

<特 集>

第4次酸性雨全国調査報告書(平成19年度)(2)

全国環境研協議会

6. 乾性沈着(パッシブ法)

パッシブ法は、N式法とO式法の2つの方法が用いられ、平成19年度のO式法は11機関23地点、N式法は9機関11地点で実施された。

パッシブ法においては、その有効性および将来性については明らかであるものの、濃度算出式やサンプリング速度についてはまだ検討課題があること、FP法で得られたデータと同様には扱えない場合があることなどから、乾性沈着量の評価には用いなかった。6.1のN式法ではこれまでの調査・研究により得られているサンプリング速度の知見をもとに、本調査により得られた捕集量の結果から大気中濃度を算出し、平成18年度調査結果(濃度値)との比較並びに各調査地点における季節変化についてまとめた。

6.1 N式法

6.1.1 方法および精度管理

N式法はHNO₃がポリアミド、O₃、HClおよび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)を用いる方法である。

本調査におけるHNO₃、O₃、HCl、SO₂、NH₃、NO₂およびNO_x濃度算出のためのサンプリング速度はそれぞれ、213、181、301、348、767、131、195m day⁻¹を用いた¹⁾。平成19年度の結果は付表4.1~4.3にまとめた。

平成19年度にN式法を実施したのは、ポリアミドサンプラーで9機関11地点、(NaNO₂+K₂CO₃)含浸で8機関8地点、H₃PO₄含浸で7機関7地点、

TEA含浸で6機関6地点、(PTIO+TEA)含浸で4機関4地点であった。

表6.1.1に平成19年度データの欠測数および期間適合度70%以下の割合を示す。平成19年度の欠測率(欠測数/データ数)は概ね1%であり、平成15~17年度と比べて大幅に改善された平成18年度よりもさらに改善された。その一方でNO₂(TEA含浸)およびNO_x((PTIO+TEA)含浸)では約10%と平成18年度とほぼ同等であった。これはNO₂(TEA含浸)およびNO_x((PTIO+TEA)含浸)では、参加機関数・実施地点数が少なかったのに対し欠測数が相対的に多かったことが原因である^{2,3)}。また、あらかじめ決められたサンプリング期間からのずれの度合いを示す期間適合度が70%に満たないデータは平成19年度は2%未満であり、これは15~18年度と比較すると改善されたといえる^{2,3)}。

サンプラーのプランクは30日間暴露捕集するものとして、機関ごとに有効単位面積当たり、1日当たりの捕集量($\mu\text{mol m}^{-2} \text{ day}^{-1}$)に変換し、対応するサンプリング速度(m day⁻¹)を用いて大気濃度(nmol m⁻³)に換算した。**表6.1.2**に算出した

表6.1.1 N式パッシブ法の測定項目別欠測数及び期間適合度70%以下のデータ数

対象ガス	平成19年度		
	70%以下	データ数	欠測数
HNO ₃	132	1	1
HCl	96	1	1
SO ₂	96	1	1
O ₃	96	1	1
NH ₃	84	1	1
NO ₂	72	7	1
NO _x	48	5	1

表 6.1.2 N式パッシブ法の大気濃度換算プランク

対象 ガス	平成19年度		
	AVE	SD	機関数
HNO ₃	0.4 ± 0.6		9
HCl	6 ± 9		8
SO ₂	0.7 ± 1.3		8
O ₃	10 ± 17		8
NH ₃	2 ± 3		7
NO ₂	5 ± 5		6
NO _x	8 ± 4		4

N式法の大気濃度換算プランクの値を示す。定量下限値については、機関ごとにプランク値の標準偏差の3倍とした。

6.1.2 調査結果

平成18年度にも調査を行った地点についての濃度比(平成19年度／平成18年度)は、HNO₃は平均1.1(最大1.2—最小0.8 地点数11), SO₂は平均1.0(最大1.1—最小0.8 地点数8), O₃は平均1.0(最大1.3—最小0.9 地点数8), HClは平均1.1(最大1.3—最小0.8 地点数8), NH₃は平均1.0(最大1.1—最小0.9 地点数7), NO₂は平均0.9(最大1.1—最小0.7 地点数5), NO_xは平均0.8(最大1.0—最小0.7 地点数4)であった。

測定項目ごとの季節変化では、HNO₃は夏季に高く冬季に低い季節変化を示した。SO₂は夏季から秋季に低くなるように見えるが明瞭な季節変化ではなかった。O₃は春季から夏季の初期にかけて高濃度となった。HClはHNO₃に類似した季節変化を示した。NH₃は夏季は冬季に比べて濃度が高くなる傾向はみられるものの、HNO₃のような明瞭な季節変化ではなかった。NO₂およびNO_xは冬季に高い季節変化を示した。

なお、夏季から秋季にかけてNO₂濃度がNO_x濃度よりも高くなる報告例があった。原因を断定できるには至っていないが、報告事例が主として夏季であることから捕集試薬が気温の高い採取期

間に劣化することや捕集期間が1ヶ月であること等がその原因として考えられた。

参考文献

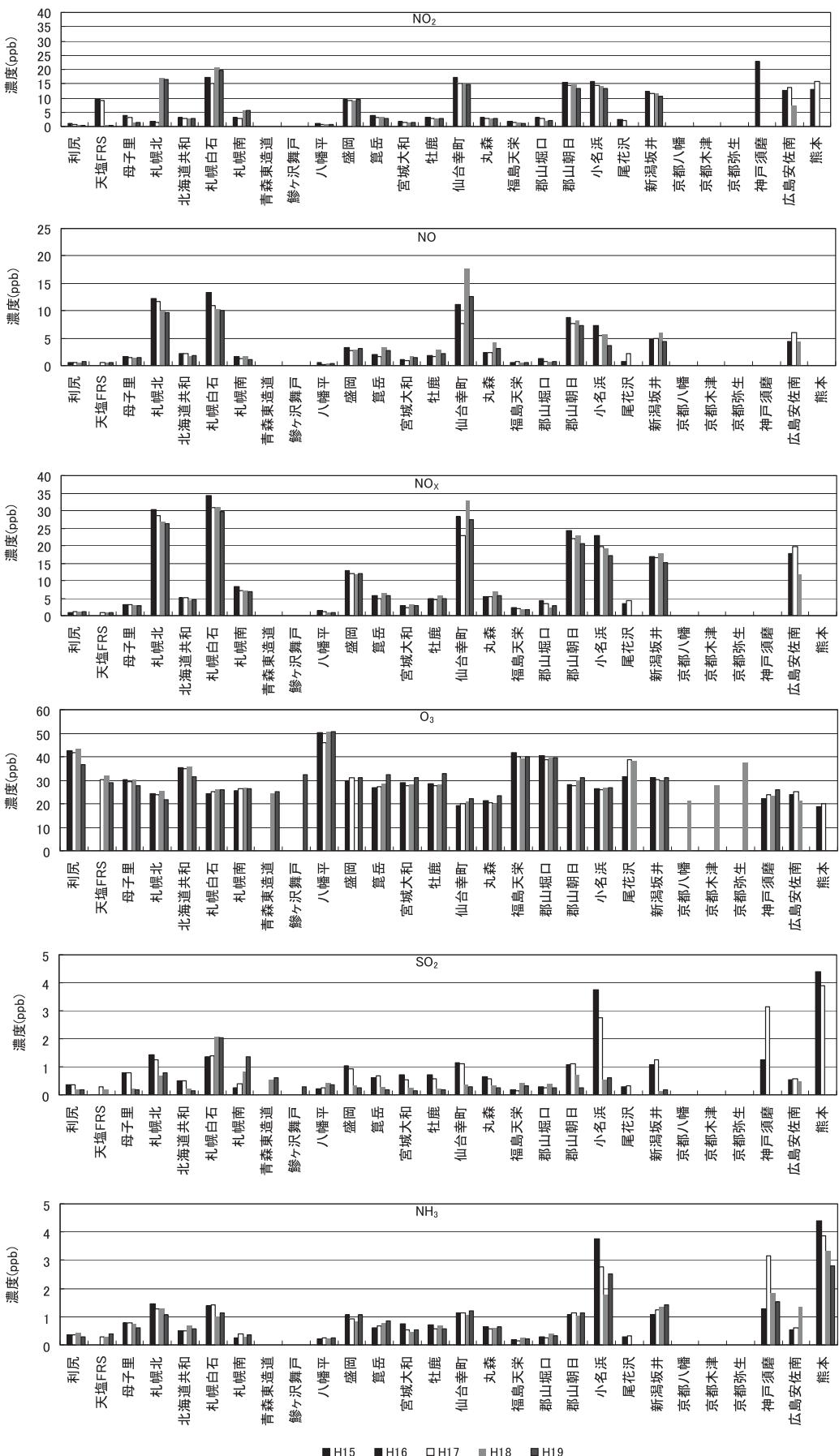
- Yoshinori Nishikawa, Makiko Yamagami, Toshiaki Mizoguchi and Kentaro Murano: Field Measurement of Acidic Gases in the Atmosphere with a PTFE Membrane Resistance-Type Passive Sampler, 12th International Joint Seminar on Regional Deposition Processes in the Atmosphere, 13–15 November 2006 Beijing, China, Proceedings, 90–100, 2006
- 全国環境研協議会 酸性雨調査研究部会：第4次酸性雨全国調査報告書(平成17年度), 全国環境研会誌, 32(3), 2007
- 全国環境研協議会 酸性雨調査研究部会：第4次酸性雨全国調査報告書(平成18年度), 全国環境研会誌, 33(3), 2008

6.2 O式法

O式法では、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法と共に測定できるSO₂およびNH₃濃度の測定を行なっている。ガス状物質が粒子状物質より濃度のばらつきが大きいこと、硫酸成分、硝酸成分およびアンモニウム成分、いずれも乾性沈着量に占める割合はガス状物質が大きいこと、FP法ではアーティファクトとしてNH₄⁺の一部がNH₃として評価される傾向があること¹⁾などの理由から、より多くの地点でガス状物質を測定することおよびFPでは測定できないかあるいは分別できない成分を測定することを目的として実施されたものである。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。また、いずれも定量下限値は東アジア酸性雨モニタリングネットワークにおける定量下限値(0.1 ppb)を用いた²⁾。データの有効判定はFP法と同様とし、表 6.2.1 に平成19年度の有効データ数を

表 6.2.1 データ概況(平成19年度)

項目	地点数	月別					年間				
		欠測数	データ数	適合数	有効割合	<適合度	<DL 値	欠測数	データ数	適合数	有効割合
NO ₂	19	1	227	226	100%	1	0	0	19	19	100%
NO	19	3	225	224	100%	1	11	0	19	15	79%
NO _x	19	3	225	224	100%	1	0	0	19	15	79%
O ₃	22	0	264	263	100%	1	0	0	22	22	100%
SO ₂	21	12	240	239	100%	1	95	1	20	20	100%
NH ₃	21	0	252	251	100%	1	15	0	21	21	100%

図 6.2.1 NO₂, NO, NO_x, O₃, SO₂ および NH₃ 地点別年平均濃度の推移(H 15~H 19)

示した。地点数として平成18年度に比べ、SO₂は同じ、O₃は3地点、他は1地点減少している。

NO₂、NOの濃度算出については気温の他に湿度も用いる必要性があるが、湿度データは局地性も高く、濃度算出に適切な湿度データが得られない場合が多いことから、ここでは平成18年度同様、温度のみの補正とし、湿度70%として算出した。なお、これまでの検討で温度のみの補正結果が自動測定装置における測定結果ともよく合致していることが確認されている³⁾。

6.2.1 測定結果

平成19年度のNO₂、NO、NO_x、O₃、SO₂およびNH₃年平均濃度を平成15～18年度の平均値と併せて図6.2.1に、成分濃度と排出量などとの関係を図6.2.2に示す。なお、平成19年度の月別濃度を

付表5.1～5.6に示す。また他年度の詳細についてはこれまでの報告書を^{3)～6)}を参照されたい。

(1) NO₂

年平均最高濃度は札幌白石の19.7 ppbで、最低濃度は天塩FRSの0.4 ppbであった。

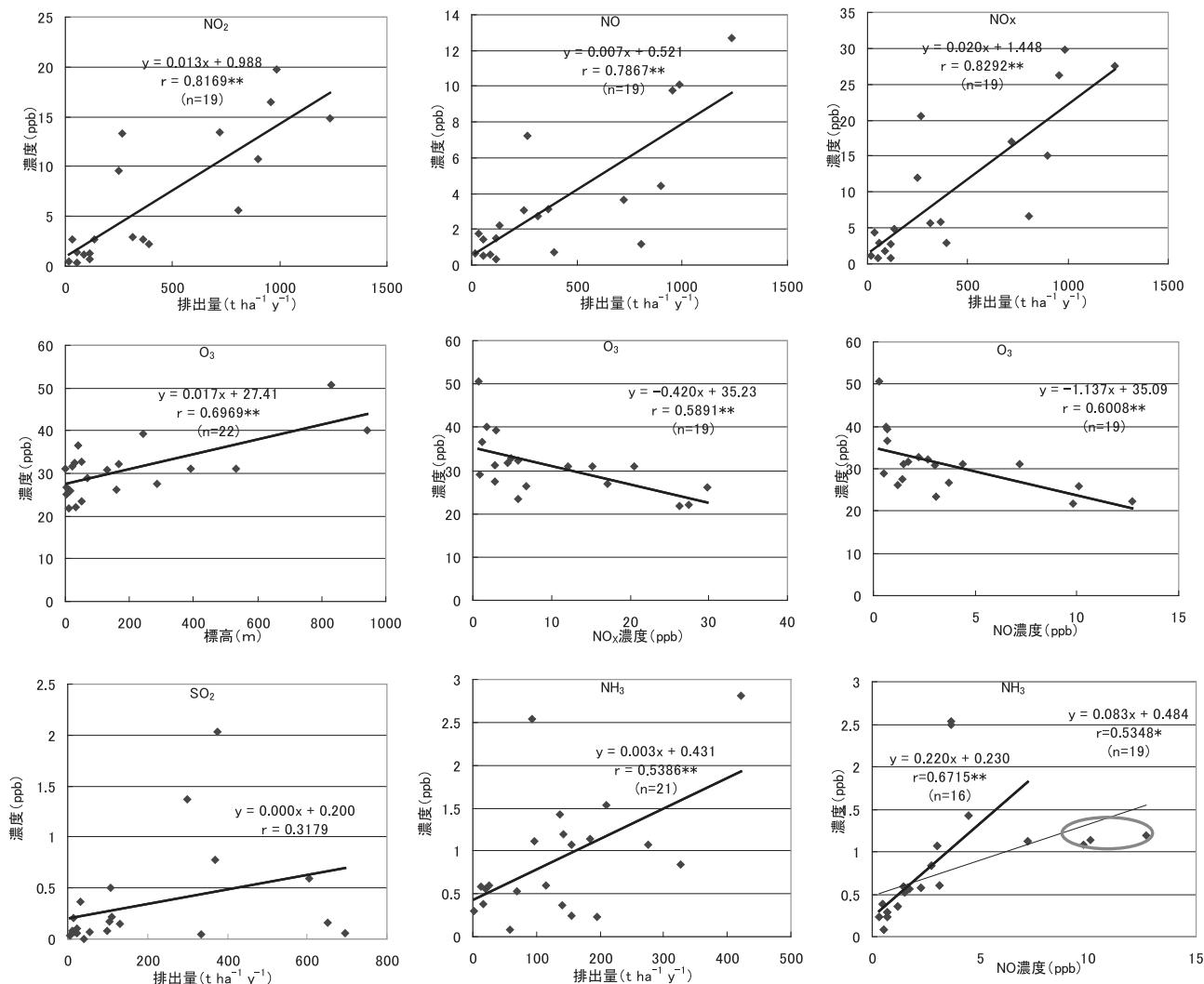
経月変化は多くの地点で春から夏にかけて濃度は低く、秋から冬にかけての濃度は高い傾向がみられた。

調査地点周辺のNO_x排出量と濃度には危険率1%で有意な正の相関(相関係数0.82)がみられた。

(2) NO

年平均最高濃度は仙台幸町の12.7 ppbで、最低濃度は八幡平の0.3 ppbであった。

経月変化は、NO₂同様の傾向がみられた。



注)図中、**：危険率1%で有意、*：危険率5%で有意

図6.2.2 成分濃度と排出量などの関係

調査地点周辺の NO_x 排出量と濃度には危険率 1 %で有意な正の相関(相関係数0.79)がみられた。

(3) NO_x

年平均最高濃度は札幌白石の29.8 ppbで、最低濃度は八幡平の0.8 ppbであった。

経月変化は、NO₂, NO と同様の傾向がみられた。

調査地点周辺の NO_x 排出量と濃度には危険率 1 %で有意な正の相関(相関係数0.83)がみられ、近隣の排出量の影響が伺えた。

(4) O₃

年平均最高濃度は八幡平の50.6 ppbで、最低濃度は札幌北の21.7 ppbであった。標高と濃度については危険率 1 %で有意な正の相関(0.70)が見られた。また、O₃は NO の酸化などによって消費されることが知られており、調査地点の NO および NO_x 濃度と O₃濃度を比較した結果、危険率 1 %で NO, NO_xとも負の相関(相関係数は各々 0.60, 0.59)が認められた。八幡平、福島天栄など標高が高い地点あるいはバックグラウンド地域で比較的濃度が高い傾向があり、これについては都市部に比べて NO_x 濃度が低いため O₃が消費されない等の理由が考えられた。

経月変化では O₃濃度は過去の調査結果同様、おおむね春先にかけて高い傾向が見られ、これは成層圏からの下降流が起こりやすい時期であることおよび大陸からの移流が起こりやすい時期であることなどが原因として考えられた。

(5) SO₂

年平均最高濃度は札幌白石の2.0 ppbであった。SO₂は全般的に濃度が低く、年平均濃度は各地で ND(<0.1 ppb)が観測された。SO₂濃度の測定結果で N.D.が多く観測されている事から、捕集効率を上げること、ろ紙の枚数を増やすこと、また抽出水量を少なくするなどの対策が必要であると考えられた。

調査地点の SO₂濃度への近隣の SO₂排出量からの明確な影響は認められなかった。

経月変化では SO₂濃度の比較的高い札幌白石、札幌北では冬に濃度が高くなる場合がみられ、大気の安定度や暖房施設からの排出量の増加などの影響が考えられた。

(6) NH₃

年平均最高濃度は熊本の2.8 ppbで、最低濃度は福島天栄の0.2 ppbであった。

経月変化は、ほぼ年間をとおして最高濃度を示していた熊本では10月～12月にかけて濃度が高くなる傾向を示していた。NH₃はやや夏および秋に濃度が高い地点が多いが、市街地などの地点では冬も濃度が高い場合がみられた。

調査地点周辺の NH₃排出量と濃度は相関係数 0.62であり、近隣の排出量の影響が伺えた。一方、NO 濃度との関係では、危険率 5 %で有意な正の相関(相関係数0.53)がみられたが NO 濃度9.8以上の 3 地点を除けば危険率 1 %でより有意な正の相関(相関係数0.67)がみられた。市街地で濃度が高かったことから、NH₃は自動車などからの影響を強く受けていることが考えられた。

参考文献

- 1) 野口泉：ガス状および粒子状アンモニアの捕集測定方法（拡散デニューダ法、フィルターパック法およびパッシュ法）、第48回大気環境学会講演要旨集, p244-245, 2007.
- 2) Network Center for EANET: Data Report on the Acid Deposition in the East Asian Region 2003, 2005
- 3) 全国環境研議会 酸性雨研究研究部会：第4次全国調査結果報告書(平成15年度), 全国環境研会誌, 30(2), 2005.
- 4) 全国環境研議会 酸性雨研究研究部会：第4次全国調査結果報告書(平成16年度), 全国環境研会誌, 31(3), 2006.
- 5) 全国環境研議会 酸性雨研究研究部会：第4次全国調査結果報告書(平成17年度), 全国環境研会誌, 32(3), 2007.
- 6) 全国環境研議会 酸性雨研究研究部会：第4次全国調査結果報告書(平成18年度), 全国環境研会誌, 33(3), 2008.

7. まとめ

平成19年度酸性雨全国調査で得られた成果の概要は以下の通りである。

7.1 湿性沈着

日本海側および西部では、nss-SO₄²⁻濃度の冬季上昇が平成18年度に引き続き観測された。また、これらの地域では、pH や主要イオン濃度の年平均値が、第4次調査5年間における最高値(pH は最低値)を示した地点も多く、越境汚染の影響拡大が示唆された。また、H_{eff} およびΣN 沈

着量とともに、日本海側に次いで、東部および西部で多い傾向にあり、アンモニアを含めた窒素沈着についても注視していくことが必要であると考えられた。

7.2 FP法によるガスおよびエアロゾル濃度

$\text{SO}_2(\text{g})$ は一般に、火山ガスや地域汚染の影響を受けるが、一部の地域では移流の可能性が考えられた。 $\text{nss-SO}_4^{2-}(\text{p})$ は広域的な移流の影響があることが示唆された。排出量推計値と2次生成物質濃度の関連性等から、全硝酸($\text{HNO}_3(\text{g}) + \text{NO}_3^-(\text{p})$)および全アンモニア($\text{NH}_3(\text{g}) + \text{NH}_4^+(\text{p})$)は地域汚染の寄与が大きいことが示唆された。また、 $\text{nss-Ca}^{2+}(\text{p})$ は広域的に黄砂の影響があることが示唆された。

7.3 乾性沈着量評価と湿性沈着との比較

FP法で測定を実施した地点について、乾性沈着推計ファイルVer.3-4により、粒子状物質(SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+)および SO_2 , HNO_3 , NH_3 の乾性沈着量の評価を行った。

湿性沈着量と乾性沈着量を比較すると、硫酸成分は全地点で湿性沈着量が乾性沈着量よりも多かった。硝酸成分、アンモニウム成分は、地点によっては乾性沈着が占める割合のほうが大きかった。

7.4 パッシブサンプラーによるガス成分濃度

(1) N式法

パッシブ法のうち、N式法による HNO_3 , SO_2 , O_3 , HCl , NH_3 , NO_2 および NO_x の濃度測定に関する平成19年度測定結果は、平成18年度と比べるとほぼ同等であった(6.1.2)。また、 NO_x 捕集における留意点を示した(6.1.2)。

(2) O式法

NO_2 , NO , NO_x のいずれも調査地点周辺 NO_x 排出量と正の相関がみられた。 O_3 は NO , NO_x 濃度と負の相関がみられ、経月変化では概ね春先にかけて高い傾向が見られた。成層圏からの下降流や大陸からの移流が起こりやすい時期であることなどが原因として考えられた。 NH_3 は市街地での濃度が高かったことや NO と負の相関を示したから、自動車などの発生源の影響を大きく受けているものと考えられる。

第4次調査が3年間延長され6年間の調査となったのは、近年の中国における SO_2 , NO_x 排出量の急増の影響が懸念されたことが理由のひとつである。5年目である平成19年度の結果では、湿性沈着で nss-SO_4^{2-} , NO_3^- 年平均濃度等の最高値(pHは最低値)を示した地点が多いなど、その影響が伺え、引き続き全国規模のモニタリングを継続して、その動向を注視していくことが重要である。

付表 3.2 NO₃⁻粒子乾性沈着量推計値(平成19年度)単位:n mol/m³

地点名	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	年間	最大	最小	
利尻	0.07	0.11	0.11	0.09	0.12	0.09	0.12	0.27	0.22	0.10	0.07	0.12	1.51	0.27	0.07	
母子里	0.12	0.16	0.07	0.04	0.04	0.06	0.07	0.27	0.09	0.07	0.11	0.09	1.19	0.27	0.04	
札幌北	0.50	0.22	0.25	0.20	0.39	0.22	0.27	0.46	1.20	1.51	1.16	0.92	7.31	1.51	0.20	
札幌白石	0.39	0.13	0.15	0.14	0.44	0.20	0.17	0.39	0.84	1.46	0.97	0.80	6.09	1.46	0.13	
新潟小新	0.28	0.33			0.52			0.30		0.30	0.28		2.00	0.52	0.28	
新潟曾和	0.42	0.30	0.25	0.20	0.19	0.11	0.15	0.30	0.48	0.37	0.30	0.33	3.40	0.48	0.11	
長岡	0.28	0.21	0.14	0.09	0.14	0.11	0.11		0.33	0.24	0.21	0.22	2.07	0.33	0.09	
騎西	0.60	0.38	0.82	0.38	0.42	0.45	0.23	0.31	0.34	0.42	0.32	0.45	5.12	0.82	0.23	
静岡北安東	0.41	0.51	0.48	0.41	0.61	0.47	0.16	0.46	0.33	0.39	0.27	0.34	4.82	0.61	0.16	
長野	0.24	0.21	0.14	0.10	0.13	0.14	0.10	0.28	0.39	0.33	0.25	0.26	2.57	0.39	0.10	
射水	0.54	0.56	0.39	0.09	0.10	0.07	0.05	0.11	0.15	0.15	0.12	0.13	2.45	0.56	0.05	
金沢	0.53	0.53	0.46	0.23	0.17	0.40	0.17	0.47	0.70	0.68	0.61	0.57	5.50	0.70	0.17	
福井							0.00	0.46	0.78	1.29	0.40	1.65	4.57	1.65	0.00	
湯梨浜			0.52	0.21		0.28					0.63	0.44	2.08	0.63	0.21	
伊自良	0.25	0.39	0.30	0.16	0.21	0.15	0.09	0.14	0.18	0.10	0.11	0.28	2.36	0.39	0.09	
豊橋	0.43	0.42	0.55	0.27	0.32	0.34	0.22	0.37	0.49	0.34	0.40	0.38	4.53	0.55	0.22	
名古屋緑								0.41	0.38	0.28	0.23	0.17	1.47	0.41	0.17	
大津柳が崎	0.15	0.23	0.28	0.11	0.16	0.19	0.12	0.18	0.34	0.07	0.31	0.18	2.33	0.34	0.07	
大阪	0.36	0.38	0.36	0.33	0.45	0.19	0.18	0.39	0.54	0.23	0.33	0.31	4.04	0.54	0.18	
海南			0.74	0.65	0.73	0.62	0.45	0.37	0.72	0.97	0.88	0.85	0.88	7.84	0.97	0.37
神戸須磨	0.80	0.83	1.03	1.01	1.08	0.51	0.40	0.45	0.82	0.42	0.45	0.55	8.35	1.08	0.40	
山口	0.57	0.59	0.37	0.27	0.37	0.21	0.17	0.34	0.29	0.36	0.52	0.41	4.46	0.59	0.17	
香北	0.22	0.20	0.10	0.08	0.14	0.07	0.06	0.15	0.27	0.16	0.24	0.18	1.89	0.27	0.06	
太宰府	0.81	0.79	0.51	0.42	0.57	0.48	0.48	0.59	0.98	0.70	0.83	0.69	7.85	0.98	0.42	
宮崎						1.10	0.71	0.99	0.26	0.00	0.06	0.68	0.99	4.79	1.10	0.00
鹿児島	0.78	0.73	0.87	0.37	0.72	0.43	0.57	0.57	0.71	0.53	0.61	0.43	7.32	0.87	0.37	
大里	0.14	0.28	0.19	0.67	0.28	0.32	0.40	0.45	0.45	0.52	0.62	0.45	4.76	0.67	0.14	
辺戸岬	0.36	0.26	0.11	0.30	0.12	0.06	0.15	0.36	0.23	0.33	0.50	0.29	3.06	0.50	0.06	

:FP法において完全度(期間適合度)60%以下、EANETにおける定量限界以下またはポンプ流量変動30%以上(意図的な流量変動は除外)、または他の要因のため参考値
FP法において測定した濃度がNDの場合は0として算出。

付表 4.3 N式パッシブ法による NH₃, NO₂ および NO_x ガス濃度 月・年平均(平成19年度)NH₃ ガス濃度 [H₃PO₄ 含浸]単位 : nmol/m³

地点名	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	最大	最小	平均
静岡北安東	50	54	49	60	68	79	77	58	59	—	64	55	79	49	61
小杉	84	85	74	48	91	129	89	62	85	116	41	57	129	41	80
大津柳ヶ崎	45	66	54	64	90	72	70	61	41	35	28	30	90	28	55
大阪	157	143	154	179	198	170	171	189	163	140	134	109	198	109	159
海南	—	55	65	64	80	91	80	59	47	47	37	44	91	37	61
山口	37	40	41	29	40	37	48	45	34	29	30	25	48	25	36
香北	140	123	177	158	119	111	97	133	89	72	67	116	177	67	117

NO₂ ガス濃度 [TEA 含浸]単位 : nmol/m³

地点名	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	最大	最小	平均
静岡北安東	600	425	484	668	380	450	670	631	600	—	425	596	670	380	539
大津柳ヶ崎	531	562	388	590	497	443	768	1382	1413	1233	996	602	1413	388	784
大阪	804	836	508	675	341	632	1009	1373	1460	1625	1216	998	1625	341	956
海南	—	—	—	—	118	359	441	596	532	607	386	591	607	118	454
山口	136	136	156	—	—	—	314	449	534	612	356	342	612	136	337
香北	56	37	34	29	37	61	93	109	106	140	122	72	140	29	75

NO_x ガス濃度 [(PTIO+TEA) 含浸]単位 : nmol/m³

地点名	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	最大	最小	平均
静岡北安東	680	557	557	842	—	694	882	1040	1242	—	810	801	1242	557	810
大阪	843	707	477	297	162	405	917	1458	1691	2097	1960	1275	2097	162	1024
山口	503	411	323	—	—	—	512	835	945	996	795	740	996	323	673
香北	51	38	17	29	42	65	87	124	149	166	—	101	166	17	79

—:欠測

