本の日本海側と南西諸島では平年の40%以下となったところがあった。西表島(沖縄県)、石垣島(沖縄県)で11月の月降水量の最小値を更新した。

2004年12月は、下旬に寒気が入り、北・東日本では気温は平年を下回ったものの、上・中旬には寒気の影響がほとんどなく、例年に比べ、移動性高気圧に覆われ、晴れて気温が上がるが多かった。このため、12月の平均気温はほぼ全国的

に顕著な高温となった。また、例年曇りや雨または雪の日が多い東日本日本海側でも、平年に比べ晴れる日が多くなった。4日から5日にかけて、気圧の谷と台風第27号がもたらした暖湿気により、西日本から来た・東日本の太平洋側にかけての広範囲で数10mmから100mmを超える大雨となった。下旬には、冬型の気圧配置となることが多くなり、寒気が入るようになった。月末には南岸を低気圧が通過し、太平洋側の地方で雪となるなど全国的に気温も平年を下回った。降水量は、東北地方の日本海側や北陸地方を除いて平年を上回り、平年の170%以上となったところが多かった。特に、北海道から九州地方にかけての太平洋側では平年の300%以上となったところがあり、広島、岡山など10地点で12月の月降水量の最大値を更新し、1地点がタイ記録となった。

2005年1月は、気圧の谷が大滑数日の周期で通過した。前半は、気圧の谷の通過後に寒気が入って冬型の気圧配置になりやすく全国的に気温が平年を下回る日が多かった。また、冬型の気圧配置は長続きしなかったため、全国的気温が平年を上回る日が多かった。ただし、月末には強い寒気が入り全国的に気温が平年を大きく下回った。15日から16日にかけて日本の南岸を低気圧が通過したため、関東甲信地方から東北地方の太平洋側を中心に大雨や大雪となった。降水量は、北日本と東日本で多く、西日本で少なかった、南西諸島ではかなり少なかった。東北地方と関東甲信地方では平年の170%以上となったところがあり、深浦(青森県)、調子(千葉県)では1月の月降水量の最大値を更新した。一方、西日本では平年の40%未満となったところがあった。

2004年2月は、日本付近を低気圧が短い周期で通過し、ほぼ全国的に曇りや雪又は雨の日が多くなり、降水量は北・東日本太平洋側を除き多く、日照時間は全国的に少なかった。また1月に引き続き気温の変動が大きく、低気圧通過後の強い寒気の影響で、月初めには東・西日本日本海側を中心に、中旬以降は北・東日本日本海側を中心に大雪となる日があり、月降雪量は北日本日本海側を中心に多かった。気温は、寒気の影響が大きかった北日本で低温となったものの、東・西日本は平年並みで、南西諸島は高温となった。降水量は、

北・東日本の太平洋側は平年何だったが、そのほかの地域では多かった。特に九州地方南部では平年の170%以上となったところがあった。白河(福島県)、都城(宮崎県)、宇和島(愛媛県)では2月の月降水量の最大値を更新した。

2005年3月は、日本付近を低気圧が頻繁に通過し、天気は数日の周期で変わり、日本海側の地方を中心に曇りや雨の日が多かった。低気圧の通過後には寒気が入るなど、1月以来気温の変動の大きい状況が続いた。低気圧や前線の影響で北・東日本日本海側では、曇りや雨または雪の日が多く、多雨・寡照となった。また、低気圧が日本の北で停滞することが多かったため、等圧線の間隔が平年に比べ狭まった南西諸島や西日本では大陸から寒気が南下しやすかった。これらの地方では月平均気温も低くなり、とくに、九州南部地方や南西諸島で顕著であった。3月の低温は西日本では1994年以来11年ぶり、南西諸島では1995年以来10年ぶりである。

3.2 強風・大雨等気象災害をもたらしたエピソード

強風・大雨等気象災害をもたらしたエピソードの概要を表3.1に示す。

1) 2004年台風6号による6月18日から22日にかけての大雨と暴風

6月13日21時にカロリン諸島近海で発生した台風第6号は、ゆっくり北上を続け、16日には大型で非常に強い勢力に発達した。その後も北上を続け、20日には沖縄・奄美諸島近海を通り、21日9時半頃、強い勢力のまま高知県室戸市付近に上陸した。21日13時過ぎに兵庫県明石市付近に再上陸し、21日午後には京都府舞鶴市付近を通過して日本海へ進み、能登半島の沿岸、佐渡沖を通過して、23日3時に津軽海峡の西で温帯低気圧に変わった。6月20日から21日には、沖縄地方から東北地方にかけて台風接近・通過時を中心に暴風となり、高知県室戸岬で最大風速43.7m/s(最大瞬間風速57.1m/s)、沖縄県南大東島で最大風速28.6m/s(最大瞬間風速48.7m/s)などを観測した。また、18日から22日にかけての総降水量は、三重県、高知県、徳島県で400mmを超え、九州地方から東海地方にかけての太平洋側で300mmを超えたところがあった。

2) 2004年7月新潟・福島豪雨

7月12日夜から13日にかけて、日本海から東北部にのびる梅雨前線の活動が活発となった。13日朝から昼頃にかけて、新潟県中越地方や福島県

表 3.1 強風・大雨等気象災害をもたらしたエピソードの概要

エピソード	内容	期間
台風10・11号	台風接近・通過時を中心に暴風。 九州地方～東海地方の太平洋側で300mmを超える大雨。	6/18～ 6/22
平成16年新潟・福島豪雨	新潟県中越地方や福島県会津地方で記録的な大雨。	7/12～ 7/14
平成16年福井豪雨	福井県や岐阜県で大雨。 福井県美山では1日で平年の月降水量を上回る降水量。	7/17～ 7/18
台風10・11号	相次いで四国に上陸。 徳島県で、これまでの日本の記録を上回る日降水量1317mm。	7/29～ 8/ 6
台風第15号, 前線	四国地方や九州地方などで非常に激しい雨。 日本海側の各地で、台風接近時を中心に暴風。	8/17～ 8/20
台風16号	高松・宇野港などで観測開始以来最も高い潮位を観測。 瀬戸内中心に高潮被害顕著。	8/27～ 8/31
台風18号	沖縄地方から北海道地方にかけて、各地で猛烈な風。 広島で最大瞬間風速60.2m/s, 札幌で50.2m/s。	9/ 4～ 9/ 8
台風第21号, 秋雨前線	三重県では1時間に130mmを超える猛烈な雨。 尾鷲の日降水量740.5mm。	9/25～ 9/30
台風第22号, 前線	台風の中心付近では猛烈な雨や風。 静岡県石廊崎で最大瞬間風速67.6m/s。	10/ 7～10/ 9
台風第23号, 前線	広い範囲で大雨。 土砂崩れや浸水等により甚大な被害。	10/18～10/21

会津地方で非常に激しい雨が降り、日降水量は新潟県栃尾市で421mm、加茂市宮寄上で316mm、福島県只見町で325mmを観測するなど記録的な大雨となった。

3) 2004年7月福井豪雨

7月17日夜から18日にかけて、活発な梅雨前線が北陸地方をゆっくりと南下したのに伴い、福井県や岐阜県で大雨となった。特に、18日朝から昼頃にかけて福井県で非常に激しい雨が降り、美山町では1時間に96mmの猛烈な雨が降り、総降水量は7月の月降水量の平年値(236.7mm)を上回る285mmとなった。また、福井市では18日の日降水量197.5mmを観測した。

4) 2004年台風10号による7月29日からの大雨と暴風

7月25日21時に南鳥島の西海上で発生した台風第10号は発達しながら北西に進み、28日に八丈島の南海上に達した。30日にかけて、強い勢力を保ちながら日本の南海上をゆっくりと西北西に進み、31日16時過ぎに高知県西部に上陸した。さらに瀬戸内海を経て、21時頃、広島市付近に再上陸した。その後、日本海を北上し、8月1日21時に熱帯低気圧に変わった。この台風の影響により、7月29日から31日にかけて東日本の太平洋側と西日本で大雨となり、特に近畿南部や四国地方で非常に激しい雨が降った。台風の通過後も、8月1日から2日にかけて、発達した雨雲が太平洋から四国地方に流れ込み、高知県や愛媛県では1時間に100mmを超える猛烈な雨を観測した。7月29日から8月2日までの5日間の総降水量は、徳島県や奈良県で1000mmを超え、高知県では700mmを超えた。この総降水量は7月や8月のそれぞれの平年値の2から3倍に相当する。

5) 2004年台風第21号及び前線による9月25日から30日にかけての大雨と暴風

9月21日3時にグアム島の西南西海上で発生した台風第21号は、発達しながら北西に進み、26日に強い勢力で沖縄本島と宮古島の間を通過した。27日に東シナ海でほとんど停滞した台風は進路を北東に変えて進み、29日8時半頃、暴風域を伴って鹿児島県串木野市付近に上陸した。15時過ぎ、高知県宿毛市付近に再上陸した後、20時半頃、大阪市付近に再上陸し、北陸、東北地方を通

て、30日12時に三陸沖で温帯低気圧となった。29日7時50分までの1時間に三重県尾鷲市で133mm、9時40分までの1時間に三重県宮川村で139mmの猛烈な雨を観測するなどし、台風と前線の影響による総降水量は、尾鷲市で900mmを超えたほか、四国地方や近畿地方で400mm、東北北部で250mmを超えたところがあった。

6) 2004年台風第22号及び前線による10月7日から9日にかけての大雨と暴風

10月4日12時フィリピンの東海上で発生した台風第22号は、発達しながら日本の南海上に北上した。台風は、9日16時頃、伊豆半島に強い勢力で上陸し、関東地方を通過して、夜には鹿島灘へ進み、10日9時に日本の東海上で温帯低気圧となった。台風と前線の影響により、東海地方から関東南部にかけて、総降水量が300mmから400mmの大雨となった。また、9日には、静岡県御前崎で最大1時間降水量89mm、静岡県伊豆市湯ヶ島で75mm、静岡県石廊崎で最大瞬間風速67.6m/sを観測するなど、台風の中心付近では猛烈な雨や風となった。

7) 2004年台風第23号及び前線による10月18日から21日にかけての大雨と暴風

10月13日9時にマリアナ諸島近海で発生した台風第23号は、18日9時に超大型で強い勢力となって沖縄の南海上に北上した。台風は、19日に沖縄本島から奄美諸島沿いに進み、20日13時頃、大型の強い勢力で高知県土佐清水市付近に上陸した後、18時前、大阪府泉佐野市付近に再上陸した。台風と前線の影響による総降水量は、四国地方や大分県で500mmを超えたほか、近畿北部や東海、甲信地方で300mmを超え、広い範囲で大雨となった。特に、台風が西日本に上陸した20日には、九州地方から関東地方にかけての多くの地点で、これまでの日降水量の記録を上回る大雨となった。また、台風の接近・上陸に伴い、南西諸島から東日本にかけて広い範囲で暴風、高波となった。

8) 三宅島の火山ガス(SO₂)の放出量は、2002年秋以降日量3千から1万トン程度で概ね横ばい傾向が続いている。また、9月1日に浅間山が噴火し、16日から17日に東京を含む関東地方南部に降灰があり、2005年3月現在も火山ガスの放出が

継続している。

(出典：気象庁 hp)

3.3 SO_x, NO_x 発生量

(1) 固定発生源由来の排出量

固定発生源由来のSO_x, NO_x 排出量については、環境省が年度別に集計している。1978年度から2002年度における年度別全国排出量推移を図3.1に示す。図3.1からSO_x 排出量については1978年度から1986年度までは年度ごとに減少し、その後は横ばい傾向を示し、2002年度における排出量は93億 molであった。NO_x 排出量については、1978年度から1982年度までは年度ごとに減少し、その後は微増から最近は横ばい傾向を示し、2002年度における排出量は189億 molであった。

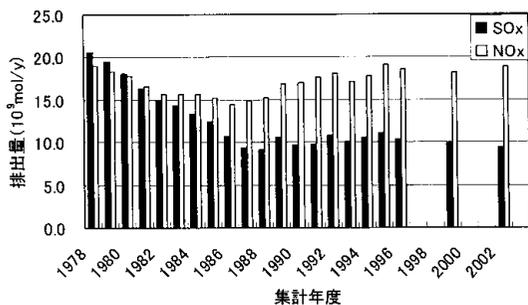


図3.1 日本における固定発生源由来のSO_x, NO_x 排出量年度推移

(環境省環境管理局：「平成14年度大気汚染状況報告書」(平成15年) & <http://www.env.go.jp/air/osen/kotei/h16/result.xls> より作成)

(2) 移動発生源由来の排出量

自排局での測定値と一般局での測定値との差により移動発生源由来の排出量の傾向を見積もり図3.2に示す。図3.2からSO₂については軽油中のS分の削減対策により1993年度、1997年度に濃度差の縮小があり1999年度以降はほとんど差がなく、移動発生源の寄与を考慮する必要がないものと考えられる。一方、NO_xについては集計した1978年度から漸減し、その多くはNOの濃度差の低下によってもたらされていた。

3.4 大気汚染物質年度平均濃度推移

全国の一般環境局における大気汚染物質年度平均濃度推移を図3.3に示す。図からSO₂濃度は

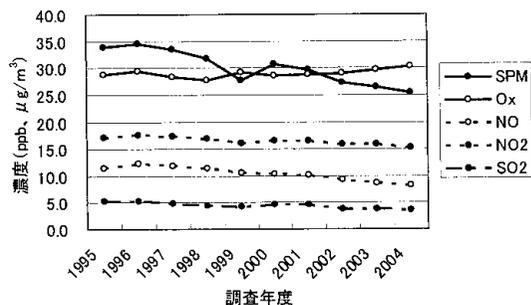


図3.3 全国の一般環境局における大気汚染物質年度平均濃度推移

(環境省環境管理局：「平成16年度大気汚染状況報告書」(平成17年)より作成)

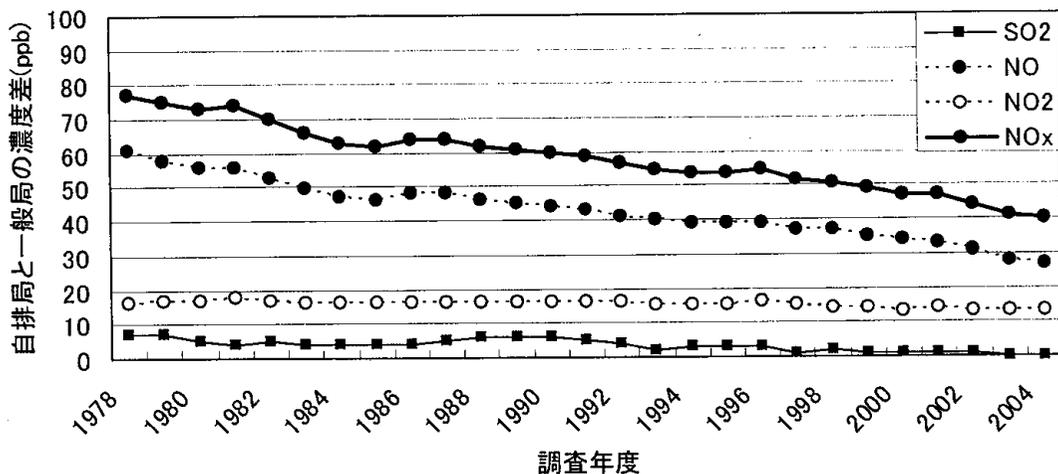


図3.2 全国の自排局での測定値と一般局での測定値との差の年度推移

(環境省環境管理局：「平成16年度大気汚染状況報告書」(平成17年)より作成)

2000, 2001年度に三宅島の噴火の影響と思われる濃度上昇が見られるが、1996年度以降漸減しており、NO、NO₂及びSPMについても1996, 1997年度以降漸減(但し、SPMについては1999年度に著しい低下)していたが、光化学オキシダントについては1999年度以降漸増し、他の汚染質と異なる傾向を示した。

まとめ

本調査の背景として、強風・大雨等を含む気象概況、日本の酸性沈着に大きく関与すると思われる最近の大気汚染物質発生源の状況及び一般環境における大気汚染状況を概観したところ以下のようであった。

2004年度は6月から10月に梅雨前線あるいは台風による記録的な大雨が局地的に降った。三宅島の火山ガスの放出は日量3千から1万トン程度で概ね横ばい傾向が続いていた。

最近における固定発生源由来のSO_x、NO_x排出量は、横ばい傾向であった。移動発生源由来のSO_xについては1999年度以降その寄与を考えると必要がないが、NO_xのうちNO₂については横ばいで、NOについては低下傾向にあると考えられた。

一般環境局における大気汚染状況は光化学オキシダントを除き漸減傾向にあった。

4. 湿性沈着

湿性沈着調査では、日本全域における湿性沈着による汚染実態を把握することが主目的である。

平成16年度の湿性沈着調査には、49機関62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^{1,2)}および国設局との共用データが含まれている(表2.4参照)。

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、月別測定結果を付表1.1~1.8に示した(付表については誌面の都合上、次号に掲載する)。

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、月間又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16年度は、712個の月間データ中18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、62個の年間データ中4データが除外された。

4.1.2 イオンバランス(R₁)および電気伝導率バランス(R₂)

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「湿性沈着モニタリング手引き書(第2版)」³⁾に従って、イオンバランス(R₁)および電気伝導率バランス(R₂)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、R₁およびR₂は個々の試料毎に評価すべきである。しかし、全環研への報告値は月区切りを採用しているため、本報告では月単位の加重平均値を用い、R₁およびR₂を評価した。

イオンバランス(R₁)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16年度は、全ての項目が測定された688個のデータ中、R₁が許容範囲内にあったデータは663データで、適合率は96%であり、平成15年度(96%)⁴⁾と同程度であった。

表 4.1 R₁ および R₂ の許容範囲

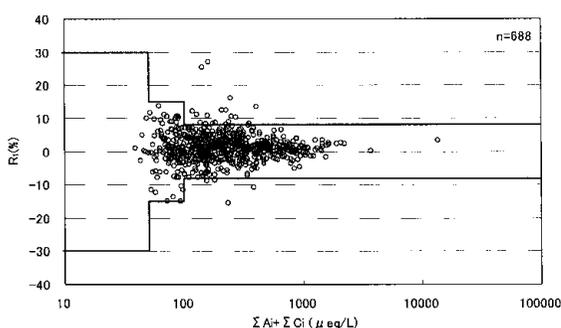
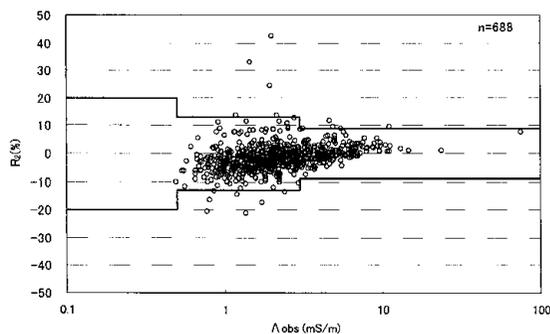
$\Sigma Ci + \Sigma Ai$ ($\mu eq/l$)	$R_1(\%) = (\Sigma Ci - \Sigma Ai) / (\Sigma Ci + \Sigma Ai) \times 100$	Λ_{obs} (mS/m)	$R_2(\%) = (\Lambda_{cal} - \Lambda_{obs}) / (\Lambda_{cal} + \Lambda_{obs}) \times 100$
<50	±30	<0.5	±20
50~100	±15	0.5~3.0	±13
>100	±8	>3.0	±9

$\Sigma Ai = [SO_4^{2-}] + [NO_3^-] + [Cl^-]$ 但し、等量濃度 ($\mu eq/l$)

$\Sigma Ci = [H^+] + [NH_4^+] + [Na^+] + [K^+] + [Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]$ 但し、等量濃度 ($\mu eq/l$)

Λ_{cal} : 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

Λ_{obs} : 降水試料の電気伝導率測定値

図 4.1 湿性沈着のイオンバランス (R₁)図 4.2 湿性沈着の電気伝導率バランス (R₂)

電気伝導率バランス (R₂) による評価は、**図 4.2** のような状況であった。平成16年度は688個のデータ中、R₂が許容範囲内にあったデータは674データで、適合率は98%であり、平成15年度(98%)⁴⁾と同程度であった。

R₁およびR₂の適合率から、近年の分析精度は高い水準で安定していることが伺えた。

R₁およびR₂の全体的な分布傾向は、R₁がプラス側64%であり、R₂がマイナス側67%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。この傾向は、平成15年度と同様であった。個々の試料について検討すべきであるが、R₁およびR₂の分布傾向は、分析対象項目以外の陰イオン (NO₂⁻、HCO₃⁻、PO₄³⁻等) の存在を示唆しているものと考えられた。

4.1.3 フィールドブランク

降水試料は、①捕集装置に残存する前降水の成分⁵⁾、②捕集装置のロート部への粉じんの混入および残留雨滴へのガスの吸収⁶⁾などにより、汚染される可能性があると考えられている。この影響

を除くために捕集装置の流路を定期的に洗浄する必要がある。

本調査の多くの地点では、自動洗浄機能が付いていない捕集装置を使用しているため、試料回収の際に手動で捕集装置を洗浄する必要がある。また、捕集装置を洗浄した後にフィールドブランク試験を実施することにより、捕集装置が清浄であることを確認することが推奨される。

本調査の報告値は、月区切りを採用しているため、前月の汚染が翌月の試料に影響を及ぼさないよう、月単位の切れ目の日に、フィールドブランク試験を実施することを推奨している。試験方法の詳細は2.4.1 3) のとおりである。

ここでは、本調査において実施されたフィールドブランク試験の結果を取りまとめ、捕集装置による試料汚染について解析および評価を行ったので報告する。

平成16年度の湿性沈着調査62地点のうち、フィールドブランク試験の実施地点は29地点(全調査地点の46%)であった。実施状況を回数および月数別に図示した(**図 4.3**)。実施回数は12回が

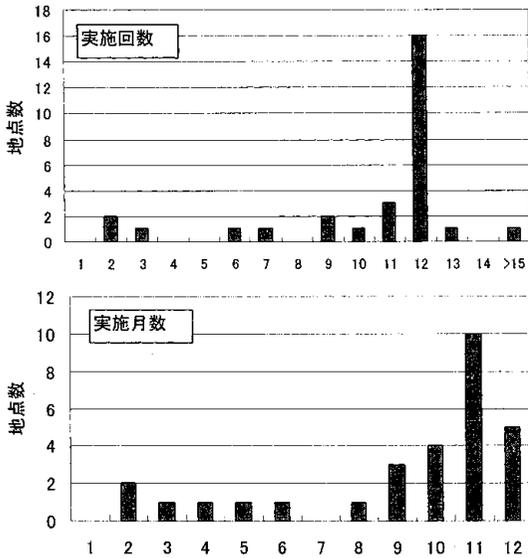


図 4.3 フィールドブランク試験の実施回数・月数 (平成16年度) (全63地点中、29地点で実施)

最も多く、9回以上に実施地点の83%(全調査地点の38%)が含まれていた。また、実施月数は11ヶ月が最も多く、8ヶ月以上に実施地点の79%(全調査地点の37%)が含まれていた。

これらのことから、フィールドブランク試験が実施されたのは全地点の半数程度であるが、実施された地点のほとんどは定期的に試験が行われたと判断された。

以下の解析には、①12ヶ月中10ヶ月以上(完全度82%)、②試料量毎回約100ml、とほぼ本調査の推奨した試験方法どおりにフィールドブランク試験が実施されたと考えられる利尻・河内・新潟

曾和・小杉・金沢・豊橋・京都八幡・大阪・広島安佐南・高松・福岡・阿蘇および人吉の13地点のデータを用いた。表 4.2 に各成分の最大・最小値、定量下限値以上のデータ数を示した。なお、イオン成分については $0.1\mu\text{mol/l}$ を定量下限値とした。

13地点の総試料数175個のうち、最も検出数が多かったのは Na^+ の157個、最も少なかったのは NO_3^- の64個であった。また、最も濃度範囲が広がったのは Cl^- の $<0.1\sim 57.8\mu\text{mol/l}$ 、最も濃度範囲が狭かったのは Ca^{2+} の $<0.1\sim 3.3\mu\text{mol/l}$ であった。

次に、捕集装置による降水試料汚染についての評価を行うため、フィールドブランクと降水のイオン成分量(月間値)を比較した(表 4.3)。フィールドブランクの最大値は降水の最小値と比較して、同程度もしくは高い傾向であった。

また、表 4.2 に示したフィールドブランクの最大濃度を検出した地点において、フィールドブランクと降水のイオン成分濃度とを比較した(図 4.4)。図中の実線は、フィールドブランクのイオン成分量を降水量に応じた濃度に換算したものである。この図において、降水がフィールドブランクの実線より左下にプロットされる場合がなかったため、フィールドブランクより沈着量が少ない降水はないと判断された。

しかしながら、 Cl^- 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} においては、フィールドブランクの実線と降水のプロットが近く、沈着量の差が小さいものもあった。

Na^+ のフィールドブランクの最大値は沈着量に

表 4.2 フィールドブランクの概要

単位：EC(mS/m)、イオン($\mu\text{mol/l}$)

	濃度範囲	検出数/総試料数
pH	4.70~ 7.32	175/175
EC	0.02~ 1.14	175/175
SO_4^{2-}	$<0.1\sim 4.7$	71/175
NO_3^-	$<0.1\sim 7.6$	64/175
Cl^-	$<0.1\sim 57.8$	129/175
NH_4^+	$<0.1\sim 13.5$	140/175
Na^+	$<0.1\sim 53.2$	157/175
K^+	$<0.1\sim 4.8$	114/175
Ca^{2+}	$<0.1\sim 3.3$	128/175
Mg^{2+}	$<0.1\sim 15.5$	91/175

表 4.3 フィールドブランクと降水の成分量の比較

単位： μmol

	フィールドブランク		降水	
	最小値	最大値	最小値	最大値
SO_4^{2-}	<0.01	0.47	11.00	521
NO_3^-	<0.01	0.76	3.94	330
Cl^-	<0.01	5.43	8.14	5200
NH_4^+	<0.01	1.35	7.40	278
Na^+	<0.01	5.00	0.27	4540
K^+	<0.01	0.48	0.03	108
Ca^{2+}	<0.01	0.33	1.50	122
Mg^{2+}	<0.01	1.46	1.62	535

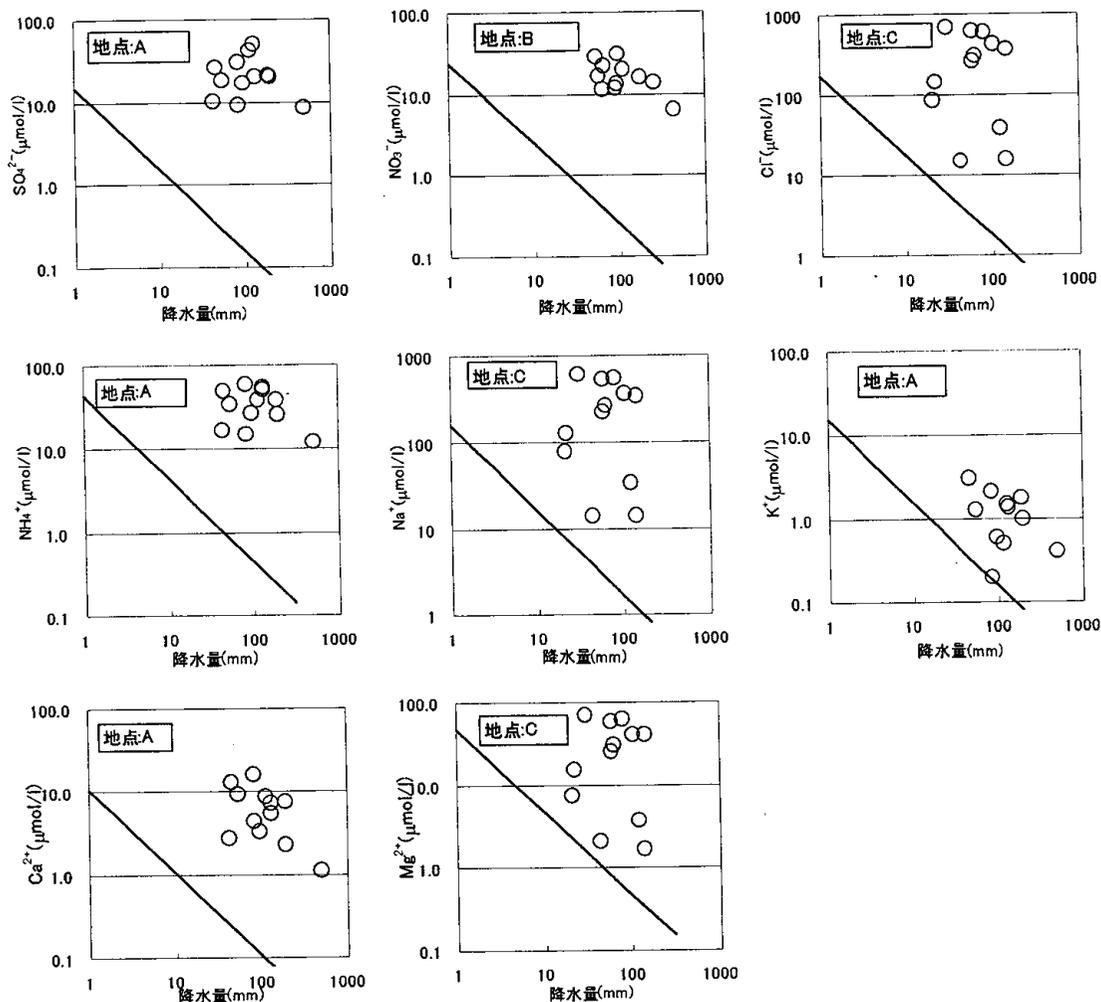


図 4.4 フィールドブランクと降水の比較

地 点：フィールドブランク最大値を検出した地点(解析対象13地点中)

実 線：フィールドブランク最大値の換算値

プロット：降水の成分濃度(月間値)

換算すると $159\mu\text{mol}/\text{m}^2$ であり、フィールドブランクに最も近いプロットである月の沈着量($602\mu\text{mol}/\text{m}^2$)の約26%に相当した。これは、フィールドブランクが高く、後続降水の沈着量が最小であった場合、捕集装置から降水試料へ、沈着量にして最大26%の汚染が起こる可能性があったことを示している。

同様に Cl^- は27%、 K^+ は100%、 Mg^{2+} は51%の汚染の可能性があったと考えられた。

K^+ は他の解析地点でも比較的フィールドブランクと降水のプロットが近く、最も汚染の可能性

が高い成分であると考えられた。

Cl^- 、 Mg^{2+} は地点Cのみ、 Na^+ は地点AおよびCにおいてフィールドブランクと降水のプロットが近かった。地点Cは暖候期(5~9月)には降水量が少なく、降水中の Cl^- 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 等の海塩性イオン濃度が低いのに対し、寒候期(10~4月)は逆に降水量が多く、海塩性イオン濃度が高い傾向があった。フィールドブランク中の海塩由来と考えられるイオン成分の濃度も寒候期に高い傾向があり、フィールドブランク採取前の降水の影響を強く受けていると考えられた。ま

た、地点Aは11～2月に降水量が少なくかつ降水水中の Na^+ が低かったのに対して、フィールドブランクが高い月があったため、このような結果になったと考えられた。

酸性雨対策調査結果のとりまとめ⁷⁾では、 K^+ 等降水中に比較的低濃度含有される成分は、フィールドブランク平均値より低い沈着量を示す降水の割合が高いという結果が示されている。酸性雨対策調査は日毎に捕集した降水を、本調査は日毎や週毎に捕集した降水を月間値に換算したものを対象としている違いはあるが、どちらも捕集装置による試料汚染の可能性を示唆している。

また、酸性雨対策調査では、捕集装置による試料汚染は100mlの純水で十分な洗浄効果がある⁷⁾ことが確かめられている。このことから、フィールドブランク試験で100mlの純水を通すことは、捕集装置からの試料汚染を防止する効果も期待できる。

今回、13地点のフィールドブランクと降水のデータについて解析した結果、 Cl^- 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} の海塩由来と考えられるイオン成分で汚染の可能性が高いことがわかった。特に Na^+ は、 nss-SO_4^{2-} 、 nss-Ca^{2+} 等の計算に用いるため、非海塩性イオンも含めた結果へ影響を与える可能性があると考えられた。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。

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

4.2 pH, EC およびイオン成分濃度

まず、平成16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16年度の湿性沈着調査では、月データでは18データが完全度60%未満であった。この18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、4地点が年間の完全度が80%未満であり、解析対象から除外した。

4.2.1 降水量およびイオン成分濃度の地点間相関

62の調査地点をいくつかの地域区分に分類し、その地域毎の特徴を把握するために、降水量および湿性沈着の汚染状況を把握するのに重要なイオン成分(nss-SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ および nss-Ca^{2+})のそれぞれについて、月データにおける地点間の相関を調べた。有意な正の相関がみられた地点間に、“++”(危険率1%)、“+”(危険率5%)を表示した(表4.4～4.6)。

降水量では、(北海道)、(東北太平洋側・関東・東海・近畿・四国)、(日本海側)、(中国・九州)の4ブロックで、相関が高い傾向がみられた(ここで、()内は相関が高い地域を示す。)

nss-SO_4^{2-} 濃度では、(北海道・青森)、(東北太平洋側・関東)、(日本海側)、(東海・近畿・中国・四国・九州)の4ブロックで、相関がみられた。降水量に比較すると、地点間の相関が弱い傾向にあった。

NO_3^- 濃度では、(北海道・東北・日本海側)、(関東)、(中国・四国・九州)の3ブロックで、相関がみられた。 nss-SO_4^{2-} に比較して、地点間の相関の弱い地域も多く、よりローカルな影響が示唆された。

NH_4^+ 濃度では、(北海道・東北・日本海側)、(関東)、(東海・近畿・中国・四国・九州)の3ブロックで、相関がみられた。

nss-Ca^{2+} 濃度では、(北海道・青森・日本海側)、(近畿・中国・四国・九州)の2ブロックで、相関がみられた。

降水量およびイオン成分濃度の大小、地点間の相関、および地理的条件等を考慮し、62の調査地点を、北部(NJ: Northern Japan area)、日本海側(JS: Japan Sea area)、東部太平洋側(EP: Eastern Pacific area)、中央部(CJ: Central Japan area)、西部(WJ: Western Japan area)、および南西諸島

表 4.7 湿性イオン成分等の地点別年加重平均濃度(平成16年度)

地点名	地域区分	排出量区分	降水量(mm)	pH	EC(mS/m)	SO ₂ ²⁻ nss-SO ₂ ²⁻ NO ₃ ⁻ Cl ⁻ NH ₄ ⁺ Na ⁺ K ⁺ Ca ²⁺ nss-Ca ²⁺ Mg ²⁺ H ⁺													
						(μmol/l)													
利尻	NJ	S	895	4.86	5.10	27.5	12.2	10.2	281.2	15.6	251.8	6.3	7.7	2.0	28.7	13.8			
母子里	NJ	S	1375	4.87	3.82	24.3	14.2	16.4	190.0	19.9	166.5	6.2	9.0	5.2	19.2	13.5			
札幌北	NJ	M	1004	4.72	3.14	21.5	14.9	13.7	129.4	23.1	107.9	3.3	6.4	4.0	12.4	18.9			
札幌白石	NJ	L	951	4.83	2.52	20.6	16.1	14.0	93.4	20.6	73.5	2.6	7.1	5.5	10.2	14.8			
札幌南	NJ	M	1237	4.67	2.69	17.6	12.9	11.8	100.9	9.3	77.3	3.1	5.4	3.6	10.6	21.4			
苫小牧FRS	NJ	L	(535)	(4.66)	(1.85)	(19.9)	(18.7)	(17.3)	(22.0)	(23.4)	(19.7)	(1.7)	(3.5)	(3.1)	(2.6)	(22.1)			
青森雲谷	NJ	M	1739	4.79	3.14	24.1	15.9	16.0	145.6	16.3	134.3	4.7	7.3	4.3	15.7	16.1			
青森名川	NJ	M	1148	4.94	1.65	17.0	14.6	14.0	42.4	23.4	38.6	3.6	5.0	4.1	5.0	11.5			
丸森	EP	M	1438	4.73	1.74	13.2	11.2	16.0	40.5	12.9	32.9	2.0	3.9	3.2	5.0	18.8			
仙台若林	EP	L	(1199)	(4.69)	(1.86)	(14.4)	(12.6)	(15.0)	(41.8)	(15.0)	(29.2)	(1.2)	(5.2)	(4.6)	(3.9)	(20.2)			
尾花沢	JS	S	1481	4.65	1.85	14.0	11.4	12.1	51.0	13.2	43.2	1.8	3.6	2.6	5.2	22.3			
河内	EP	M	1664	4.60	1.95	20.2	19.6	28.0	15.7	29.8	9.7	1.0	5.0	4.7	2.2	25.1			
中之条	EP	S	1304	4.53	2.58	26.5	24.8	28.7	34.1	52.0	27.4	4.5	8.2	7.6	2.9	29.6			
前橋	EP	M	1384	4.58	2.06	20.5	20.0	40.2	10.3	51.1	8.5	1.8	4.3	4.1	1.8	26.6			
安中	EP	M	1382	4.40	2.26	21.0	20.5	37.0	12.3	38.2	8.1	1.5	3.9	3.7	1.8	39.4			
太田	EP	L	980	4.96	1.64	16.8	15.6	29.4	22.1	45.4	19.8	4.8	4.3	3.9	1.7	11.0			
埼玉駒西	EP	L	1587	4.73	1.43	12.8	12.3	21.2	11.5	20.2	7.8	0.6	3.8	3.6	1.2	18.8			
土気	EP	L	1946	4.79	1.58	14.7	13.0	9.7	42.2	10.9	27.7	5.9	3.1	2.5	4.3	16.1			
江東	EP	L	(1366)	(5.02)	(2.09)	(26.6)	(23.6)	(28.5)	(56.6)	(29.2)	(49.5)	(4.3)	(10.3)	(9.2)	(4.5)	(9.6)			
川崎	EP	L	2111	4.70	2.41	20.3	16.9	18.2	64.8	29.7	56.5	1.7	6.2	5.0	6.5	19.8			
磯子	EP	L	2029	4.67	2.45	20.7	16.5	17.1	85.1	26.5	69.3	1.7	5.4	3.9	8.1	21.5			
平塚	EP	L	1701	4.82	1.93	16.3	13.2	17.6	67.9	27.0	51.5	2.3	5.7	4.6	6.7	15.1			
新潟大山	JS	L	2121	4.57	4.53	32.8	21.7	17.9	207.6	25.8	183.0	4.9	8.0	3.9	20.7	27.2			
新潟小新	JS	L	1973	4.57	4.27	28.6	18.1	18.8	197.7	18.6	173.2	4.5	7.1	3.2	19.8	27.0			
新潟曾和	JS	L	1890	4.60	3.59	26.0	17.7	18.0	152.9	15.7	135.9	3.9	6.6	3.5	16.1	25.2			
長岡	JS	M	2885	4.61	3.71	28.9	19.6	18.9	172.2	19.5	153.3	4.0	7.0	3.6	18.4	24.7			
上越	JS	L	2656	4.54	4.79	34.3	22.5	21.1	217.6	20.9	192.5	5.5	9.2	4.9	22.9	29.1			
小杉	JS	L	2735	4.56	3.76	25.9	17.5	17.7	157.7	21.2	139.4	3.8	6.3	3.2	16.5	27.3			
金沢	JS	M	2868	4.52	3.54	25.1	18.3	17.9	128.9	15.8	111.7	2.8	6.6	4.0	14.0	30.0			
鳥越	JS	M	3168	4.57	3.04	22.3	16.1	16.0	117.4	13.6	101.3	3.0	5.7	3.4	12.6	26.7			
福井	JS	M	2343	4.66	4.89	27.4	13.9	21.1	255.3	19.8	222.8	8.2	8.8	3.8	23.6	22.1			
長野	EP	M	1160	4.54	1.67	13.2	12.9	15.1	14.5	15.8	5.0	0.7	2.5	2.4	0.8	28.9			
伊豆良湖	CJ	M	3583	4.64	1.58	14.0	12.7	14.9	25.1	14.2	21.1	1.0	2.3	1.8	2.5	22.7			
静岡北安東	CJ	M	3707	4.90	1.68	11.8	9.2	11.6	48.6	8.8	42.1	1.3	10.3	9.4	4.5	12.6			
静岡小黑	CJ	M	2852	4.80	1.46	11.3	8.2	10.2	55.4	7.8	51.9	2.2	3.6	2.5	6.7	15.9			
名古屋緑	CJ	L	1940	5.00	1.21	12.1	11.2	12.3	15.0	14.1	13.7	1.4	4.0	3.6	2.3	9.9			
豊橋	CJ	M	1926	4.95	1.65	14.1	11.2	12.9	54.6	13.8	48.0	1.6	7.1	6.0	5.8	11.3			
四日市	CJ	L	2334	4.59	2.70	19.8	16.3	16.6	66.3	21.2	55.7	2.2	3.9	2.6	7.9	26.0			
大津	CJ	L	2025	4.56	1.62	14.0	13.3	17.0	13.7	18.9	11.6	0.9	2.4	2.1	1.3	27.3			
京都八幡	CJ	L	1587	4.88	1.11	10.9	9.7	14.1	10.7	12.6	8.8	0.8	2.9	2.6	1.4	12.2			
大阪	CJ	L	1440	4.81	1.25	11.4	10.6	13.6	14.5	16.0	13.7	0.1	4.1	3.8	1.5	15.5			
神戸須磨	CJ	L	1460	4.83	4.07	23.1	10.3	14.2	239.6	15.8	213.8	5.6	10.0	5.2	23.4	14.8			
奈良	CJ	L	1228	4.78	1.35	11.1	10.6	15.3	15.0	10.4	9.1	0.5	5.7	5.5	2.0	16.7			
海南	WJ	S	1870	4.79	1.99	13.9	10.4	12.0	71.9	9.7	58.1	2.1	3.8	2.5	6.8	16.3			
湯梨浜(鳥取羽合)	JS	M	2424	4.69	4.40	30.2	16.2	21.4	250.7	19.3	230.2	5.3	9.1	4.1	23.4	20.3			
松江	JS	M	1867	4.58	3.84	26.0	16.8	20.4	178.3	13.9	152.7	4.3	7.2	3.8	17.5	26.3			
広島安佐南	WJ	M	2317	4.67	2.14	15.7	12.6	15.7	60.8	12.2	52.3	2.2	3.9	2.7	6.0	21.5			
山口	WJ	M	2348	4.84	2.34	18.3	13.5	15.6	78.2	14.1	79.3	3.0	4.8	3.0	9.1	14.5			
高松	WJ	L	1271	4.70	2.12	20.6	18.2	21.1	45.0	19.2	38.6	2.1	7.7	6.9	6.0	20.0			
香北	WJ	S	3872	4.90	1.41	9.2	6.8	6.9	46.5	6.3	39.6	1.8	2.0	1.1	4.5	12.4			
徳島	WJ	M	2377	4.80	2.51	14.1	8.5	10.3	112.0	13.3	92.3	3.4	3.9	1.9	10.4	15.8			
大宰府	WJ	L	1995	4.70	1.87	17.4	15.2	15.8	47.2	16.6	35.6	1.6	7.2	6.4	5.2	19.9			
福岡	WJ	M	2668	4.81	2.21	15.9	11.7	13.5	78.6	14.8	69.0	2.2	3.6	2.0	7.4	15.4			
佐賀	WJ	M	2056	4.79	1.51	14.0	12.6	13.3	27.1	14.3	23.7	1.4	3.5	3.0	3.1	16.0			
式見	WJ	M	1879	4.75	2.94	18.9	12.0	13.7	126.7	10.4	114.4	3.4	5.4	2.9	12.2	17.6			
阿蘇	WJ	S	2830	4.63	1.98	17.2	15.9	10.9	35.7	20.1	20.5	3.4	4.1	3.7	2.5	23.5			
熊本	WJ	M	1352	4.76	1.14	16.5	15.8	11.8	14.4	17.5	10.7	0.7	2.0	1.8	1.1	17.3			
人吉	WJ	S	2816	4.90	1.25	12.5	11.3	8.2	23.8	13.2	19.6	1.6	2.4	2.0	2.3	12.7			
大分久住	WJ	S	1921	4.70	1.23	10.6	10.0	7.1	12.1	7.8	10.0	0.8	1.3	1.1	1.2	19.8			
宮崎	WJ	M	3723	4.77	2.86	17.4	9.8	9.0	143.2	11.2	123.9	2.9	4.4	1.6	14.0	17.1			
喜入	WJ	M	1553	4.71	4.01	27.6	17.7	13.5	204.3	12.7	163.3	7.2	10.6	6.9	20.7	19.4			
大里	SW	M	(1845)	(5.03)	(4.84)	(30.8)	(15.0)	(9.3)	(296.6)	(18.3)	(261.2)	(7.4)	(10.2)	(4.4)	(28.5)	(9.4)			
最小値			895	4.40	1.11	9.2	6.8	6.9	10.3	6.3	5.0	0.1	1.3	1.1	0.8	9.9			
最大値			3872	5.00	5.10	34.3	24.8	40.2	281.2	52.0	251.8	8.2	10.6	9.4	28.7	39.4			
加重平均値*			2006	4.70	2.51	18.9	14.1	15.6	91.4	17.3	78.9	2.9	5.4	3.6	9.3	20.0			

()で示した値は年間測定日数の20%以上の欠測がある場合
 ※降水量は単純平均値 最大値：白坂寺 最小値：網掛け
 地域区分(NJ：北部, JS：日本海側, EP：東部太平洋側, CJ：中央部, WJ：西部, SW：南西諸島)
 排出量区分(地点周辺におけるSO₂及びNO_xの排出量に基づく区分)

(SW：Southwest Islands area)の6つの地域区分に分類した(南西諸島(大里)については、解析の対象外であるが、便宜上、地域区分を行った)。地点毎の地域区分分類は、図 4.5 および表 4.7 に示す。

また、排出量区分は、調査地点の周辺における

SO₂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)。

4.2.2 pH, EC およびイオン成分濃度の年加重平均値

平成16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 4.7 に

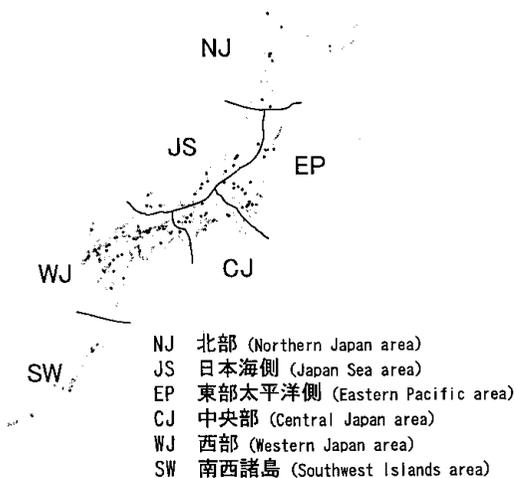


図 4.5 地域区分

示す。

年降水量は、895(利尻)~3,872mm(香北)の範囲にあり、単純平均は2,006mm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)⁸⁾および平成15年度(1,729mm)⁴⁾に比較して、2割程度多い降水量であった。また、利尻では、平成15年度に引き続き、最低値を示した。地域別では、日本海側、中央部および西部で多い傾向を示した。

年平均 pH は、4.40(安中)~5.00(名古屋緑)の範囲にあり、加重平均は4.70であった。第3次調査(12年度(4.64), 13年度(4.61))⁸⁾および平成15年度(4.63)²⁾に比較して、高い傾向がみられた。また、安中では、平成15年度に引き続き、最低値を示した。

年平均電気伝導率は、1.11(京都八幡)~5.10 mS/m(利尻)の範囲にあり、加重平均は2.51mS/mであり、平成15年度(2.49mS/m)⁴⁾と同程度であった。第3次調査(2.03~2.40mS/m)⁸⁾と比較すると、高い傾向を示した。地域別では、北部および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、5.0(長野)~251.8μmol/l(利尻)の範囲にあり、加重平均は78.9μmol/lであった。第3次調査(51.7~57.0μmol/l)⁸⁾および平成15年度(60.6μmol/l)⁴⁾に比較して、高い傾向を示した。

年平均 Cl⁻濃度は、10.3(前橋)~281.2μmol/l(利尻)の範囲にあり、加重平均は91.4μmol/lであった。第3次調査(60.8~67.5μmol/l)⁸⁾および平成15年度(71.5μmol/l)⁴⁾に比較して、高い傾向を示した。地域別では、北部および日本海側で高い傾向がみられた。

次に湿性沈着の汚染状況を把握するのに重要なイオン成分(nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺および nss-Ca²⁺)について記す。

降水の酸性化の原因となる酸性成分については、次のとおりであった。

年平均 nss-SO₄²⁻濃度は、6.8(香北)~24.8 μmol/l(中之条)の範囲にあり、加重平均は14.1 μmol/lであった。第3次調査(13年度(17.6μmol/l))⁸⁾および平成15年度(17.5μmol/l)⁴⁾に比較して、低い傾向を示した。地域別では、日本海側で高い傾向を示した。また、香北では、平成15年度に引き続き、最低値を示した。

年平均 NO₃⁻濃度は、6.9(香北)~40.2μmol/l(前橋)の範囲にあり、加重平均は15.6μmol/lであった。第3次調査(12年度(19.1μmol/l))⁸⁾および平成15年度(19.1μmol/l)⁴⁾に比較して、低い傾向がみられた。地域別では、東部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 NH₄⁺濃度は、6.3(香北)~52.0μmol/l(中之条)の範囲にあり、加重平均は17.3μmol/lであった。第3次調査(19.4~22.3μmol/l)⁸⁾および平成15年度(22.6μmol/l)⁴⁾に比較して、低い傾向を示した。地域別では、東部太平洋側で高い傾向を示した。

年平均 nss-Ca²⁺濃度は、1.1(大分久住)~9.4 μmol/l(静岡北安東)の範囲にあり、加重平均は3.6μmol/lであった。第3次調査(5.1~7.7μmol/l)⁸⁾および平成15年度(4.6μmol/l)⁴⁾に比較して、低い傾向を示した。平成16年度は、黄砂の影響が少なかったこと⁹⁾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 4.6**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

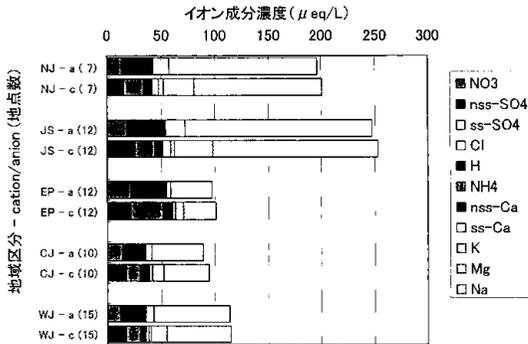


図 4.6 地域区分別のイオン組成(平成16年度)

(NJ：北部，JS：日本海側，EP：東部太平洋側，CJ：中央部，WJ：西部)

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、日本海側で東部太平洋側、中央部、西部の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約80%が海塩性イオンで占めており、海塩粒子の影響が突出して高かった。

非海塩性イオンは、東部太平洋側で最も高く、日本海側、北部、中央部、西部の順に低くなった。東部太平洋側/西部の非海塩性イオン濃度比は1.6であり、海塩性イオンに比較して顕著な地域差はみられなかった。

nss-SO_4^{2-} 、 NO_3^- の酸性成分では、 nss-SO_4^{2-} は日本海側、 NO_3^- は東部太平洋側で最も高くなった。

NH_4^+ 、 nss-Ca^{2+} の塩基性成分では、 NH_4^+ は東部太平洋側で高く、 nss-Ca^{2+} は明確な地域差はみられなかった。

これらの酸および塩基性成分のバランスでほぼ決定されると考えられる H^+ は、日本海側で最も高く、北部で最も低くなった。

4.2.3 pH, EC およびイオン成分濃度の季節変動

湿性沈着による汚染実態を把握するのに重要と考えられる項目について、地域区分別の季節変動を図4.7に示す。

降水量は、北部を除き、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10月が突出して多かった。特に、東部太平洋側および中央

部における10月の降水量は、年間降水量の約25～50%を占めた。また、東部太平洋側、中央部および西部では、梅雨前線の活動に伴い、5月の降水量も多い傾向がみられた。日本海側以外では、11～3月は降水量が少ない傾向にあった。日本海側では、冬季(11～3月)の降水量が他地域に比較して多い傾向がみられた。北部では、年間を通して降水量が少ない傾向にあった。

H^+ 濃度は、日本海側では、冬季に高くなる傾向が顕著であった。東部太平洋側では、夏季に高く、冬季に低くなる変動が特徴的であった。

電気伝導率は、北部および日本海側では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。中央部では、9月に突出して高い値が検出された。これは、神戸須磨の1地点において、台風16号の通過(8月30～31日)に伴う、海塩粒子を多く含んだ降雨の特徴(降水量：11.4mm, EC：258mS/m, Na^+ ：19mmol/l等)が反映された結果であると考えられる。この1降雨により、中央部の9月データを引き上げる結果となった。

nss-SO_4^{2-} および NO_3^- 濃度は、降水量の多かった10月に低く、その後3月に向けて、徐々に高くなっていく傾向がみられた。日本海側では、冬季(11～3月)に高い傾向が顕著であった。東部太平洋側では、夏季(5～9月)の NO_3^- が他の地域に比較して高い傾向が特徴的であった。また、中央部でも、7～9月の NO_3^- が東部太平洋側に次いで高い傾向を示した。

$\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ (当量比)は、北部で低く、東部太平洋側で高い傾向がみられた。

NH_4^+ は、年間を通して、東部太平洋側で高い傾向を示した。季節変動は、 nss-SO_4^{2-} および NO_3^- と比較的類似した傾向を示していた。

nss-Ca^{2+} は、北部および日本海側の4月で、他地域に比較して高かった。

主に海塩粒子から生じる Cl^- および Na^+ は、北部および日本海側では10～3月にかけて高くなる傾向が顕著であった。中央部の9月で、顕著に高いのは、電気伝導率の項で前述したとおりである。

総合すると、日本海側では、冬季に、 nss-SO_4^{2-} 、 NO_3^- および NH_4^+ 濃度が高い傾向がみられ、 H^+ も冬季に高い傾向を示した。地理的要因

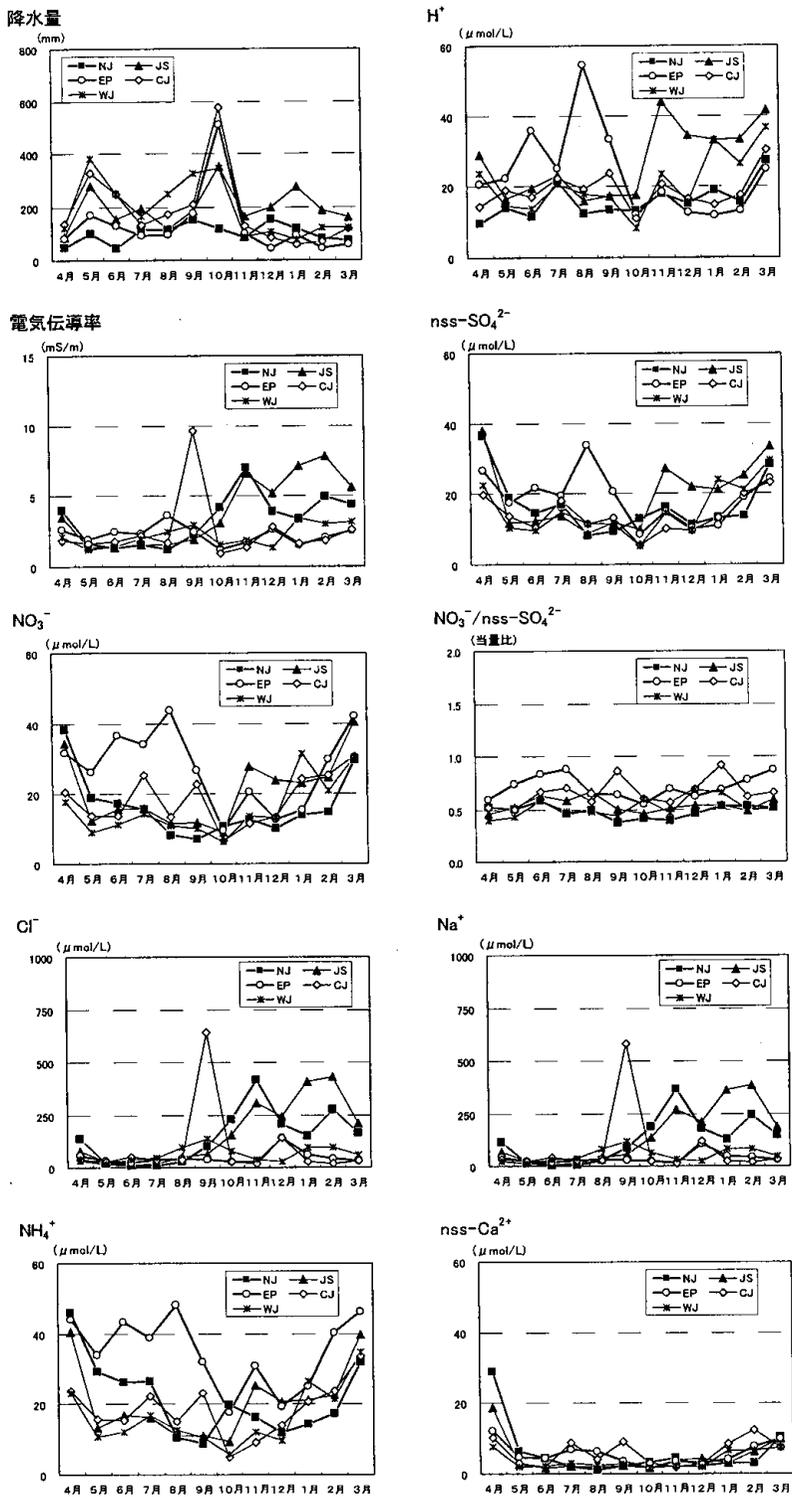


図 4.7 イオン成分濃度の地域区別季節変動(平成16年度)

(NJ: 北部, JS: 日本海側, EP: 東部太平洋側, CJ: 中央部, WJ: 西部)

や冬季の風向等を考慮すると、大陸からの汚染物質の移流が示唆された。東部太平洋側では、夏季に nss-SO_4^{2-} 、 NO_3^- および NH_4^+ 濃度が高い傾向がみられた。また、これらのバランスにより決定されると考えられる H^+ も夏季に高い傾向を示した。中央部では、夏季に NO_3^- 濃度が高い傾向がみられた。夏季における東部太平洋側および中央部では、大都市圏で発生した大気汚染物質の影響が示唆された。

次に、排出量区分別の nss-SO_4^{2-} 、 NO_3^- 濃度について検討する。L、M および S の区分別に、降水量および nss-SO_4^{2-} 、 NO_3^- 濃度の月変動を図 4.8 に示した。L、M、S の地点数は、地域毎に偏りがあり、単純に全国平均を求めると地域毎の地点数の偏りが大きく影響される。そのため、全国平均の算出には、地域毎の地点数による重み付けを行った。なお、属する地域に L、M、S に区分される地点が 1 地点のみの場合は、排出量による影響なのか、その地点に特異的な傾向であるのかの判断が困難となるため、解析の対象外とした。

全国平均では、降水量および nss-SO_4^{2-} 、 NO_3^- 濃度ともに、排出量 L、M、S の違いによる差はほとんどみられなかった。

北部および日本海側では、 nss-SO_4^{2-} 、 NO_3^- および NH_4^+ 濃度ともに、排出量の違いによる差は大きくなかった。

東部太平洋側において、L 地点は大都市圏に、M 地点は北関東地方に集中している。 nss-SO_4^{2-} 濃度では、L 地点と M 地点で差があまりみられなかった。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。この傾向は夏季(6～9月)に顕著であった。この現象は平成15年度でも同様である⁴⁾。

両イオン成分の濃度差は、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⁷⁾。また、夏季は太平

洋側からの南寄りの風向が卓越することから、発生源となる大都市圏の北側周辺部でも濃度が高くなるものと考えられる。その他、地形的要因(平野・山麓等)、気象的要因(風向、日射、前線活動等)、反応過程に対する別の汚染物質(O_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。

西部において、5～10月は排出量区分毎の降水量の差が大きく、1～3月は差が小さい傾向がみられた。一方、 nss-SO_4^{2-} および NO_3^- 濃度は、5～12月は排出量区分毎の濃度差が小さく、1～3月は濃度差が大きくなる(L>M>S)傾向がみられた。

この現象をより詳細に検討した。7～9月および1～3月における、降水量と nss-SO_4^{2-} および NO_3^- 濃度の関係を図 4.9 に示す。

夏季(7～9月)では、降水量の増加とともに nss-SO_4^{2-} および NO_3^- 濃度は減少する傾向がみられた。この傾向は、雨水の落下過程で降水中に取り込まれた成分の割合が多いこと(Washout)を示唆しているものと考えられる。また、排出量区分による濃度の偏りはほとんどみられず、その濃度レベルは冬季(1～3月)の半分程度であった。これは、近傍の発生源から排出された大気汚染物質が、夏季は拡散されやすいため、排出量区分による差もみられず、濃度レベルも冬季より低かったと考えられる。

一方、冬季(1～3月)では、降水量の増加とともに nss-SO_4^{2-} および NO_3^- 濃度は減少する傾向は明確でなかった。このことは、降水中に溶存する物質は雲水に取り込まれた状態で運ばれてきたこと(Rainout)を示唆し、比較的長い距離を移動した汚染物質が多く含まれていることを示唆しているものと考えられる。これは、冬季の主風向が大陸側であることとも矛盾しない。また、これら成分の濃度は、排出量区分によって偏って分布する傾向(L>M>S)がみられた。これは、冬季は逆転層等の影響により、近傍の発生源から排出された大気汚染物質が拡散されにくく、地域的な滞留が多いため、排出量区分の順に降水中の濃度も高くなったものと考えられ、濃度レベルも夏季より高かったと考えられる。

まとめると、夏季は、雲水中の大気汚染物質が

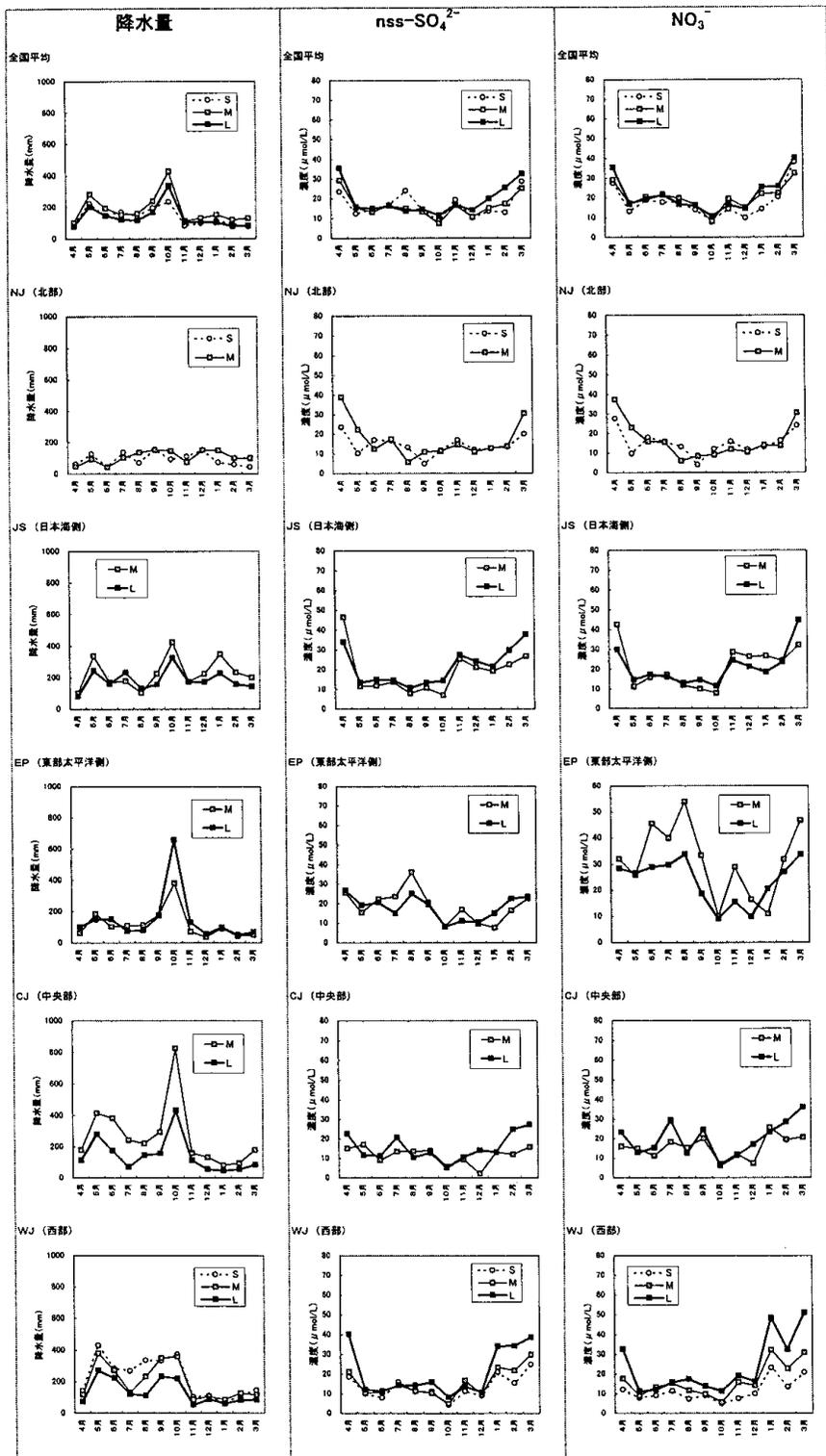


図 4.8 地域区分及び排出区分別の降水量, $nss-SO_4^{2-}$, NO_3^- 濃度の季節変動(平成16年度)
 (NJ: 北部, JS: 日本海側, EP: 東部太平洋側, CJ: 中央部, WJ: 西部)

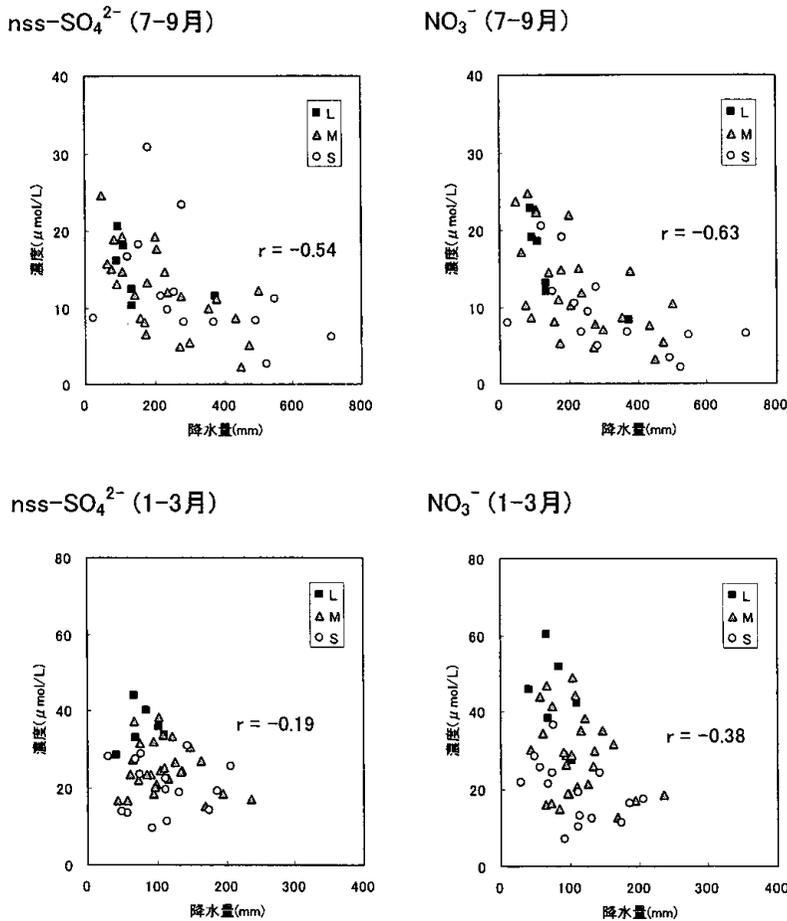


図 4.9 西部における排出区分別の nss-SO_4^{2-} 、 NO_3^- 濃度と降水量の関係 (夏季と冬季の比較)

少なく Washout の寄与が大きいが、近傍における大気汚染物質の滞留は少なく、降水中に取り込まれる量は少ない。一方、冬季は、雲水中の大気汚染物質が多く Rainout の寄与が大きいが、近傍における大気汚染物質の滞留も多く、Washout による寄与も周辺の排出量に比例して大きくなるということが示唆された。

中央部においても、西部ほど明確でないが、同様な傾向がみられた。

東部太平洋側における、M 地点(北関東地域)での高 NO_3^- 濃度現象、および西部における、Rainout・Washout 現象等について、今後、乾性沈着の調査結果を併せて検討していくことで、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16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 4.8 に示した。

海塩成分の沈着量は、地域別では日本海側で顕著に多かった。地点別では、湯梨浜で最大値、長野で最小値を示し、日本海側で多く、関東および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、10.9(利尻)~59.9mmol/($\text{m}^2 \cdot \text{年}$) (上越)の範囲にあり、平均値は28mmol/($\text{m}^2 \cdot \text{年}$)であった。日本海側、

表 4.8 湿性イオン成分等の地点別年間沈着量(平成16年度)

地点名	地域区分	排出量区分	降水量(mm)	SO ₄ ²⁻	nss-SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	nss-Ca ²⁺	Mg ²⁺	H ⁺
				(mmol・m ⁻² ・year ⁻¹)										
利尻	NJ	S	895	24.6	10.9	9.1	251.7	14.0	225.4	5.7	6.9	1.8	25.7	12.3
母子里	NJ	S	1375	33.3	19.5	22.5	261.2	27.4	228.9	8.5	12.3	7.2	26.4	18.6
札幌北	NJ	M	1004	21.6	15.0	13.8	129.9	23.2	108.3	3.3	6.4	4.0	12.4	19.0
札幌白石	NJ	L	951	19.6	15.4	13.3	88.9	19.6	69.9	2.5	6.8	5.2	9.7	14.1
札幌南	NJ	M	1237	21.8	16.0	14.6	124.8	11.6	95.6	3.9	6.6	4.5	13.1	26.5
苫小牧 FRS	NJ	L	(535)	(10.6)	(10.0)	(9.2)	(11.8)	(12.5)	(10.6)	(0.9)	(1.9)	(1.7)	(1.4)	(11.8)
青森雲谷	NJ	M	1739	41.9	27.7	27.9	253.1	28.4	233.5	8.2	12.6	7.4	27.3	27.9
青森名川	NJ	M	1148	19.5	16.8	16.1	48.7	26.9	44.3	4.1	5.7	4.8	5.8	13.2
丸森	EP	M	1438	19.0	16.2	23.0	58.2	18.6	47.3	2.9	5.6	4.5	7.2	27.1
仙台若林	EP	L	(1199)	(17.3)	(15.1)	(18.0)	(50.1)	(18.0)	(35.0)	(1.5)	(6.3)	(5.5)	(4.7)	(24.3)
尾花沢	JS	S	1481	20.7	16.8	18.0	75.5	19.6	63.9	2.6	5.3	3.9	7.7	33.0
河内	EP	M	1664	33.5	32.6	46.7	26.1	49.5	16.1	1.6	8.2	7.9	3.7	41.8
中之条	EP	S	1304	34.6	32.4	37.4	44.4	67.8	35.8	5.9	10.7	9.9	3.7	38.7
前橋	EP	M	1384	28.4	27.7	55.6	14.3	70.8	11.7	2.5	5.9	5.6	2.5	36.7
安中	EP	M	1382	29.0	28.4	51.1	17.1	52.8	11.2	2.1	5.4	5.2	2.5	54.5
太田	EP	L	980	16.5	15.3	28.8	21.6	44.5	19.4	4.7	4.3	3.8	1.6	10.7
埼玉駒西	EP	L	1587	20.3	19.6	33.6	18.3	32.0	12.4	0.9	6.0	5.7	1.9	29.9
土気	EP	L	1946	28.5	25.2	18.8	82.1	21.3	54.0	11.4	6.1	4.9	8.4	31.4
江東	EP	L	(1366)	(36.3)	(32.2)	(38.9)	(77.3)	(39.9)	(67.6)	(5.9)	(14.0)	(12.5)	(6.2)	(13.1)
川崎	EP	L	2111	43.0	35.7	38.4	136.8	62.7	119.2	3.6	13.2	10.5	13.8	41.7
磯子	EP	L	2029	42.1	33.6	34.8	172.6	53.7	140.7	3.4	11.0	7.8	16.3	43.7
平塚	EP	L	1701	27.7	22.4	29.9	115.5	45.9	87.6	3.9	9.7	7.8	11.4	25.7
新潟大山	JS	L	2121	69.6	46.1	38.1	440.3	54.6	388.1	10.3	17.0	8.3	43.9	57.7
新潟小新	JS	L	1973	56.5	35.8	37.1	390.0	36.7	341.8	8.8	14.0	6.3	39.0	53.3
新潟曾和	JS	L	1890	49.1	33.5	34.0	289.0	29.8	256.9	7.3	12.4	6.7	30.5	47.6
長岡	JS	M	2885	83.5	56.6	54.4	496.9	56.2	442.2	11.7	20.3	10.3	53.0	71.3
上越	JS	L	2656	90.7	59.9	56.1	574.6	55.5	508.6	14.6	24.4	13.0	60.4	77.2
小杉	JS	L	2735	70.9	47.8	48.4	431.2	58.1	381.3	10.5	17.2	8.7	45.0	74.7
金沢	JS	M	2868	71.9	52.4	51.2	369.7	45.3	320.5	9.4	17.9	11.6	40.2	85.9
鳥越	JS	M	3168	70.5	51.0	50.7	372.0	43.0	320.7	9.4	17.9	10.7	40.0	84.7
福井	JS	M	2343	64.2	32.5	49.3	598.3	46.4	522.1	19.3	20.5	8.8	55.2	51.8
長野	EP	M	1160	15.3	14.9	17.5	16.8	18.3	5.8	0.8	2.9	2.8	0.9	33.5
伊自良湖	CJ	M	3583	50.0	45.4	53.3	90.1	50.9	75.7	3.6	8.2	6.5	8.9	81.3
静岡北安東	CJ	M	3707	43.6	34.1	43.0	180.3	32.5	156.2	4.9	38.2	34.7	16.6	46.6
静岡小黒	CJ	M	2852	40.6	29.5	36.6	198.5	27.8	185.8	7.7	13.0	8.8	24.1	56.8
名古屋緑	CJ	L	1940	23.4	21.8	23.8	29.1	27.4	26.6	2.6	7.7	7.1	4.5	19.2
豊橋	CJ	M	1926	27.2	21.5	24.7	105.2	26.6	92.5	3.1	13.7	11.6	11.1	21.8
四日市	CJ	L	2334	45.9	37.7	38.2	154.8	49.1	130.2	5.1	9.1	6.1	18.5	60.1
大津	CJ	L	2025	28.4	27.0	34.5	27.7	38.2	23.5	1.8	4.8	4.3	2.7	55.2
京都八幡	CJ	L	1587	16.2	15.4	21.1	16.1	18.9	13.3	1.3	4.4	4.1	2.1	19.4
大阪	CJ	L	1440	16.5	15.3	19.5	20.8	23.0	19.7	0.2	5.9	5.4	2.1	22.3
神戸須磨	CJ	L	1460	33.8	15.0	20.7	350.0	23.1	312.2	8.2	14.6	7.6	34.2	21.6
奈良	CJ	L	1228	13.6	13.0	18.8	18.4	12.7	11.2	0.6	7.0	6.8	2.5	20.4
海南	WJ	S	1870	26.0	19.4	22.4	134.5	18.1	108.6	3.9	7.1	4.6	12.6	30.5
湯梨浜(鳥取羽合)	JS	M	2424	73.1	39.3	51.8	607.7	46.9	557.9	12.9	22.0	10.0	56.8	49.1
松江	WJ	M	1867	48.6	31.3	38.0	332.9	26.0	285.2	7.9	13.0	7.0	32.6	49.0
広島安佐南	WJ	M	2317	36.5	29.1	36.3	140.8	28.2	121.1	5.0	9.0	6.3	13.9	49.8
山口	WJ	M	2348	43.0	31.7	36.6	183.7	33.0	186.2	7.1	11.2	7.0	21.4	34.0
高松	WJ	L	1271	26.2	23.2	26.8	57.2	24.4	49.1	2.6	9.8	8.7	7.6	25.4
香北	WJ	S	3872	35.8	26.5	26.8	180.0	24.5	153.3	7.1	7.8	4.4	17.5	48.2
徳島	WJ	M	2377	33.5	20.2	24.4	266.2	31.7	219.3	8.1	9.4	4.5	24.6	37.6
大宰府	WJ	L	1995	34.7	30.3	31.6	94.2	33.0	71.0	3.2	14.3	12.7	10.3	39.6
福岡	WJ	M	2668	42.5	31.3	36.0	209.7	39.4	184.0	5.8	9.5	5.4	19.7	41.0
佐賀	WJ	M	2056	28.8	25.8	27.3	55.8	29.4	48.7	2.9	7.3	6.2	6.4	33.0
式見	WJ	M	1879	35.6	22.5	25.7	239.0	19.5	215.9	6.4	10.2	5.5	23.0	33.0
阿蘇	WJ	S	2830	48.6	45.0	30.8	101.1	56.9	58.1	9.6	11.7	10.4	7.1	66.4
熊本	WJ	M	1352	22.3	21.4	16.0	19.5	23.7	14.5	1.0	2.7	2.4	1.5	23.4
人吉	WJ	S	2816	35.2	31.8	23.1	67.1	37.1	55.3	4.4	6.8	5.6	6.4	35.6
大分久住	WJ	S	1921	20.4	19.3	13.6	23.2	14.9	19.2	1.5	2.6	2.1	2.2	38.1
宮崎	WJ	M	3723	64.6	36.6	33.5	533.2	41.8	461.3	10.8	16.3	6.0	52.1	63.6
喜入	WJ	M	1553	42.8	27.5	21.0	317.2	19.8	253.5	11.1	16.4	10.7	32.2	30.1
大里	SW	M	(1845)	(56.9)	(27.6)	(17.1)	(547.1)	(33.7)	(481.8)	(13.6)	(18.9)	(8.0)	(52.6)	(17.4)
最小値			895	13.6	10.9	9.1	14.3	11.6	5.8	0.2	2.6	1.8	0.9	10.7
最大値			3872	90.7	59.9	56.1	607.7	70.8	557.9	19.3	38.2	34.7	60.4	85.9
平均値			2006	38.0	28.4	31.5	184.0	34.7	159.0	5.7	10.8	7.3	18.7	40.3

()で示した値は年間測定日数の20%以上の欠測がある場合

最大値:白抜き 最小値:網掛け

地域区分(NJ:北部, JS:日本海側, EP:東部太平洋側, CJ:中央部, WJ:西部, SW:南西諸島)
排出量区分(地点周辺におけるSO₂及びNO_xの排出量に基づく区分)

伊自良湖, 阿蘇で多い傾向がみられた。また, 利尻では, 平成15年度⁴⁾に引き続き, 最低値を示した。

NO₃⁻沈着量は, 9.1(利尻)~56.1mmol/(m²・年)(上越)の範囲にあり, 平均値は31mmol/(m²・年)であった。関東北部, 日本海側, 伊自良湖

で多い傾向を示した。また, 利尻では, 平成15年度⁴⁾に引き続き, 最低値を示した。

一方, NH₄⁺沈着量は, 11.6(札幌南)~70.8mmol/(m²・年)(前橋)の範囲にあり, 平均値は35mmol/(m²・年)であった。関東, 日本海側, 伊自良湖, 阿蘇等で, 多い傾向がみられた。

nss-Ca²⁺沈着量は、1.8(利尻)~34.7mmol/(m²・年) (静岡北安東)の範囲にあり、他の非海塩成分に比較して、沈着量が1/5程度と少なく、平均値は7.3mmol/(m²・年)であった。

H⁺沈着量は、10.7(太田)~85.9mmol/(m²・年) (金沢)の範囲にあり、平均値は40mmol/(m²・年)であった。日本海側および伊自良湖で多い傾向がみられた。

表4.10の地域区分に従い、非海塩性イオンの年沈着量の地域別平均値を図4.8に示す。非海塩性イオン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、日本海側で最も多く、北部で最も少なくなった。沈着量は、降水量に調和的でなく、降水量の多い中央部、西部よりも、東部太平洋側で多くなった。また、H⁺沈着量は、日本海側で

最も多い傾向を示した。

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4.11に示す。

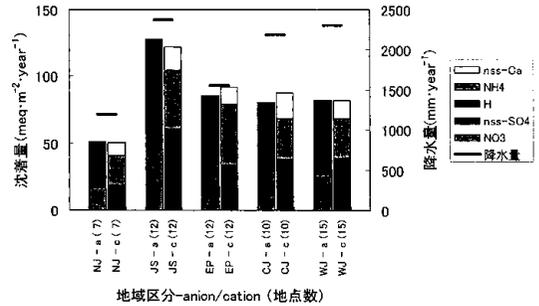


図4.10 地域区分別の非海塩成分沈着量(平成16年度)
(NJ:北部, JS:日本海側, EP:東部太平洋側, CJ:中央部, WJ:西部)

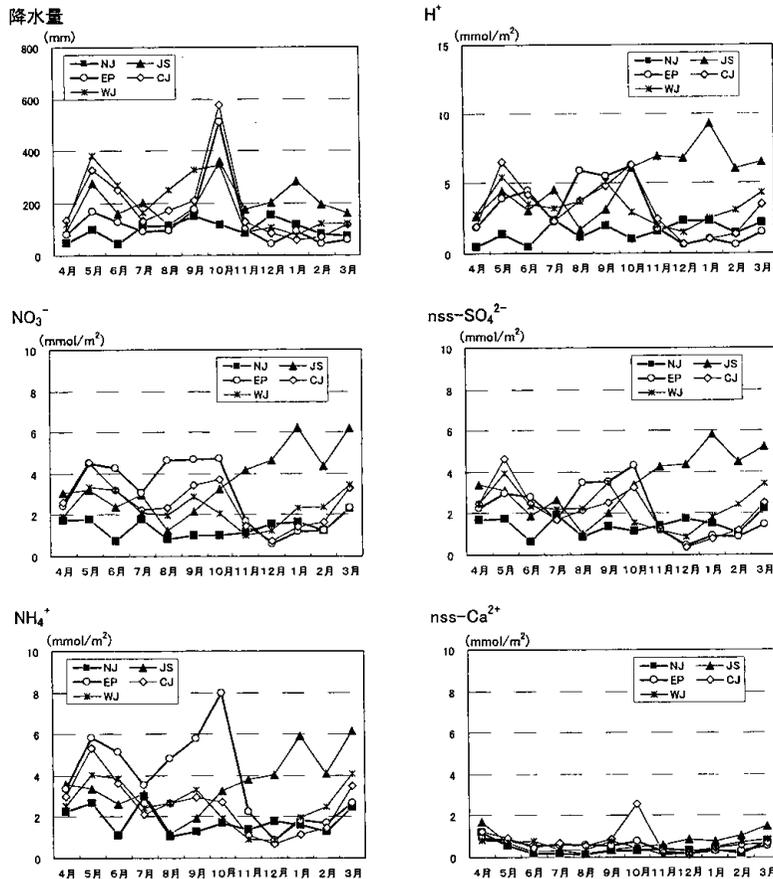


図4.11 降水量および非海塩成分沈着量の地域区分別季節変動(平成16年度)
(NJ:北部, JS:日本海側, EP:東部太平洋側, CJ:中央部, WJ:西部)

H⁺沈着量は、8～10月に東部太平洋側で多い傾向がみられた。10～2月は、日本海側で多い傾向がみられた。

nss-SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺の沈着量は、類似した季節変動を示した。東部太平洋側では、夏季(5～10月)に多く、冬季(11～2月)に少ない傾向がみられた。日本海側では、東部太平洋側とは逆に、冬季(11～3月)に多い傾向がみられた。北部では、年間を通して、沈着量が少ない傾向を示した。

nss-Ca²⁺沈着量は、nss-SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺の沈着量に比較して、少なかった。中央部の10月にみられるピークは、静岡北安東で23mmol/(m²・年)を超える沈着量があったためである。他の地点では、このような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 伊自良湖周辺における湿性沈着の特徴

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⁷⁾。本調査においても、平成15度はH⁺沈着量が調査地点の中で最大値を示しており⁴⁾、平成16年度も3番目に大きい値であった。このため、伊自良湖は、酸性沈着による影響が日本で最も懸念されている地点のひとつであると考えられる。

ここでは、伊自良湖周辺における湿性沈着の特徴について、平成15年度に引き続き検討した。

平成15、16年度の降水量およびH⁺沈着量の季節変動を図4.12に示す。伊自良湖は、暖候期(4～9月)に降水量が多く、年間降水量の約6～7割程度を占める。平成15、16年度共に暖候期にかけて沈着量が多く、寒候期にかけて少なくなる傾向であった。暖候期と寒候期でH⁺濃度の差があまりみられない(付表1.2参照)ため、降水量によるH⁺沈着量への寄与が大きいと思われる。

次に、伊自良湖とその周辺地区(関西(京都八幡・大阪)、東海(四日市・名古屋市緑)、日本海側(福井・金沢・鳥越))における降水量およびイオン濃度の経月変化を比較した(図4.13)。降水量は、東海、関西地区と類似した変動を示したが、その量は1.5～2倍多い傾向がみられた。nss-SO₄²⁻およびNO₃⁻は、東海、関西地区と概ね類似した変動および濃度レベルであった。NH₄⁺およびnss-Ca²⁺は夏季から秋季にかけて東海、関

西地区と類似した傾向を示したが、冬季から春季にかけては東海、関西地区と比べ低い濃度を示した。そのため酸および塩基性成分のバランスにより決定されると考えられるH⁺濃度は夏季から秋季にかけては東海、関西地区と類似した濃度レベルを示すが、冬季は東海、関西地区に比較して高い傾向を示したと考えられる。日本海側において、降水量は夏季に少なく冬季に多い傾向を、非海塩性イオンおよびH⁺濃度は秋季から冬季に高くなる傾向を示し、伊自良湖とは違った傾向を示した。

まとめると、伊自良湖において、①降水量は、東海、関西地区と類似した変動を示すが、その量は多いこと、②酸および塩基性成分のバランスから、冬季のH⁺濃度が、東海、関西地域に比較して高いことが確認された。これらの要因が伊自良湖においてH⁺沈着量が多くなる一因であると考えられる。

伊自良湖において、降水量およびH⁺沈着量が多く、その変動が東海地域と類似している傾向は平成15年度と同様である。伊自良湖においてH⁺沈着量が多い原因を解明するためには、その他の現象についても、継続的な傾向かを確認する必要があると思われる。今後、地形的要因の検討や、乾性沈着を含めた解析を進めることにより、より詳細な知見が得られることが期待される。

また、伊自良湖のように近隣で大規模な人為的発生源がなくともH⁺沈着量が多くなることが確認された。同様な地点が他にも存在する可能性があり、今後も周辺環境の酸性化に注視していく必要があると考えられた。

4.4 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R₁およびR₂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、R₁で96%、R₂で98%であり、第3次および平成15年度調査に引き続き、分析精度は高い水準で安定していた。
- 2) 全調査地点の約4割で、フィールドブランク試験が定期的実施された。今回解析した13地

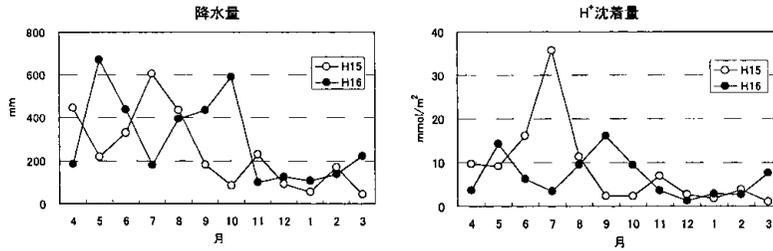


図 4.12 伊自良湖における季節変動

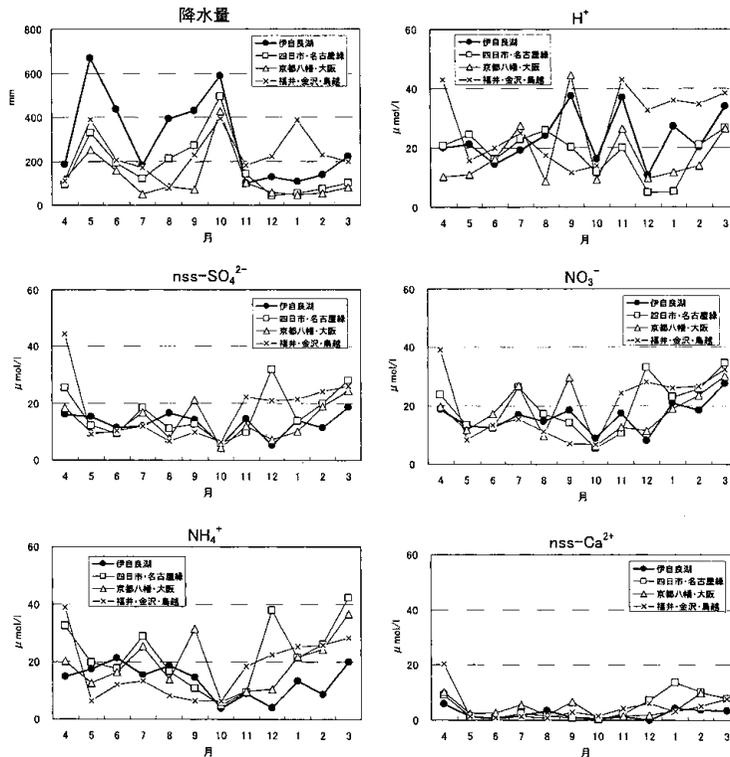


図 4.13 伊自良湖およびその周辺地域における非海塩成分濃度の季節変動

点のフィールドブランクと降水のデータからは、 Cl^- 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} の海塩由来と考えられる成分で汚染の可能性が高いことがわかった。特に Na^+ は、 nss-SO_4^{2-} 、 nss-Ca^{2+} 等の計算に用いるため、非海塩性イオンも含めた結果へ影響を与える可能性があると考えられた。降水試料の回収時に捕集装置の流路洗浄を徹底し、後続降水への影響を防止するとともに、定期的にフィールドブランク試験を行い、捕集装置からの汚染状況を確認する必要があると考えられる。

- 3) 62の調査地点をいくつかの地域区分に分類するために、月データの地点間相関を調べた。降水量およびイオン成分濃度の大小、地理的条件等も勘案し、北部、日本海側、東部太平洋側、中央部、西部および南西諸島の6つの地域区分に分類した。この地域区分を用いて解析した結果、地域的な特徴がより明確となった。
- 4) 降水量は、年平均2006mmであり、日本海側、中央部および西部で多い傾向がみられた。季節的には、北部を除き、集中豪雨のみられた10月が突出して多く、日本海側を除き、11～3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。
- 5) pHは、年加重平均4.70であり、第3次および平成15年度調査に比較して高い傾向がみられた。H⁺沈着量は、年平均40mmol/m²/年であり、日本海側および伊自良湖で多い傾向がみられた。季節的には、日本海側では冬季に多く、東部太平洋側では夏季に多い傾向を示した。
- 6) 酸性成分である nss-SO₄²⁻および NO₃⁻の年加重平均濃度は、それぞれ14および16μmol/lであり、nss-SO₄²⁻は日本海側で、NO₃⁻は東部太平洋側で高い傾向がみられた。季節的には、全国的に降水量の多かった10月の濃度が低く、その後3月に向けて、徐々に高くなっていく傾向を示した。東部太平洋側では、夏季のNO₃⁻濃度が他地域に比較して高い傾向にあった。nss-SO₄²⁻およびNO₃⁻の年平均沈着量は、それぞれ28および31mmol/m²/年であり、nss-SO₄²⁻は日本海側、伊自良湖、阿蘇で、NO₃⁻は関東北部、日本海側、伊自良湖で高い傾向がみられた。季節的には、北部では年間を通して少なく、日本海側では冬季に多く、東部太平洋側では夏季に多い傾向を示した。
- 7) 塩基性成分である NH₄⁺および nss-Ca²⁺の年加重平均濃度は、それぞれ17および4μmol/lであり、年平均沈着量は、それぞれ35および7mmol/m²/年であった。NH₄⁺の季節変動は、nss-SO₄²⁻およびNO₃⁻に類似した挙動を示した。nss-Ca²⁺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年度と同様に黄砂の影響が少なかったことが示唆された。
- 8) 冬季に nss-SO₄²⁻、NO₃⁻およびNH₄⁺濃度が高くなる現象は、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。東部太平洋側および中央部では、夏季にNO₃⁻濃度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。
- 9) 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。東部太平洋側では、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、NO₃⁻が高濃度になる傾向がみられた。大都市圏で発生したNO₂のNO₃⁻へ

の変換が一因であると考えられる。西部では、夏季は排出量区分毎の nss-SO₄²⁻およびNO₃⁻の濃度差が小さく、冬季は濃度差が大きくなる(L>M>S)傾向がみられた。夏季は、雲水中の大気汚染物質が少なくWashoutの寄与が大きい、近傍における大気汚染物質の滞留は少なく、降水中に取り込まれる量は少ない。一方、冬季は、雲水中の大気汚染物質が多くRainoutの寄与が大きい、近傍における大気汚染物質の滞留も多く、Washoutによる寄与も周辺の排出量に比例して大きくなるということが考えられる。

- 10) 伊自良湖では、降水量は、東海、関西地区と類似した変動を示すが、その量は多いこと、酸および塩基性成分のバランスから、冬季のH⁺濃度が、東海、関西地域に比較して高いことが確認された。これらの要因が伊自良湖においてH⁺沈着量が多くなる一因であると考えられる。

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。

その質を理解した上で、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。

また、乾性沈着と併せて解析することにより、総合的な酸性沈着量の把握、反応機構の解明等、より多くの知見が得られると考えられる。

— 参考文献 —

- 1) 母子里のデータは、北大北方生物圏フィールド科学センターとの共同研究による。
- 2) 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。
- 3) 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)
- 4) 全国環境研協議会：第4次酸性雨全国調査報告書(平成15年度)，全国環境研会誌，30(2)，p19-37(2005)
 - 5) 玉置元則他，ろ過式大気降下物採取装置の捕集効率低下をもたらす因子：兵庫県立公害研究所研究報告，20，p1-12(1988)
 - 6) 環境庁大気保全局大気規制課監修酸性雨調査法研究会：酸性雨調査法：p57 平成5年6月(1993)
 - 7) 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)
 - 8) 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)，p13-25(2003)
 - 9) 横瀬健，森淳子：長崎県における酸性雨調査(2004年度)，長崎県衛生公害研究所報，50，p38-43(2005)

5. 乾性沈着

前年度と同様に，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インファレンシャル法による乾性沈着評価を目的に，フィルターパックによる粒子状成分及びガス成分，パッシブサンプラーによるガス成分濃度調査を行った^{1,2)}。沈着速度の算出は全環研乾性沈着推計ファイル Ver. 2.3を用いた^{3,4)}。なお，これらの調査方法は，東アジア酸性雨モニタリングネットワーク，環境省の酸性雨対策調査と同様の方法である²⁾。

平成16年度の乾性沈着調査は，47機関71地点で実施され，フィルターパック法(FP法)：30機関34地点，パッシブ：31機関42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⁵⁾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20機関38地点，N式パッシブ法は17機関23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^{6,7)}，国設局との共用データも含まれている。

乾性沈着調査における主要大気汚染成分濃度の月別測定結果などは付表2.1～2.23に示した。なお，解析にあたっては湿性沈着と同様に，北部(NJ)，東部太平洋側(EP)，日本海側(JS)，中央部(CJ)，西部(WJ)，南西諸島(SW)に分けた地域区分，及びL，M，Sに分けた排出量区分で解析を行った。

5.1 データの精度について

FP法及びO式パッシブ法における測定結果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機によるデータとの比較によりあらかじめ決められたサンプリング速度を用いて濃度を算出するため，測定精度については別途，次章で評価する。また，自動測定機については，従来高濃度汚染を監視する目的の装置が多く，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くなる成分があることなど，そのデータを直ちに乾性沈着量評価に用いるためにはさらに検討を要することからここでは解析対象から外した。ただし，本報告では濃度が高かったO₃を対象に，オキシダント(O_x)≡O₃として一部のデータを解析に用いた。

5.1.1 データの完全度(FP法及びO式パッシブ法)

FP法及びO式パッシブ法による測定結果について，湿性沈着の場合と同様にデータの完全度(測定期間の適合度を含む)を指標とし，月平均の場合は60%未満のデータについて，年平均の場合は80%未満のデータについては解析対象から除外した(表5.1.1及び表5.1.2参照)。ただし，データが存在するが月平均濃度では期間適合度が基準以下の場合，年平均濃度の期間適合範囲内であれば年平均濃度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，流量がかなり少ない場合(0.5l/min以下)などに異常値が得られることが報告されており^{1,2)}，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，流量が0.5l/min以下の場合や流量変動が大きかった地点については解析対象から除外することとした。平成16年度は大分におけるデータ(月平均流量0.5l/min以下2回，流量の変動係数55%)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(F₀)抽出液に対し，イオンバランス(R_I)による方法を用い，測定値の信頼性を評価した。なお，粒子状成分の測定では抽出液のpHはあまり低い場合が多く，ここではH⁺を除いたSO₄²⁻，

表 5.1.1 フィルターパック法による調査結果の有効データ

	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 ⁺	
地点数	34	34	33	33	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	
月間	欠測数	4	7	4	7	4	4	4	4	4	4	4	4	4	
	データ数	404	401	392	389	404	404	404	404	404	404	404	404	404	
	<完全度	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	流量変動大	28	31	29	29	28	28	28	28	28	28	28	28	28	
	有効データ数	376	370	363	360	376	376	376	376	376	376	376	376	376	
	<定量下限値	29	1	0	4	0	0	0	1	0	0	1	4	3	0
	有効割合	93%	92%	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	
	データ数	34	34	33	33	34	34	34	34	34	34	34	34	34	
	<完全度	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	流量変動大	2	3	2	3	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
	有効データ数	32	31	31	30	32	32	32	32	32	32	32	32	32	
	<定量下限値	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	有効割合	94%	91%	94%	91%	94%	94%	94%	94%	94%	94%	94%	94%	94%	94%

表 5.1.2 バッシブO式による調査結果の有効データ

	NO ₂	NO	NO _x	O ₃	SO ₂	NH ₃
地点数	38	36	36	38	38	37
月間	欠測数	10	12	12	11	10
	データ数	446	420	420	445	445
	<完全度	5	4	4	5	5
	有効データ数	441	416	416	440	440
	<定量下限値	0	7	0	0	137
	有効割合	99%	99%	99%	99%	99%
年間	欠測数	0	0	0	0	0
	データ数	38	36	36	38	37
	<完全度	1	1	1	1	0
	有効データ数	37	35	35	37	37
	<定量下限値	0	0	0	0	7
	有効割合	97%	97%	97%	97%	100%

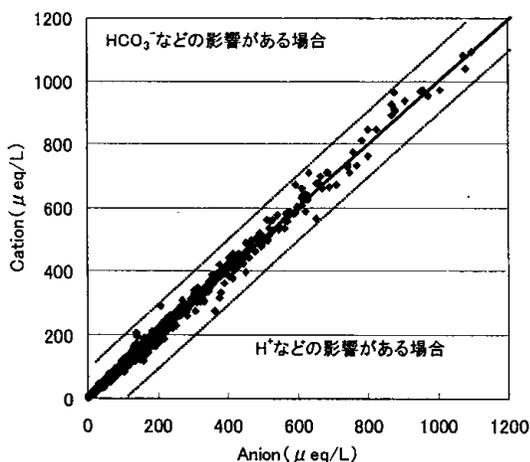


図 5.1.1 粒子状物質抽出液のイオンバランス

NO₃⁻、Cl⁻の陰イオンの和とNa⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺及びNH₄⁺の陽イオンの和を基に評価を行った^{1,2)}。

採取単位ごとのイオンバランスは各機関で精度管理を行っているが、ここでは月単位のデータについてR₁の評価を図5.1.1に示した。図中の点線の内側は±100μeq/lであること(H⁺の場合、pH 4となる。)を示している。上に離れている場合はCaCO₃ (HCO₃⁻)などの影響が考えられ、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、平成16年度は±100μeq/l以上の差が見ら

れた試料はなかった。このように、F₀及びナイロンフィルター(F₁)においては、pH及び電気伝導率を測定することにより、R₁及びR₂はほぼ1:1の直線上に乗ることが分かっており、必要ならばpH及び電気伝導率の測定を行い、R₁及びR₂を用いた精度管理が可能である。

5.1.3 定量下限値

前年度と同様に、EANETの基準値(粒子状成分:0.01μg/m³、ガス状成分0.1ppb)を定量下限値として用いた。なお、フィルターパック法の場合は、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及び表

5.1.2 参照)⁸⁾。なお、定量下限値は月平均濃度及び年平均濃度に適応しているが、これらの算出で用いている個々の測定値には適応していない。

5.1.4 測定方法の課題

FP法及びO式パッシブ法とも採取量の増加及び抽出液量を少なくすることにより、感度を高くすることが可能である。

FP法においては、流量を増やした場合はクロリンロスなどのアーティファクトが増加、長期間の吸引の場合は試料の変化や流量変動が懸念されることから全環研では1 l/minを推奨している⁹⁾。しかしながら、流量が少ないうちにはより感度が低くなり、しばしば定量下限値を下回る場合がある。また流量が少なくなる場合は測定結果の信頼性が低くなる場合が多いことなどの問題が指摘されている²⁾。そこで、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こと⁹⁾、流量の増加により、採取量を増加させることが可能であることなどから、1 l/minは最低流量と考え、流量変動などの安全性を考慮した流量に設定すべきと判断される。また、現在のマニュアルでは50mlの容器に抽出液20mlを原則としているが、10～15mlの容器に抽出液10mlで対応している機関の測定結果に問題はなく、容器のコスト、分析精度に応じた対応も有効である。

O式パッシブ法については、単体での濃度算出測定原理が確立されており、1ヶ月の採取による測定精度は秋田県などで確認されている¹⁰⁾。しかし、これまでの調査で冬季の乾燥した条件下ではNO₂、NO_x濃度を過小評価する傾向にあることなどが認められ、純水及びグリセリンの添加量を増やすなどの対応が必要と考えられる。また、SO₂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5 mlなどと少なくするなど、試料の成分濃度を上げることなどの対応が必要と考えられる。

5.2 N式パッシブ法

平成15年度と同様にHNO₃はポリアミド、O₃、HCl及びSO₂は(NaNO₂+K₂CO₃)含浸、NH₃はH₃PO₄含浸、NO₂はTEA含浸、NO_xは(PTIO+TEA)含浸の各ろ紙をテフロンシートで覆ったサンプラー(以下、ポリアミドまたは含浸試薬名で略す)のデータを用いた。また、HNO₃、O₃、HCl、SO₂、NH₃、NO₂及びNO_xのサンプリング速度も前年度と同じで、それぞれ、213m/day、181m/day、301 m/day、348m/day、767m/day、131m/day、195m/day、を用いて濃度換算し、その結果を**付表 2.22**、**付表 2.23**及び**付表 2.24**に示した。

5.2.1 データの完全度

平成16年度にN式パッシブ法を実施したのは、ポリアミドサンプラーで17機関23地点、(NaNO₂+K₂CO₃)含浸で15機関21地点、H₃PO₄含浸で11機関12地点、TEA含浸で11機関15地点、(PTIO+TEA)含浸で5機関6地点であった。**表 5.2.1**に平成16年度データの完全度(測定期間の適合度を含む)を示す。

欠測のあったのは各サンプラーで2.8～9.7%であった。ほとんどの欠測は年度当初の開始時期の遅れによるものであったが、堺などではカラスのいたずらによるサンプラーの食いちぎりによるものもあった。

データの完全度(期間適合度を含む)を計算すると、完全度が90%以上のデータはすべてのサンプラーで7割を超えていた。

5.2.2 ブランク値のバラツキ

サンプラーのブランクは機関ごとに有効単位面積当たり、1日当りの捕集量($\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{day}$)に変換

表 5.2.1 平成16年度N式パッシブ法のデータの完全度

サンプラー	データ数	欠測	50%以下	50～70%	70～80%	80～90%	90%以上
ポリアミド	276	5.1% (14)	1.4% (4)	3.3% (9)	5.4% (15)	7.2% (20)	78% (214)
NaNO ₂ +K ₂ CO ₃	252	6.3% (16)	1.6% (4)	3.6% (9)	6.0% (15)	5.6% (14)	77% (194)
H ₃ PO ₄	144	9.7% (14)	1.4% (2)	3.5% (5)	9.0% (13)	2.8% (4)	74% (106)
TEA	180	6.7% (12)	1.1% (2)	2.8% (5)	6.7% (12)	0 % (0)	83% (149)
PTIO+TEA	72	2.8% (2)	2.8% (2)	6.9% (5)	17 % (12)	0 % (0)	71% (51)

() : 括弧内の数字はデータ数

表 5.2.2 N 式パッシブ法の機関別ブランクの標準偏差の 3 倍値 (nmol/m³)

分 析 機 関	Polyamide	(NaNO ₂ +K ₂ CO ₃)			H ₃ PO ₄	TEA	(PTIO+TEA)
	HNO ₃	SO ₂	O ₃	HCl	NH ₃	NO ₂	NO _x
北海道環境科学研究センター	0.37	—	—	—	—	—	—
栃木県保健環境センター	0.20	0.02	1.64	0.18	0.62	0.30	2.14
千葉県環境研究センター	5.72	—	—	—	0.07	—	—
富山県環境科学センター	0.85	0.00	9.97	11.98	2.59	—	—
愛知県環境調査センター	3.18	7.51	6.31	0.55	—	—	—
三重県科学技術振興センター	3.10	8.38	97.54	34.07	32.36	38.94	—
滋賀県立衛生環境センター	0.40	0.00	16.36	7.04	—	7.56	—
京都府保健環境研究所	2.60	4.23	16.62	0.00	11.16	0.00	—
大阪府環境情報センター	0.47	0.43	1.36	0.85	—	6.74	—
兵庫県立健康環境科学研究センター	1.23	0.00	2.27	1.80	4.88	4.19	—
和歌山県環境衛生研究センター	0.03	0.08	0.61	0.14	—	1.64	—
名古屋市環境科学研究所	0.44	1.90	1.72	2.19	6.84	10.00	9.71
鳥取県衛生環境研究所	0.32	0.00	4.86	9.87	—	—	—
山口県環境保健研究センター	0.56	1.85	5.12	5.98	2.47	51.93	24.90
徳島県保健環境センター	0.01	0.00	94.56	27.53	31.05	117.33	87.29
高知県環境研究センター	0.37	0.00	8.79	12.22	1.92	67.97	19.06

し、対応するサンプリング速度(m/day)を用いて大気濃度(nmol/m³)に換算した。機関ごとの平成16年度1年間すべてのブランク値を大気中濃度に換算し、その標準偏差の3倍(定量下限値)を表5.2.2にまとめた。三重県と徳島県の機関で高い値を示したが、平均値はHNO₃で1.2nmol/m³、SO₂で1.7nmol/m³、O₃で19nmol/m³、HClで8.2nmol/m³、NH₃で9.4nmol/m³、NO₂で28nmol/m³、NO_xで29nmol/m³であった。年間のブランク測定数は機関、年度により違うが、前年度の値と比べると平均値でやや高い値を示した。ブランク低減のために、ろ紙の保存方法に留意すること、また、低濃度定量に注意を払うことが求められる。

5.2.3 パッシブ法とアクティブ法の比較

N式パッシブ法とアクティブ法であるFP法または自動測定機(AUTO)によるデータが得られている地点を対象に、N式パッシブ法による換算大気濃度をY、FP又はAUTOによる濃度をXとして直線回帰分析を行った。N式による測定ガス成分の内、HNO₃、HCl、SO₂及びNH₃はFP法のデータと、またO₃、NO₂、NO_xについてはAUTOによる常時監視データと回帰分析を行った。結果をそれぞれ表5.2.3及び表5.2.4に示す。

HNO₃濃度については14地点でデータセットが

あり、この内9地点で相関係数(r)が0.91以上の良好な関係が得られ、回帰式の傾きも0.8~1.2であった。表5.2.3の最後の行にはrが0.7以上の地点の全データについて回帰分析を行った結果を示しているが、HNO₃の場合rが0.93(n=103)、回帰式がY=0.98X+1.5と傾きも1に近くきわめて良好な関係が得られている。このことは設定しているHNO₃のサンプリング速度(213m/day)の妥当性を示すものと考えられる。

HClとSO₂濃度については13地点でデータセットがあり、この内それぞれ5地点及び8地点でrが0.7以上の関係が得られた。rが0.7以上の地点データの回帰分析では、HClとSO₂の回帰式はそれぞれY=1.3X+2.4(r=0.84, n=70)及びY=1.3X-4.5(r=0.91, n=94)でいずれも傾きが1よりやや大きい1.3であった。NH₃濃度については8地点でデータセットがあり、この内4地点でrが0.7以上の関係が得られた。rが0.7以上の地点データの回帰分析では、回帰式はY=0.96X-9.7(r=0.86, n=46)であった。

O₃、NO₂及びNO_x濃度については、それぞれ11地点、11地点及び4地点でデータセットがあり、この内それぞれ8地点、8地点及び2地点でrが0.7以上の関係が得られた。rが0.7以上の地

表 5.2.3 N式パッシブ法(Y)と4段ろ紙法(X)の地点別相関関係

地 点	ポリアミド			(NaNO ₂ +K ₂ CO ₃ 含浸)						(H ₃ PO ₄ 含浸)		
	HNO ₃		個 数	HCl		個 数	SO ₂		個 数	NH ₃		個 数
	回帰式	r		回帰式	r		回帰式	r		回帰式	r	
札幌北	Y=0.8X+2	0.94	11	—	—	—	—	—	—	—	—	—
河内	Y=6.1X-8	0.50	12	Y=1.8X+11	0.75	12	Y=1.1X+21	0.93	12	Y=0.9X+34	0.90	12
小杉	Y=0.9X+1	0.98	12	Y=1.2X+19	0.48	12	***	0.08	12	Y=0.07X+62	0.49	11
豊橋	Y=0.9X+3	0.91	12	****	0.24	12	Y=1.0X+50	0.79	12	—	—	—
大津	Y=0.9X-0	0.98	10	Y=0.3X+9	0.48	10	****	0.19	10	—	—	—
京都八幡	Y=0.6X+7	0.61	12	Y=0.5X+12	0.48	12	Y=1.1X+3	0.76	12	Y=0.9X-7	0.90	12
大阪	Y=1.1X+2	0.95	12	Y=1.5X-5	0.97	12	Y=1.2X+12	0.98	12	—	—	—
神戸須磨	Y=1.0X+2	0.96	12	Y=1.1X+0.6	0.91	12	****	0.26	12	****	0.03	12
海南	Y=1.2X+6	0.95	12	Y=1.2X+7	0.99	12	Y=1.0X-2	0.99	12	—	—	—
名古屋緑	Y=0.8X+4	0.95	12	Y=2.3X-28	0.96	12	Y=1.4X+2	0.92	12	Y=0.5X+50	0.86	12
湯梨浜(羽合)	Y=0.2X+4	0.63	12	****	0.23	12	Y=0.2X+14	0.46	12	—	—	—
山口	Y=0.8X-2	0.93	10	Y=0.5X+8	0.50	10	Y=0.8X-2	0.93	10	Y=0.4X+17	0.90	10
徳島	Y=0.5X+15	0.52	12	Y=0.2X+26	0.47	12	Y=0.9X-9	0.53	12	****	0.13	12
香北	Y=0.3X+2	0.65	12	****	0.03	12	Y=0.6X+2	0.89	12	Y=0.3X+64	0.45	12
全地点(r>0.7)	Y=0.98X+1.5	0.93	103	Y=1.3X+2.4	0.84	70	Y=1.3X-4.5	0.91	94	Y=0.96X-9.7	0.86	46

r: 相関係数, —: データセットなし, ****: 有意の相関なし

表 5.2.4 N式パッシブ法(Y)と常時監視データ(X)の地点別相関関係

地 点	(NaNO ₂ +K ₂ CO ₃)含浸			TEA 含浸			(TEA+PTIO)含浸		
	O ₃		個 数	NO ₂		個 数	NO _x		個 数
	回帰式	r		回帰式	r		回帰式	r	
河内	Y=0.3X+519	0.77	12	****	0.16	12	Y=1.2X+373	0.59	12
小杉	Y=1.8X+557	0.80	12	—	—	—	—	—	—
豊橋	Y=0.5X+592	0.63	12	—	—	—	—	—	—
大津	****	0.09	12	Y=0.3X+223	0.80	9	—	—	—
京都八幡	Y=0.7X+351	0.84	12	Y=1.1X-44	0.87	12	—	—	—
大阪	Y=1.0X-50	0.92	12	Y=1.8X-972	0.76	12	—	—	—
池田	Y=0.8X+302	0.59	12	Y=1.4X-289	0.78	12	—	—	—
東大阪	Y=0.9X+142	0.81	12	Y=1.6X-561	0.86	12	—	—	—
神戸須磨	—	—	—	Y=1.6X-427	0.68	12	—	—	—
海南	Y=0.9X-144	0.89	12	Y=1.5X-371	0.74	9	—	—	—
名古屋緑	—	—	—	Y=1.6X-269	0.90	12	Y=0.8X-484	0.97	12
山口	Y=0.6X+210	0.85	10	Y=0.8X+103	0.70	10	Y=0.9X-99	0.90	10
徳島	Y=0.4X+770	0.80	12	****	0.27	12	Y=0.9X-212	0.51	12
全地点(r>0.7)	Y=0.89X+213	0.61	94	Y=0.96X-19	0.75	88	Y=0.66X-41	0.92	22

r: 相関係数, —: データセットなし, ****: 有意の相関なし

点データの回帰分析では、回帰式は O_3 で $Y=0.89X+213$ ($r=0.61$, $n=94$), NO_2 は $Y=0.96X-19$ ($r=0.75$, $n=88$) そして NO_x は $Y=0.66X-41$ ($r=0.92$, $n=22$) であった。 r が 0.7 以上の地点データを用いたにも関わらず、 O_3 と NO_2 では相関係数はやや低い、傾きは 1 に近かった。 NO_x の傾きは 1 より小さい結果であるが、それぞれの地点ごとの回帰式の傾きは 1 に近かった、ただ、地点数が少ないのでさらに比較のデータを積み重ねることが求められる。

総体としてパッシブ法とアクティブ法の整合性は前年度と同レベル又はやや改善されたが、各機関において試料保存や定量分析においてさらなる精度管理により両方法の整合性は高まるものと考える。

5.2.4 N 式によるガス成分濃度

N 式パッシブ法によるガス成分濃度(付表 2.22, 付表 2.23 及び付表 2.24)では、各地点の年平均濃度は HNO_3 で 5~39 $nmol/m^3$, SO_2 で 12~133 $nmol/m^3$, O_3 で 350~2324 $nmol/m^3$, HCl で 10~54 $nmol/m^3$, NH_3 で 43~188 $nmol/m^3$, NO_2 で 89~1320 $nmol/m^3$, NO_x で 99~1317 $nmol/m^3$ であり、いずれも、前年度の濃度レベルとおおむね同じレベルであり、高濃度地点と低濃度地点とではおよそ一桁の違いがあった。

N 式パッシブ法の測定地点は必ずしも日本全国一様に分布しているわけではないが、地域区別濃度の季節変動を見るため、 HNO_3 , SO_2 , O_3 , HCl 及び NH_3 ガス濃度について経月変化をそれぞれ図 5.2.1~図 5.2.5 に示す。 HNO_3 濃度は、図 5.2.1 に示したように札幌北、日光、湯梨浜(羽合)、若桜及び香北では年間を通じた濃度レベルが低かった。前年度と同様にいずれの地域も春季から夏季にかけて高く、冬季に低い季節変動が見られた。これは NO_x が、夏季の高温及び強い日射により HNO_3 にまで酸化されやすいためと推測された。また、11月に小さいピークが見られる地域が多かった。図 5.2.2 に示した SO_2 濃度は、夏季に高濃度となる地点を含む関東(EP)、東海・近畿(CJ)と、冬季に高濃度となる地点を含む日本海(JS)、中国・四国・九州(WJ)に分けられた。 SO_2 は近隣の発生源に三宅島などの火山や大陸の影響等を考慮する必要があるが、特に JS 地域では冬季に高

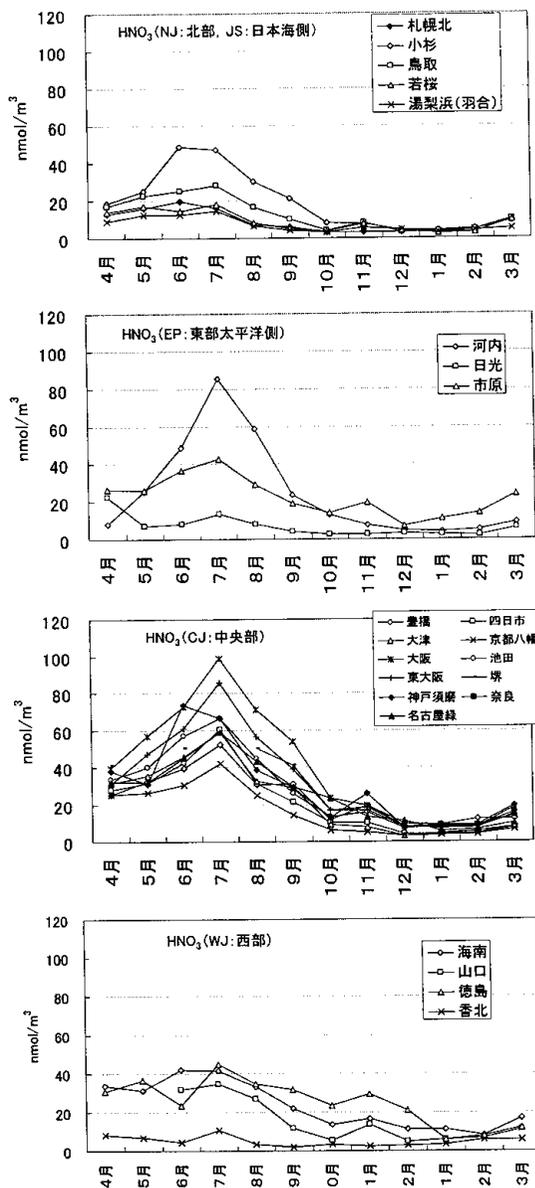


図 5.2.1 N 式パッシブ法による地域区別 HNO_3 ガス濃度の経月変化

くなる傾向が見られた。 O_3 濃度は図 5.2.3 に示したが、春季に高濃度となる JS 地域と CJ 地域の一部、WJ 地域と、夏季に高濃度となる EP 地域、CJ 地域の一部に分けられた。明瞭な季節変動を示さない地点もあったが全体として春季から夏季に O_3 は高濃度になるようである。 HCl 濃度は、図 5.2.4 に示したがいずれの地域も夏季に高く冬季

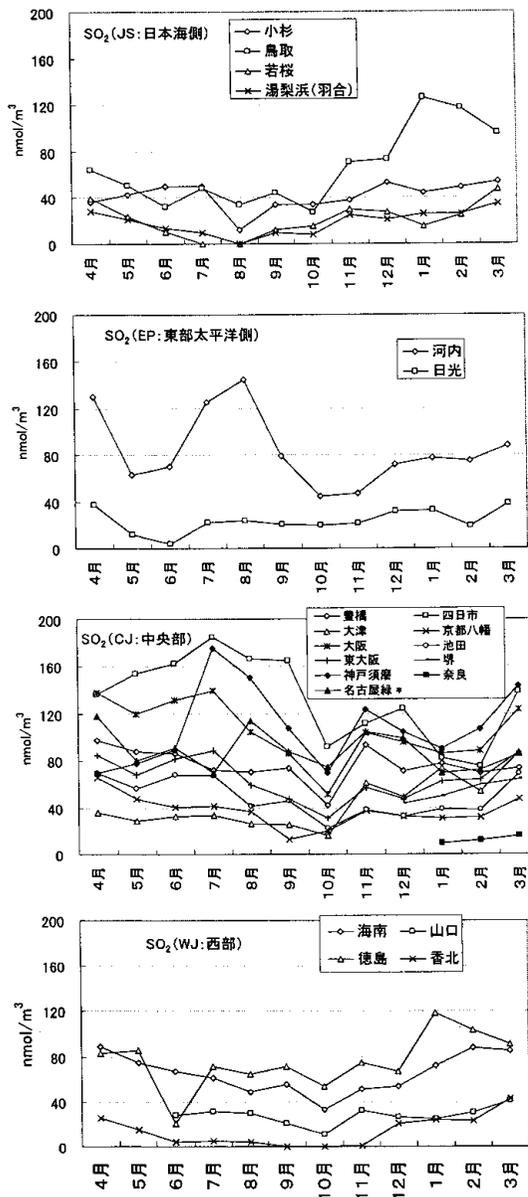


図 5.2.2 N式パッシブ法による地域区分別 SO₂ ガス濃度の経月変化

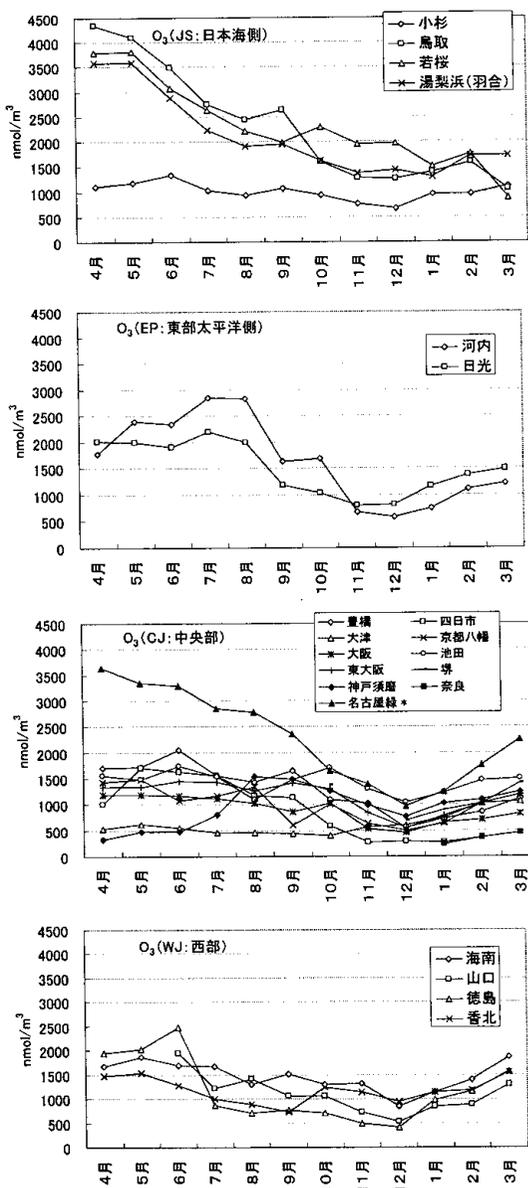


図 5.2.3 N式パッシブ法による地域区分別 O₃ ガス濃度の経月変化

に低い季節変動が見られた。HClはHNO₃ほど顕著ではないが、よく似た夏高冬低のパターンである。これも大気浮遊粉塵中の塩化物が夏季に化学変化によるガス化が起りやすいことも原因の一つと推測される。NH₃濃度は、図 5.2.5 に示したが夏季、冬季に高濃度となる季節変動を示す地点がいくつか見られたが、典型的なパターン分けは

できなかった。NH₃も夏季にガス化の影響をうけると思われるが、一方で1~2kmといった近距離でも濃度差が大きいという報告もあり¹¹⁾、近隣の発生源の影響でパターン分けを困難にする一因と考えられた。NO₂及びNO_xは図に示さなかったが多くの地点で冬季に高く夏季に低い傾向を示していた。

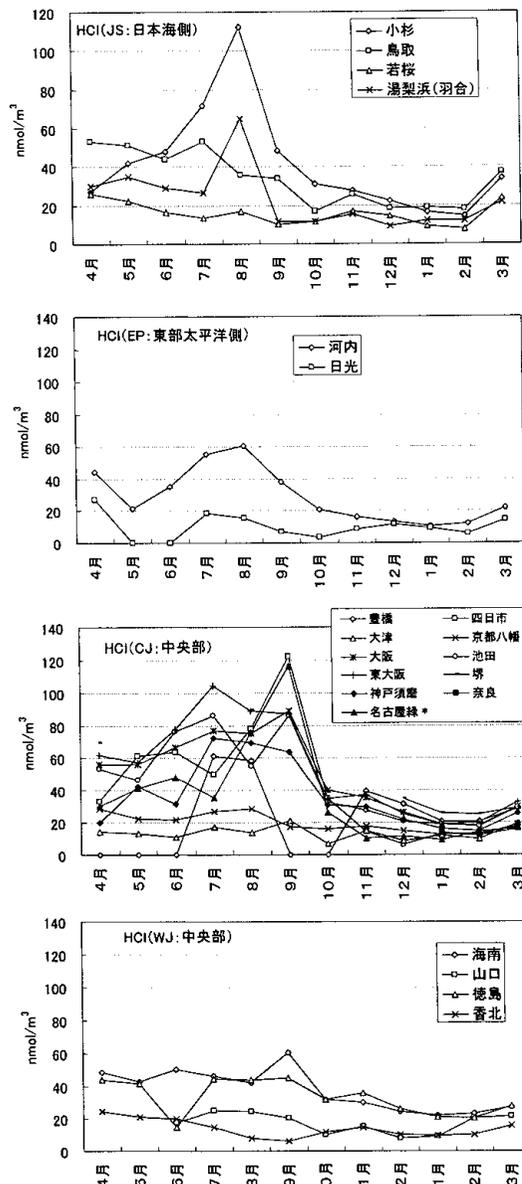


図 5.2.4 N 式パッシブ法による地域区分別 HCl ガス濃度の経月変化

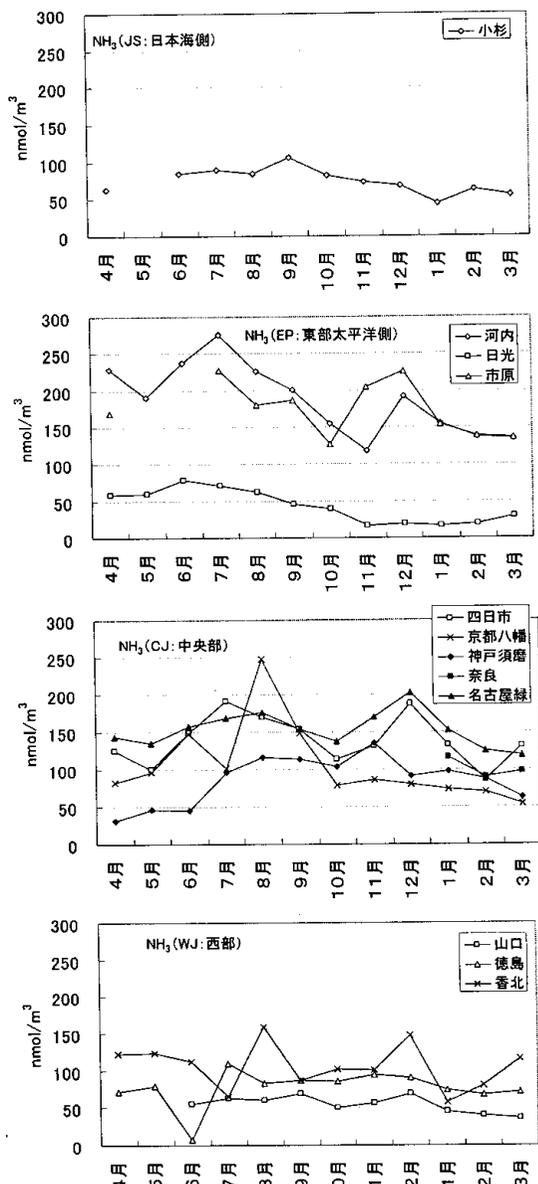


図 5.2.5 N 式パッシブ法による地域区分別 NH₃ ガス濃度の経月変化

次に、排出量区分別平均濃度の季節変動を見るため、図 5.2.6 に HNO₃, SO₂, O₃, HCl, NH₃ 及び NO₂ 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。HNO₃ 濃度は L(年平均濃度, 26 nmol/m³) > M(同, 17 nmol/m³) > S(同, 11 nmol/m³) の順で、いずれの区分も 6～8 月の夏季に高く、12～2 月の冬季に低いという特徴を持って

た。また、前年度と同様に夏季は排出量区分による差が大きく、冬季はその差が小さかった。このことは HNO₃ が一次排出よりも窒素酸化物などが夏季に反応により二次生成する寄与が大きいことを示唆している。SO₂ 濃度は L(年平均濃度, 73 nmol/m³) > M(同, 59 nmol/m³) > S(同, 31 nmol/m³) の順であるが L と M の差は小さかった。ま

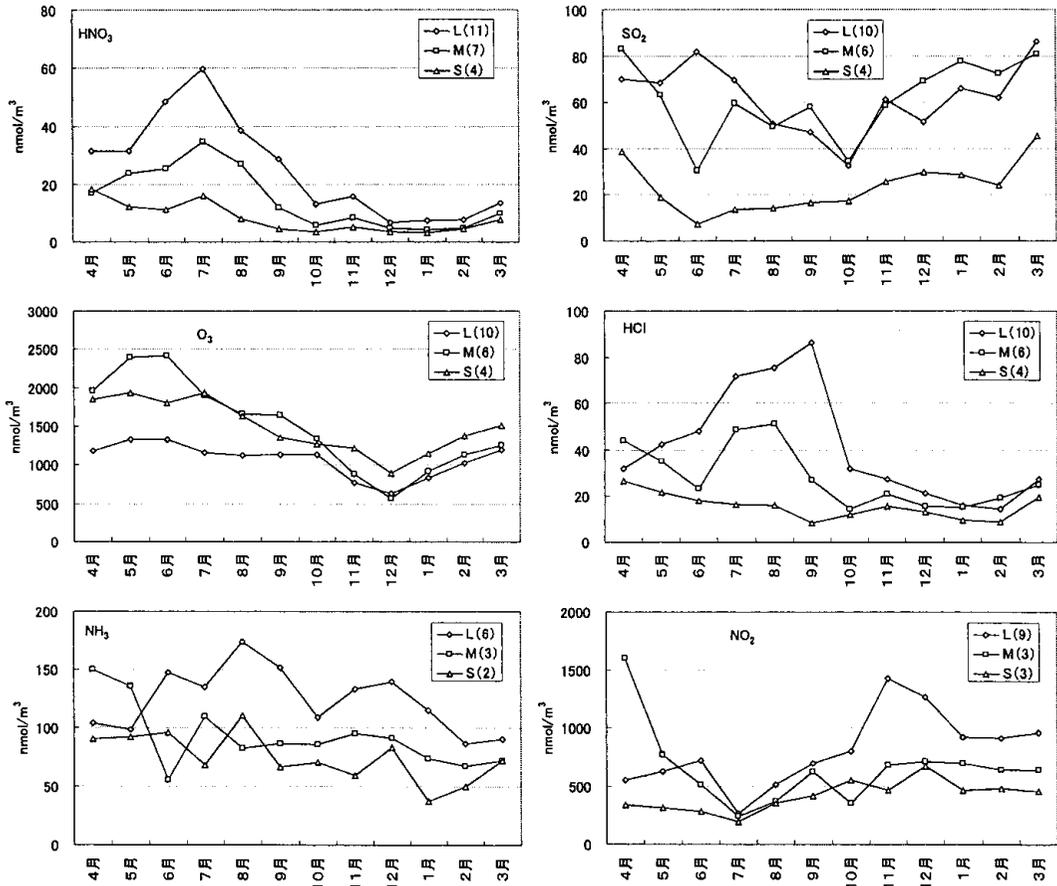


図 5.2.6 N 式パッシブ法による排出区分別 HNO₃, SO₂, O₃, HCl, NH₃ および NO₂ 濃度の経月変化

た、いずれの区分も冬季にやや高い傾向を示した。一方、O₃濃度はL(年平均濃度, 1134nmol/m³), M(同, 1624nmol/m³), S(同, 1613nmol/m³)であり、前年度同様にHNO₃やSO₂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NO₂などの大気汚染物質がO₃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(年平均濃度, 38nmol/m³), M(同, 27nmol/m³), S(同, 19nmol/m³)の順で、LとMでは夏季に高く冬季に低い季節変動が見られた。NH₃濃度はL(年平均濃度, 121nmol/m³)>M(同, 110nmol/m³)>S(同, 75nmol/m³)の順で、Lで夏季にやや高かったがそれ以外は明瞭な季節パターンは見られなかった。NO₂濃度はL(年平均濃度, 826nmol/m³)>M(同, 686nmol/m³)>S(同, 372nmol

/m³)の順で、明瞭な季節変動は見られないものの冬季にやや高い傾向があった。

5.3 粒子状成分濃度

フィルターパック(FP)法のF₀段PTFEろ紙で捕集された粒子状物質の大気濃度について検討を行った。

なお、非海塩由来成分については、前年度の報告書²⁾のとおり、Na⁺はMg²⁺との相関及びその比からほぼ海塩由来であると考えられることから、湿性沈着成分と同様に粒子状成分におけるSO₄²⁻及びCa²⁺濃度についてNa⁺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。また粒子状物質及びガス状物質間の変化については、NH₄Cl, NH₄NO₃は昇華性及び潮解性があるため¹³⁾、これらの解離平衡には温度だけでなく湿度も影響すること、ま

たNaClにHNO₃が作用するとHClの揮散が生じる(クロリンロス)ことなどから、これらの物質の評価にあたっては気象条件や他の物質濃度などを踏まえ、粒子、ガスの両方の挙動について考慮する必要があると考えられた。

5.3.1 各地点の年平均濃度等

粒子状物質の年平均濃度の概要を表5.3.1に示す。

SO₄²⁻の年平均濃度の最高値は喜入(170.2nmol/m³)で、次いで太宰府(63.2nmol/m³)、山口及び広島安佐南(59.3nmol/m³)と西部で高濃度であった。最低濃度は青森雲谷(23.0nmol/m³)で、母子里(23.2nmol/m³)も低濃度であった。月平均濃度の最高値は7月の喜入(272.4nmol/m³)で、他の多くの地点でも同月に最高濃度が観測された。

NO₃⁻の年平均濃度の最高値は前橋(69.6nmol/m³)で、次いで喜入(62.9nmol/m³)が高濃度であった。喜入以外の高濃度地域は関東郊外に集中していた。最低濃度は札幌白石(6.1nmol/m³)で、青森雲谷(6.5nmol/m³)と母子里(7.8nmol/m³)も低濃度であった。月平均濃度の最高濃度は7月に河内(132.9nmol/m³)で観測された。しかし他の多くの地点では4月もしくは3月に最高濃度が観測された。

NH₄⁺の年平均濃度の最高値は喜入(163.0nmol/m³)で観測され、次いで前橋(126.1nmol/m³)が高濃度であった。最低濃度は利尻(18.0nmol/m³)で、次いで青森雲谷(35.9nmol/m³)が低濃度であった。月平均濃度の最高値は3月に喜入(310.5nmol/m³)で観測され、他の多くの地点でも同月に最高濃度が観測された。

Cl⁻の年平均濃度の最高値は新潟小新(83.5

nmol/m³)で観測され、次いで利尻(77.1nmol/m³)が高濃度であった。最低濃度は伊自良湖(1.5nmol/m³)で、次いで香北(3.5nmol/m³)が低濃度であった。月平均濃度の最高値は12月に神戸須磨(197.2nmol/m³)で観測され、神戸須磨を含む中央部で12月、西部で10月に最高濃度を観測する調査地点が多かった。しかし北部、日本海側及び東部太平洋側では様々であった。

Na⁺の年平均濃度の最高値は喜入(180.1nmol/m³)で観測され、次いで新潟小新(104.0nmol/m³)が高濃度であった。新潟小新はNa⁺とともにCl⁻が高濃度で観測されているため海塩の影響が強かったと考えられる。最低濃度は札幌白石(10.1nmol/m³)で、長野(11.0nmol/m³)及び河内(11.4nmol/m³)も低濃度であった。月平均濃度の最高値は9月に喜入(272.4nmol/m³)で観測され、多くの調査地点で9月から11月に最高濃度が観測された。しかし日本海側と東部太平洋側の一部では4月に最高濃度が観測された。

Mg²⁺の年平均濃度の最高値は喜入(24.2nmol/m³)で観測され、次いで新潟小新(11.8nmol/m³)が高濃度であった。最低濃度は札幌白石(1.1nmol/m³)で、河内(1.6nmol/m³)及び長野(1.7nmol/m³)も低濃度であった。月平均濃度の最高値は9月に喜入(34.5nmol/m³)で観測された。しかし他の多くの地点では4月に最高濃度が観測された。

Ca²⁺の年平均濃度の最高値は喜入(21.2nmol/m³)で観測され、次いで奈良(20.2nmol/m³)が高濃度であった。最低濃度は札幌白石(1.4nmol/m³)で、次いで福井(1.7nmol/m³)が低濃度であった。月平均濃度の最高値は4月に奈良(41.1nmol/m³)で観測され、他の多くの地点でも同月に最高濃度が観測された。

K⁺の年平均濃度の最高値は喜入(17.2nmol/m³)で観測され、次いで広島安佐南(8.2nmol/m³)が高濃度であった。最低濃度は河内(2.0nmol/m³)で、次いで福井(2.1nmol/m³)が低濃度であった。月平均濃度の最高濃度は12月に喜入(24.0nmol/m³)で観測された。しかし他の多くの地点では4月に最高濃度が観測された。

5.3.2 地域区分、排出量区分別年平均濃度

データの完全度及び流量変動の基準を満たし、定量下限値以下は「0」として地点毎の月・年平

表 5.3.1 年平均濃度(nmol/m³)の範囲

項目	最高値(地点)	中央値	最低値(地点)
SO ₄ ²⁻	170.2(喜入)	47.3	23.0(青森雲谷)
nss-SO ₄ ²⁻	159.3(喜入)	45.0	18.3(利尻)
NO ₃ ⁻	69.6(前橋)	24.1	6.1(札幌白石)
Cl ⁻	83.5(新潟小新)	20.3	1.5(伊自良湖)
Na ⁺	180.1(喜入)	35.2	10.1(札幌白石)
K ⁺	17.2(喜入)	4.2	2.0(河内)
Ca ²⁺	21.2(喜入)	6.6	1.4(札幌白石)
nss-Ca ²⁺	19.5(奈良)	5.7	1.1(福井)
Mg ²⁺	24.2(喜入)	4.5	1.1(札幌白石)
NH ₄ ⁺	163.0(喜入)	76.4	18.0(利尻)

均濃度を算出した。次に地域区分ごとに算術平均し、当量濃度で組成を比較した結果を図5.3.1及び図5.3.2に示す。全国平均では、陰イオン：147.3neq/m³、陽イオン：148.0neq/m³であり、陰イオンと陽イオン当量濃度はほぼ同量であった。粒子成分の当量濃度合計値は陰イオン・陽イオン共に西部が最も多く、陰イオンでは中央部、東部太平洋側、日本海側、北部の順であった。陽イオンでは中央部、日本海側、東部太平洋側、北部の順であった。

SO₄²⁻は陰イオン中で占める割合が全地域区分で高く、全国平均61%であった。特に西部では陰イオン合計値の71%を占めていた。東部太平洋側でNO₃⁻が、北部及び日本海側でCl⁻の割合が他の地域区分に比べて高かった。

陽イオンでは全地域区分でNH₄⁺の割合が高く、全国平均54%であった。特に東部太平洋側はNH₄⁺が72%と高く、中央部及び西部でも50%を超えていた。また北部と日本海側はNa⁺の比率が38、36%と高く、Cl⁻量も多いため、海塩の影響を強く受けていると考えられる。

次に各地点の年平均濃度を排出量区分ごとに算術平均し、当量濃度で組成を比較した結果を図5.3.3及び図5.3.4に示す。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8割弱

程度であった。組成比に着目するとLとMの差は小さかった。しかしNO₃⁻、NH₄⁺ではL・Mと比較してSは少なく、Na⁺とCl⁻はL・Mと比較してSは多かった。

5.3.3 地域区分、排出量区分別経月変化

地域区分別の平均濃度の経月変化を成分毎に図5.3.5に示す。SO₄²⁻及びCa²⁺は、nss-SO₄²⁻、nss-Ca²⁺を対象とした。

nss-SO₄²⁻濃度は、経月変化傾向に地域差があまり認められなかった。しかし西部は他地域と比べて高濃度となっている。これは高濃度であった喜入のデータの影響を受けたと考えられる。喜入のデータを除外して年平均濃度を算出すると、他地域と同程度の濃度であった。

NO₃⁻濃度は、夏季低濃度・冬季高濃度の傾向を示す地域が多かった。この傾向はCl⁻及びNH₄⁺も同様で、前述したNH₄ClとNH₄NO₃が昇華性の性質を有していることに起因していると考えられる。また東部太平洋側の年平均濃度は52.5nmol/m³で他地域と比較して高濃度で観測され、HNO₃ガスも同様であった。この地域では、濃度の変動傾向が他地域と異なり春季と秋季に高濃度で観測される二山型となっていた。

Cl⁻とNa⁺濃度は、5月から8月までは地域差が小さく9月以降に差が大きくなった。特に北部と日本海側は季節風により輸送された海塩の影響

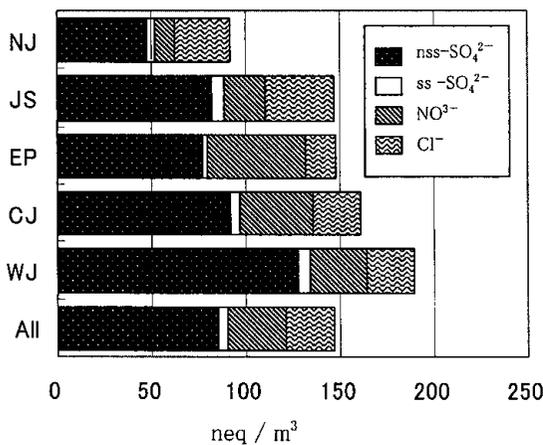


図 5.3.1 地域区分別年平均当量濃度組成(陰イオン)

NJ: 5地点 JS: 7地点 EP: 4地点 CJ: 8地点
WJ: 10地点 All: 全国平均値
各地点の算術平均値を当量濃度で比較

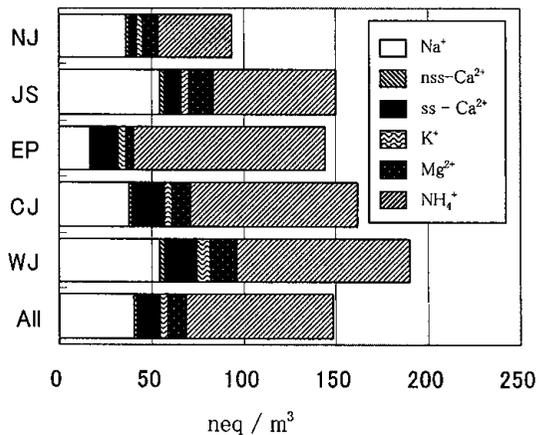


図 5.3.2 地域区分別年平均当量濃度組成(陽イオン)

NJ: 5地点 JS: 7地点 EP: 4地点 CJ: 8地点
WJ: 10地点 All: 全国平均値
各地点の算術平均値を当量濃度で比較

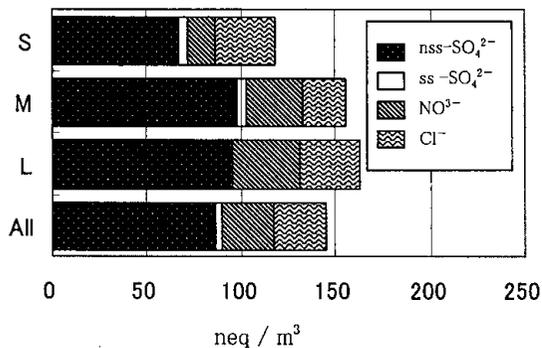


図 5.3.3 排出量区別年平均当量濃度組成(陰イオン)

S：小(5地点) M：中(16地点) L：大(13地点)

All：全国平均値

各地点の算術平均値を当量濃度で比較

のため Cl^- 濃度が冬季に高くなった。多くの地域で Cl^- と Na^+ 濃度の経月変化傾向は夏季低濃度・冬季高濃度と類似していたが、中央部及び東部太平洋側では一致せず、 Cl^- は夏季低濃度・冬季高濃度、 Na^+ は夏季高濃度・冬季低濃度の傾向を示した。

nss-Ca^{2+} 濃度は、夏季に地域差が小さいが、春季は差が大きかった。これは春季には黄砂が飛来し、その影響の大小によって濃度差が生じるためと考えられる。調査期間中4月及び2月から3月にかけて黄砂が多く観測され¹³⁾、大陸から遠い北部では4月に最高濃度 4.4 nmol/m^3 を記録したが年間を通して低濃度であった。しかし大陸からの距離が近い西部では最高濃度であった2月 (12.9 nmol/m^3) は最低濃度であった9月 (4.3 nmol/m^3) の3倍で、黄砂の影響のため季節変動が大きくなったと考えられる。

K^+ は、西部でやや高濃度であったが、どの地域も季節変動が小さかった。

Mg^{2+} は5月から8月に地域差が小さく、 Na^+ の挙動と類似していた。

NH_4^+ は、前述した NH_4Cl と NH_4NO_3 の昇華性の反応と関係するが NO_3^- 、 Cl^- のように夏季に低濃度となる傾向を明確には示さなかった。これは、夏季に nss-SO_4^{2-} が高濃度で、硫酸塩粒子として存在する NH_4^+ が多いためと思われる。地域別に比較すると北部は低濃度で推移したが、東部太平洋側は高濃度で推移した。

排出量区別平均濃度の経月変化を成分毎に図

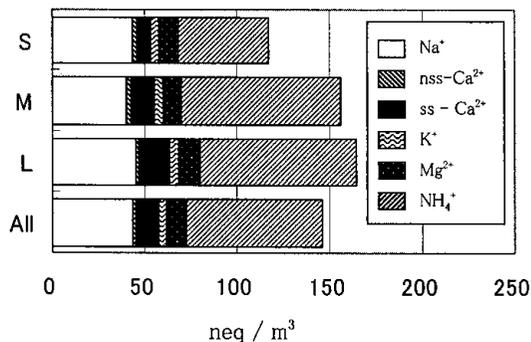


図 5.3.4 排出量区別年平均当量濃度組成(陽イオン)

S：小(5地点) M：中(16地点) L：大(13地点)

All：全国平均値

各地点の算術平均値を当量濃度で比較

5.3.6 に示す。

nss-SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 nss-Ca^{2+} 及び K^+ 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。 Cl^- と Na^+ 濃度は排出量区分による差は小さかったが、12月から2月にかけて差がやや大きくなった。

5.3.4 アンモニウム塩とクロリンロスについて

前述したアンモニウム塩 (NH_4Cl 、 NH_4NO_3) 生成とクロリンロスの実態について、夏季に海塩の影響を受け、同時期に HNO_3 が高濃度となる東部太平洋側を対象に検討した。東部太平洋側各地点の粒子及びガス (NH_4^+ 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HNO_3 、 HCl) 濃度の経月変化を図 5.3.7 に示す。

NH_4^+ と NO_3^- は昇華性の塩 NH_4NO_3 を作りやすいため、濃度変化が長野以外の地点で類似していた。また他のアンモニウム塩については、河内で NH_4NO_3 と $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ を形成していると推測される濃度変化を示した。 Na^+ 及び Cl^- は、ともに海塩由来のものが多く HNO_3 が低濃度で観測された河内のように濃度変化が類似することが多い。しかし前橋や騎西ではその挙動は一致せず、 Na^+ は春夏季高濃度・秋冬季低濃度、 Cl^- は春夏季低濃度・秋冬季高濃度の濃度変化を示した。これは HNO_3 が低濃度で観測された河内ではクロリンロスがあまり起こらず、前橋や騎西では、 HNO_3 が高濃度で観測された夏季にクロリンロスが生じ易かったため、 Na^+ と Cl^- の濃度変化の類似性が小さかったと推測された。このことは、前橋では HNO_3 と HCl の濃度変化が類似し夏季高濃度・冬

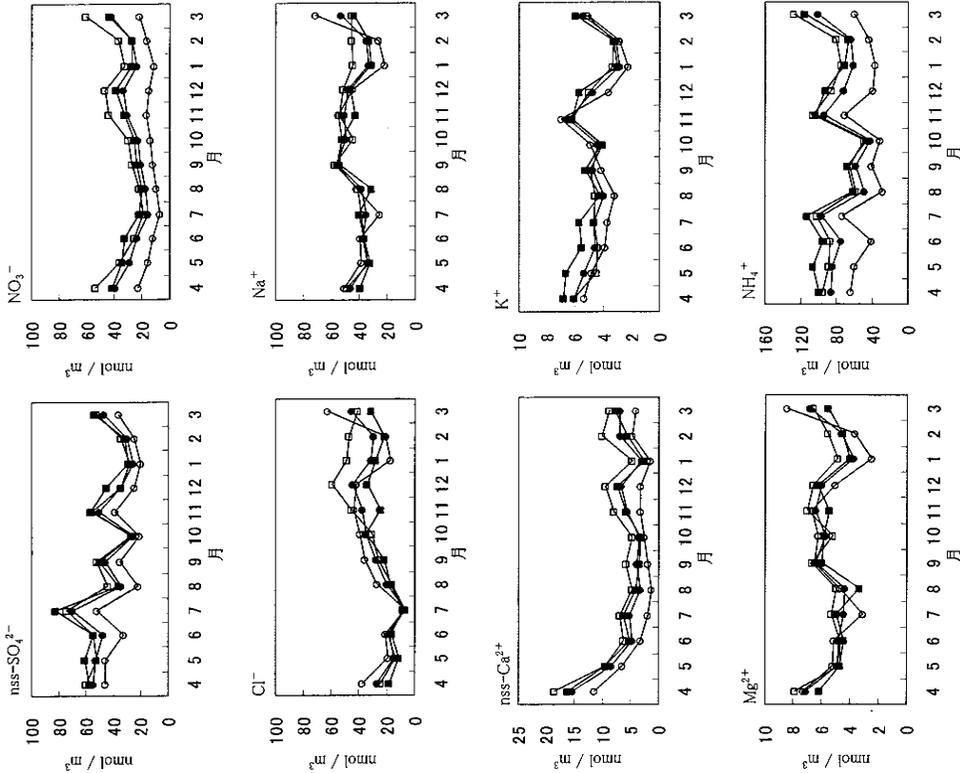


図 5.3.6 排出量区別平均濃度の経月変化

● : 全国平均 ○ : 区分 S(5) ■ : 区分 M(16) □ : 区分 L(13)
 () 内は地点数

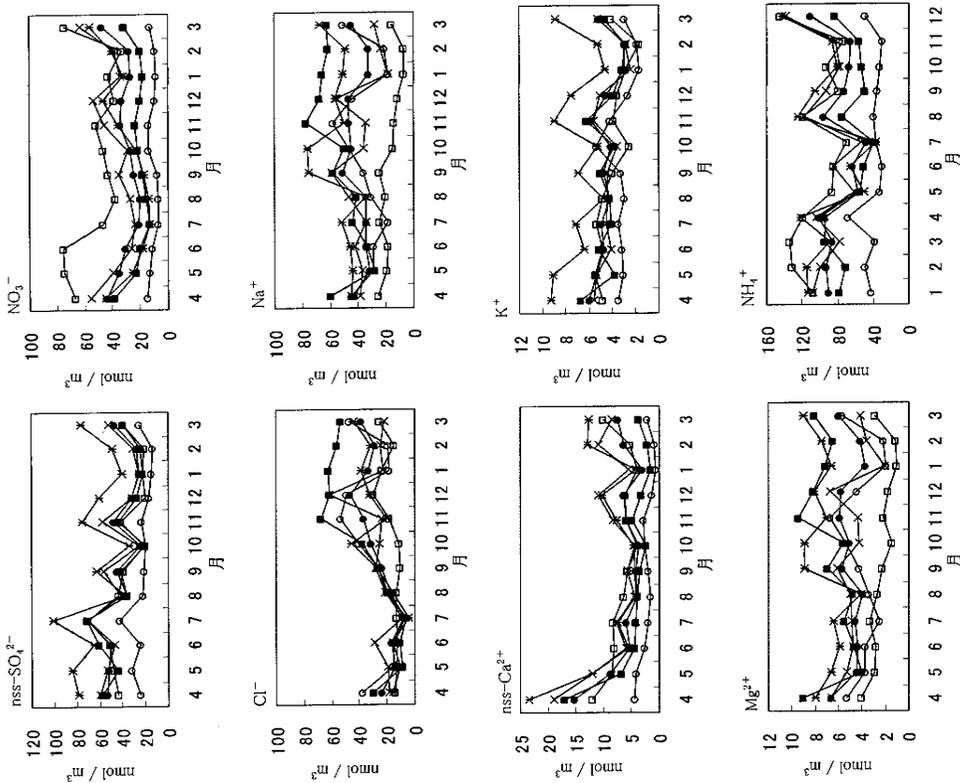


図 5.3.5 地域区別平均濃度の経月変化

● : 全国平均 ○ : NJ 地域(5) ■ : EP 地域(7)
 □ : JS 地域(4) × : CJ 地域(8) * : WJ 地域(10)
 () 内の数字は地点数を表す

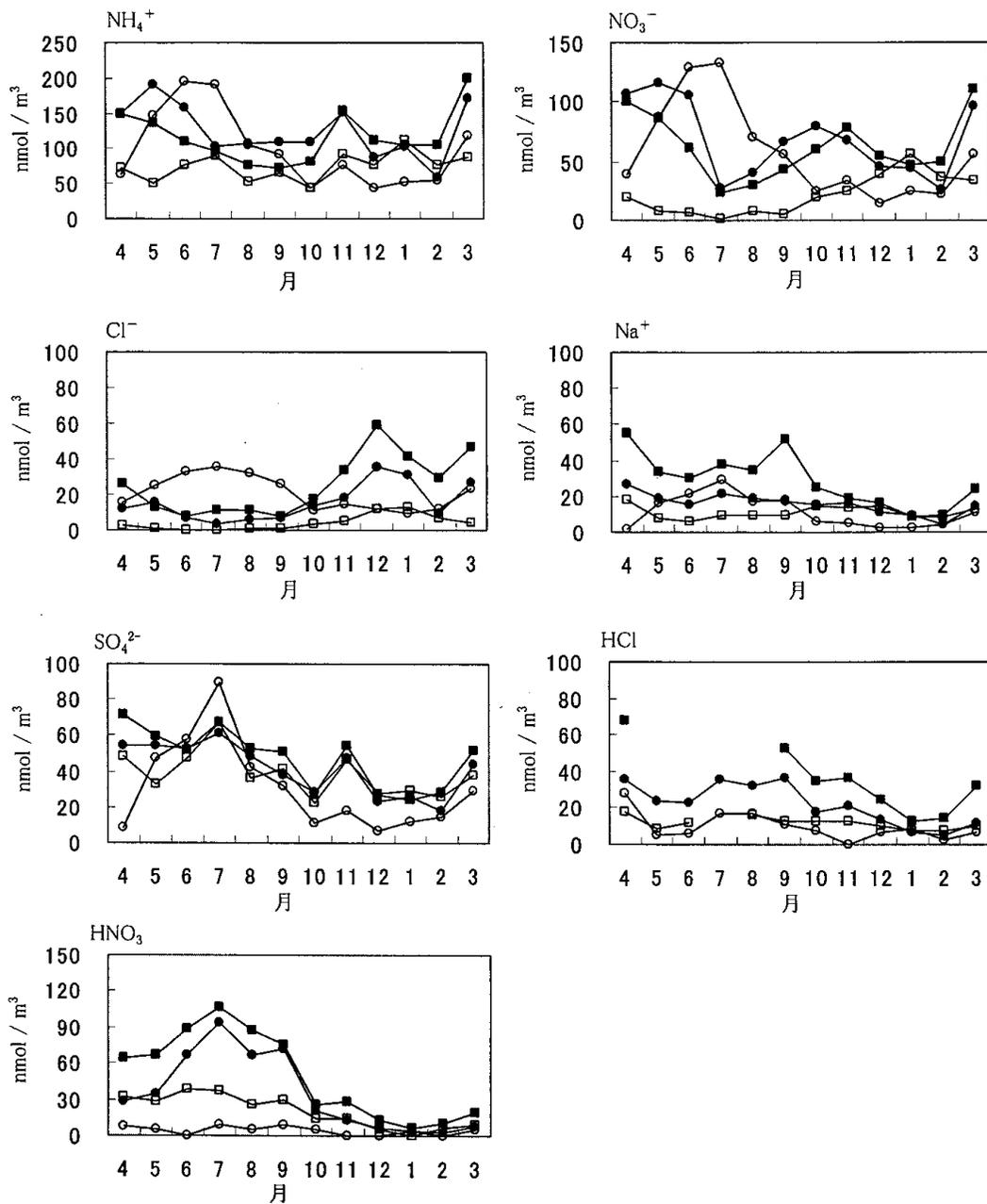


図 5.3.7 東部太平洋側地域の経月変化

● : 前橋 ○ : 河内 ■ : 騎西 □ : 長野

季低濃度であったことも合致する(データが一部欠測のため騎西では比較ができなかった)。これらの現象をより明らかにするため、継続的な調査結果を基にさらに統計解析など行うことが必要と考えられた。

5.4 ガス状成分濃度

FP法のガス状成分(SO₂, HNO₃, HCl及びNH₃)濃度について検討を行った。

5.4.1 測定結果の概要

付表2.1～付表2.4に示す各ガス状成分の年平均濃度の最高値、最小値、中央値をまとめて表5.4.1に示す。中央値、最高値のいずれも、月及び年平均ともにNH₃濃度が最も高く、続いてSO₂>HCl>HNO₃の順に濃度が高かった。月平均濃度ではSO₂(668.6nmol/m³)及びHNO₃(113.0nmol/m³)は大分(11月)で、HCl(275.0nmol/m³)及びNH₃(830.5nmol/m³)は喜入(9月)、前橋(9月)でそれぞれ最高値が観測され、年平均濃度ではSO₂(231.3nmol/m³)、HNO₃(55.5nmol/m³)及びHCl(152.4nmol/m³)は喜入で、NH₃(542.9nmol/m³)は前橋でそれぞれ最高値が観測された。

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た。利尻ではSO₂, HNO₃, HClの3つの成分において年平均濃度の最小値が観測された。

5.4.2 地域区分及び排出量区分の年平均濃度

以下の解析では粒子状成分と同様、付表2.1～2.4の月平均濃度についてデータの完全度及び流量変動の基準を満たし、定量下限値以下は「0」として地点毎の月及び年平均濃度(単純平均濃度)を算出した。地域区分別、排出量区分別平均濃度

は算術平均により求めた。ただし酸性ガスとNH₃を比較する場合は濃度の単位は当量濃度に換算して用いた。

各ガス成分の地域区分別年平均濃度組成を図5.4.1に示す。全国平均濃度で見ると、酸性ガス(SO₂, HCl, HNO₃)濃度の合計は104.2nmol/m³であり、内訳はSO₂>HCl>HNO₃の順に高かった。一方、塩基性のNH₃濃度は134.6nmol/m³(134.6neq/m³)と酸性ガス濃度の合計(160.3neq/m³)の84%の濃度であった。

地域別に見ると、酸性ガス濃度の合計はWJ>CJ>EP>JS>NJの順に高い。また酸性ガス濃度の合計に対するNH₃の当量濃度比はEP(1.76)>CJ(0.87)>JS(0.86)>WJ(0.62)>NJ(0.55)の順に高かった。

排出量別年平均濃度の組成を図5.4.2に示す。MとLの比較においては、いずれの成分も濃度レベルに大きな違いはないが、HNO₃はL(24.2)>M(19.4)と若干Lで濃度が高く、逆にSO₂, HCl, NH₃はMでの濃度がLより若干高かった。一方Sでは、いずれの成分についてもその濃度はM, Lのほぼ2分の1程度であった。前年度はいずれの酸性ガスの濃度もL>Mの傾向がみられたが、SO₂, HNO₃については、図5.4.3, 図5.4.4に示すように喜入(M)の年間を通じてのたびたびの高濃度が影響していると考えられる。酸性ガス濃度の合計に対するNH₃の当量濃度比を比較すると、排出量ごとで若干の差(S(0.98)>L(0.84)≒M(0.83))はあるものの、地域的な区分で見られたような大きな差は見られなかった。

5.4.3 地域別の地点毎の経月変化

地域別に分け、各地点のガス成分濃度の経月変化を図5.4.3(SO₂, HNO₃)及び図5.4.4(HCl, NH₃)に示す。また地域別月平均濃度の経月変化を図5.4.5に、排出量別月平均濃度の経月変化を図5.4.6にそれぞれ示した。図中の点線は欠測データ前後のデータを繋いだものである。

前年度の報告書²⁾と同様に各成分の経月変化をパターンに分類して地域別、地点別の特徴を検討した。

a) SO₂

各地点の経月変化は、前年度の報告書²⁾と同様にA, B, Cの3つのパターンに大別された。A

表 5.4.1 ガス状物質の月平均値、年平均値の概要 (nmol/m³)

	ガス	最高値	中央値	最小値
月平均値	SO ₂	668.6 (大分11月)	48.1	2.5 (香北9月)
	HNO ₃	113.0 (大分11月)	13.4	0.5 (母子里12月)
	HCl	275.0 (喜入9月)	22.4	2.0 (小杉2月)
	NH ₃	830.5 (前橋9月)	111.6	1.6 (大分8月)
年平均値	SO ₂	231.3 (喜入)	49.3	8.8 (利尻)
	HNO ₃	55.5 (喜入)	18.4	2.1 (利尻)
	HCl	152.4 (喜入)	24.9	8.2 (母子里)
	NH ₃	542.9 (前橋)	107.8	18.5 (利尻)

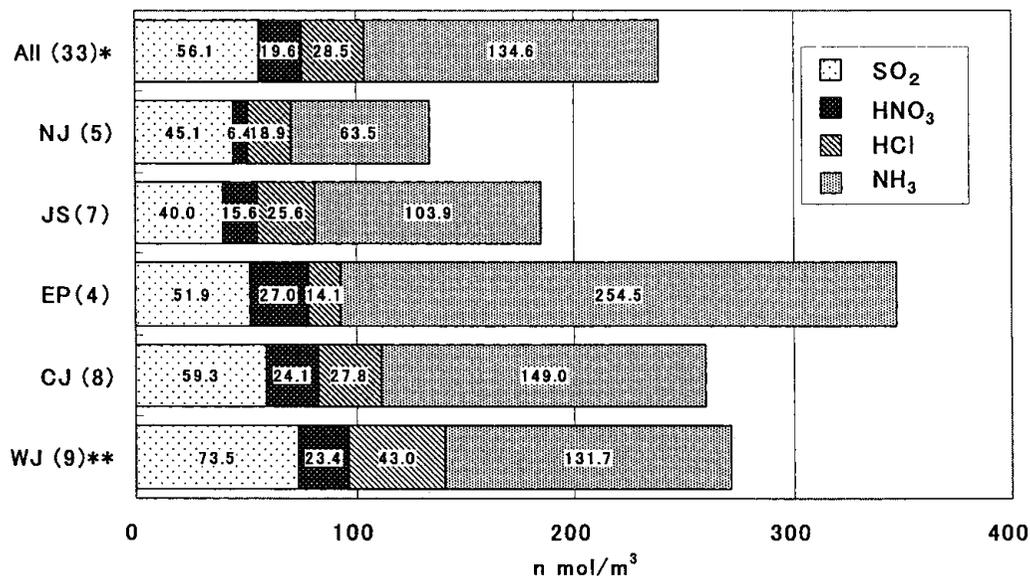


図 5.4.1 地域区分別年平均濃度組成

All：全国，NJ：北部，JS：日本海側，EP：東部太平洋側，CJ：中央部，WJ：西部。
 ()内の数字は地点数，*：HCl，NH₃は(32)，**：HCl，NH₃は(8)

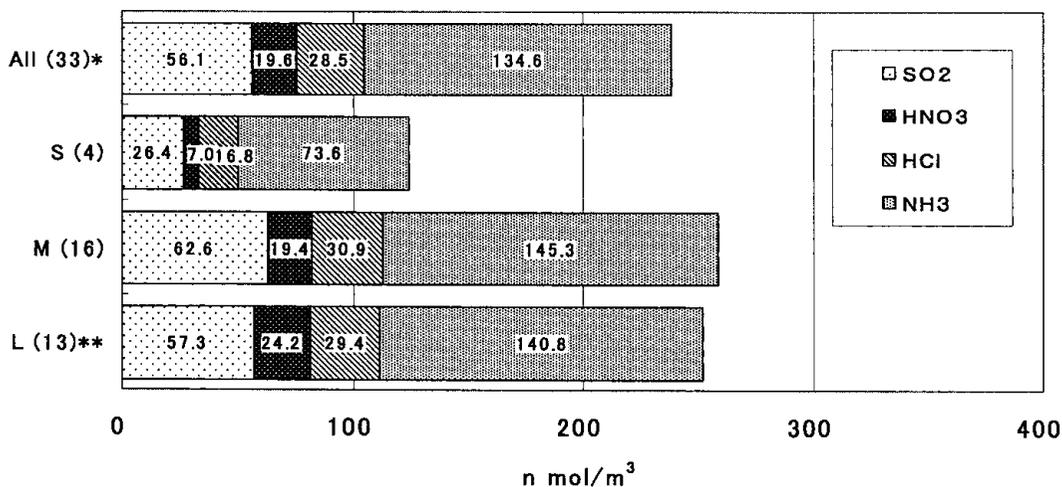


図 5.4.2 排出区分別年平均濃度組成

All：全国平均，()内の数字は地点数，*：HCl，NH₃は(32)，**：HCl，NH₃は(12)

パターンは1年を通じて約100nmol/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かった。このパターンは類似性の若干乏しい3例(福井，河内，神戸須磨)を含めると33地点中30地点(91%)と最も多く見られた。Bパターンは4月から11月ころまでは約100nmol/

m³以下の低濃度だが，12月頃から上昇して冬季に150から200nmol/m³に達するケースで，札幌北と札幌白石(前年度の報告書²⁾も同様の2地点である。Cパターンは喜入の1地点のみでみられ，120~400nmol/m³の間で周期的に大きく変動して，濃度レベルもパターンもA，Bとはまるで異

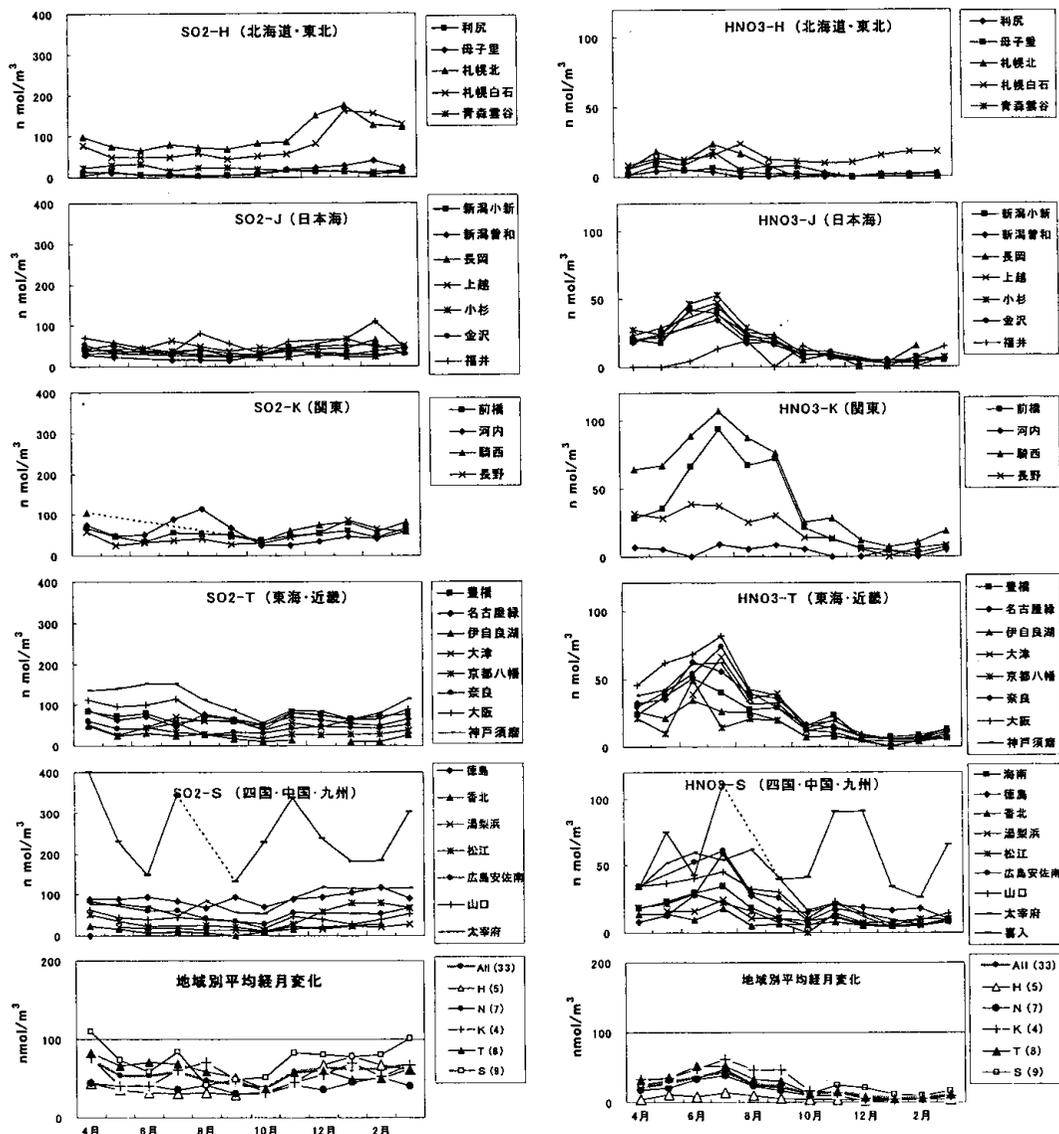


図 5.4.3 SO₂(左)及びHNO₃(右)の地域別経月変化

なる変化を示した。喜入のSO₂濃度は、前年度10月から大きな変動が継続しており、前年度の報告書²⁾では桜島の影響を指摘したが、濃度変動と噴火している桜島の噴火、爆発、降灰量の経月変化とは必ずしも一致していない。火山の影響を否定するわけではないが、近傍人為発生源、あるいは汚染物質の移流の影響を受けている可能性も考える必要がある。

Aパターンの中で若干パターンにブレのある3例の内、神戸須磨は、4～7月では150nmol/m³

前後と前年度と同様に高濃度となったが、秋季、冬季には前年度のような高濃度は観測されなかった。また福井(2月)、河内(8月)ではそれぞれ100 nmol/m³以上の濃度が観測されているが、1ヵ月のみの濃度であることから、いずれもAパターンとみなした。これらのAパターンは、前年度は全地点の83%の地点で、平成16年度は91%の地点で見られ、SO₂濃度の挙動における支配的なパターンと考えられた。このことはSO₂濃度の地域別平均経月変化(図 5.4.5)を見ても伺える。

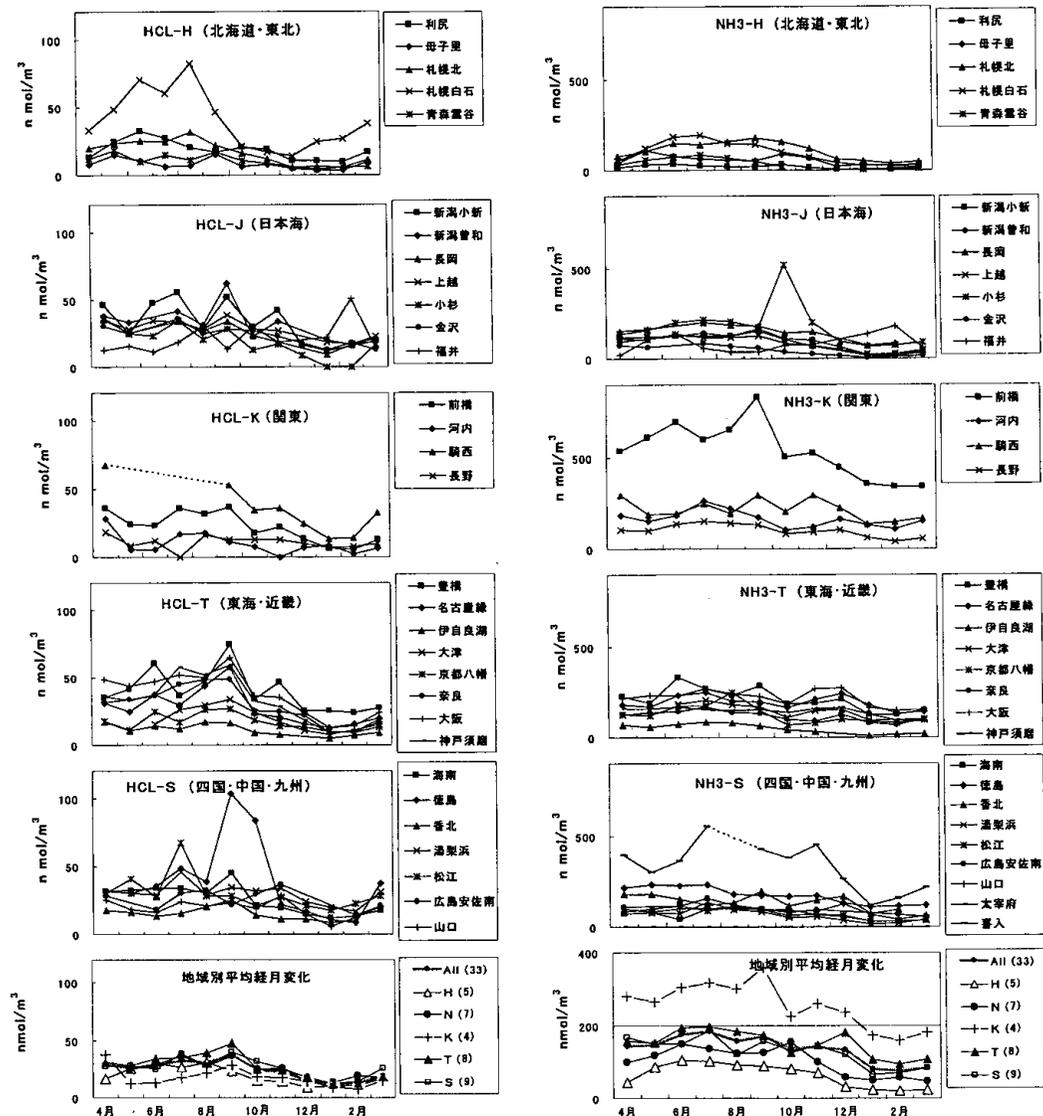


図 5.4.4 HCl(左)及びNH₃(右)の地域別経月変化

b) HNO₃

各地点の経月変化はA, B, Cの3つのパターンに3つのパターンに大別された。Aパターンは全33地点の内29地点(88%)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。ただし前年度は、高濃度の期間中、ほとんどの地点で7月に若干低濃度(極小値)を示したが、平成16年度はそのような変化は認められなかった。Bパターン(年間を通じて約10nmol/m³未満の低濃度)は、利尻、母子里、河内の3地点(前年度は札幌

北、母子里、香北の3地点)で見られた。CパターンはA, Bとは異なり、濃度変化が激しく5, 7, 11, 12, 3月に高濃度を示し、喜入の1地点のみで見られた。

Aパターンで4~10月に特に高い濃度を示したのは騎西、前橋、次いで大阪、奈良(70nmol/m³以上)である(前年度:前橋、騎西、豊橋、徳島、大阪など)。

HNO₃濃度は、前年度の報告書²⁾で、冬季にはほとんどの地点(喜入や福井1月を除く)で10

nmol/m³以下に低下することが特徴的なパターンであると示した。しかし例外として、この期間に10nmol/m³以下に濃度が低下しないケースが札幌白石(12~2月平均:14.5nmol/m³)、徳島(12~2月平均:17.9nmol/m³)の2地点のみで2年連続観測された。他地点と異なるこの様な傾向が、実際の大气濃度を反映したものか、アーティファクトによるものかについてはまだ不明であり、パッシブサンプラーによる調査結果との比較など、今後の検討課題である。

B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、HNO₃は低濃度でも、粒子の状態が存在している可能性が考えられる。利尻、母子里及び河内の夏季NO₃⁻平均濃度(6~8月)は、HNO₃平均濃度のそれぞれ3.6倍、0.8倍及び18.1倍であり、冬季NO₃⁻平均濃度(12~2月)はHNO₃平均濃度のそれぞれ6.3倍、6.7倍及び6.0倍である。もし粒子状硝酸塩の幾分かがNH₄NO₃であるならば、そのNH₄NO₃は気温が上がるなどの気象条件が整えばHNO₃濃度を高める潜在能力を有していると考えられる。ただし粒子状硝酸塩中のNH₄NO₃含有率を知るにはNO₃⁻やNH₄⁺などの粒径別濃度分布のデータなどが必要であり、現段階では推測の域をでない。

Cの喜入のパターンについては、SO₂濃度とよく似た経月変化をしていて桜島から排出される硫酸ミストなどの影響も否定できないが、高濃度のピークの全てを説明するには、関係する成分の濃度と気流の関係なども調べる必要がある。

またHNO₃濃度で見られた特徴のひとつに、地域の中の地点間で濃度レベルもパターンもほとんど同じ挙動を示すケースがあった。図5.4.3 HNO₃(右)のJS:日本海側の図で、福井を除く6地点でほぼ同じパターンがみられたことである。これは、他のガス成分、他の地域では見られなかった特徴である。

c) HCl

前年度は春季≧夏季≧秋季>冬季という傾向(前年度の報告書²⁾の図5.4.1.5 最下段)が東部太平洋側(前年度は関東)を除く3地域で観測され、HNO₃濃度と類似したパターンも多く地点で見受けられた。しかし平成16年度は図5.4.5及び図5.4.6のHClの全国平均濃度でも示されているよ

うに、秋季(9月)にピークがあり、春季、夏季が低濃度となる傾向が見られた。このため平成16年度は前年度とは異なるA、B、Cのパターンに大別した。HCl濃度の経月変化を図5.4.4に示す。なお、喜入の濃度が高いため、最下段の図のみ縦軸のスケールが400nmol/m³となっている。Aは春季と夏季は低く秋季にピークのあるパターンで30地点中21地点(70%)と最も多い。Bは春季、夏季に秋季(9月)より高濃度のピークを示すパターン(前年度のAパターン)で9地点あった。Cは喜入の1地点で、図5.4.4に示すように9月には275.0nmol/m³の高濃度が観測されている。このピークはSO₂やHNO₃濃度とは関連性がなく、桜島の噴火に関するデータとも関連性がない。ただ9月は粒子状のCl⁻、Na⁺、Mg²⁺濃度も高く、海塩粒子の影響もしくは台風18号の何らかの影響(暴風雨時、高湿度時などで考えられるF₀からの粒子成分の漏れなど)を受けた可能性も考えられる。

喜入のほかにも高濃度が観測されたのは、徳島の9、10月、札幌白石6、7、8月で、徳島では喜入と同様、Cl⁻やNa⁺、Mg²⁺濃度が高く、海塩粒子の影響が考えられた。しかし札幌白石については高濃度の海塩成分は見られなかった。

d) NH₃

前年度の報告書²⁾と同様、NH₃濃度の経月変化は6、7、8月に高濃度、1、2、3月に低濃度で、HNO₃濃度と比較的類似したパターンをする地点が多くみられた。このAパターンは類似性の乏しいものも含めて32地点中22地点(69%)あるが、濃度範囲はいずれの地点でも250nmol/m³を超えることはなかった。Bパターンは年間を通じて低濃度(約100nmol/m³未満)が続き、Aのような濃度変化のないパターンで、利尻、母子里、青森雲谷、金沢、伊自良湖、山口の6地点で見られた。CパターンはA、Bいずれにも属さないパターンで、小杉、福井、前橋、喜入の4地点であった。

小杉では10月に520.6nmol/m³という高濃度を、福井では12~2月の3ヶ月で平均185.5nmol/m³と、この季節にA、Bのパターンではみられない高い濃度を示した。前橋は年間を通じて高濃度(年平均濃度542.9nmol/m³)であり、濃度レベル、

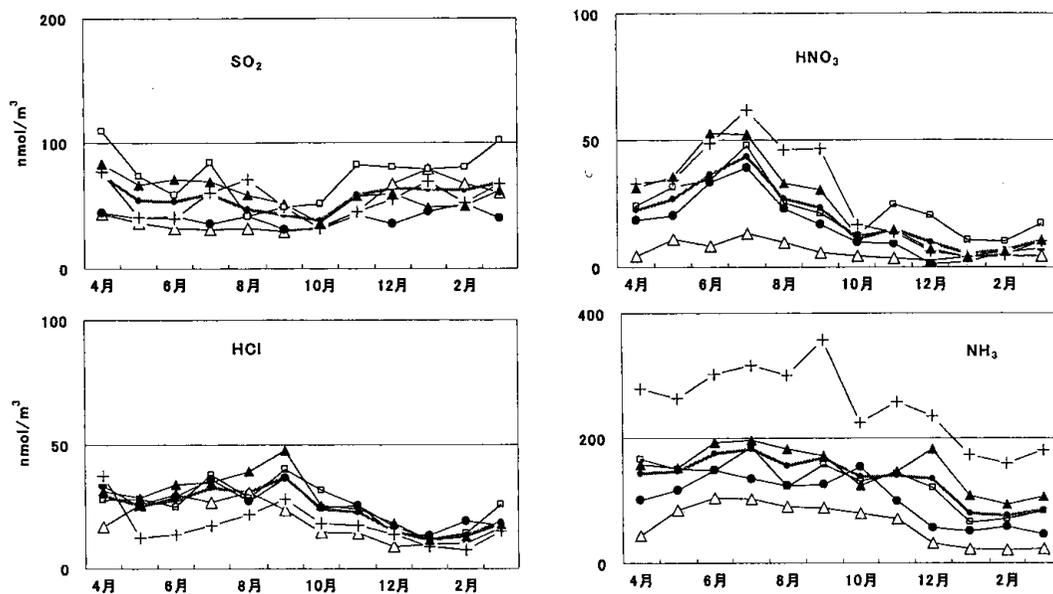


図 5.4.5 地域区分別平均濃度の経月変化

●：全国(33), ただし HCl, NH₃は(32), △：北部(5), ●：日本海側(7), +：東部太平洋側(4),
▲：中央部(8), □：西部(9), ただし HCl, NH₃は(8), ()内は地点数

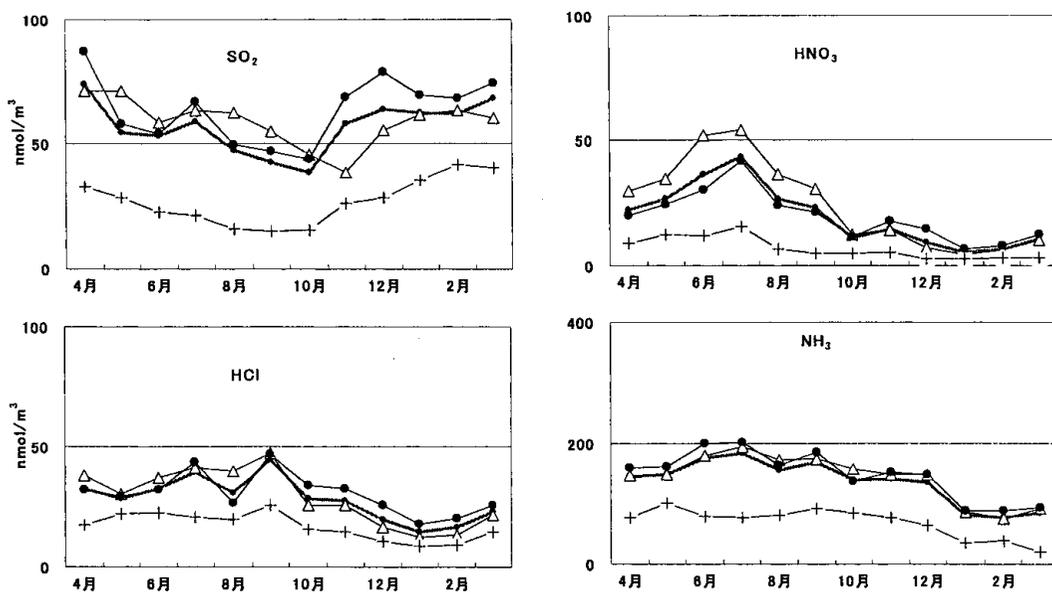


図 5.4.6 排出量区分別平均濃度の経月変化

●：全国(33), ただし HCl, NH₃は(32), +：S(4), ●：M(16), △：L(13),
ただし HCl, NH₃は(12), ()内は地点数

経月変化も前年度と似通っていて、全国的にもNH₃濃度の特異な地点といえる。前橋の測定点周辺は畜産業が盛んであり、これがNH₃の高濃度の原因と考えられた。喜入は4, 7, 11月のピークなどSO₂の変動とよく似ているが、他の成分で考えられた要因とは別の原因を検討する必要があるかも知れない。

図 5.4.5, 図 5.4.6 では、濃度レベルの差はあるものの、HNO₃, HCl, NH₃の経月変化は、SO₂とは逆に春季～秋季に高濃度、冬季に低濃度というおよその傾向がある。これは3つのガスが前年度の報告書²⁾の 5.3 に示す(1)式, (2)式のガス一粒子間の可逆平衡関係を持っていて、これらの平衡が温度に左右されることが反映された結果と考えられた。

5.4.3 O式パッシブ法によるNO₂, NO_x(NO), SO₂, NH₃及びO₃

O式パッシブ法では、FP法では測定できない二酸化窒素(NO₂), 窒素酸化物(NO_x), オゾン(O₃)とFP法と共通で測定できるSO₂及びNH₃濃度の測定を行なっている。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濃度はNO_x濃度からNO₂濃度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 5.4.2 に、NO₂, NO, NO_x, O₃, SO₂及びNH₃濃度の経月変化をそれぞれ図 5.4.7～12 に示す。また月別濃度を付表 2.16～21 に示す。

5.4.3.1 測定結果の概要

(1) NO₂

月最高濃度及び年平均最高濃度とも太宰府で観測された。また排出量区分では主にLで濃度が高

いが、一部Mでも高い場合がみられた。概ね春季及び夏季に濃度が高いが、札幌北、仙台若林、名古屋緑、太宰府などの都市部では10～12月に濃度が高い場合がみられた。前年度との比較では小名浜と神戸須磨において年平均濃度の低下が認められた。これは、小名浜は9～11月の、神戸須磨は10～2月の濃度低下が著しかったことの影響である。また、青森雲谷ではFP法によるHNO₃濃度と相関が高く(相関係数:0.943)、汚染物質の移流など、その挙動が注目される。

(2) NO

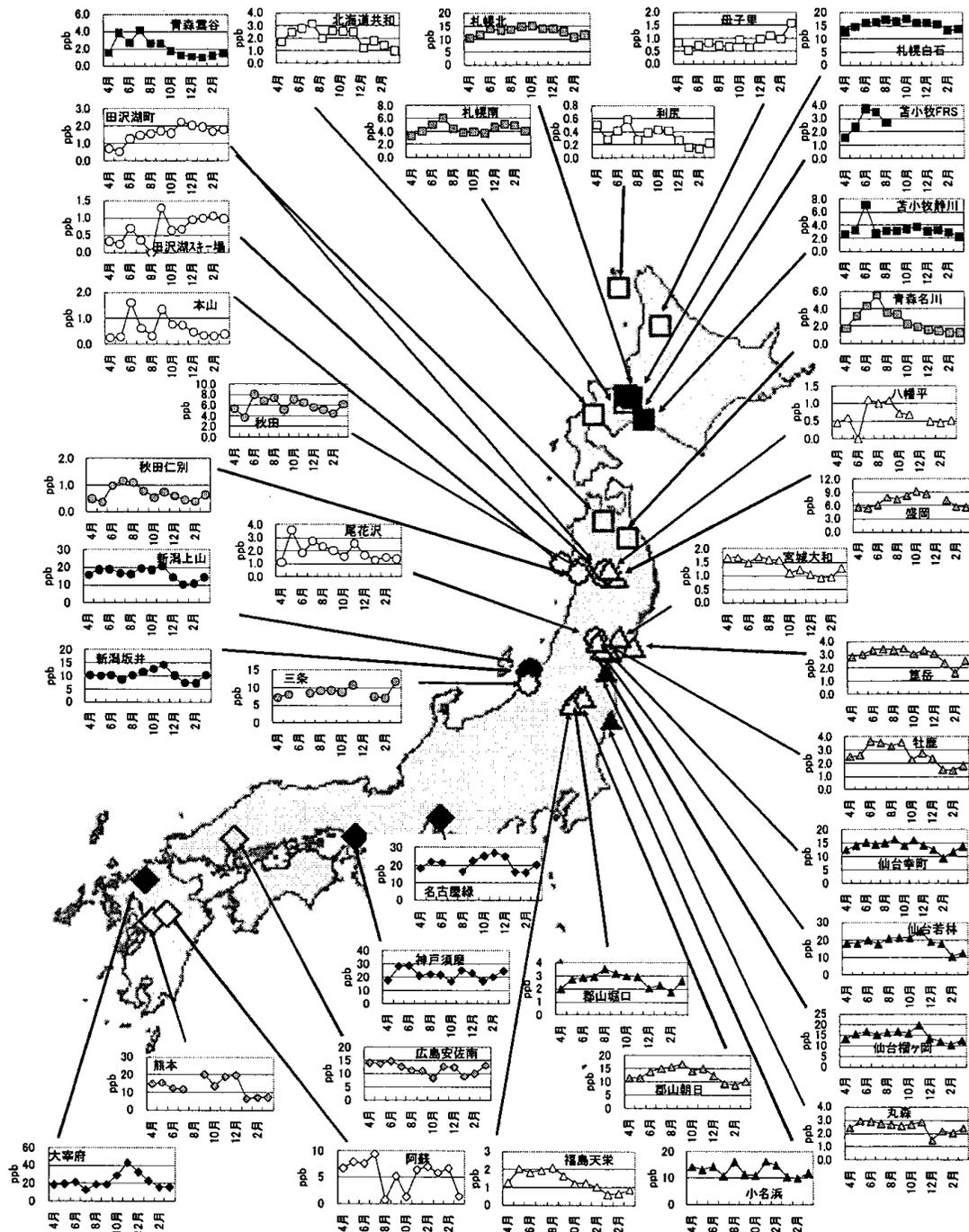
月最高濃度及び年平均最高濃度とも仙台若林で観測された。排出量区分では主にLで濃度が高いが、一部M, Sでも高い場合がみられた。都市部では秋季～冬季に濃度が高い場合が、それ以外では春季に濃度が高い場合がみられた。前年度との比較では小名浜において年平均濃度の低下が認められ、12月の濃度低下が著しかったことなどの影響である。

(3) NO_x

月最高濃度及び年平均最高濃度とも仙台若林で観測された。NO₂及びNOと同様に、排出量区分では主にLで濃度が高いが、一部M, Sでも高かった。秋季～冬季に濃度が高い場合(札幌北・白石、仙台若林、名古屋緑、太宰府など)、春季に濃度が高い場合(母子里、仙台根白石、郡山堀口、三条など)、春季～夏季に濃度が高い場合(青森雲谷・名川、苫小牧静川、秋田仁別など)がみられた。NO₂, NO濃度と同様に、小名浜において年平均濃度の低下が認められ、9～2月の濃度低下が著しかったことなどの影響である。

表 5.4.2 O式パッシブ法による測定値の概要

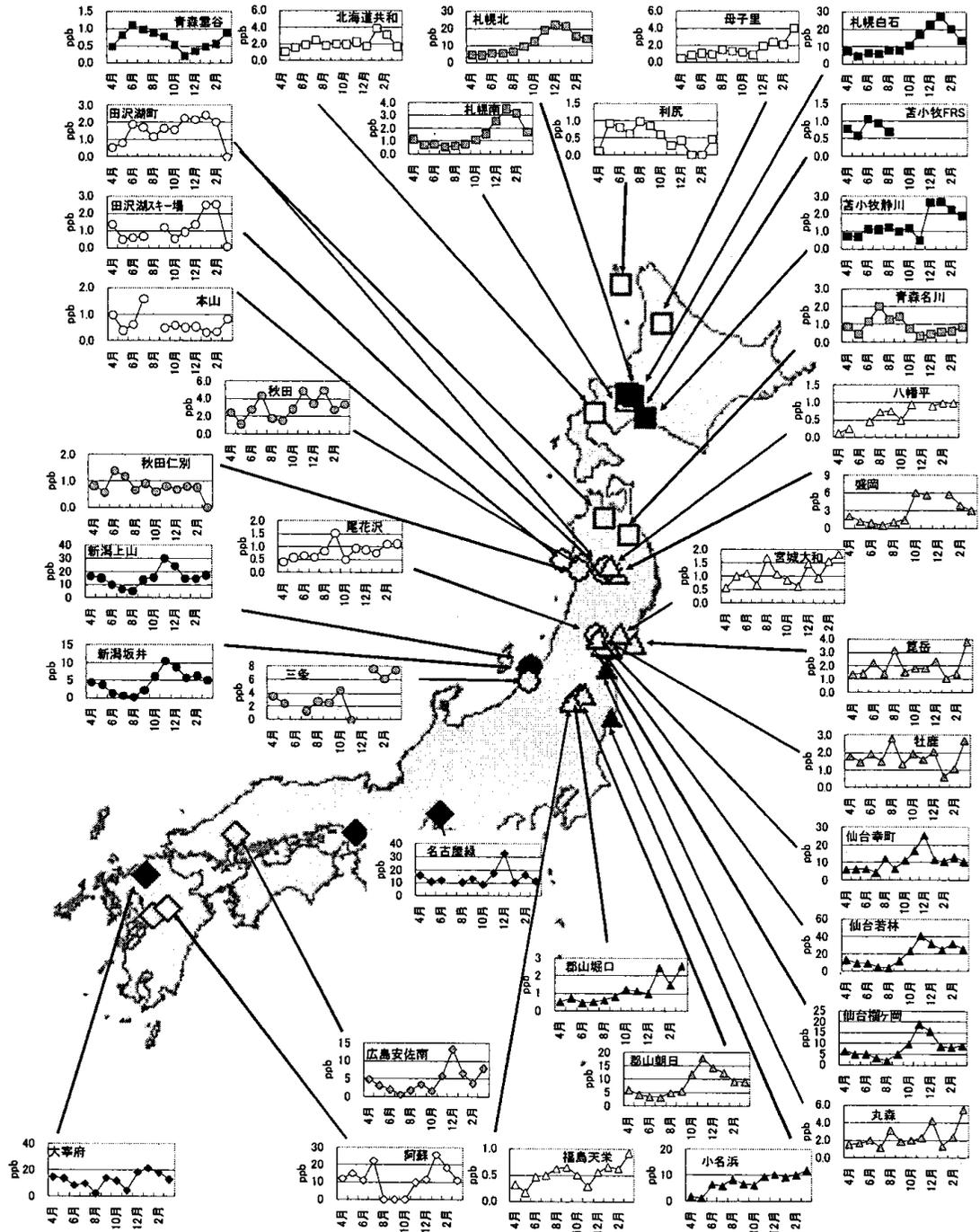
	NO ₂	NO	NO _x	O ₃	SO ₂	NH ₃
月最高値	43.4 大宰府11月	41.1 仙台若林11月	65.8 仙台若林11月	81.9 田沢湖スキー場4月	5.7 札幌白石1月	6.5 小名浜6月
月最低値	ND 宮城大和2～11月	ND 宮城大和4月など	0.1 利尻2月	8.1 熊本9月	ND 秋田仁別4月など	ND 田沢湖スキー場5月など
月中央値	3.9	1.7	4.7	27.6	0.4	0.9
年平均最高値	22.4 大宰府	18.7 仙台若林	37.3 仙台若林	50.1 八幡平	2.3 名古屋緑	4.4 熊本
年平均最低値	0.1 宮城大和	0.1 宮城大和	0.2 宮城大和	18.6 熊本	ND 秋田仁別など	0.2 福島天栄
年中央値	3.4	1.5	4.5	28.1	0.4	0.9



以下の通り、地域区分及び排出量区分を示す。

□：北部，△：東部太平洋側，○：日本海側，◇：中央部・西部 黒：L，灰：M，白：S

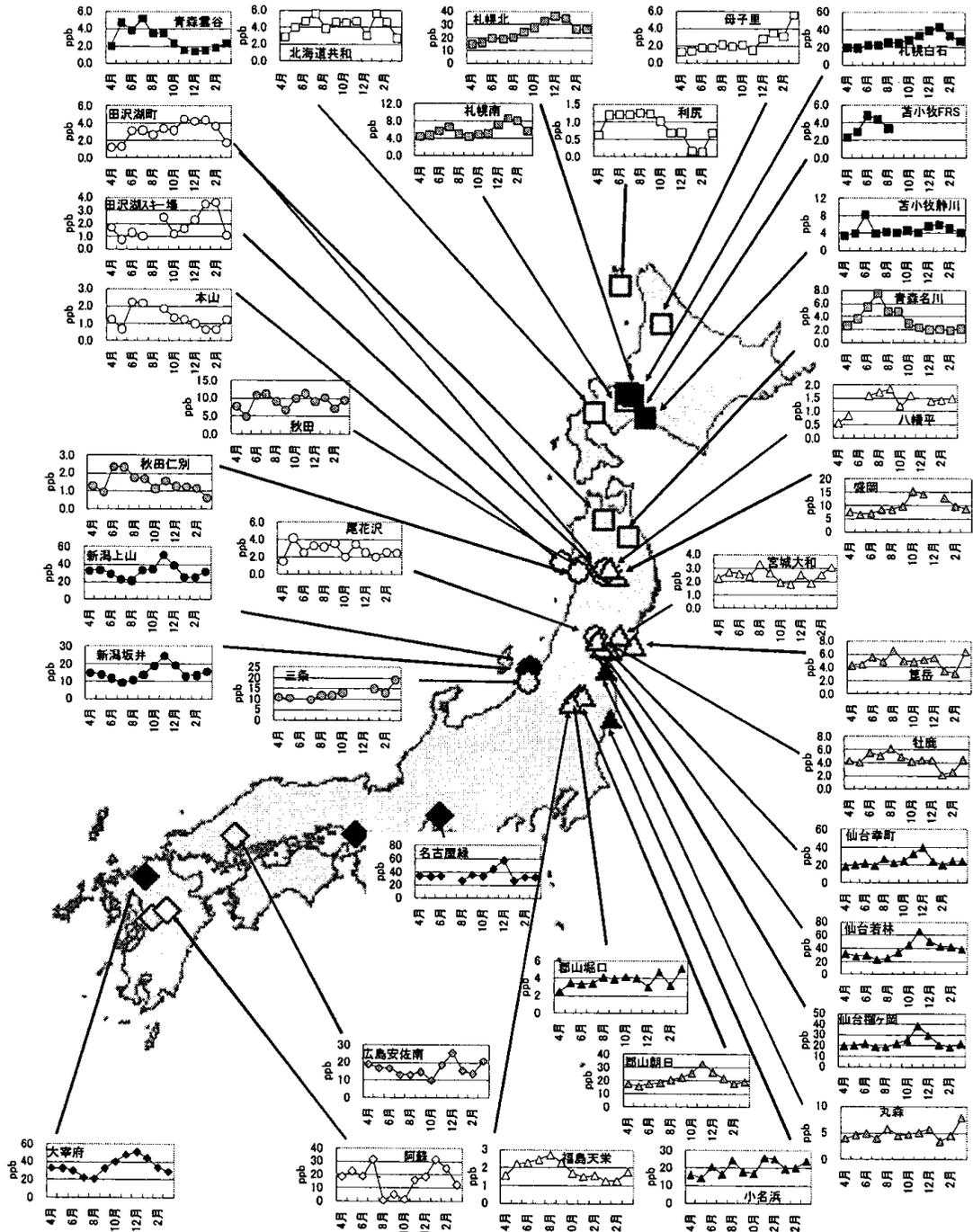
図 5.4.7 O 式による NO₂ 濃度の経月変動



以下の通り、地域区分及び排出量区分を示す。

□：北部，△：東部太平洋側，○：日本海側，◇：中央部・西部 黒：L，灰：M，白：S

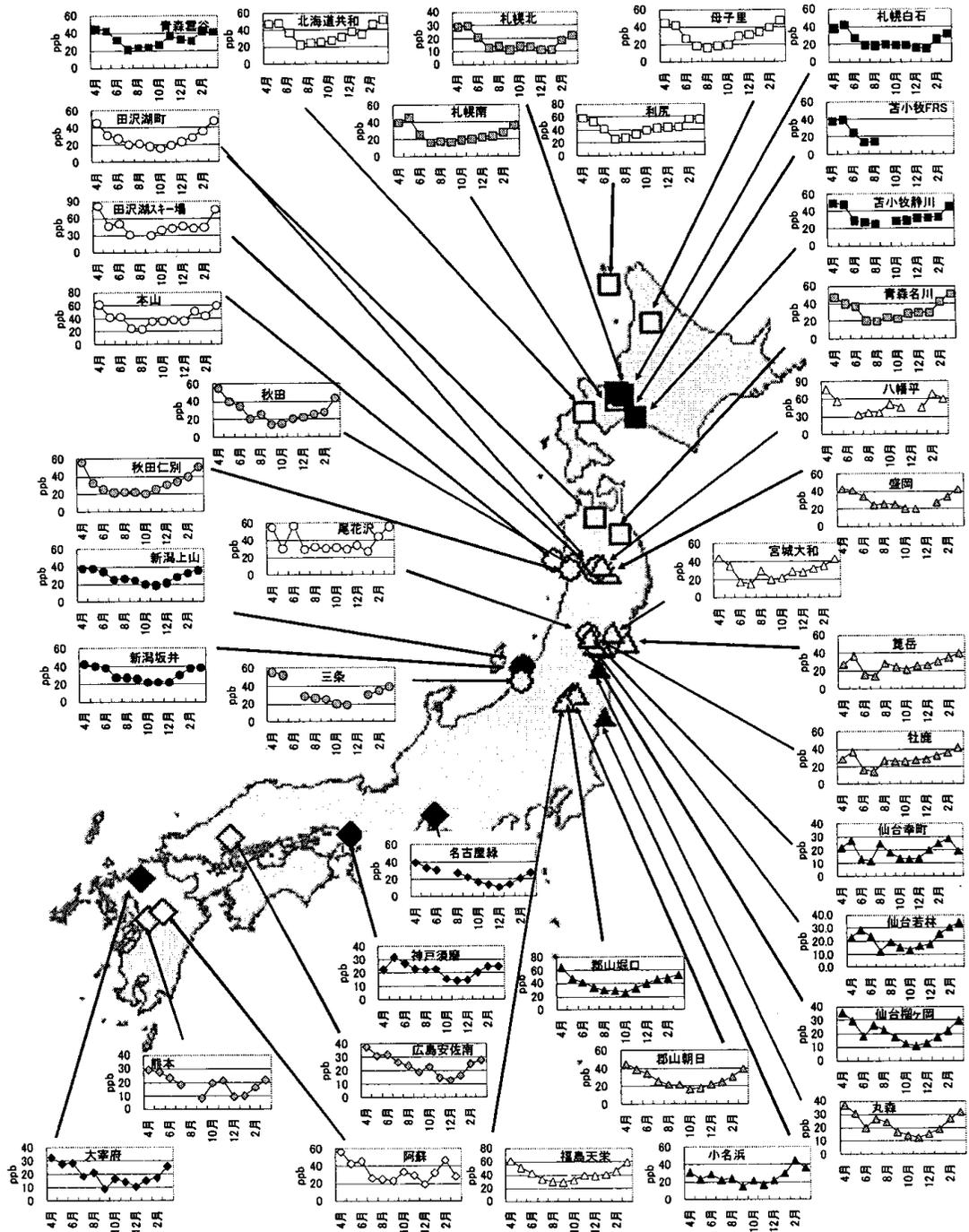
図 5.4.8 O 式による NO 濃度の経月変動



以下の通り，地域区分及び排出量区分を示す。

□：北部，△：東部太平洋側，○：日本海側，◇：中央部・西部 黒：L，灰：M，白：S

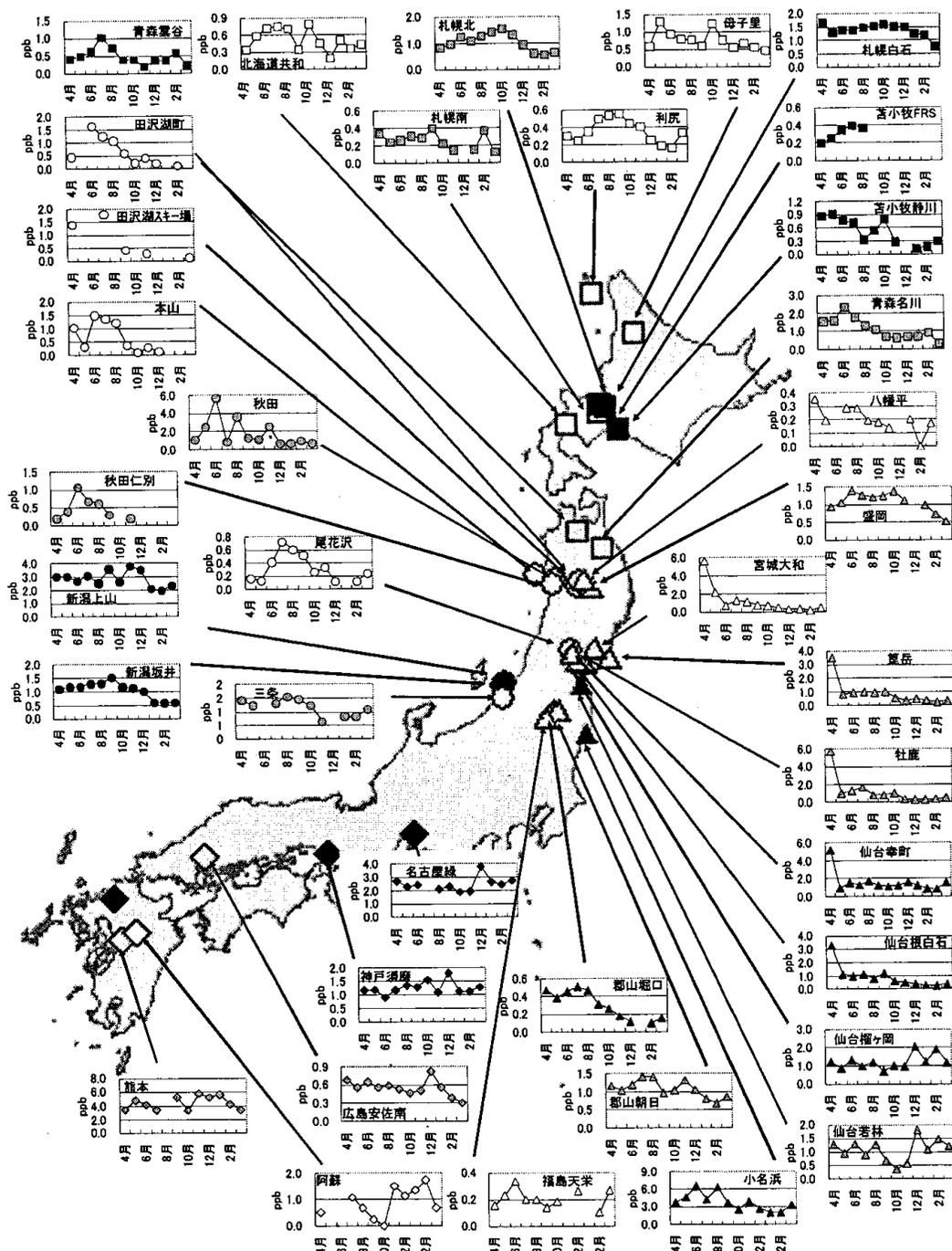
図 5.4.9 O 式による NO_x 濃度の経月変動



以下の通り、地域区分及び排出量区分を示す。

□：北部，△：東部太平洋側，○：日本海側，◇：中央部・西部 黒：L，灰：M，白：S

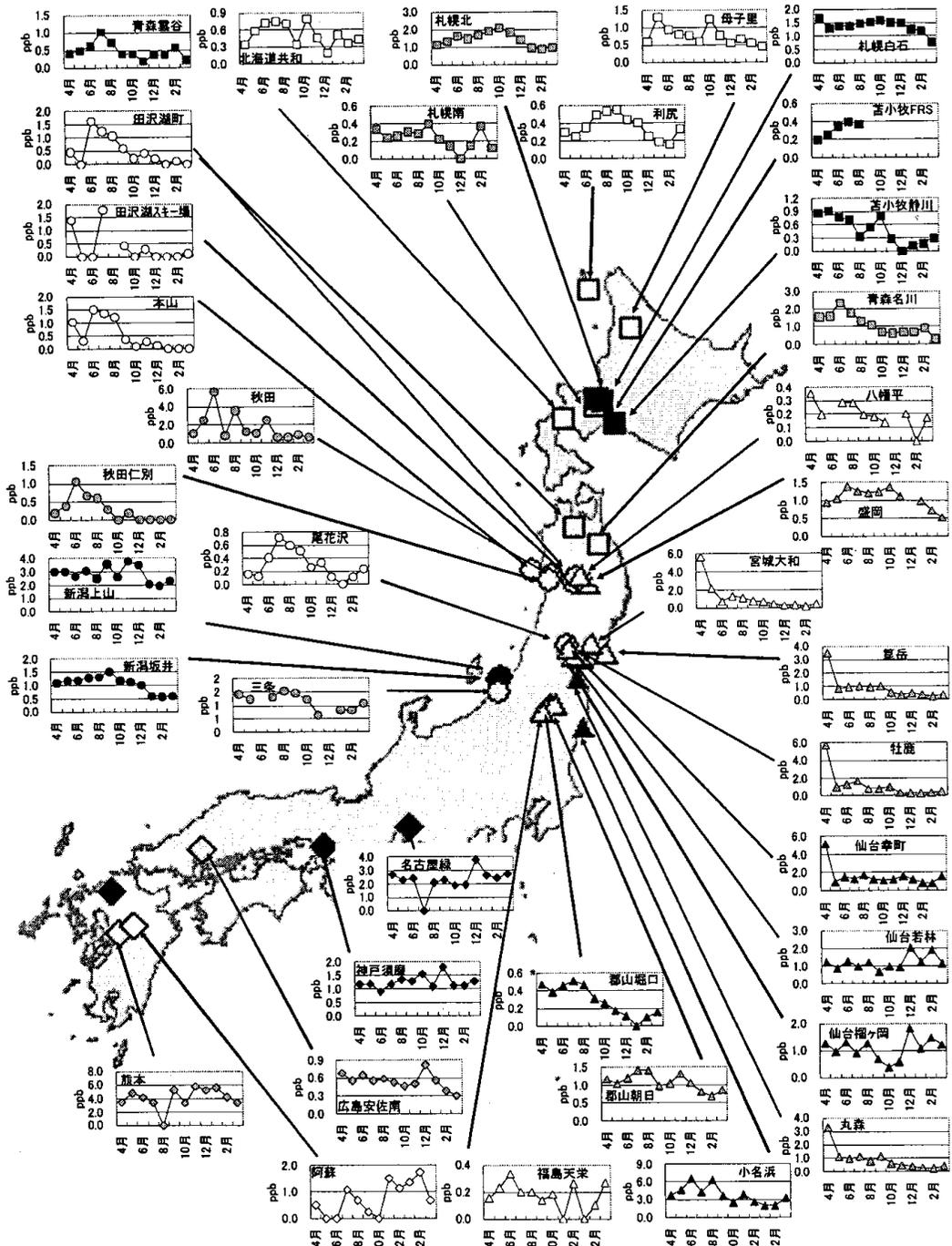
図 5.4.10 O₃濃度の経月変動



以下の通り、地域区分及び排出量区分を示す。

□：北部，△：東部太平洋側，○：日本海側，◇：中央部・西部 黒：L，灰：M，白：S

図 5.4.11 O 式による SO₂ 濃度の経月変動



以下の通り，地域区分及び排出量区分を示す。

□：北部，△：東部太平洋側，○：日本海側，◇：中央部・西部 黒：L，灰：M，白：S

図 5.4.12 O 式による NH_3 濃度の経月変動

NO₂, NO, NO_xにおいて、都市部では秋季～冬季に濃度が高い場合は暖房などによる排出量の増加と大気安定度の関係によることが、春季～夏季に濃度が高い場合は移流や地表面からの放出などが原因として考えられた。

(4) O₃

月最高濃度は田沢湖スキー場で、年平均最高濃度は八幡平で観測された。排出量区分では主にSで濃度が高く、一部M, Lでも高かった。これはNO_xなどが酸化されるためにO₃が消費されることが原因と考えられ、バックグラウンドのO₃濃度が高いことによると考えられた。このことは、概ね春季に高く、夏季及び秋季に低い場合が多かったこととも合致する。しかしながら、仙台の4地点などでは夏季に小さなピークが見られる場合があり、地点によっては夏季の光化学オキシダント現象による影響があると考えられた。

O₃は利尻などの自動測定機によるデータでは、平成15年度にピークが見られた後はやや減少に転じている。本調査においては、全体的には前年度より減少した地点が多かったが、阿蘇においては年平均濃度の上昇が認められ、特に4～6月の濃度上昇が著しいなど、地点によってその傾向は異なる。

現在、O₃はバックグラウンドレベルの長期的増加傾向が懸念されるところであり、植物に対する影響の指標値であるAOT40(植物活動期の4～9月における40ppbとの正の濃度差を積算した値、単位は時間×濃度)が注目されている。パッシブ法では時間値が得られないため、AOT40を算出することは出来ないが、自動測定機があまり配置されていないバックグラウンドのO₃濃度を対象とした情報が得やすいことから、空間解像度としては自動測定機より高いデータが得られているものと考えている。

(5) SO₂

月最高濃度は札幌白石で、年平均最高濃度は名古屋緑で観測された。排出量区分では主にLで濃度が高く、概ね冬季から春季に高い場合が多かった。なお、Sである阿蘇で年平均濃度が高く、前年度より上昇した。経月変化では夏季から秋季にかけて濃度が高く、火山の影響が考えられたが、阿蘇山の火山活動レベル(0～5の6段階の数

値:2003年11月より気象庁発表)¹⁴⁾はレベル2で安定であり、濃度変動との明確な関連は認められなかった。

(6) NH₃

月最高濃度は小名浜で、年平均最高濃度は熊本で観測された。排出量区分では主にLで濃度が高い場合が多く、いずれの区分でも春季から夏季に高い場合が多かった。特に、気温が高い夏季ではなく、積雪地域を含む地点で4～5月に最高濃度を示す点は、NH₃の発生源の挙動と合わせた検討が必要と考えられた。また前年度との比較では宮城県の各地において濃度の低下が認められたが、原因については不明である。

5.4.3.2 自動測定機とO式パッシブ法による測定結果の比較

自動測定機による月平均濃度あるいはFP法とO式パッシブ法による測定結果の比較を図5.4.13に示す。

NO₂及びNO_xでは冬季のO式パッシブ法による濃度が低くなる傾向がみられ、乾燥による吸着量低下が原因として考えられた。純水及びグリセリンの添加量を増やすなどの対策が考えられる。また、O₃では、はずれ値を除いては比較的良い相関を示した($r=0.82$)。

SO₂においては、はずれ値が多かった2地点を除いて、自動測定機と良い相関を示した($r=0.79$)。一方、FP法との比較では個々の地点の相関が良い場合はあったが(札幌北: $r=0.93$, 札幌白石: $r=0.94$)、全体的には十分な相関が得られていない。相関が高かった地点はいずれも濃度が高めであり、O式パッシブ法による濃度測定ではより感度を高めるなどの対応が必要と考えられた。

NH₃においては、FP法との比較では相関は比較的良かったが($r=0.89$)、その傾きから判断すると高濃度では捕集効率が低下している可能性が考えられた。この点についてはさらに検討が必要である。

いずれの項目も測定上の注意点などを考慮すれば地点によっては高い相関が得られ、濃度換算は可能と考えられたが、O式パッシブ法では単体で濃度が算出できることにより、他の測定法の精度や測定ミスなどに左右されないことが利点であ

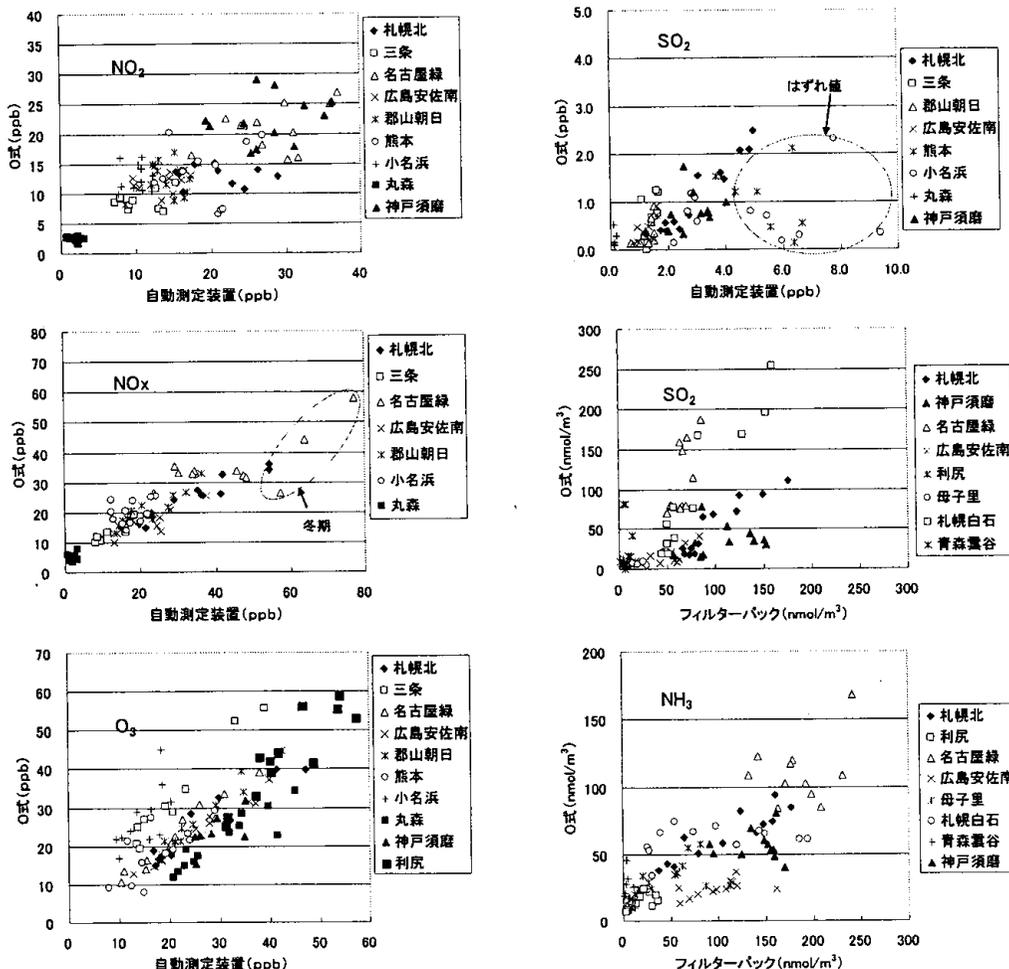


図 5.4.13 自動測定装置，フィルターパックによる月平均値とO₃による測定結果の比較

り，調査方法における工夫や測定期間の調整など，より感度を向上させることにより，さらなる発展性が期待できるものと思われる。

5.5 乾性沈着量

5.5.1 乾性沈着推計ファイル Ver 2.3 について

乾性沈着量を求める方法として，気象データ，土地利用及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

ここでV_dが決定されれば，大気中の物質濃度

から乾性沈着量が求められることとなる。

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(2006)は，本方法による乾性沈着量推計

モデルを、広く用いられている表計算ソフト (MS Excel) のファイルとして開発した^{3,4)}。第3次酸性雨全国調査報告書(2003)¹⁾及び前年度の報告書(2005)²⁾では、このファイルを用いて二酸化硫黄、硝酸ガスなどの乾性沈着量を試算した。この乾性沈着量推計モデルのファイルは、その後、改良が加えられ、Ver2.4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^{3,4)}。

(URL: http://www.hokkaido-ies.go.jp/seisakuka/acid_rain/kanseichinchaku/kanseichinchaku.htm)

本報告で用いたモデルは松田¹⁵⁾のモデルをベースに、高橋ら¹⁶⁾及び環境省の酸性雨対策調査総合取りまとめ報告書¹⁷⁾に示された Wesely (1989)¹⁸⁾, Erisman et al. (1994)¹⁹⁾, Walcek et al. (1986)²⁰⁾のモデル及びパラメータなどを一部用いている。

以下に乾性沈着量推計モデルの概要を示す。前述したように V_d は r_a , r_b , r_c により決定され、 r_a , r_b は以下の式で求められる。なお、計算基準高度は10mである。

$$r_a = (ku^*)^{-1} [\ln(z/z_0) - \Psi]$$

$$u^* = ku_{10}/\ln(z/z_0)$$

$$u_{10} = u(10/z^*)^{0.25}$$

$$0 < z/L < 1 \text{ の場合, } \Psi = -5z/L$$

$$z/L < 0 \text{ の場合, } \Psi = \exp[0.032 + 0.448 \ln(-z/L) - 0.132 (\ln(-z/L))^2]$$

Ψ : 大気安定度の補正関数, k : von Karman 定数, u_{10} : 基準高度における風速, u^* : 摩擦速度 (ms^{-1}), z : 測定点高度 (m), z^* : 風速測定点高度 (m), z_0 : 表面粗度長 (m), L : Monin-obukhov 長 (m)

$$r_b = 5Sc^{2/3}/u^*$$

Sc : Schmidt 数

次に r_c であるが、 HNO_3 においては $r_c = 0$ として、 O_3 , SO_2 においては、次式により算出される。

$$r_c = (1/(r_{st} + r_m) + 1/r_{cut} + 1/r_{nc} + 1/r_{gr})^{-1}$$

$$r_{st} + r_m = r_i (1 + [200/(G + 0.1)]^2) (400/[T_s (40 - T_s)]) (D_{H_2O}/D_i) + 1/(3.3 \times 10^{-4} H_i + 100 f_{oi})$$

$$r_{cut} = r_{nu}/(10^{-5} H_i + f_{oi})$$

$$r_{nc} = 100(1 + 1000/(G + 10))/(1 + 1000\theta) + (10^{-5} H_i/r_{cis} + f_{oi}/r_{cio})^{-1}$$

$$r_{gr} = r_{ac} + (10^{-5} H_i/r_{gsS} + f_{oi}/r_{gsO})^{-1}$$

ただし、 SO_2 の場合の r_{cut} は以下の通りである。

$$\text{気温} < -5 \text{ } ^\circ\text{C} \text{ 以下の場合: } r_{cut} = 500\text{s/m}$$

$$\text{気温} < -1 \text{ } ^\circ\text{C} \text{ 以下の場合: } r_{cut} = 200\text{s/m}$$

相対湿度81.3%以下の場合:

$$r_{cut} = 25,000 \times \text{EXP}(-0.0693 \times \text{相対湿度}),$$

相対湿度81.3%以上の場合:

$$r_{cut} = 0.58 \times 10^{12} \times \text{EXP}(-0.278 \times \text{相対湿度})$$

また、土地利用が水面の場合、以下の通りである。

$$r_c = 2.54 \times 10^4 / (H_i (T_s + 273) u^*)$$

r_{st} : 気孔抵抗 (s/m), r_m : 葉肉抵抗 (s/m), r_{cut} : クチクラ抵抗 (s/m), r_{nc} : 下層キャノピー抵抗 (s/m), r_{gr} : 地表抵抗 (s/m), r_i : 水蒸気の気孔抵抗*, G : 日射量 (W/m^2), T_s : 地表気温 ($^\circ\text{C}$), D_{H_2O} : 水蒸気の分子拡散係数#, D_i : 目的ガス i の分子拡散係数#, H_i : 目的ガス i のヘンリー定数#, F_{oi} : 目的ガス i の規格化反応ファクター#, r_{nu} : 上部キャノピーの表面抵抗 (s/m)#, θ : 地表面斜度 (0 として地表面は水平と仮定), r_{cis} : SO_2 の暴露表面抵抗 (s/m)#, r_{cio} : O_3 の暴露表面抵抗 (s/m)#, r_{ac} : 土壌の抵抗 (s/m)#, r_{gsS} : SO_2 の土壌表面の取り込み抵抗 (s/m)#, r_{gsO} : O_3 の土壌表面の取り込み抵抗 (s/m)#

各抵抗や係数など (#印) は Wesely (1989)¹⁸⁾ のパラメータ (土地利用区分及び季節区分別) に従っている。また、 SO_2 の r_c 算出においては、Erisman et al. (1994)¹⁹⁾ のクチクラ抵抗 (R_{cut}) の算出法を取り入れている。

なお、Aerosol の沈着速度算出においては、Walcek et al. (1986)²⁰⁾ に従い、以下のとおりである。

$$z/L < 0 \text{ の場合}$$

$$V_d = 100u^*/500 \times [1 + (300 \times (-1 \times 1/L))^{2/3}]$$

$$z/L > 0 \text{ の場合}$$

$$V_d = 100u^*/500$$

ただし、土地利用及び季節に応じて最高値が指定されており、計算値が最高値を上回った場合は最高値となる。

5.5.2 乾性沈着量評価

乾性沈着量の試算を、野口ら (2003) が作成した全環研乾性沈着推計ファイル (Ver. 2.4)⁴⁾ を用いて行なった。

全国に配置するよう選択した15地点 (札幌, 仙

台, 新潟, 埼玉(騎西), 長野, 名古屋, 金沢, 奈良, 大阪, 松江, 広島, 高知, 福岡, 鹿児島, 那覇)について各季節(春季: 5月, 夏季: 8月, 秋季: 11月, 冬季: 2月)毎に沈着速度(V_d)の計算を行った。各調査地点に近い気象官署または大気汚染常時監視測定局の1時間毎の気象データ(風速, 気温, 湿度, 日射量, 雲量)を用いて, 各表面カテゴリー(市街地, 森林, 農地, 草地, 積雪, 水面)毎に SO_2 , HNO_3 及び粒子状物質(SO_4^{2-} , NO_3^-)の V_d を1時間毎に算出し, 月平均濃度を求めた。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。気象データは札幌及び騎西の雲量は気象官署(札幌, 熊谷, 気象庁月報²¹⁾), その他の項目は大気汚染常時監視測定局(国設札幌, 騎西)の測定結果を, 広島においては, 風速は大気汚染常時監視測定局(伴小学校), その他の項目は気象官署の測定結果を用いた。残りの12地点においては, すべて気象官署の測定結果を用いた。長野, 金沢, 松江については日射量が測定されていないので, 近くの松本, 輪島, 米子の日射量を用いた。冬季の V_d の計算においては, 札幌, 新潟, 金沢, 長野, 松江は積雪有りとして計算を行った。表 5.5.1 に V_d の算出値を示した。

前述(5.5.2)のとおり, HNO_3 の V_d は, $r_c=0$ のため, r_a , r_b に支配される。風向が大きいほど, または表面粗度長が大きいほど r_a , r_b は小さくなり, V_d は大きくなる。表面カテゴリー毎に15地点の平均値を比較すると, 市街地>森林>農地>草地>水面となり, 表面が粗いほど大きくなる傾向がみられた。市街地, 森林の V_d は冬季>夏季>春季>秋季となり, 農地, 草地, 水面の V_d は冬季≒夏季>春季>秋季となった。

SO_2 の V_d には, r_c も寄与するため, HNO_3 の V_d より小さな値となった。 r_c は, 下層キャノピー抵抗や地表抵抗に加えて, 気孔抵抗, 葉肉抵抗, クチクラ抵抗を合わせたものであり植物活性が大きいほど, 日射量, 気温, 湿度が大きいほど, r_c は小さくなり V_d は大きくなる。 V_d を表面カテゴリー毎に15地点の平均値を比較すると, 森林>農地>草地>水面>市街地となり, HNO_3 と異なり市街地の V_d が最小となった。市街地の V_d は冬季>夏季≒秋季>春季となった。冬季の積雪のあ

る場合に大きな値となったが, その他の場合は地点間及び季節間の違いは小さかった。森林は春季>夏季>冬季>秋季であり, 農地, 草地, 水面は秋季に小さな値となった。

粒子状物質の V_d は, 摩擦速度が大きいほど, すなわち風向または表面粗度長が大きいほど大きくなる。しかし, V_d の最高値が, 市街地は0.1m/s, 秋季と冬季の森林は0.4m/s, その他の場合が1m/sに指定されている。 V_d を表面カテゴリー毎に平均値を比較すると, 森林>農地≒草地≒水面>市街地となった。各地点, 各季節の市街地の V_d は0.6~0.1m/sであり最高値の指定により市街地の V_d は他の表面より小さくなったと考えられる。すべての表面カテゴリーで夏季に大きく, 秋季に小さい傾向がみられた。

V_d を計算した15地点の内, FP法で測定を実施した13地点(札幌北, 新潟曾和, 金沢, 騎西, 長野, 名古屋緑, 奈良, 大阪, 香北, 松江, 広島安佐南, 太宰府, 喜入)の1km²の土地利用を表 5.5.2 に示した。表 5.5.1 の各表面カテゴリーの V_d とそれに対応する表 5.5.2 の土地利用の割合, 及び大気濃度の積を求め, その総和を調査地点の乾性沈着量とした。札幌北, 新潟曾和, 金沢, 長野, 松江の冬季(2月)については, 農地, 草地の V_d の代わりに, 積雪の V_d を用いた。大気濃度はFP法で測定したガス(SO_2 , HNO_3)及び粒子状物質(SO_4^{2-} , NO_3^-)の月平均濃度を用いた。ただし, 騎西の春季 SO_2 は欠測である。各地点の大気濃度から推計された乾性沈着量と測定された湿性沈着量を合わせて図 5.5.1 に示した。

SO_2 の沈着量は, 春季が0.13(長野)~2.40(喜入)(平均沈着量0.67mmol/m²/month, 以下, 単位を略), 夏季が0.22(香北)~2.8(喜入)(平均沈着量0.61), 秋季が0.23(長野)~2.9(喜入)(平均沈着量0.63), 冬季が0.22(新潟曾和)~2.0(喜入)(平均沈着量0.71)となった。平均沈着量は冬季が最も大きく, 夏季が最も小さかった。春季(2004年5月)の SO_2 の大気濃度は大阪95nmol/m³, 松江34nmol/m³, 広島安佐南62nmol/m³であるが, 沈着量はそれぞれ0.46, 0.71, 1.0であった。これは土地利用が大阪は V_d の小さい市街地が79%なのに対し, 松江が農地82%, 広島安佐南が森林67%, 農地18%と V_d の大きい表面カテゴリーで

表 5.5.1 各地点におけるSO₂, HNO₃, O₃および粒子状物質の月平均沈着速度

道府県	気象官署又は 測定局名	SO ₂ の月平均沈着速度(cm/s)						HNO ₃ の月平均沈着速度(cm/s)						粒子状物質の月平均沈着速度(cm/s)					
		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
		0.16	0.88	0.71	0.52	—	0.35	8.79	5.24	1.76	1.39	—	0.35	0.09	0.22	0.18	0.17	—	0.18
北海道	国設札幌*(札幌)	0.16	0.88	0.71	0.52	—	0.35	8.79	5.24	1.76	1.39	—	0.35	0.09	0.22	0.18	0.17	—	0.18
宮城	仙台	0.16	1.46	0.82	0.62	—	0.32	8.08	4.82	1.62	1.28	—	0.32	0.09	0.19	0.15	0.15	—	0.15
新潟	新潟	0.16	1.09	0.80	0.60	—	0.35	8.90	5.30	1.78	1.40	—	0.35	0.09	0.21	0.16	0.16	—	0.16
石川	金沢(輪島)	0.16	1.59	0.94	0.71	—	0.38	9.67	5.76	1.93	1.53	—	0.38	0.09	0.22	0.17	0.17	—	0.17
埼玉	埼玉*(熊谷)	0.16	0.66	0.55	0.40	—	0.25	6.39	3.81	1.28	1.01	—	0.25	0.08	0.16	0.13	0.13	—	0.14
長野	長野(松本)	0.16	0.73	0.64	0.46	—	0.35	8.76	5.23	1.76	1.39	—	0.35	0.09	0.21	0.17	0.17	—	0.17
愛知	名古屋	0.16	1.44	0.84	0.63	—	0.33	8.36	4.98	1.67	1.32	—	0.33	0.09	0.20	0.16	0.16	—	0.16
奈良	奈良	0.16	0.88	0.50	0.38	—	0.15	4.00	2.39	0.80	0.63	—	0.15	0.08	0.13	0.12	0.12	—	0.14
大阪	大阪	0.16	0.86	0.64	0.46	—	0.26	6.74	4.02	1.35	1.06	—	0.26	0.09	0.19	0.16	0.16	—	0.18
高知	高知	0.16	1.02	0.58	0.43	—	0.17	4.52	2.70	0.91	0.71	—	0.17	0.08	0.16	0.14	0.14	—	0.16
広島	松江(米子)	0.16	1.24	0.81	0.61	—	0.35	8.98	5.35	1.80	1.42	—	0.35	0.09	0.21	0.17	0.17	—	0.17
鳥取	鳥取(伴小学校*)	0.15	0.75	0.46	0.34	—	0.17	4.31	2.58	0.88	0.69	—	0.17	0.06	0.15	0.14	0.14	—	0.17
福岡	福岡	0.16	0.71	0.60	0.44	—	0.27	6.88	4.11	1.38	1.09	—	0.27	0.09	0.19	0.16	0.16	—	0.17
鹿児島	鹿児島	0.16	0.94	0.73	0.55	—	0.31	7.95	4.74	1.58	1.25	—	0.31	0.09	0.20	0.16	0.16	—	0.16
沖縄	那覇	0.16	1.30	1.07	0.83	—	0.51	13.05	7.76	2.59	2.05	—	0.51	0.10	0.26	0.19	0.18	—	0.16
	平均値	0.16	1.04	0.71	0.53	—	0.30	7.69	4.59	1.54	1.22	—	0.30	0.09	0.19	0.16	0.16	—	0.16
	最小値	0.15	0.66	0.46	0.34	—	0.15	4.00	2.39	0.80	0.63	—	0.15	0.06	0.13	0.12	0.12	—	0.14
	最大値	0.16	1.59	1.07	0.83	—	0.51	13.05	7.76	2.59	2.05	—	0.51	0.10	0.26	0.19	0.18	—	0.18

(2) 2004年8月(夏季)

道府県	気象官署又は 測定局名	SO ₂ の月平均沈着速度(cm/s)						HNO ₃ の月平均沈着速度(cm/s)						粒子状物質の月平均沈着速度(cm/s)					
		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
		0.19 <th>0.81 <th>0.60 <th>0.47 <td>—</td> <td>0.24</td> <td>6.26</td> <td>3.74</td> <td>1.26</td> <td>1.00</td> <td>—</td> <td>0.24</td> <td>0.08</td> <td>0.19</td> <td>0.17</td> <td>0.17</td> <td>—</td> <td>0.19</td> </th></th></th>	0.81 <th>0.60 <th>0.47 <td>—</td> <td>0.24</td> <td>6.26</td> <td>3.74</td> <td>1.26</td> <td>1.00</td> <td>—</td> <td>0.24</td> <td>0.08</td> <td>0.19</td> <td>0.17</td> <td>0.17</td> <td>—</td> <td>0.19</td> </th></th>	0.60 <th>0.47 <td>—</td> <td>0.24</td> <td>6.26</td> <td>3.74</td> <td>1.26</td> <td>1.00</td> <td>—</td> <td>0.24</td> <td>0.08</td> <td>0.19</td> <td>0.17</td> <td>0.17</td> <td>—</td> <td>0.19</td> </th>	0.47 <td>—</td> <td>0.24</td> <td>6.26</td> <td>3.74</td> <td>1.26</td> <td>1.00</td> <td>—</td> <td>0.24</td> <td>0.08</td> <td>0.19</td> <td>0.17</td> <td>0.17</td> <td>—</td> <td>0.19</td>	—	0.24	6.26	3.74	1.26	1.00	—	0.24	0.08	0.19	0.17	0.17	—	0.19
北海道	国設札幌*(札幌)	0.19	0.81	0.60	0.47	—	0.24	6.26	3.74	1.26	1.00	—	0.24	0.08	0.19	0.17	0.17	—	0.19
宮城	仙台	0.19	1.25	0.78	0.61	—	0.31	7.96	4.75	1.59	1.26	—	0.31	0.09	0.20	0.17	0.17	—	0.18
新潟	新潟	0.19	0.75	0.66	0.52	—	0.40	10.15	6.05	2.03	1.61	—	0.40	0.09	0.25	0.20	0.20	—	0.21
石川	金沢(輪島)	0.19	0.80	0.71	0.56	—	0.40	10.13	6.03	2.02	1.60	—	0.40	0.09	0.25	0.20	0.20	—	0.20
埼玉	埼玉*(熊谷)	0.19	0.64	0.53	0.41	—	0.25	6.57	3.92	1.31	1.03	—	0.25	0.08	0.18	0.15	0.15	—	0.16
長野	長野(松本)	0.19	0.65	0.60	0.46	—	0.35	9.01	5.38	1.81	1.43	—	0.35	0.09	0.23	0.19	0.19	—	0.20
愛知	名古屋	0.19	1.02	0.75	0.59	—	0.34	8.84	5.27	1.76	1.39	—	0.34	0.10	0.22	0.18	0.17	—	0.18
奈良	奈良	0.19	0.86	0.51	0.40	—	0.17	4.54	2.72	0.91	0.72	—	0.17	0.08	0.14	0.13	0.13	—	0.15
大阪	大阪	0.19	0.67	0.61	0.48	—	0.32	8.26	4.92	1.65	1.30	—	0.32	0.09	0.21	0.18	0.17	—	0.18
高知	高知	0.19	1.34	0.72	0.58	—	0.22	5.70	3.41	1.15	0.90	—	0.22	0.08	0.17	0.15	0.15	—	0.17
広島	松江(米子)	0.19	1.09	0.78	0.62	—	0.35	8.82	5.26	1.77	1.40	—	0.35	0.09	0.23	0.19	0.19	—	0.20
鳥取	鳥取(伴小学校*)	0.18	0.78	0.49	0.38	—	0.17	4.32	2.59	0.88	0.69	—	0.17	0.07	0.16	0.15	0.15	—	0.17
福岡	福岡	0.19	0.76	0.65	0.52	—	0.33	8.36	4.98	1.67	1.32	—	0.33	0.09	0.22	0.18	0.18	—	0.19
鹿児島	鹿児島	0.19	0.73	0.72	0.57	—	0.47	12.06	7.18	2.40	1.90	—	0.47	0.10	0.27	0.21	0.21	—	0.21
沖縄	那覇	0.20	0.90	0.91	0.75	—	0.72	18.22	10.83	3.61	2.85	—	0.72	0.10	0.32	0.20	0.21	—	0.15
	平均値	0.19	0.87	0.67	0.53	—	0.34	8.61	5.14	1.72	1.36	—	0.34	0.09	0.22	0.18	0.17	—	0.18
	最小値	0.18	0.64	0.49	0.38	—	0.17	4.32	2.59	0.88	0.69	—	0.17	0.07	0.14	0.13	0.13	—	0.15
	最大値	0.20	1.34	0.91	0.75	—	0.72	18.22	10.83	3.61	2.85	—	0.72	0.10	0.32	0.21	0.21	—	0.21

(3) 2004年11月(秋季)

道府県	気象官署又は測定局名	SO ₂ の月平均沈着速度(cm/s)						HNO ₃ の月平均沈着速度(cm/s)						粒子状物質の月平均沈着速度(cm/s)					
		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
北海道	国設札幌*(札幌)	0.19	0.61	0.48	0.41	—	0.29	7.59	4.50	1.49	1.17	—	0.29	0.08	0.14	0.10	0.09	—	0.08
宮城	仙台	0.19	1.07	0.59	0.48	—	0.29	7.97	4.71	1.54	1.21	—	0.29	0.09	0.15	0.10	0.10	—	0.09
新潟	新潟	0.19	0.79	0.57	0.48	—	0.32	8.31	4.93	1.64	1.29	—	0.32	0.09	0.15	0.10	0.10	—	0.09
石川	金沢(輪島)	0.19	0.99	0.68	0.57	—	0.37	9.72	5.76	1.90	1.50	—	0.37	0.09	0.17	0.11	0.11	—	0.09
埼玉	埼玉*(熊谷)	0.19	0.49	0.35	0.28	—	0.16	4.48	2.65	0.86	0.67	—	0.16	0.08	0.11	0.09	0.09	—	0.10
長野	長野(松本)	0.19	0.74	0.43	0.36	—	0.21	5.61	3.33	1.10	0.86	—	0.21	0.08	0.14	0.11	0.11	—	0.12
愛知	名古屋	0.19	0.80	0.50	0.41	—	0.25	6.93	4.10	1.33	1.04	—	0.25	0.09	0.16	0.13	0.12	—	0.12
奈良	奈良	0.18	0.84	0.38	0.30	—	0.11	3.14	1.86	0.60	0.47	—	0.11	0.07	0.09	0.08	0.08	—	0.09
大阪	大阪	0.19	0.57	0.39	0.32	—	0.18	5.21	3.08	1.00	0.78	—	0.18	0.08	0.13	0.10	0.10	—	0.11
高知	高知	0.19	0.73	0.42	0.34	—	0.15	4.46	2.63	0.84	0.66	—	0.15	0.08	0.13	0.11	0.11	—	0.12
島根	松江(米子)	0.19	0.90	0.50	0.42	—	0.27	6.91	4.11	1.37	1.08	—	0.27	0.08	0.14	0.11	0.11	—	0.11
広島	広島(伴小学校*)	0.18	0.58	0.30	0.25	—	0.10	3.02	1.79	0.58	0.45	—	0.10	0.06	0.10	0.10	0.10	—	0.11
福岡	福岡	0.19	0.48	0.36	0.30	—	0.21	5.56	3.30	1.09	0.86	—	0.21	0.08	0.14	0.12	0.12	—	0.13
鹿児島	鹿児島	0.19	0.63	0.52	0.45	—	0.31	8.90	5.26	1.71	1.34	—	0.31	0.10	0.19	0.15	0.15	—	0.15
沖縄	那覇	0.20	0.53	0.53	0.46	—	0.52	13.82	8.19	2.70	2.12	—	0.52	0.10	0.23	0.16	0.15	—	0.12
平均値		0.19	0.72	0.47	0.39	—	0.25	6.78	4.01	1.32	1.03	—	0.25	0.08	0.14	0.11	0.11	—	0.11
最小値		0.18	0.48	0.30	0.25	—	0.10	3.02	1.79	0.58	0.45	—	0.10	0.06	0.09	0.08	0.08	—	0.08
最大値		0.20	1.07	0.68	0.57	—	0.52	13.82	8.19	2.70	2.12	—	0.52	0.10	0.23	0.16	0.15	—	0.15

(4) 2005年2月(冬季)

道府県	気象官署又は測定局名	SO ₂ の月平均沈着速度(cm/s)						HNO ₃ の月平均沈着速度(cm/s)						粒子状物質の月平均沈着速度(cm/s)					
		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
北海道	国設札幌*(札幌)	0.45	0.63	0.71	0.63	0.22	0.32	7.94	4.73	1.59	1.26	0.48	0.32	0.09	0.16	0.13	0.12	0.12	0.12
宮城	仙台	0.19	0.83	0.69	0.47	—	0.36	9.64	5.72	1.89	1.48	—	0.36	0.09	0.18	0.13	0.12	—	0.11
新潟	新潟	0.47	0.92	0.91	0.81	0.29	0.46	11.66	6.93	2.31	1.82	0.69	0.46	0.10	0.19	0.12	0.11	0.09	0.08
石川	金沢(輪島)	0.47	1.40	1.09	0.95	0.36	0.52	13.27	7.88	2.62	2.07	0.78	0.52	0.10	0.20	0.12	0.10	0.08	0.07
埼玉	埼玉*(熊谷)	0.19	0.38	0.47	0.28	—	0.24	6.72	3.97	1.29	1.01	—	0.24	0.09	0.15	0.13	0.13	—	0.13
長野	長野(松本)	0.45	0.58	0.63	0.56	0.19	0.29	7.47	4.45	1.49	1.17	0.44	0.29	0.08	0.17	0.14	0.14	0.14	0.14
愛知	名古屋	0.19	0.86	0.69	0.46	—	0.37	9.89	5.86	1.93	1.52	—	0.37	0.10	0.18	0.14	0.13	—	0.12
奈良	奈良	0.19	0.78	0.51	0.36	—	0.17	4.57	2.72	0.90	0.71	—	0.17	0.08	0.12	0.11	0.11	—	0.11
大阪	大阪	0.19	0.56	0.57	0.37	—	0.29	7.73	4.58	1.52	1.19	—	0.29	0.09	0.16	0.12	0.12	—	0.12
高知	高知	0.19	0.71	0.49	0.33	—	0.17	4.93	2.92	0.95	0.74	—	0.17	0.08	0.13	0.12	0.12	—	0.13
島根	松江(米子)	0.46	1.00	0.87	0.77	0.26	0.45	11.38	6.76	2.26	1.78	0.67	0.45	0.09	0.19	0.13	0.12	0.10	0.10
広島	広島(伴小学校*)	0.18	0.56	0.38	0.26	—	0.13	3.43	2.05	0.68	0.54	—	0.13	0.06	0.11	0.10	0.10	—	0.12
福岡	福岡	0.19	0.71	0.59	0.39	—	0.30	7.86	4.67	1.55	1.22	—	0.30	0.09	0.15	0.11	0.11	—	0.10
鹿児島	鹿児島	0.20	0.97	0.79	0.56	—	0.39	10.33	6.13	2.03	1.60	—	0.39	0.10	0.19	0.13	0.12	—	0.11
沖縄	那覇	0.20	1.12	1.04	0.77	—	0.61	15.61	9.27	3.09	2.44	—	0.61	0.10	0.24	0.14	0.12	—	0.08
平均値		0.28	0.80	0.70	0.53	—	0.34	8.83	5.24	1.74	1.37	—	0.34	0.09	0.17	0.12	0.12	—	0.11
最小値		0.18	0.38	0.38	0.26	—	0.13	3.43	2.05	0.68	0.54	—	0.13	0.06	0.11	0.10	0.10	—	0.07
最大値		0.47	1.40	1.09	0.95	—	0.61	15.61	9.27	3.09	2.44	—	0.61	0.10	0.24	0.14	0.14	—	0.14

* : 大気汚染常時監視測定局

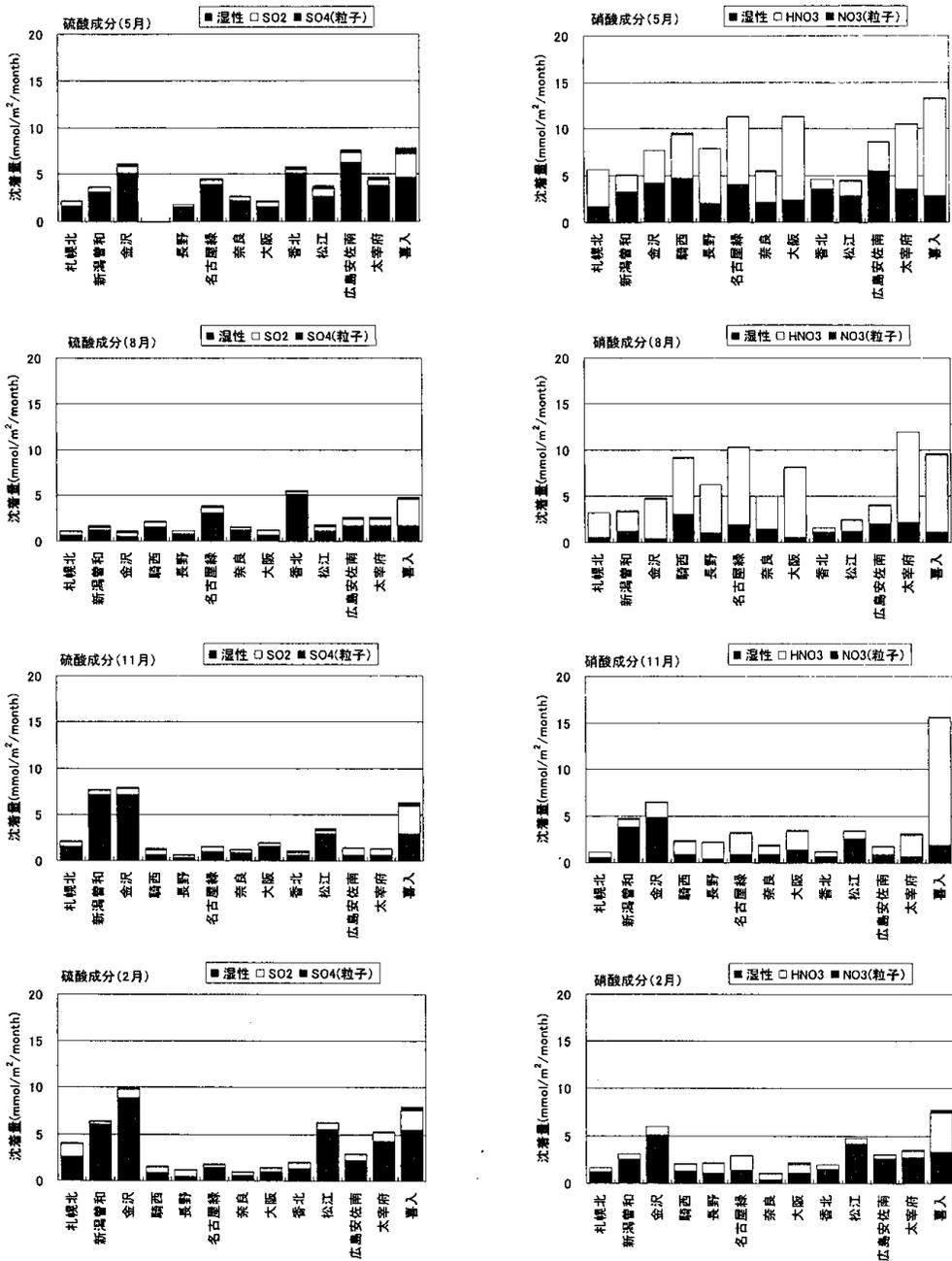


図 5.5.1 各地点における沈着量

覆われているためと考えられた。冬季(2005年2月)の長野及び大阪はSO₂の大気濃度がいずれも65nmol/m³であり、主な土地利用は長野が市街地86%、大阪が市街地79%であるが、沈着量はそれぞれ0.66、0.33となった。これは、市街地のV_d

が、長野0.45m/s、名古屋緑0.19m/sと積雪の影響により長野で大きくなったためと考えられる。SO₂沈着量は、大気濃度が高い喜入で最高値を示したが、必ずしも、大気濃度が高いほど乾性沈着量が大きいという関係にはならず、森林、農地で

表 5.5.2 各地点の土地利用

道府県	調査地点	市街地	森林	農地	草地	水面	合計
北海道	札幌北	92%	0%	7%	1%	0%	100%
新潟	新潟曾和	23%	0%	72%	2%	3%	100%
石川	金沢	40%	28%	26%	3%	3%	100%
埼玉	騎西	26%	0%	68%	0%	6%	100%
長野	長野	86%	0%	4%	0%	10%	100%
愛知	名古屋緑	86%	7%	5%	0%	2%	100%
奈良	奈良	66%	0%	34%	0%	0%	100%
大阪	大阪	79%	0%	0%	0%	21%	100%
高知	香北	0%	100%	0%	0%	0%	100%
島根	松江	10%	7%	82%	0%	1%	100%
広島	広島安佐南	13%	67%	18%	0%	2%	100%
福岡	太宰府	65%	0%	31%	1%	3%	100%
鹿児島	喜入	53%	13%	19%	0%	15%	100%

は相対的に大気濃度が低くても乾性沈着量が大きくなる場合がみられた。

HNO₃の乾性沈着量は、春季が0.99(香北)～10(喜入)(平均沈着量4.7)、夏季が0.46(香北)～9.9(太宰府)(平均沈着量4.7)、秋季が0.53(香北)～14(喜入)(平均沈着量2.2)、冬季が0.27(広島安佐南)～4.2(喜入)(平均沈着量0.95)であり、平均沈着量は春季と夏季に最も多く、冬季が最も少なかった。夏季(2004年8月)のHNO₃濃度は騎西87nmol/m³、名古屋緑38nmol/m³であり、沈着量はそれぞれ6.1、8.3となった。主な土地利用は騎西が農地68%、名古屋緑が市街地86%であり、HNO₃のV_dは農地より市街地のほうが大きく、表面カテゴリーの影響が大きいためと考えられた。HNO₃大気濃度の高い喜入で最高値を示すことが多かったが、必ずしも、大気濃度が高いほど乾性沈着量が大きいという関係にはならず、SO₂とは異なり市街地で乾性沈着量が大きくなる傾向がみられた。

粒子状SO₄²⁻の乾性沈着量は、春季が0.09(長野)～0.71(喜入)(平均沈着量0.24)、夏季が0.08(札幌北)～0.30(喜入)(平均沈着量0.16)、秋季が0.07(札幌北)～0.51(喜入)(平均沈着量0.18)、冬季が0.05(札幌北)～0.45(喜入)(平均沈着量0.12)であり、平均沈着量は春季が最も大きく、冬季が最も小さかった。

粒子状NO₃⁻の乾性沈着量は、春季が0.02(長野)～0.28(騎西)(平均沈着量0.12)、夏季が0.02

(香北)～0.12(喜入)(平均沈着量0.04)、秋季では0.03(香北)～0.19(喜入)(平均沈着量0.10)、冬季が0.04(金沢)～0.28(喜入)(平均沈着量0.10)であり、平均沈着量は春季が最も大きく、夏季が最も小さかった。

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。硫酸成分の乾性沈着量に粒子状SO₄²⁻が占める割合(粒子状SO₄²⁻/(SO₂+粒子状SO₄²⁻))は、春季では0.21～0.39(平均値0.29)、夏季では0.10～0.42(平均値0.26)、秋季では0.13～0.39(平均値0.25)、冬季では0.04～0.24(平均値0.15)であり、いずれも硫酸成分の乾性沈着量に粒子状SO₄²⁻が占める割合は低く、特に冬季に低かった。また、HNO₃と粒子状NO₃⁻について、硝酸成分の乾性沈着量に粒子状NO₃⁻が占める割合(粒子状NO₃⁻/(HNO₃+粒子状NO₃⁻))は、春季では0.00～0.10(平均値0.03)、夏季では0.00～0.06(平均値0.02)、秋季では0.01～0.12(平均値0.07)、冬季では0.05～0.25(平均値0.12)であり、いずれもHNO₃ガスに比べて粒子状NO₃⁻の割合は低い。乾性沈着量に粒子状NO₃⁻が占める割合は冬季に比較的高く、夏季に低かった。このことは冬季にHNO₃ガスが粒子化することなどが原因と考えられる。

各地点における硫酸成分及び硝酸成分の湿性沈着量(Wet)と乾性沈着量(Dry)を比較した。硫酸成分について乾性沈着量が沈着量に占める割合(Dry/(Dry+Wet))は、春季では0.12～0.40(平均

値0.20), 夏季では0.06~0.64(平均値0.34), 秋季では0.07~0.58(平均値0.35), 冬季では0.05~0.59(平均値0.27)であり, 平均値で比較すれば乾性沈着量は沈着量の約20~35%程度であるが, 地点または季節によっては, 主に湿性沈着量が少ない場合に, 乾性沈着量が50%を超えることもあった。硝酸成分の乾性沈着量が沈着量に占める割合(Dry/(Dry+Wet))は, 春季では0.22~0.80(平均値0.56), 夏季では0.29~0.93(平均値0.72), 秋季では0.18~0.88(平均値0.55), 冬季では0.12~0.59(平均値0.33)であった。平均値で比較すれば春季, 夏季, 秋季に乾性沈着量が沈着量の50%を超えており, 夏季は約70%を占めていた。

以上のように, 硫酸成分については湿性沈着量が乾性沈着量よりも多く, 硝酸成分については乾性沈着量のほうが湿性沈着量より多いと推計された。乾性沈着については, まだ報告事例自体が少なく, 不明な部分も多い。したがって, 湿性沈着のみでなく, 乾性沈着量の評価を進めていくことも必要と考えられた。今回算出していない他の地点の評価やNO₂やNH₃, NH₄⁺など他の成分の沈着量についても今後検討が必要である。

5.6 乾性沈着のまとめ

いわゆる酸性雨においては, 湿性沈着に比べて乾性沈着の評価はかなり遅れ, 現在の乾性沈着調査の導入も第3次調査からであった。乾性沈着量は湿性沈着量と同程度であると考えられてきており, 英国全体では55%が湿性沈着, 40%が乾性沈着, 残り5%が雲(霧)による沈着と評価されている²²⁾。乾性沈着物の調査は, 1990年代まではウェットオンリーサンプラーの蓋の開閉を利用して非降水時にバケツで重力落下により捕集された成分, あるいはバケツの器壁に付着した成分を評価する代理表面法が多く用いられてきた。しかし, ガス状成分は植物の光合成や呼吸に伴う沈着量も無視できないことなどから乾性沈着量の評価には欧米でも多く用いられているインファレンシャル法を全環研では採用してきた。本方法は湿性沈着における降水量に相当する沈着速度と降水中成分濃度に相当する大気中濃度の積で沈着量を評価する手法である。第3次調査以降, 全環研では文献値による沈着速度の評価を経て, 現在は気象データを中心とした成分ごとの沈着速度の評価

方法を現明星大学の松田和秀氏の協力を得て開発し, その精度向上に努めてきたところである。また同時に汚染物質の大気中濃度の測定方法としてフィルターバック法(FP法)の普及を行い, 局地性の高いガス状成分測定法として, またFP法では測定できない成分の測定法としてパッシブ法の普及, あるいは開発を行ってきた。FP法及びパッシブO式法は現在, 欧米でもモニタリングに公式に用いられている方法であり, すではほぼ確立されたものである。N式においてはまだその実績は国内に限られているが, 自動測定装置及びFP法との比較により, 近畿・東海・北陸地域を中心にその測定精度が認められ, さらに全環研の調査結果を通してその調査方法の確立が進められてきた。結果として, 全環研ではいずれの調査方法においてもその精度を十分考慮した上でガス状成分の把握に有効と判断している。

平成16年度の乾性沈着調査は, 47機関71地点で実施され, FP法:30機関34地点, パッシブ法:31機関42地点(同一地点における調査もある)であった。以下に今回得られた知見の概要を示す。

5.6.1 大気汚染物質濃度

(1) 粒子状成分

- ① SO₄²⁻濃度は, WJで高く, NJで低く, 多くの地点で7月に濃度が高かった。
- ② NO₃⁻濃度は, 喜入, 前橋で高く, NJの地点で低く, 多くの地点では4月もしくは3月に最高濃度を観測した。EPでは春季と秋季に濃度が高くなる二山型になった。
- ③ NH₄⁺濃度は, 喜入, 前橋で高く, NJの地点で低く, 多くの地点で8月に最高濃度が観測された。
- ④ Cl⁻濃度は, 新潟小新, 利尻で高く, 伊自良湖, 香北で低く, CJで12月, WJで10月に最高濃度を観測する地点が多く, NJとJSは冬季に濃度が高かった。
- ④ Na⁺及びMg²⁺の濃度は, 喜入, 新潟小新で高く, 札幌白石, 長野及び河内で低かった。概ねCl⁻濃度と同様の傾向を示し, 多くの地域で夏季に低く, 冬季に高い傾向を示したが, CJ及びEPでは夏季に高く, 冬季に低い傾向を示した。
- ⑤ Ca²⁺濃度は, 喜入, 奈良で高く, 札幌白石, 福

井で低く、多くの地点で4月及び2～3月に高濃度が観測された。これは黄砂の影響と考えられ、NJでは4月に $nss-Ca^{2+}$ 濃度が高かったが、WJでは2月に濃度が高かった。

- ⑥ K^+ 濃度は、喜入、広島安佐南で高く、河内、福井で低く、多くの地点では4月に最高濃度を観測した。
- ⑦ Na^+ 及び Cl^- は、ともに海塩由来の割合が多いが、 HNO_3 濃度が高い場合にはクロリンロスが生じることが推測された。

(2) ガス成分濃度

- ① HNO_3 濃度はいずれの方法及び地域も春季から夏季にかけて高く、冬季に低い季節変動が見られたが、2年連続で札幌白石、徳島では冬季の濃度も高かった。FP法の結果ではJSで、福井を除く6地点で、ほぼ同じ濃度の経月変化がみられたことが特徴であった。
- ② SO_2 濃度は、夏季に高濃度となる地点と春季や冬季に高濃度となる地点があり、前者はEP、CJに、後者はNJ、JS、WJに見られた。
- ③ HCl濃度はいずれの地域も春季から秋季にかけて高く、冬季に低い季節変動が見られた。特に平成16年度は9月にピークがあり、春季、夏季が低濃度となる傾向が見られた地点が多かった。
- ④ NH_3 濃度は、夏季に高濃度となる地点が多かったが、明確な季節変動を示さない地点もあり、局地的な発生源の影響を強く受けやすいことが示唆された。
- ⑤ NO_2 濃度は、都市部を中心に冬季に高い場合が多いが、それ以外の地点では夏季に高い場合が見られた。
- ⑥ O_3 濃度は、概ね春季に高濃度となるが、都市部や西日本のCJ、WJでは夏季にも高濃度が観測される場合が多く、前者はバックグラウンドオゾン、後者は光化学オキシダント現象による影響と考えられた。

(3) 排出量区分による成分濃度

喜入(M)の影響を除けば、多くの成分は、概ね $L>M>S$ の順に濃度が高いが、海塩成分である Na^+ 、 Cl^- 及び Mg^{2+} では海岸部との距離などの影響を受けるため排出量区分の影響は明確ではなかった。またバックグラウンドの影響が大きい O_3

では、多くの地点でLにおける濃度が最も低い傾向がみられた。

(4) その他

- ① 本調査結果においては、喜入では SO_2 、 SO_4^{2-} 、 HNO_3 、 NO_3^- など多くの成分で極めて特殊な挙動及び濃度レベルを示しており、喜入については火山などの発生源の影響など、別途評価を行なう必要があると考えられた。
- ② 本報告では、各成分ごとを中心に解析を行なっているが、粒子状成分とガス状成分では、 HNO_3 と NO_3^- 、あるいはHClと Cl^- のように、気温、あるいはアーティファクトによりガスと粒子の変化が起こる成分がある。これらの成分は、 NO_2 や海塩成分などの関係の深い成分、さらに粒子化する場合のカウンター成分である NH_3 や NH_4^+ などと合わせた挙動解明も必要であり、今後の大きな課題である。
- ③ 調査方法であるFP法、パッシブ法は、共により精度を高める必要があり、FP法では1l/minは最低流量と考え、流量変動などの安全性を考慮した流量に設定すべきであり、パッシブ法では対象成分の濃度が低い場合は、1試料のろ紙枚数を増やす、あるいは抽出水量を少なくするなどの対応が必要と考えられた。

5.6.2 乾性沈着量評価

- ① 乾性沈着量を求める方法として、さらに精度を高めた乾性沈着量推計モデル(Ver2.3)を用いて SO_2 、 SO_4^{2-} 、 HNO_3 、 NO_3^- の沈着速度(V_d)及び乾性沈着量を算出した。
- ② 全国の15地点について季節毎、土地利用毎に V_d の計算を行った結果、 HNO_3 の V_d は風向または表面粗度長が大きい順に大きく、風速が強いあるいは積雪の影響がある冬季に大きい傾向にあった。 SO_2 の V_d は、植物活性が大きいほど、湿度が大きいほど、 V_d が大きくなる傾向にあり、森林の春季に大きかった。粒子状物質の V_d は、 HNO_3 と同様に風向または表面粗度長が大きいほど大きくなるが、限界の最高値が、土地利用および季節で限定されているため、夏季の森林で大きくなった。
- ③ V_d を計算した15地点の内、FP法によるデータが得られた13地点で乾性沈着量を評価した結果、 SO_2 の乾性沈着量は、必ずしも大気濃度が

高いほど乾性沈着量が大きいという関係にはならず、森林、農地では相対的に大気濃度が低くても乾性沈着量が大きくなることが認められた。HNO₃の乾性沈着量についても、必ずしも大気濃度が高いほど乾性沈着量が大きいという関係にはならず、SO₂とは異なり市街地で乾性沈着量が大きくなる傾向がみられた。SO₄²⁻の乾性沈着量は、春季が最も大きく、冬季が最も小さかった。NO₃⁻の乾性沈着量は、春季が最も大きく、夏季が最も小さかった。

- ④ガスと粒子状物質の乾性沈着量の比較では、硫酸成分はいずれもSO₄²⁻が占める割合は低く、特に冬季に低かった。また、硝酸成分ではいずれもNO₃⁻の割合は低いが、その割合は冬季に比較的高く、夏季に低かった。
- ⑤各地点における硫酸成分および硝酸成分の湿性沈着量と乾性沈着量を比較した結果、硫酸成分については、地点または季節によっては、乾性沈着量が50%を超えることもあったが、湿性沈着量が乾性沈着量よりも多かった。硝酸成分については、春季、夏季、秋季に乾性沈着量が沈着量の50%を超えており、夏季は約70%を占めていた。

—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, 127-196, 2003
- 2) 全国環境研協議会 酸性雨研究部会：第4次全国調査結果。全国環境研会誌, 30, 2-79, 2005
- 3) 野口泉, 松田和秀：乾性沈着量推計ファイルの開発と沈着速度の分布図作成。第21回全国環境研交流シンポジウム要旨集, 82-87, 2006
- 4) 全国環境研協議会：乾性沈着量推計ファイル(Ver. 2.4), URL : http://www.hokkaido-ies.go.jp/seisakuka/acid_rain/kanseichinchaku/kanseichinchaku.htm, 2006.
- 5) 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
- 6) 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。
- 7) 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。
- 8) Network Center for EANET: *Data Report on the Acid Deposition in the East Asian Region 2003*, 2005
- 9) 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
- 10) 斉藤勝美：世界遺産白神山における大気環境の調査研究。第43回大気環境学会講演要旨集, 受賞記念講演, 52-55, 2002
- 11) 横山新紀：千葉県における大気中ガス状アンモニア濃度分布。第21回全国環境研交流シンポジウム予稿集, 66-70, 2006
- 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, 232-238, 1997
- 13) 気象庁：黄砂観測日数, http://www.data.kishou.go.jp/obs-env/hp/kosa_table_1.html
- 14) 気象庁：火山月報, http://www.seisvol.kishou.go.jp/tokyo/STOCK/monthly_report/monthly.htm
- 15) 松田和秀：酸性物質の乾性沈着量推計のための沈着速度抵抗モデルの開発, 日本環境衛生センター所報, 29, 41-45, 2001
- 16) 高橋章, 佐藤一男, 若松孝志, 藤田慎一, 吉川邦夫：インフレーション法による森林への硫黄化合物の乾性沈着量の推定—SO₂の乾性沈着に及ぼす葉面のぬれの影響—, 大気環境学会誌, **37**, 192-205, 2002
- 17) 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
- 18) Wesely, M. L.: Parameterization of surface resistances to gaseous dry deposition in regional-scale numerical model. *Atmospheric Environment*, **23**, 1293-1304, 1989
- 19) Erisman, J. W., Baldocchi, D.: Modeling dry deposition of SO₂. *Tellus*, **46** B, 159-171, 1994
- 20) Walcek, C. J., Brost, R. A., Chang, J. S., Wesely, M. L.: SO₂, sulfate and HNO₃ deposition velocities computed using regional land use and meteorological data. *Atmospheric Environment*, **20**, 949-964, 1986
- 21) 気象庁, 気象庁月報(CD-ROM).
- 22) Forth Report of the Review Group on Acid Rain, Acid Deposition in the United Kingdom 1992-1994, 1997

(注：本文中にも記した通り、誌面の都合上、付表については次号にて紹介する)