

### 3. モニタリングの結果

本章では、「酸性雨長期モニタリング計画（平成14年3月）」及び「越境大気汚染・酸性雨長期モニタリング計画（平成21年3月改訂）」に基づいて実施した平成20～24年度のモニタリングの結果を整理し、併せて既存の調査結果を踏まえて酸性沈着に係る分析・考察を行った。

#### 3.1 大気モニタリング

##### 3.1.1 湿性沈着（降水）

本項では、降水組成及び降水による酸や中和成分の沈着（湿性沈着）の傾向を整理した。降水量及びpH（水素イオン（ $H^+$ ）としての評価を含む）の他、降水を酸性化した酸の指標である非海塩性<sup>1</sup>硫酸イオン（ $nss-SO_4^{2-}$ ）及び硝酸イオン（ $NO_3^-$ ）、降水中の酸を中和した成分の指標であるアンモニウムイオン（ $NH_4^+$ ）及び非海塩性カルシウムイオン（ $nss-Ca^{2+}$ ）を評価対象とした。評価に当たって、次の有効判定基準をいずれも満たすモニタリング結果のみを使用した。

- 1) 月間・年間値については、降水量の測定日数が対象日数の80%以上であり、さらに対象期間中における有効試料の割合が80%以上であること
- 2)  $nss-SO_4^{2-}$ と $nss-Ca^{2+}$ については、海塩粒子の寄与率が75%以下であること

##### （1）湿性沈着の年平均値の傾向

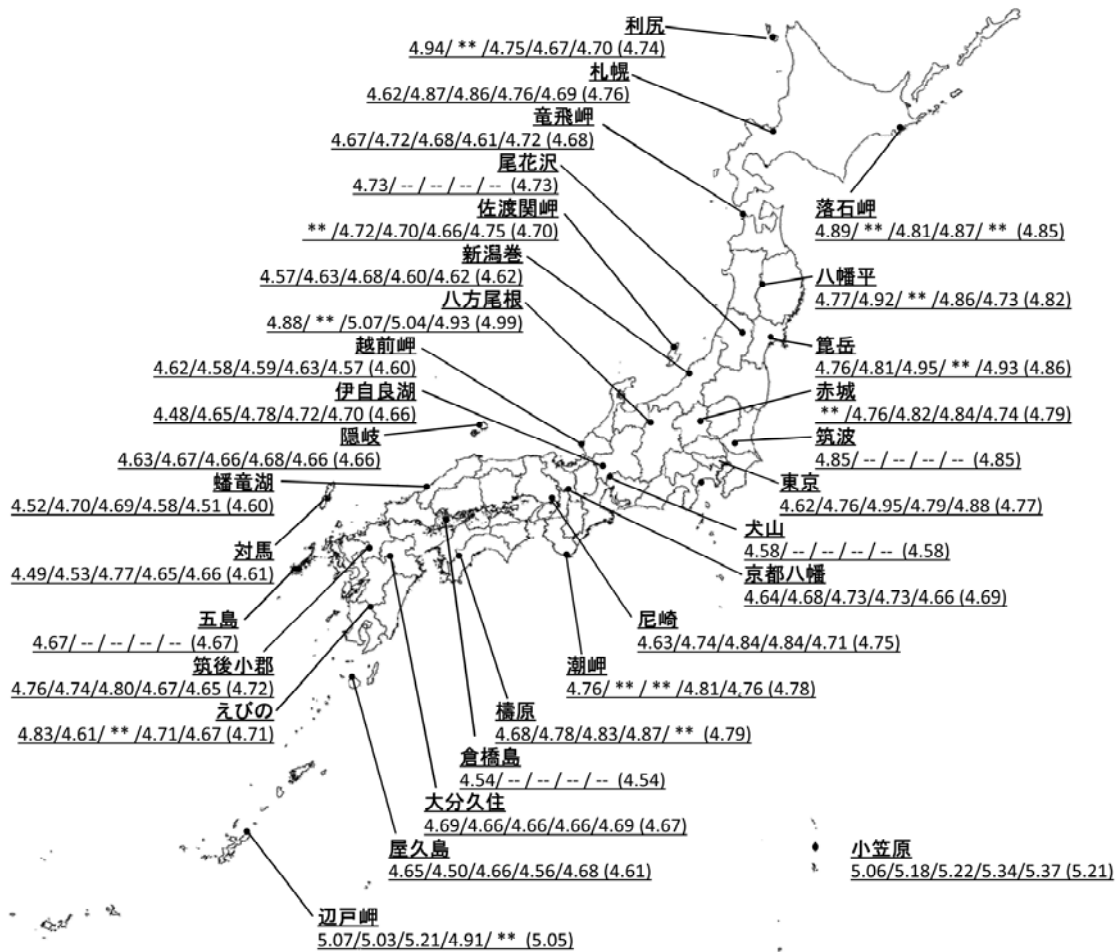
平成20～24年度のモニタリング結果のうち、有効判定基準を満たした結果（年間値が有効である地点の割合：平成20年度94%（29/31）、21年度85%（22/26）、22年度88%（23/26）、23年度96%（25/26）、24年度88%（23/26））をまとめ、地点間の比較等を行った。詳細なデータは巻末の参考資料に示す。

##### ① pH

降水pHの各年度の加重平均値及び5年間の加重平均値を地点別に図3-1-1に示す。このうち、平成20年度から24年度における降水pHの地点別年加重平均値（平成20年度末で休止の地点を含む）の範囲は4.48（平成20年度・伊自良湖）～5.37（平成24年度・小笠原）であった。また、各地点における5年間のpH加重平均値（平成20年度末で休止の地点を除く）は4.60（越前岬）～5.21（小笠原）の範囲にあった。5年間のpH加重平均値は、小笠原（5.21）、辺戸岬（5.05）、八方尾根（4.99）が高く、越前岬（4.60）、蟠竜湖（4.60）、対馬（4.61）で低かった。また、平成20年度末で測定を休止した倉橋島（4.54）及び犬山（4.58）でも低い値を示した。全地点の5年間のpH加重平均値（平成20年度末で休止の地点を除く）は4.72であり、降水は引き続き酸性化した状態であることが認められた。

<sup>1</sup> 硫酸イオン及びカルシウムイオンは海水中にも含まれ、海塩として大気中に放出され降水に取り込まれる。海塩は降水の酸性化に直接影響しないため、その寄与を差し引いた両イオンの濃度を解析の対象としている。降水中のナトリウムイオンが全て海塩に由来すると仮定して、降水中の硫酸イオン及びカルシウムイオン濃度から、海水中のナトリウムイオンと両イオンの比率に基づき算出した海塩由来分を差し引くことにより、海塩に由来しない（non-sea-salt：nss）非海塩性硫酸イオン（ $nss-SO_4^{2-}$ ）及び非海塩性カルシウムイオン（ $nss-Ca^{2+}$ ）濃度を求めている。

pH分布図(平成20年度～平成24年度)



平成20年度/平成21年度/平成22年度/平成23年度/平成24年度 (5年間の平均値)

- 測定せず

\*\* 当該年平均値が有効判定基準に適合せず、棄却された

注1: 平均値は降水量加重平均により求めた

注2: 尾花沢、筑波、犬山、倉橋島及び五島は平成20年度末で測定を休止

図3-1-1 pH分布図

## ② 降水量

年間降水量の範囲は809 mm y<sup>-1</sup> (平成20年度・落石岬) ~4,524 mm y<sup>-1</sup> (平成24年度・屋久島) であった。また、各地点における5年間の平均年間降水量(平成20年度末で休止の地点を除く)は、屋久島、えびの、潮岬で3,000 mm y<sup>-1</sup>以上と九州を始めとした太平洋側で多く、落石岬、利尻、札幌で1,000mm y<sup>-1</sup>程度と北海道の地点で少ない傾向が認められた。

各大気モニタリング地点(平成20年度末で休止の地点を除く)の降水量について、最寄りの気象観測地点の雨量及びその平年値をもとに考察した結果を表3-1-1に示す。最寄りの気象観測地点での雨量は全26地点中19地点で平年値よりも高く、全地点平均では平年値より約5%多かった。特に、潮岬(潮岬:最寄りの気象観測地点、以下同じ)、えびの(加久藤)、佐渡関岬(弾崎)で平年値との偏差が大きかった。また、大気モニタリング地点の一部では気象観測地点との偏差が大きく最大で±30%程度となったが、主に地形(山岳、島嶼部、岬等)により局地的な降水状況の差が生じたと考えられる。

表3-1-1 大気モニタリング地点と気象観測地点の比較

大気モニタリング地点名	平成20-24年度 平均降水量 /mm y <sup>-1</sup>	気象観測地点 との偏差	最寄りの気象 観測地点名	平成20-24年度 平均雨量*1 /mm y <sup>-1</sup>	平年値*2 との偏差	両地点間 の距離*3 /km
利尻	1,086	+11%	杓形	979	+6%	8
札幌	1,143	-3%	札幌	1,184	+7%	4
落石岬	1,011	-7%	根室	1,021	+6%	19
竜飛岬	1,219	-26%	今別	1,657	+6%	14
八幡平	2,197	+6%	葛根田	2,071	+2%	6
篔岳	1,165	+11%	米山	1,048	-2%	7
赤城	1,695	+12%	黒保根	1,518	+4%	12
小笠原	1,540	+26%	父島	1,219	-6%	3
佐渡関岬	1,233	-33%	弾崎	1,835	+14%	11
新潟巻	1,666	-4%	巻	1,733	+3%	6
八方尾根	2,363	+26%	白馬	1,868	-2%	5
越前岬	2,146	-5%	越廼	2,268	+8%	3
伊自良湖	2,998	-10%	樽見	3,344	+4%	11
潮岬	3,028	+1%	潮岬	3,007	+19%	3
京都八幡	1,722	+5%	長岡京	1,643	+6%	5
尼崎	1,345	-6%	豊中	1,429	+12%	7
隠岐	1,290	-25%	西郷	1,720	-4%	17
蟠竜湖	1,404	-7%	益田	1,505	-5%	4
橿原	2,621	+3%	橿原	2,548	-0%	2
筑後小郡	2,078	+8%	太宰府	1,930	+10%	13
大分久住	2,296	+17%	竹田	1,968	+8%	14
対馬	1,790	-18%	巖原	2,182	-2%	6
えびの	3,313	+9%	加久藤	3,031	+17%	6
屋久島	3,807	-20%	屋久島	4,770	+7%	18
辺戸岬	2,292	-19%	奥	2,839	+13%	4
東京	1,644	-1%	東京	1,668	+9%	1

\*1 気象庁が観測した月毎の雨量をもとに、年度毎の雨量を計算した

\*2 平年値: 1981年~2010年の30年間の観測値による平均値として、気象庁が公表した値

\*3 両地点の緯度及び経度から計算した距離

### ③ 湿性沈着量<sup>2</sup>

図2-1のように31調査地点を北海道、本州中北部日本海側、太平洋側、瀬戸内海沿岸、山陰、東シナ海沿岸、南西諸島の7つの地域に区分し、各地域区分における年間平均湿性沈着量等を評価した結果を表3-1-2に示す。また、図3-1-2には各地点における5年分の年間湿性沈着量データを示す。なお、平成20年度末に測定を休止した地点（尾花沢、筑波、犬山、倉橋島及び五島）の結果は図3-1-2中には示したが、平均値の算出には含めなかった。

降水量は南西諸島が最高であり、次いで東シナ海沿岸及び太平洋側で高かった。東シナ海沿岸及び南西諸島では湿性沈着量もnss-Ca<sup>2+</sup>を除く全項目で3位以内となっており、高い降水量が高い湿性沈着量につながったことが示唆された。一方、太平洋側では降水量が3位であったことと比べて湿性沈着量の順位が低い項目が多かった。北海道では降水量が最も低かったほか、湿性沈着量でも全項目で最低となり、その値も他の地域区分と比較して低い傾向があった。

H<sup>+</sup>湿性沈着量及びnss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>湿性沈着量は東シナ海沿岸及び南西諸島で高い値を示した。特に南西諸島では、屋久島での沈着量が極めて大きいことが強く影響していると考えられる。

NO<sub>3</sub>湿性沈着量は、降水量が少ないにも関わらず山陰で最高となり、隠岐及び幡竜湖の両地点でも高い値を示した。次いで南西諸島、東シナ海沿岸で高かった。また、単一の地点としては伊自良湖でも高い値を示した。

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>湿性沈着量は東シナ海沿岸で最高となった。同一地域区分内で比較すると、都市地域や田園地域で高い値を示す傾向があった。

nss-Ca<sup>2+</sup>湿性沈着量は山陰で最高となったが、他の項目と比較して顕著な地域区分間の差はみられなかった。

表3-1-2 降水量及び湿性沈着量の5年間平均値とその順位（平成20～24年度）

地域区分	降水量		5年間の平均湿性沈着量/mmol m <sup>-2</sup> y <sup>-1</sup>									
	/mm y <sup>-1</sup>		H <sup>+</sup>	nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	nss-Ca <sup>2+</sup>					
北海道	1080	7	18.1	7	12.9	7	14.4	7	17.0	7	4.2	7
本州中北部日本海側	1725	5	34.5	4	23.2	3	27.3	4	23.2	6	6.5	2
太平洋側	2109	3	33.1	5	21.2	6	25.5	5	26.1	3	4.6	5
瀬戸内海沿岸	1788	4	36.0	3	22.3	4	22.6	6	23.8	4	5.0	4
山陰	1347	6	31.6	6	22.0	5	29.3	1	23.5	5	6.8	1
東シナ海沿岸	2394	2	48.3	2	32.6	1	28.4	2	36.8	1	5.6	3
南西諸島	3049	1	60.3	1	31.1	2	28.2	3	26.6	2	4.5	6

注：平成20年度末に測定を休止した地点及び無効な年間値は含めずに計算した。

<sup>2</sup> 湿性沈着量はイオン成分濃度×降水量で計算される値であり、降水によって単位面積あたりに沈着したイオン成分の量を示すものである。

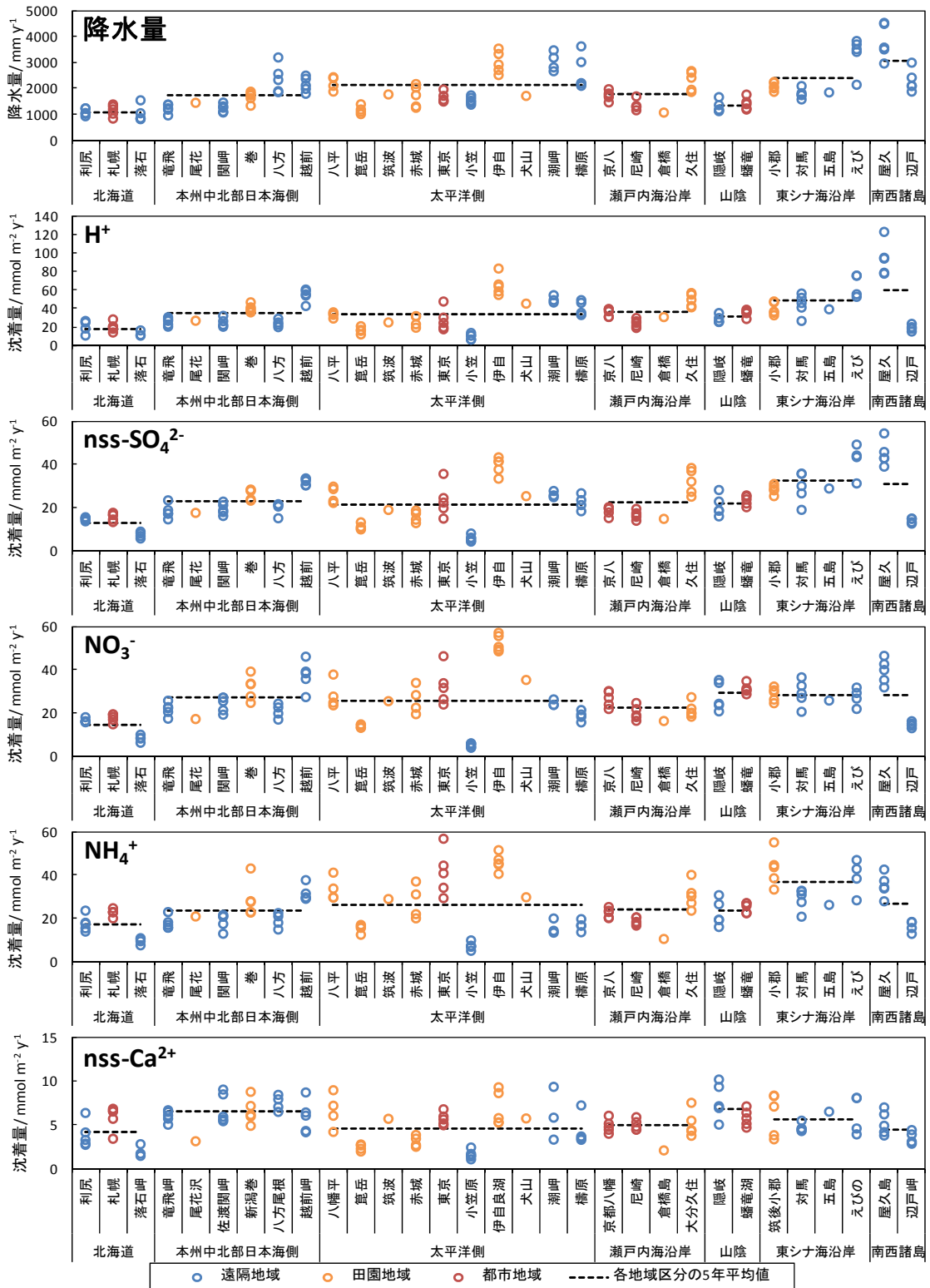


図3-1-2 各地点の降水量及び湿性沈着量の分布（平成20～24年度）

注1：ひとつのプロットがひとつの有効な年間値に対応する。

注2：平均値は、平成20年度末に測定を休止した地点及び無効な年間値は含めずに計算した。

## (2) 湿性沈着の季節変動

図2-1のように31調査地点を北海道、本州中北部日本海側、太平洋側、瀬戸内海沿岸、山陰、東シナ海沿岸、南西諸島の7つの地域に区分し、地域区分毎に降水量、イオン成分濃度及びイオン成分湿性沈着量の季節変動の解析を行った。降水量及びイオン成分湿性沈着量については平均値を、イオン成分濃度については、降水量による加重平均値を用いた。また、平成20年度末に測定を休止した地点(尾花沢、筑波、犬山、倉橋島及び五島)の結果は解析に含めなかった。

$\text{nss-SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{nss-Ca}^{2+}$ 及び $\text{H}^+$ の濃度及び湿性沈着量等の季節変動をそれぞれ図3-1-3～図3-1-7に示す。

$\text{nss-SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 及び $\text{NH}_4^+$ の濃度及び湿性沈着量は、ほぼ同じ季節変動を示した。これらのイオン成分濃度は全体的に冬季と春季に高かった。山陰の $\text{NO}_3^-$ 濃度は冬季に顕著な上昇がみられたが、太平洋側及び瀬戸内海沿岸では他地域と比較して季節的な変動は小さかった。これらのイオン成分の湿性沈着量は、本州中北部日本海側、山陰及び南西諸島において晩秋から春季に高くなる傾向がみられた。これらの地域における冬季を中心とした濃度と湿性沈着量の増加から、大陸からの越境汚染の影響が示唆された。一方、太平洋側、瀬戸内海沿岸及び東シナ海沿岸においては梅雨の影響で降水量の多い初夏に最大となり、秋季に最少となった。

また、 $\text{nss-Ca}^{2+}$ についても $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 及び $\text{NH}_4^+$ とほぼ同じ挙動を示したが、北海道・本州中北部日本海側・山陰では他の地域と比較して顕著な季節変動を示し、冬季と春季に高くなる傾向がみられた。 $\text{H}^+$ 濃度及び湿性沈着量の季節変動も $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 及び $\text{NH}_4^+$ と概ね連動していたが、 $\text{nss-Ca}^{2+}$ 濃度及び湿性沈着量が顕著に高くなる地域・月に値が比較的低くなる傾向がみられた。

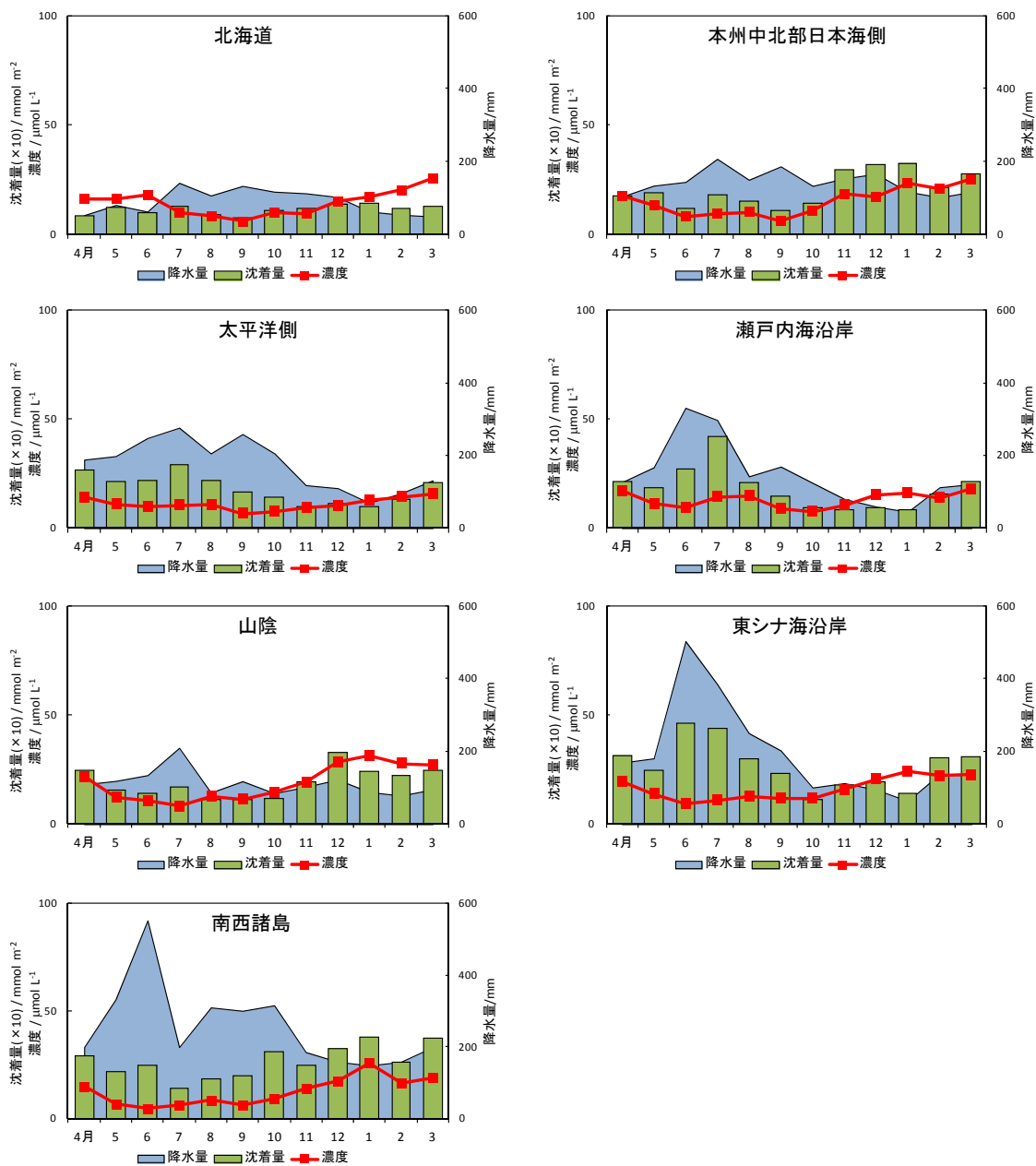


図 3-1-3 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度及び湿性沈着量、並びに降水量の季節変動（平成20～24年度平均値）

注：平成20年度末に測定を休止した地点及び無効な月間値は含めずに計算した。

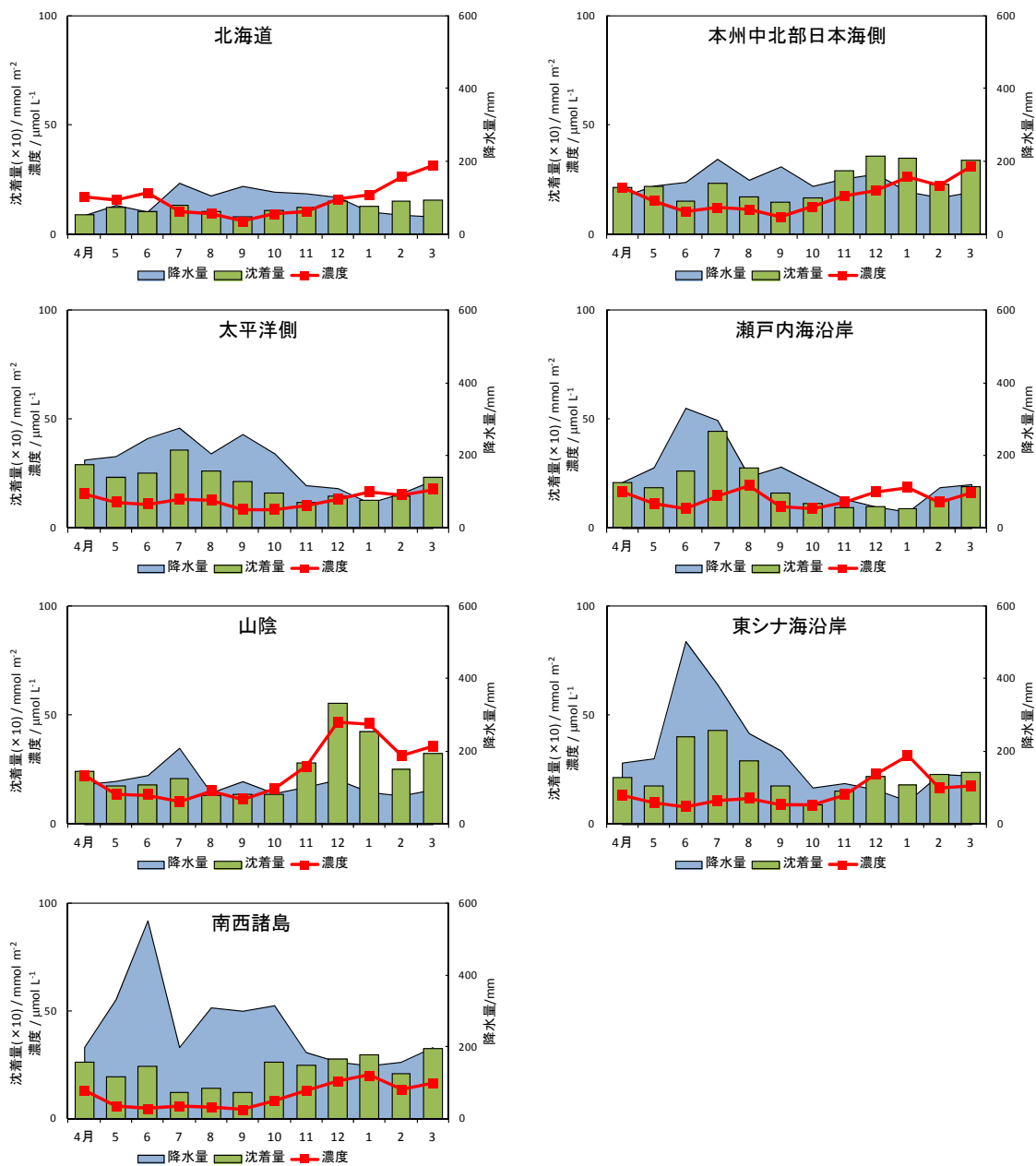


図 3-14 NO<sub>3</sub>濃度及び湿性沈着量、並びに降水量の季節変動（平成20～24年度平均値）

注：平成20年度末に測定を休止した地点及び無効な月間値は含めずに計算した。



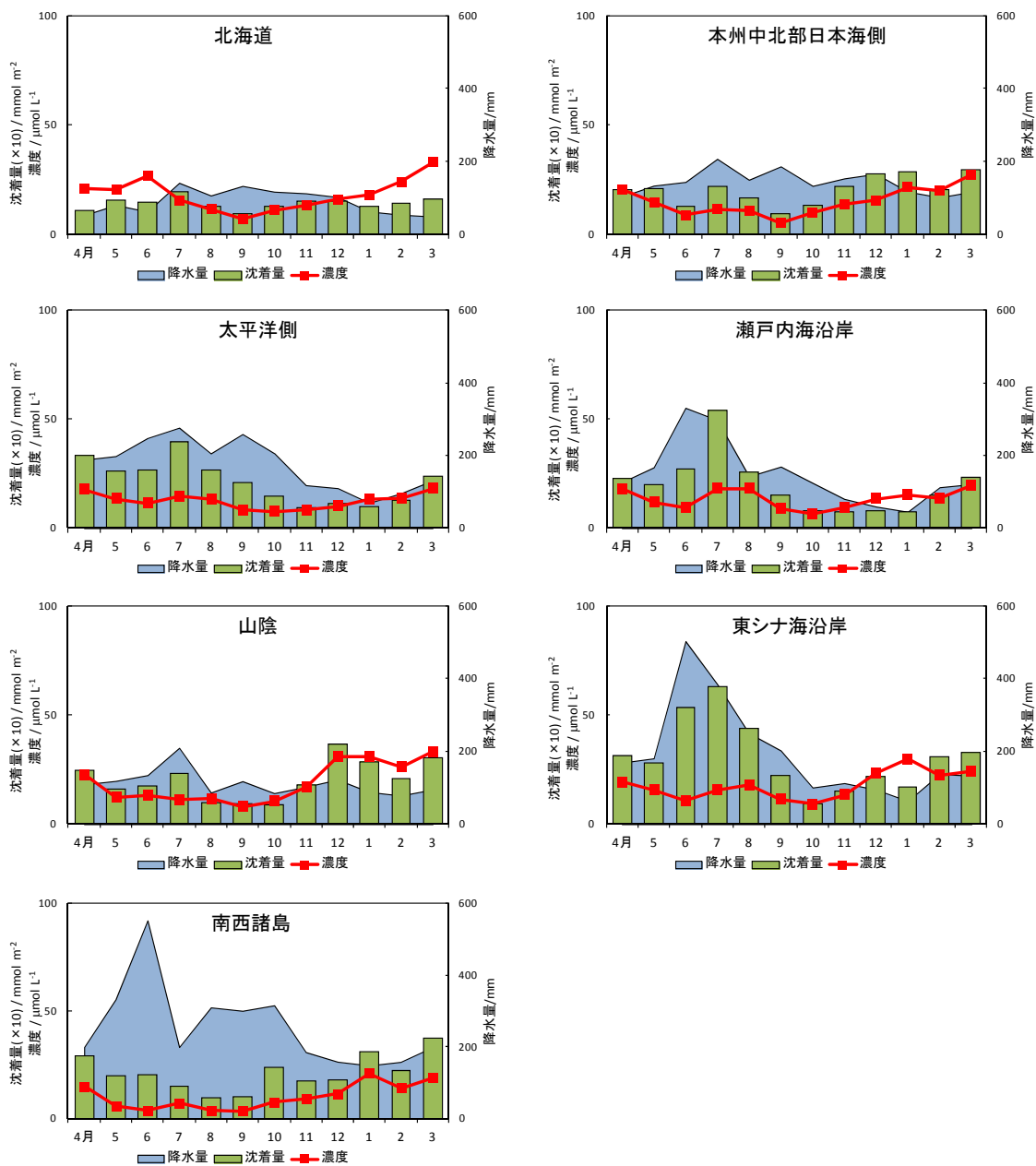


図 3-1-5  $\text{NH}_4^+$ 濃度及び湿性沈着量、並びに降水量の季節変動 (平成20~24年度平均値)

注：平成20年度末に測定を休止した地点及び無効な月間値は含めずに計算した。

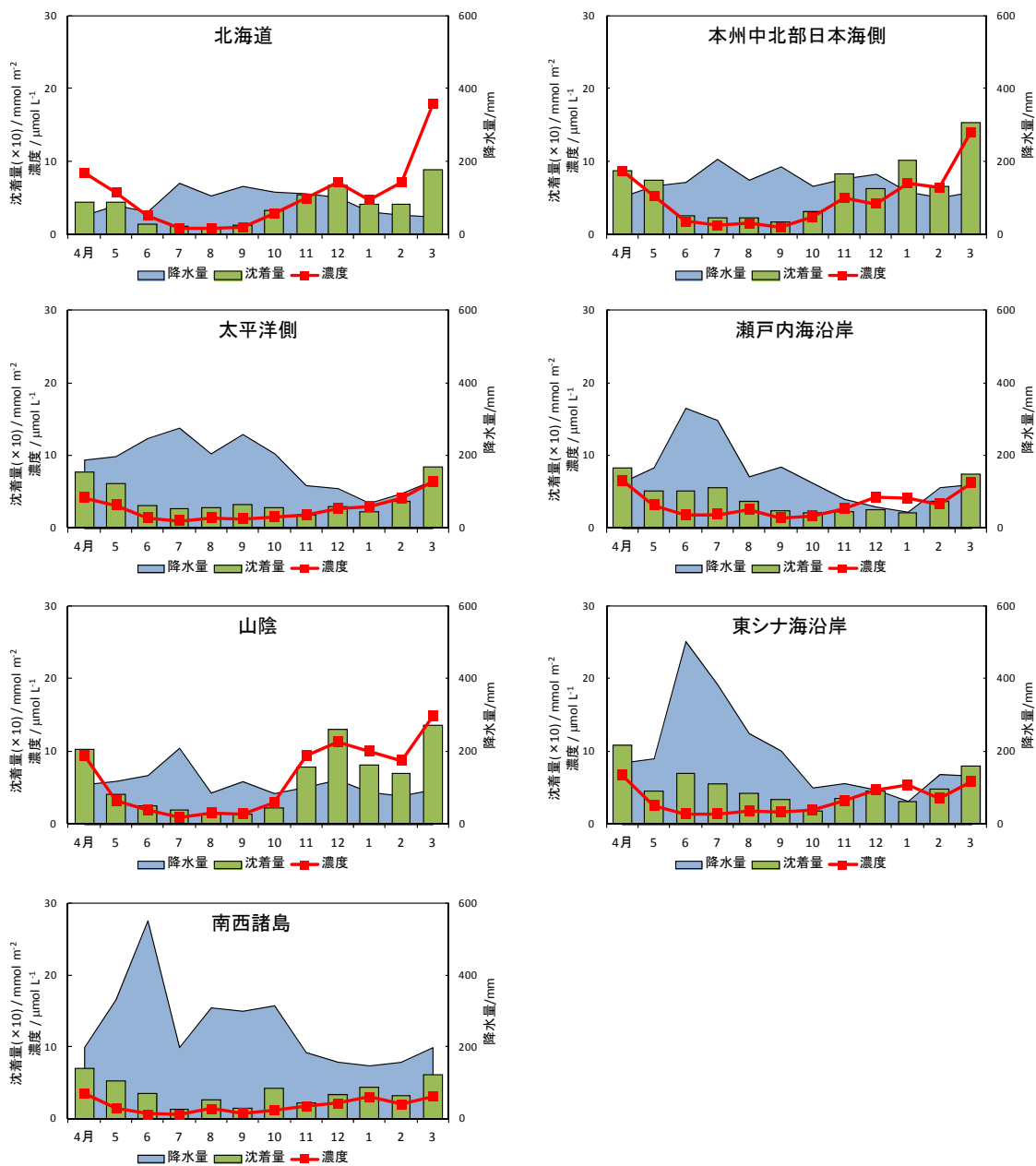


図 3-1-6 nss- $\text{Ca}^{2+}$ 濃度及び湿性沈着量、並びに降水量の季節変動（平成20～24年度平均値）

注：平成20年度末に測定を休止した地点及び無効な月間値は含めずに計算した。

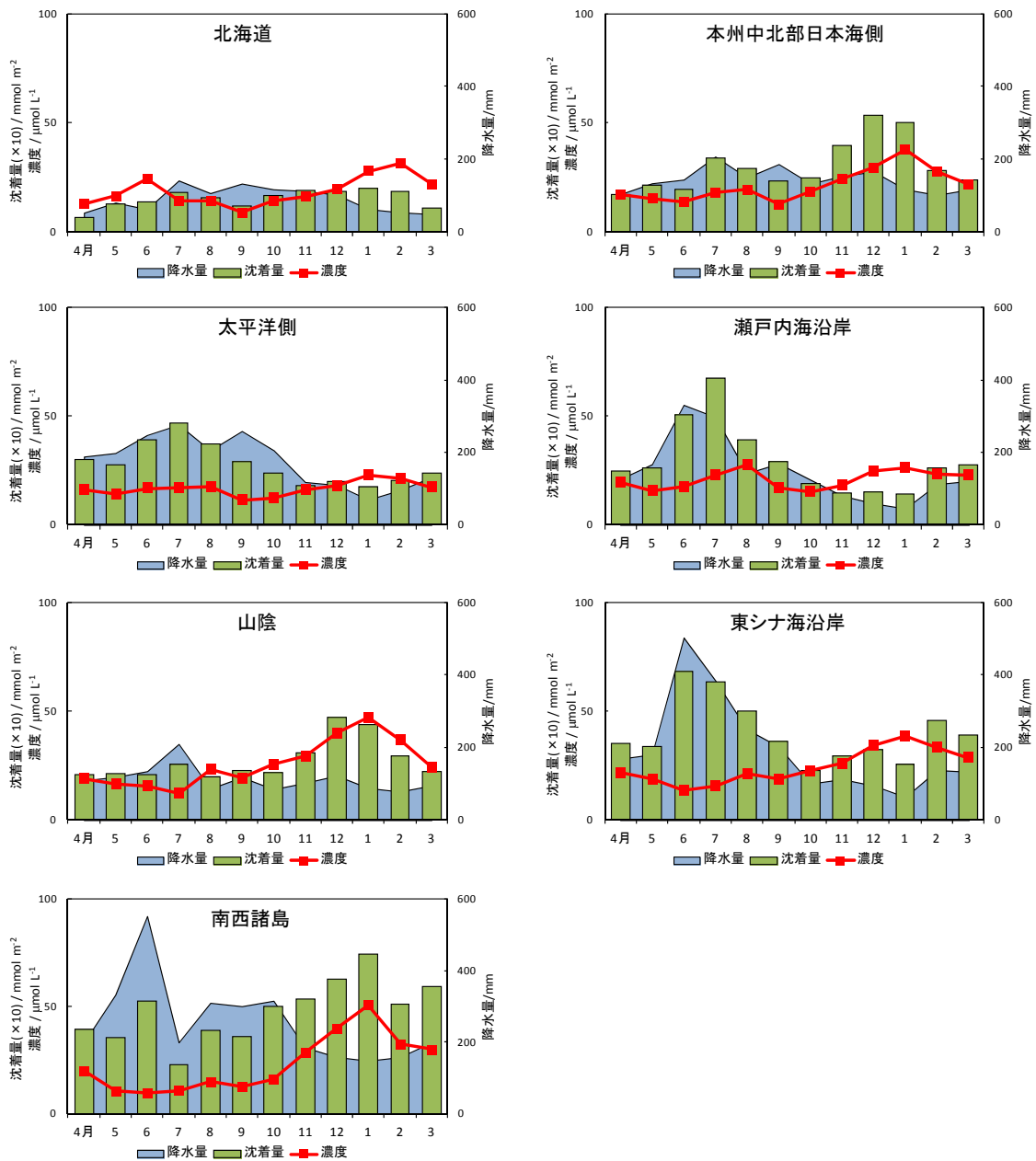


図 3-1-7 H<sup>+</sup>濃度及び湿性沈着量、並びに降水量の季節変動（平成20～24年度平均値）

注：平成20年度末に測定を休止した地点及び無効な月間値は含めずに計算した。

### (3) 湿性沈着の長期的傾向

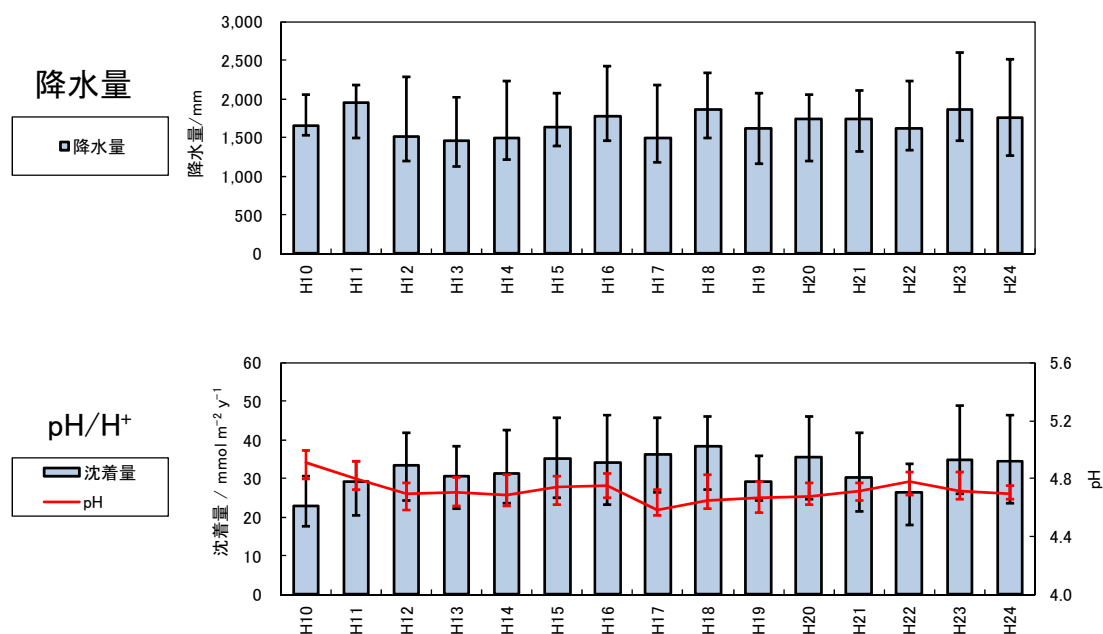
湿性沈着の長期的傾向を把握するため、年降水量、年加重平均濃度及び年間湿性沈着量の変動を解析した。統計値の算出にあたっては平成20～24年度に測定が実施された地点を対象とした。第三次調査（平成5～9年度）以前は測定地点が大きく異なることから、現行の測定地点のほとんどでデータがある第四次調査（平成10～12年度）以降について評価した。

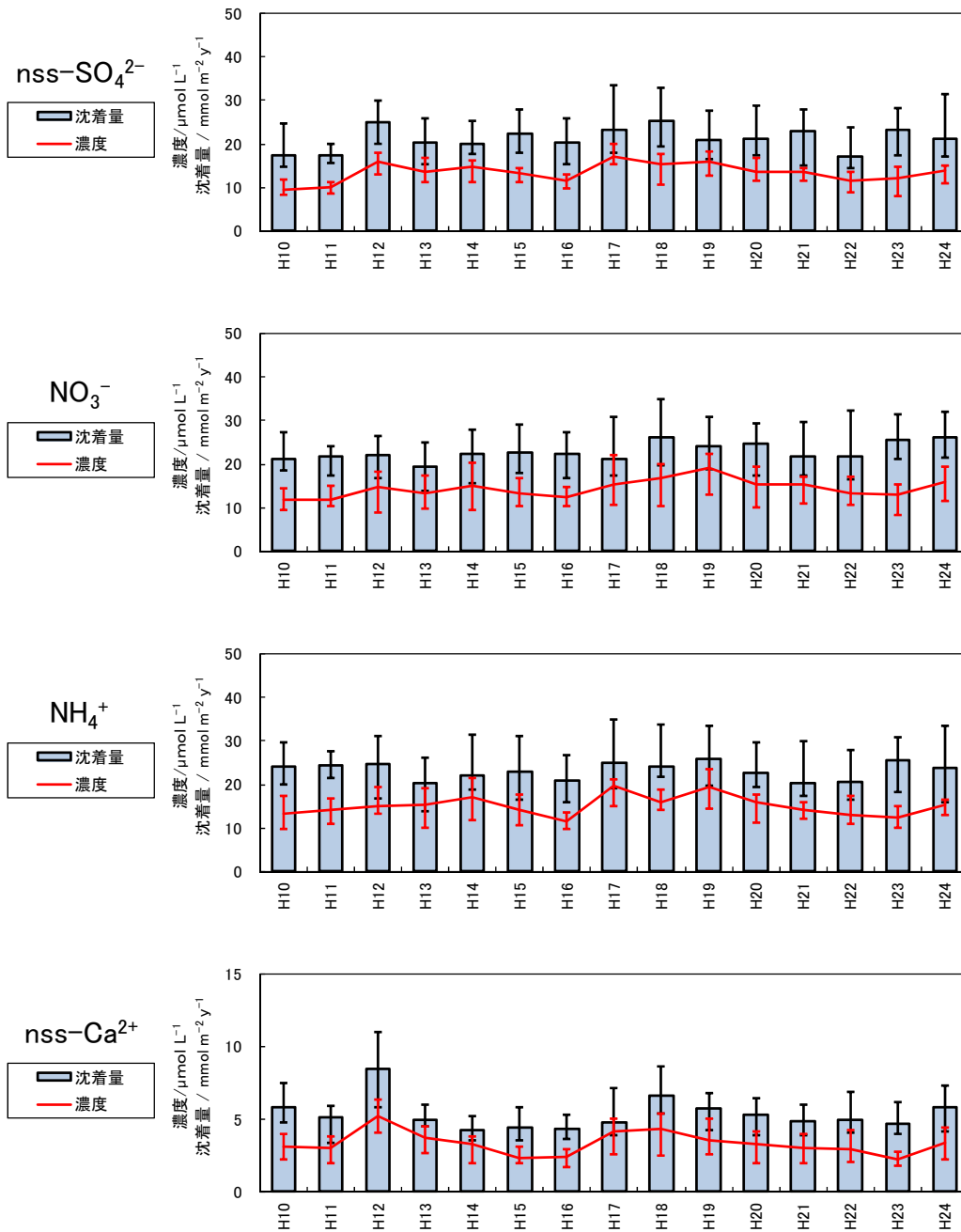
降水量、pH、イオン成分加重平均濃度及び湿性沈着量の25%値、中央値及び75%値経年変化を図3-1-8に示す。なお、地点毎の経年変化については、平成10年度より前のデータも併せて巻末の参考資料に示す。

降水量の中央値は1,466 mm（平成13年度）から1,947 mm（平成11年度）の範囲で推移したが、特徴的な増減はみられなかった。

pHの中央値は平成10年度の4.91が最高であり、その後増減を繰り返し、平成17年度には最低の4.59を示した。その後は平成22年度まで上昇に転じたが、以降は再び下降している。H<sup>+</sup>湿性沈着量の中央値は平成10年度以降緩やかに増加し、平成18年度に最高となった。平成20年度以降の湿性沈着量の中央値は概ねpHの変化と連動した挙動を示した。

nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>及びnss-Ca<sup>2+</sup>濃度の中央値は比較的似た挙動を示し、平成12～14年度及び平成17～19年度に極大となった。平成20年度以降のイオン濃度の中央値は、各項目間で互いに類似した変動を示す傾向がより強くなり、pHの変動とも連動していた。また、イオン成分湿性沈着量の中央値はイオン成分濃度と似た傾向を示したほか、降水量の増減による値の増減もみられた。





エラーバー：各年度の25%値～75%値の範囲

図3-1-8 降水量、pH及びイオン成分濃度・湿性沈着量（中央値）の経年変化

注：有効判定基準により無効な年間値は含めずに計算した。

#### (4) 湿性沈着モニタリングにおける評価基準値

平成24年度末に湿性沈着モニタリングを実施している26地点のうち、17地点で15年以上、さらに東京を除く全地点で13年以上のモニタリングが継続されている。そのため、長期的な評価を行うにあたって十分なデータが蓄積されたと判断し、長期にわたるモニタリングの結果をもとに評価の基準となる値を算出する。また、続く基準年におけるデータの評価基準としての指針も示す。

まず、平成10～24年度の有効なモニタリング結果（年間（加重）平均値）の中央値(50%値)を対象年度間<sup>3</sup>の15年中央値として定義する。「越境大気汚染・酸性雨長期モニタリング計画」には5年毎の取りまとめが定められており、次の対象期間となる平成25～29年度の結果についてはこの15年中央値との比較により評価を行う。そして、さらに5年後の取りまとめの際には、平成25～29年度の結果も含めた形で15年中央値を見直す。

平成10～24年度のモニタリング結果を用いた評価の概念図を図3-1-9に示す。評価にあたっては25%値及び75%値を境界とし、それより低い、高い値をそれぞれ「低い」、「高い」として評価する。更に、10%値より低い値及び90%

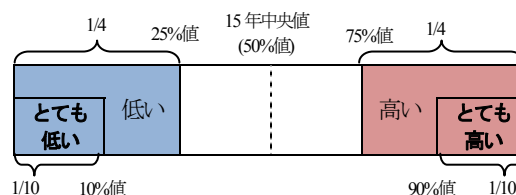


図3-1-9 評価基準となる値及び階級の概念図

値より高い値をそれぞれ「とても低い」、「とても高い」と追加的に評価する。但し、平成10～24年度のうち年間データが有効であった年数が12年未満である地点・項目については15年中央値及び階級を参考データとして扱うほか、10%値及び90%値も代表性が低いとみなし、追加的な評価を行わない。

平成10～24年度のモニタリング結果の分布を、図3-1-10に示す。なお、15年中央値及び評価の基準となる詳細なデータは、巻末の参考資料に記載する。

降水量は屋久島及びえびので15年中央値が3000mmを超え、次いで伊自良湖、潮岬、禰原で2500mmを超える値を示した。また、これらの地点では年度による降水量の変動も大きいことが伺えた。

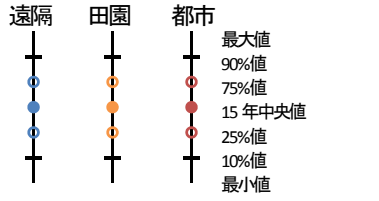
各イオン成分の湿性沈着量は降水量と概ね同様の分布を示し、全体的に西側の地点で高くなる傾向があった。降水量の分布と比較すると、 $H^+$ 、 $nss-SO_4^{2-}$ 及び $NO_3^-$ 湿性沈着量は伊自良湖、越前岬で特異的に高く、 $NH_4^+$ 湿性沈着量は筑後小郡で特異的に高かった。また、 $nss-Ca^{2+}$ 湿性沈着量の15年間中央値は小笠原の他、参考値である、えびの、屋久島、辺戸岬など南側の地点で低くなる傾向を示した。なお、降水量及び湿性沈着量の15年間のモニタリング結果の分布は、既に3.1.1(1)③で示した直近5年間の結果と概ね同様の分布を示した。

pHの15年中央値は伊自良湖、越前岬で4.6未満の低い値であった。 $nss-SO_4^{2-}$ 濃度は伊自良湖及び日本海沿岸の地点（佐渡関岬、新潟巻、越前岬、隠岐及び幡竜湖）で高かった。また、 $NO_3^-$ 濃度の15年間中央値は伊自良湖で $20 \mu mol L^{-1}$ を超え、次いで日本海沿岸の地点で高い値を示した。一方、降水量の多い地点（屋久島、えびの、潮岬及び禰原）では各イオン成分濃度は低くなる傾向にあった。

<sup>3</sup> 平成10～24年度の15年間のうち、有効なデータが存在する最初と最後の年度の間を「対象年度間」とする。例えば、平成19年度からモニタリングを開始した東京では「平成19～24年度の分布」となる。本項においては便宜上、すべての地点及び項目について平成10～24年度の15年中央値であるとして記述したが、個別の15年中央値の対象年度間については巻末の参考資料内に記載する。

### 凡例

地点名の後のカッコ内の数字は、有効データ数/平成10年度以降のモニタリング実施年数、を示す。



参考値:  
有効な年間値の数が12未満  
(10%値及び90%値を示さない)

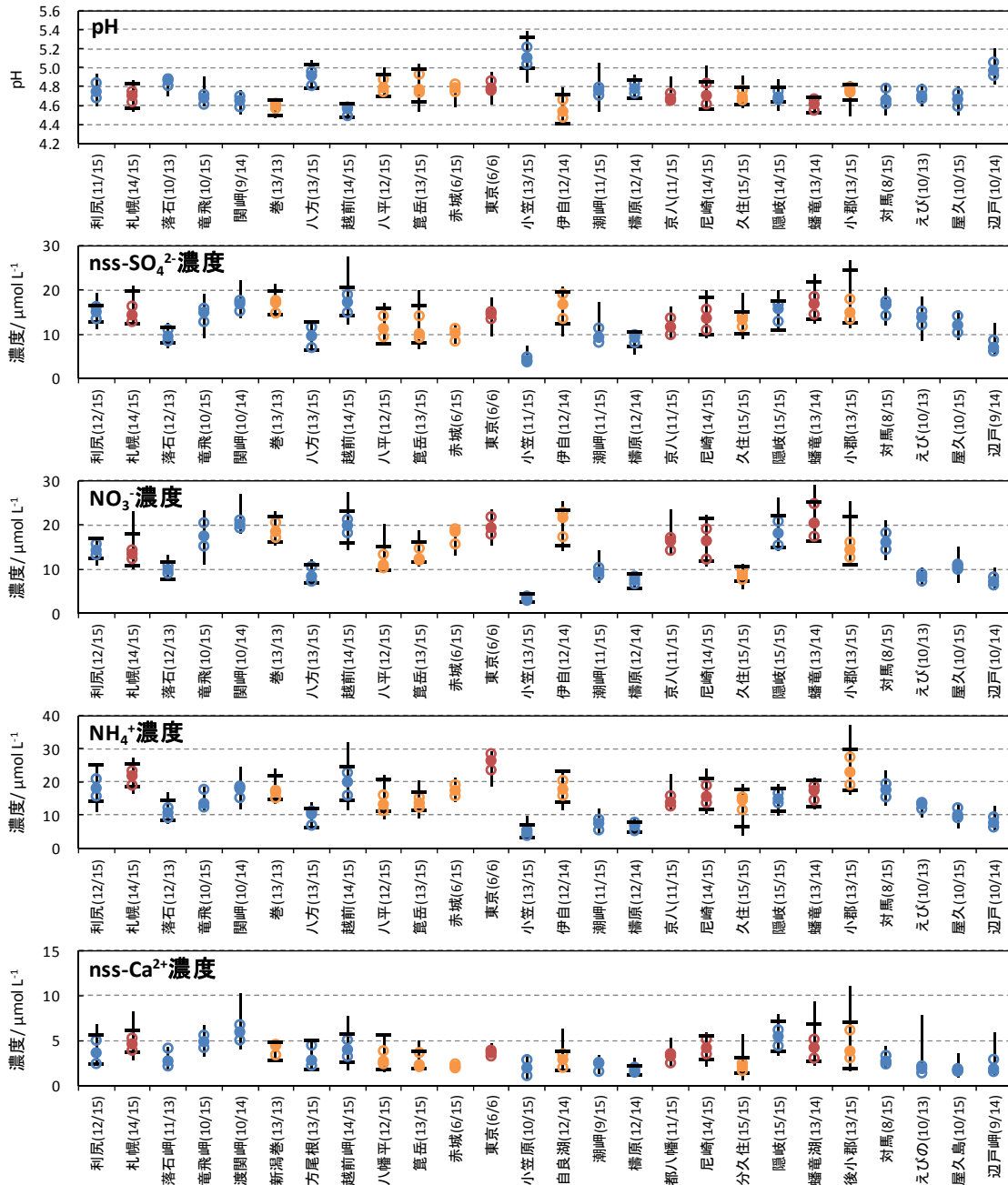


図3-1-10 平成10～24年度における湿性沈着モニタリング結果の分布

注：有効判定基準により無効な年間値は含めずに算出した。

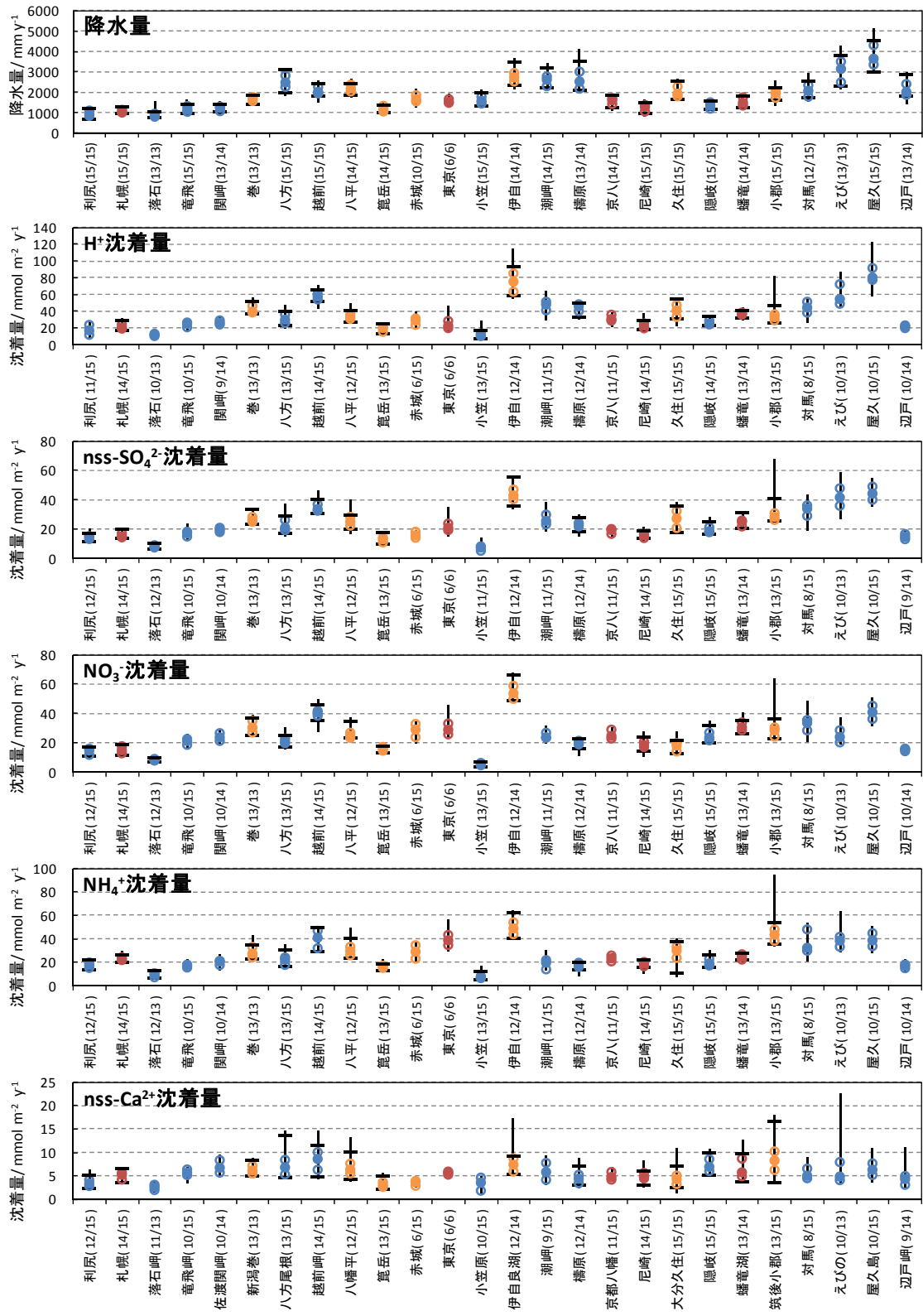


図3-1-10 平成10～24年度における湿性沈着モニタリング結果の分布 (続き)

注：有効判定基準により無効な年間値は含めずに算出した。



なお、越前岬、伊自良湖、筑後小郡、えびの等の地点で、最大値が特異的に大きかった。仮に平均値を用いた場合、このような特異的な値の影響によって15年間の平準的な状況を正しく評価できないおそれがある。従って、本項において中央値を平準的な値として評価したことは妥当であるといえる。また、全26地点×今回評価基準を求めた11項目のうち、年間データが有効であった年数が12年以上である地点・項目の割合は61%であった。これらの地点では25%値及び75%値による階級区分だけでなく、10%値及び90%値に基づいた追加的な評価が可能となった。今後は安定したモニタリングの実施によって完全度が向上し、より多くの地点で追加的な評価が可能となることを期待したい。

### 評価基準値の運用方法について

長期にわたる平準的な値の指標としては、気象庁の発表する「平年値」[1]が一般的に用いられている。本報告書で示す「15年中央値」も気象庁の「平年値」と同じような運用を想定しているが、平均化時間等の主な相違点を表1に示した。

表1 本報告書の評価基準値と気象庁平年値の主な相違点

	本報告書の評価基準値	気象庁の平年値[1]
名称	15年中央値	平年値
統計量	年間値の15年間中央値	年間値の30年間平均値
見直しの頻度	5年ごと	10年ごと
階級区分値	10%値、25%値、75%値及び90%値	1/10 値、1/3 値、2/3 値及び9/10 値

本報告書で示した平成10～24年度の15年中央値は今後実施されるモニタリング結果の評価基準となることから、現時点ではその評価方法の検証が不可能である。そこで、より長期のモニタリング結果がある地点の結果を用いて、5年ずつ運用年度を前倒した評価例を示す。すなわち、平成5～19年度のデータの分布を用いて平成20～24年度のモニタリング結果を評価した。その例として札幌、小笠原及び隠岐の3地点について、評価の結果を次ページの表2に示す。なお、ここでは5年間の傾向を総括する形で示したが、各年度のデータ検証の際にも、参考資料として年度ごとの評価を活用する予定である。

表2 15年間の分布を用いたモニタリング結果の評価例

<札幌>

項目	平成 20年度	平成 21年度	平成 22年度	平成 23年度	平成 24年度	15年 中央値	対象年度 (うち有効データ数)
降水量/mm	832	1020	1298	1188	1378	1020	平成5～19年度(15)
pH	4.62	4.87	4.86	4.76	4.69	4.70	平成5～19年度(14)
濃度/ μmol L <sup>-1</sup>	nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	21.1	13.0	12.8	12.1	12.0	平成5～19年度(14)
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	23.0	14.4	13.9	14.1	14.0	平成5～19年度(14)
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	27.3	19.5	18.9	19.2	16.4	平成5～19年度(14)
	nss-Ca <sup>2+</sup>	8.2	6.4	5.1	2.9	4.1	平成5～19年度(14)
沈着量/ mmol m <sup>-2</sup>	H <sup>+</sup>	19.9	13.9	17.8	20.4	28.0	平成5～19年度(14)
	nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	17.5	13.3	16.6	14.4	16.5	平成5～19年度(14)
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	19.1	14.7	18.0	16.8	19.3	平成5～19年度(14)
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	22.7	19.9	24.5	22.8	22.6	平成5～19年度(14)
	nss-Ca <sup>2+</sup>	6.8	6.5	6.6	3.4	5.7	平成5～19年度(14)

・期間を通じてNO<sub>3</sub>が「高い」とも高い」、nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が「とても低い」、nss-Ca<sup>2+</sup>濃度・沈着量が「高い」とも高い」年度が多く、降水のpHが「とても高い」年度が多い。

<小笠原>

項目	平成 20年度	平成 21年度	平成 22年度	平成 23年度	平成 24年度	15年 中央値	対象年度 (うち有効データ数)
降水量/mm	1523	1629	1727	1369	1454	1502	平成5～19年度(15)
pH	5.06	5.18	5.22	5.34	5.37	5.11	平成5～19年度(13)
濃度/ μmol L <sup>-1</sup>	nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	3.9	4.9	2.7	4.1	2.9	平成5～19年度(11)
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3.8	3.0	3.4	2.9	2.6	平成5～19年度(13)
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	3.2	4.4	5.6	4.9	4.7	平成5～19年度(13)
	nss-Ca <sup>2+</sup>	0.7	--	1.4	--	1.0	平成5～19年度(12)
沈着量/ mmol m <sup>-2</sup>	H <sup>+</sup>	13.4	10.7	10.5	6.2	6.2	平成5～19年度(13)
	nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	6.0	7.9	4.6	5.6	4.2	平成5～19年度(11)
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	5.8	5.0	5.8	4.0	3.8	平成5～19年度(13)
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	4.8	7.2	9.7	6.7	6.8	平成5～19年度(13)
	nss-Ca <sup>2+</sup>	1.1	--	2.4	--	1.4	平成5～19年度(12)

・多くの項目・年度で「低い」とも低い」状態にある。nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>のみ有効データ数が少なく、15年中央値が参考値となっている。

<隠岐>

項目	平成 20年度	平成 21年度	平成 22年度	平成 23年度	平成 24年度	15年 中央値	対象年度 (うち有効データ数)
降水量/mm	1117	1179	1353	1658	1142	1385	平成6～19年度(14)
pH	4.63	4.67	4.66	4.68	4.66	4.76	平成6～19年度(13)
濃度/ μmol L <sup>-1</sup>	nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	16.6	15.7	16.8	16.9	13.9	平成6～19年度(14)
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	21.1	20.5	26.0	20.4	18.1	平成6～19年度(14)
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	17.2	16.2	19.5	18.5	13.9	平成6～19年度(14)
	nss-Ca <sup>2+</sup>	6.2	6.0	7.5	5.6	4.4	平成6～19年度(14)
沈着量/ mmol m <sup>-2</sup>	H <sup>+</sup>	25.9	25.4	29.4	34.9	25.2	平成6～19年度(13)
	nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	18.6	18.6	22.7	28.1	15.9	平成6～19年度(14)
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	23.6	24.2	35.2	33.9	20.7	平成6～19年度(14)
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	19.3	19.1	26.4	30.6	15.9	平成6～19年度(14)
	nss-Ca <sup>2+</sup>	6.9	7.1	10.2	9.3	5.0	平成6～19年度(14)

・期間を通じてpHが「とても低い」状態にある。硝酸イオン濃度が4年度で「高い」とも高い」状態にあり、硝酸による降水酸性化が示唆される。

  : 高い        **太字** : とても高い        *斜体* : 15年中央値が参考データ  
  : 低い        **太字** : とても低い      (有効データ数が12未満)  
  : 年間値が無効

### 3.1.2 大気汚染物質（ガス、エアロゾル）

本項では、大気汚染物質の乾性沈着の傾向を整理した。自動測定機は全項目、フィルターパック法については酸性沈着と関係の深い下記の項目を評価対象とした。年間値及び月間値については、それぞれ該当する年度及び月の全データ（自動測定機：1時間値、フィルターパック法：2週間値）の平均値を用いた。また、有効データの得られた時間が、自動測定機においては調査対象時間の75%以上、フィルターパック法においては70%以上であった年間値及び月間値のみを解析に使用した。

[評価対象項目]

1) 自動測定機

SO<sub>2</sub> (13 地点)、NO<sub>x</sub>\*及びNO<sub>x</sub>/NO<sub>2</sub> (11 地点)、オゾン (O<sub>3</sub>) (27 地点)、PM<sub>10</sub> (11 地点)、PM<sub>2.5</sub> (3 地点)

2) フィルターパック法

粒子状成分濃度 (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>) 及びガス状成分濃度 (HNO<sub>3</sub>、NH<sub>3</sub>) (11 地点)

なお、粒子状成分のうち、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>及びCa<sup>2+</sup>については湿性沈着と同様にNa<sup>+</sup>を海塩粒子の指標として用い、海塩粒子に由来しない非海塩性のnss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>及びnss-Ca<sup>2+</sup>を算出して考察の対象とした。

### (1) 大気汚染物質濃度の季節変動

図 3-1-11 に平成 20 年度から 24 年度における SO<sub>2</sub> の月平均濃度を月ごとに 5 年間平均した経月変化を示す。以降、地点を概ね地域毎にまとめて図示した。

SO<sub>2</sub> 濃度は全体的に夏季に低く、冬季にかけて最大となる傾向がみられ、大陸からの越境汚染の影響が示唆された。その一方で、屋久島、えびの、橿原では火山由来と考えられる高濃度が観測された。薩南諸島の火山島群に位置する屋久島は、測定所の西側約 25 km 地点のくちのえらぶじま口永良部島をはじめとした火山の影響を、えびの及び橿原は桜島・しんもえだけ新燃岳等の影響を受けた可能性が示唆された。

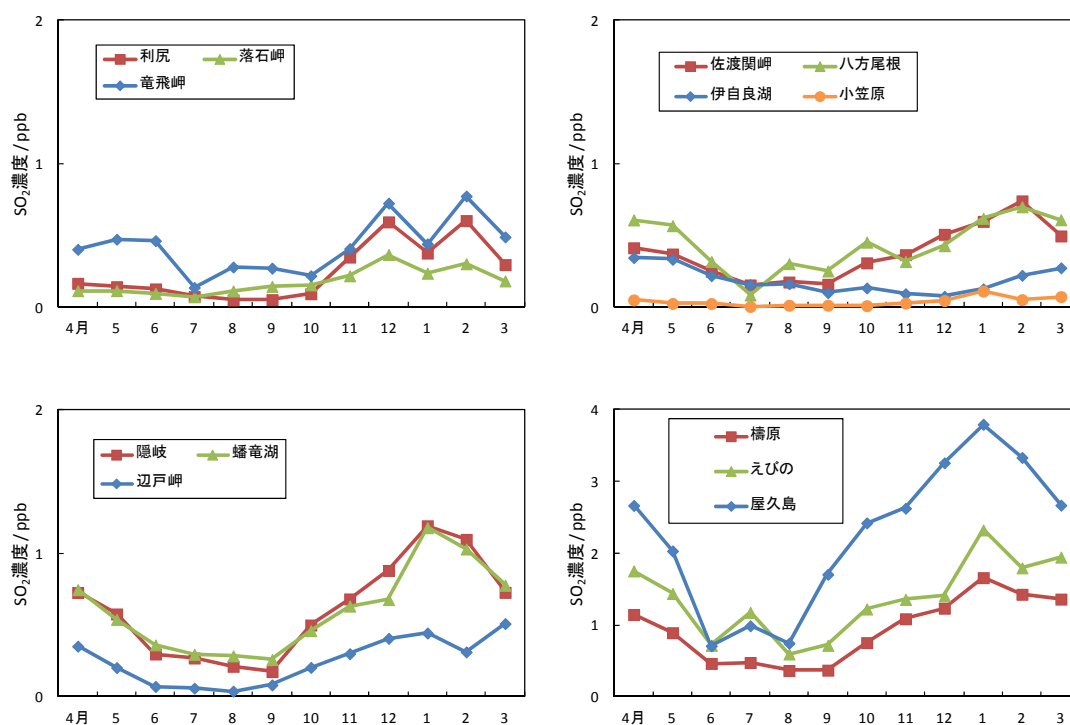


図 3-1-11 SO<sub>2</sub> 濃度の季節変動 (平成 20~24 年度平均)

注：完全度が 75% 未満の月間値は含めずに計算した。

図3-1-12に平成20年度から24年度におけるNO<sub>x</sub>\*（遠隔・田園地域）及びNO<sub>x</sub>、NO<sub>2</sub>（都市地域）の月平均濃度を月ごとに5年間平均した経月変化を示す。伊自良湖においては、夏季に伊勢湾からの海風が卓越しており[2]、中京地域から放出された窒素酸化物が輸送されるため、濃度が高くなる傾向がみられた。一方で、蟠竜湖、橋原、小笠原では冬季に高くなる傾向がみられ、測定地点ごとに異なった傾向を示した。

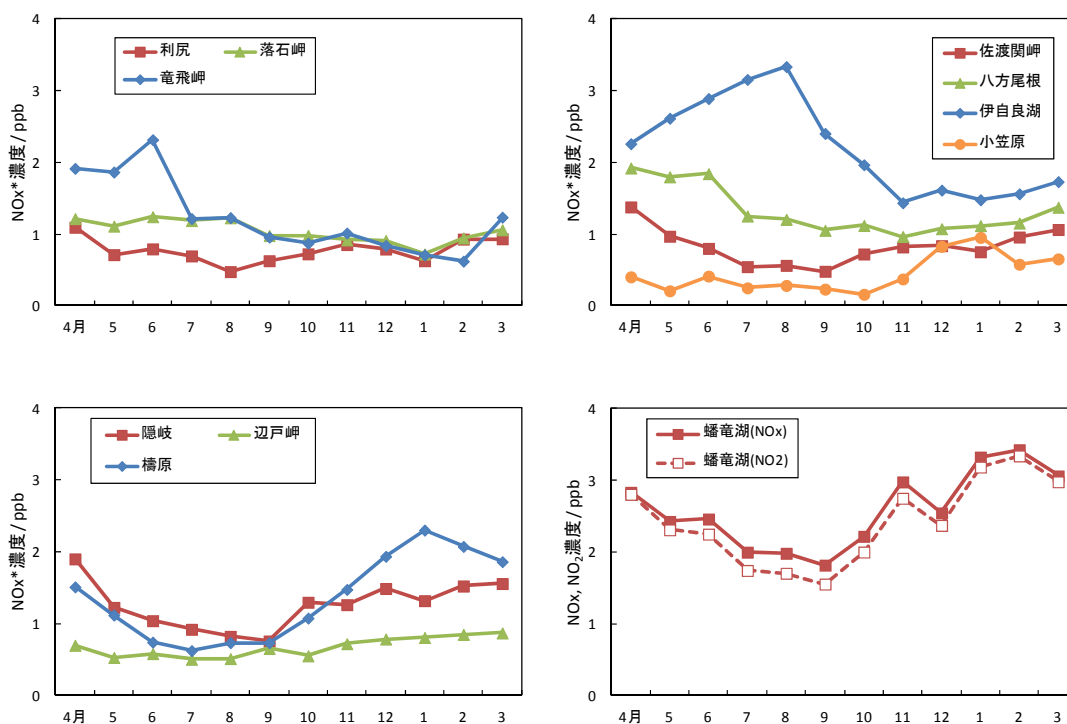


図3-1-12 NO<sub>x</sub>\*及びNO<sub>x</sub>、NO<sub>2</sub>濃度の季節変動（平成20～24年度平均）

注：完全度が75%未満の月間値は含めずに計算した。

図3-1-13に平成20年度から24年度におけるO<sub>3</sub>の月平均濃度を月ごとに5年間平均した経月変化を示す。O<sub>3</sub>濃度は全体的に春季に最大となり、夏季には低い傾向がみられた。多くの地点で秋季にもピークがみられた。この季節変動パターンは北東アジアの大部分で共通しており、要因としては、春季の越境汚染、成層圏からの降下、夏季の海洋性大気の流れ等が指摘されている。北東アジアにおけるO<sub>3</sub>濃度の季節変動の特徴については4.1.3(1)で詳述する。なお、赤城で特に高い濃度が観測されたが、これは、首都圏で生成されたO<sub>3</sub>の輸送の影響を強く受け、かつ付近にO<sub>3</sub>と反応する大規模のNO<sub>x</sub>発生源が存在しないためであると考えられる。

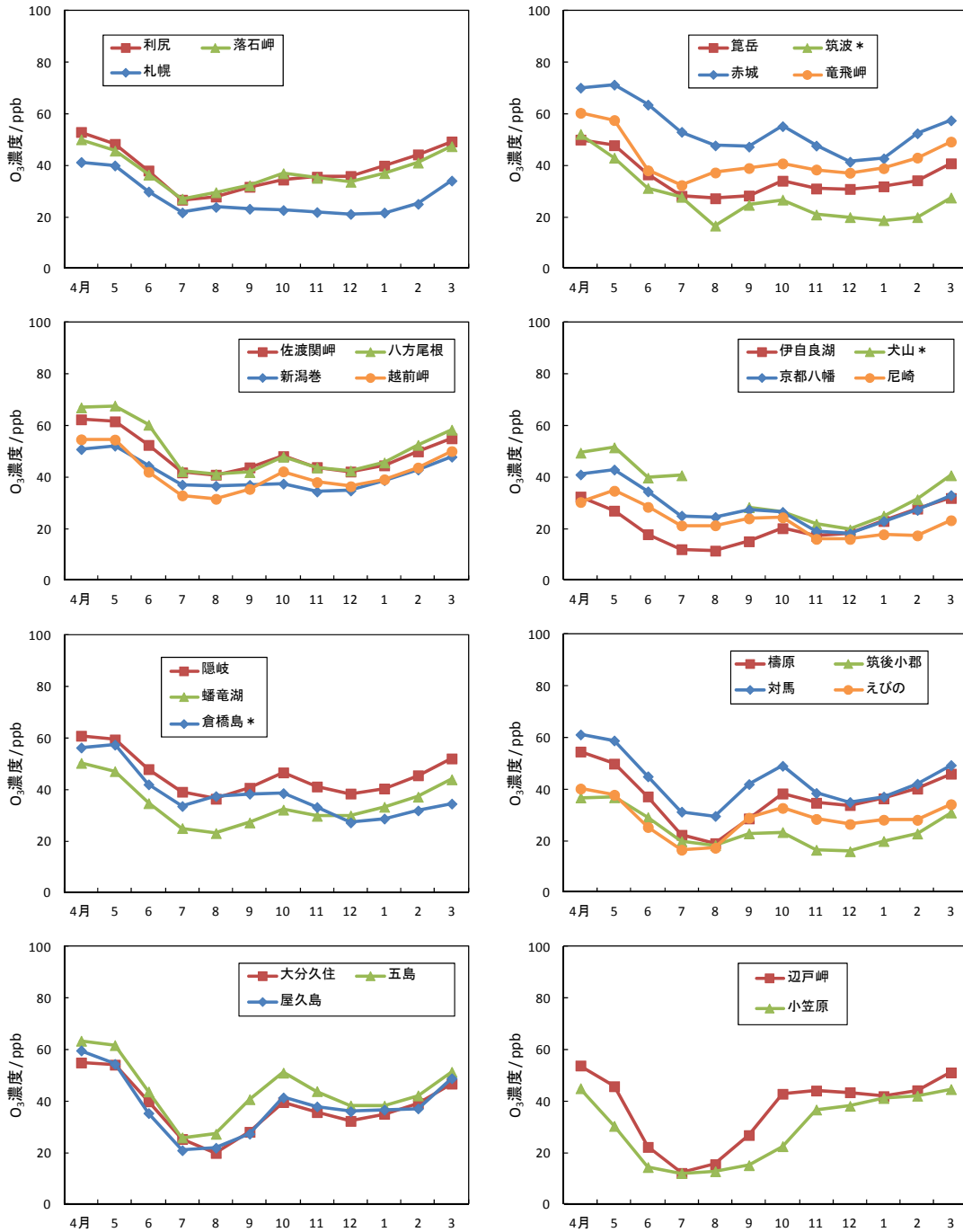


図 3-1-13 O<sub>3</sub>濃度の季節変動 (平成20~24年度平均)

\* 筑波、犬山及び倉橋島は平成20年度のみモニタリング実施

注：完全度が75%未満の月間値は含めずで計算した。

図3-1-14に平成20年度から24年度におけるPM<sub>10</sub>及びPM<sub>2.5</sub>の月平均濃度を月ごとに5年間平均した値及びPM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub>比の経月変化を示す。PM<sub>10</sub>濃度は全体的に春季に高い傾向がみられた。PM<sub>2.5</sub>濃度はPM<sub>10</sub>濃度とほぼ同じ季節変動を示した。春季に高い要因として、黄砂の飛来が影響していると考えられる。また、PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub>比は概ね0.4~0.7の間で推移した。

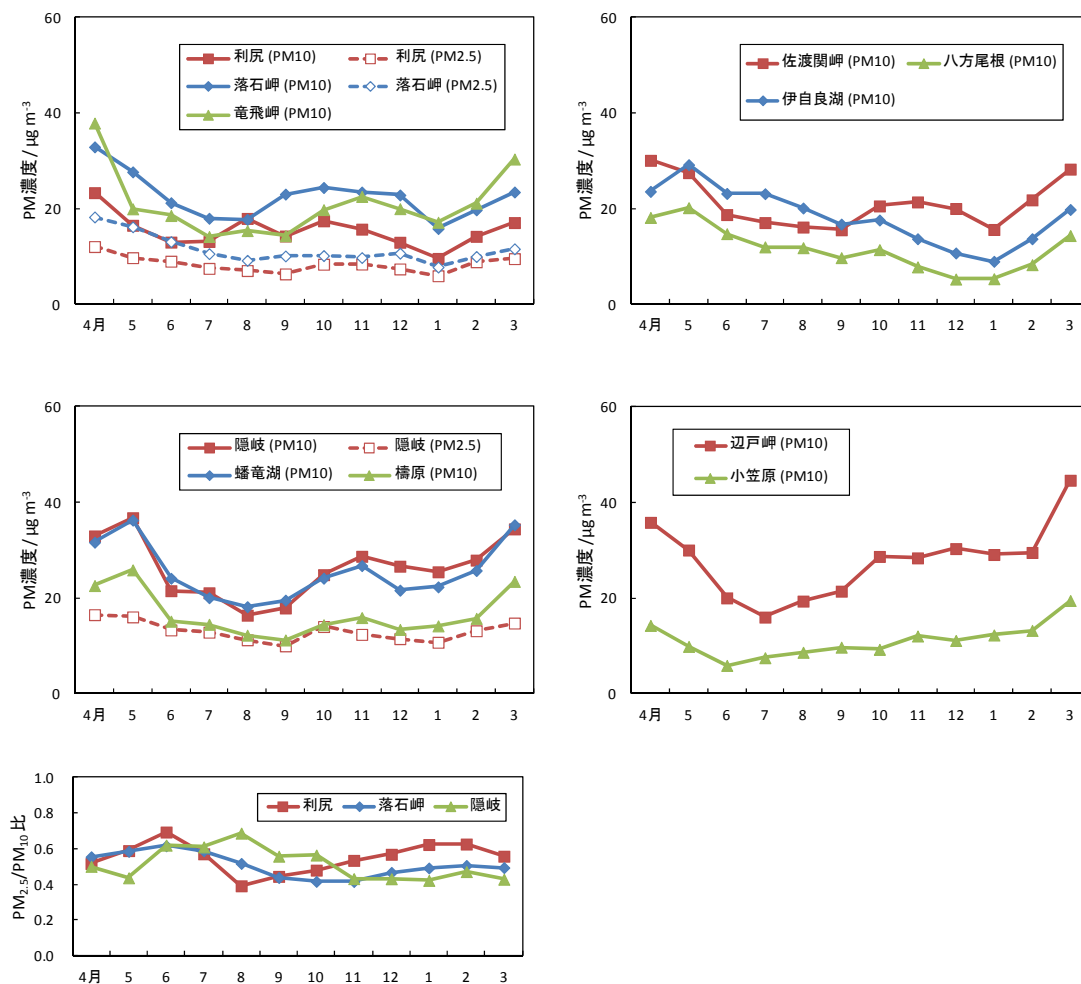


図3-1-14 PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub>濃度及びPM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub>比の季節変動（平成20～24年度平均）

注：完全度が75%未満の月間値は含めずに計算した。

図 3-1-15～20 に、フィルターパック法によるガス状成分濃度（ $\text{HNO}_3$  及び  $\text{NH}_3$ ）と粒子状成分濃度（ $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$  及び  $\text{Ca}^{2+}$ ）をそれぞれ月ごとに 5 年間平均した経月変化を示す。

ガス状  $\text{HNO}_3$  濃度は全体的に春季から夏季にかけて高く、冬季に低い傾向を示した。小笠原は年間を通じて極めて低く、東京では最大で 1.6 ppb と、他の地点と比べて高い濃度で推移した。

ガス状  $\text{NH}_3$  濃度は全体的に、夏季に高く冬季に低い傾向を示した。東京では最大で 6.5 ppb と、他の地点と比べて極めて高い濃度で推移した。

粒子状  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  濃度は、小笠原と辺戸岬を除く地点では春季から夏季にかけて高く、晩秋季から冬季に低くなる傾向を示した。一方、小笠原及び辺戸岬では、夏季に低く冬季から春季に高くなる傾向を示した。

粒子状  $\text{NO}_3^-$  濃度は全体的に春季に高くなる傾向を示したほか、夏季や秋季にもピークがみられる地点があった。東京では最大で  $5.0 \mu\text{g m}^{-3}$  と、他の地点と比べて高い濃度で推移した。

粒子状  $\text{NH}_4^+$  濃度は全体的に晩秋季から冬季に低い傾向がみられたが、隠岐、蟠竜湖及び髙原といった西側の地点では夏季にも低くなった。また、小笠原や辺戸岬では夏季に低く冬季から春季にかけて高くなる傾向がみられた。

粒子状  $\text{nss-Ca}^{2+}$  濃度は、東京を除く地点で春季に顕著に高くなった。また、秋季にピークがみられる地点もあった。東京では最大で  $0.70 \mu\text{g m}^{-3}$  と、年間を通じて比較的高い濃度で推移した。

また、粒子状イオン成分の項目間の類似性について、東京を除く地点では粒子状  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  濃度と粒子状  $\text{NH}_4^+$  濃度が似た変動を示した。一方、東京では粒子状  $\text{NO}_3^-$  濃度と粒子状  $\text{NH}_4^+$  濃度が似た変動を示した。

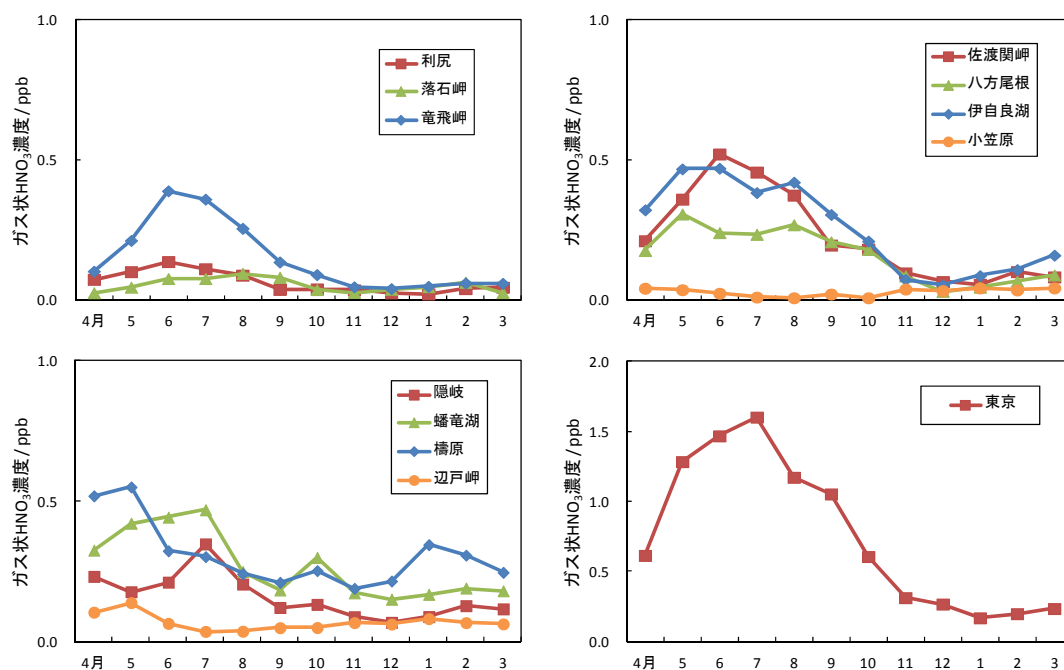


図 3-1-15 ガス状  $\text{HNO}_3$  濃度の季節変動（平成 20～24 年度平均）

注：完全度が 70% 未満の月間値は含めずに計算した。



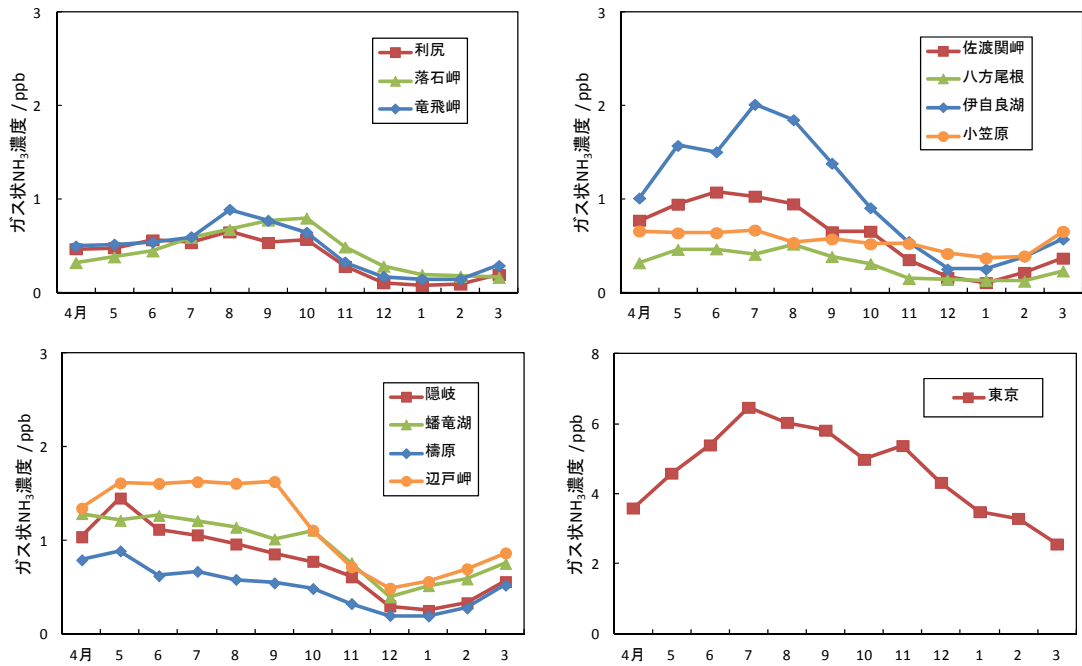


図3-1-16 ガス状NH<sub>3</sub>濃度の季節変動 (平成20~24年度平均)  
注: 完全度が70%未満の月間値は含めずに計算

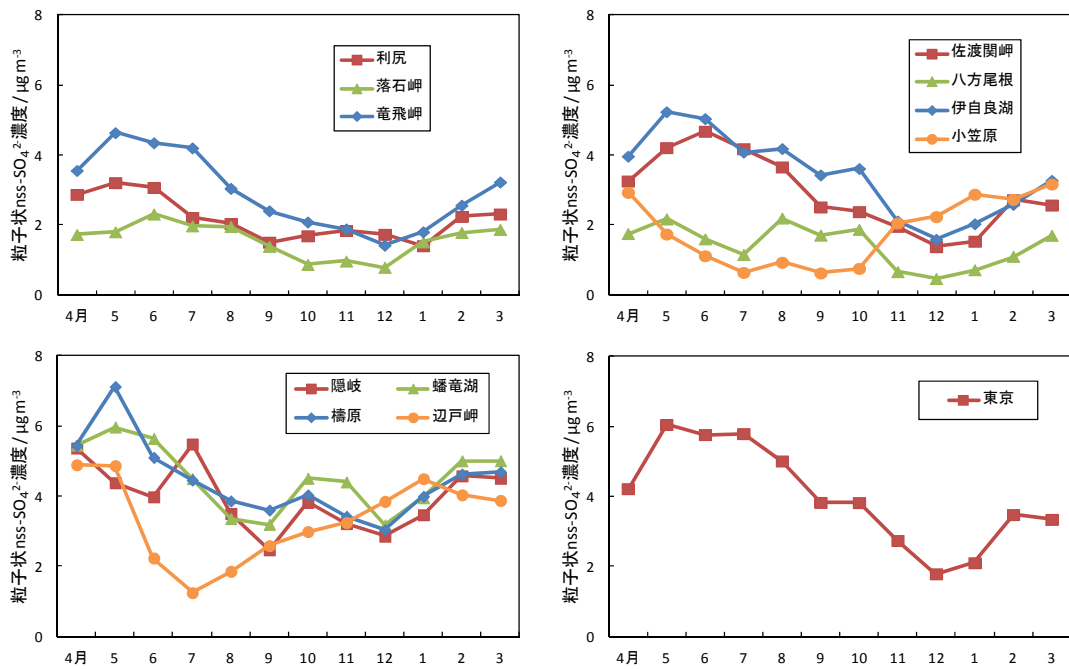


図3-1-17 粒子状nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度の季節変動 (平成20~24年度平均)  
注: 完全度が70%未満の月間値は含めずに計算した。

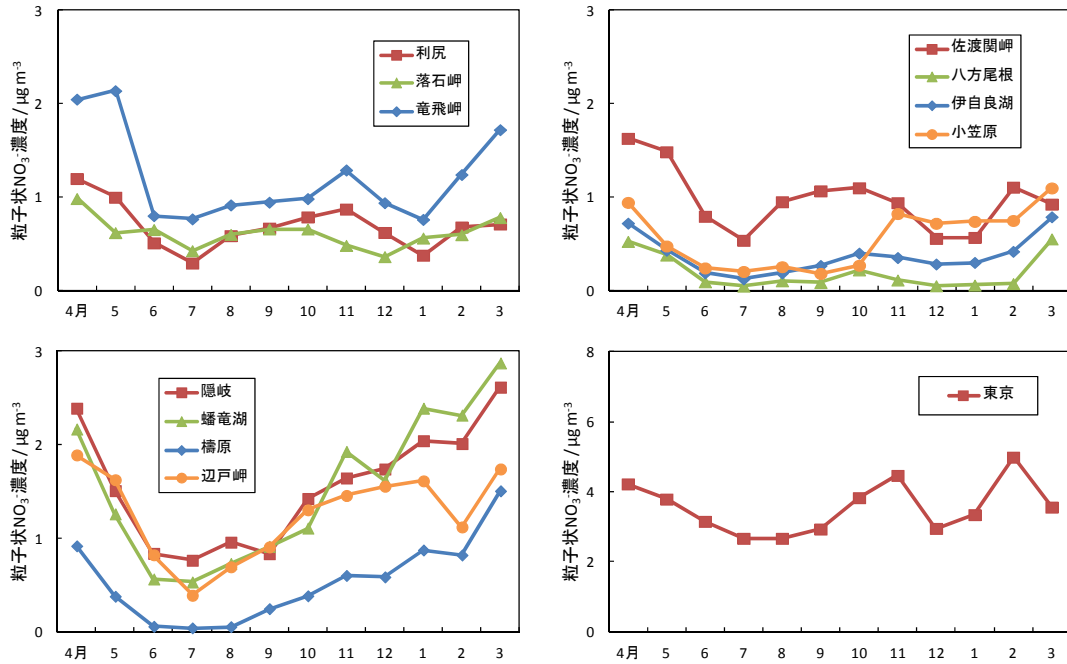


図 3-1-18 粒子状NO<sub>3</sub>濃度の季節変動 (平成20~24年度平均)

注：完全度が70%未満の月間値は含めずに計算

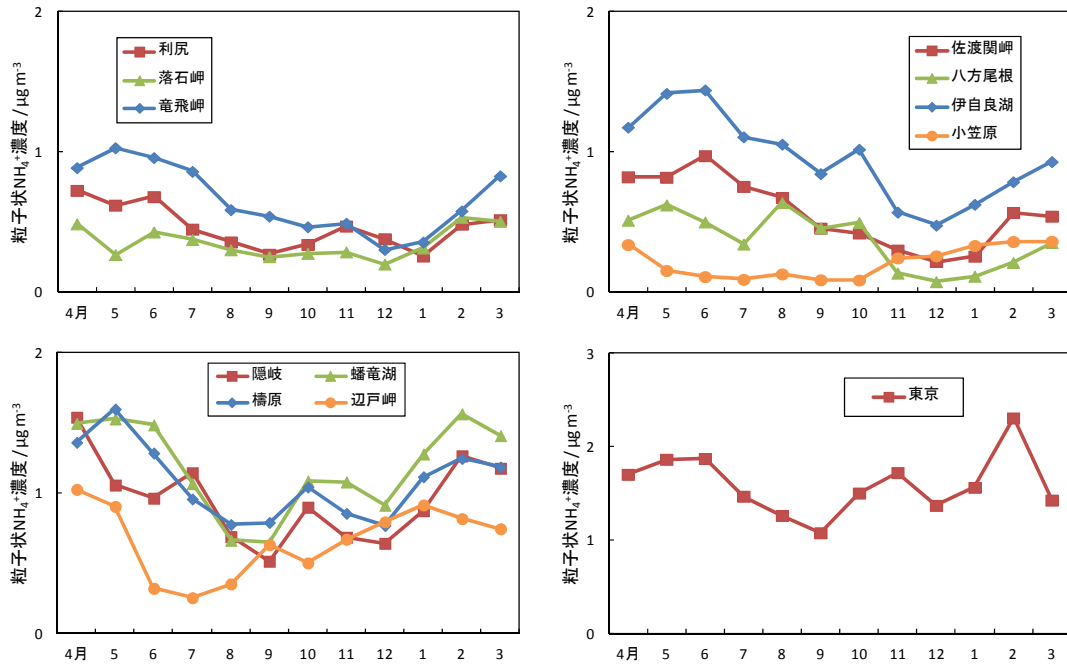


図 3-1-19 粒子状NH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度の季節変動 (平成20~24年度平均)

注：完全度が70%未満の月間値は含めずに計算した。

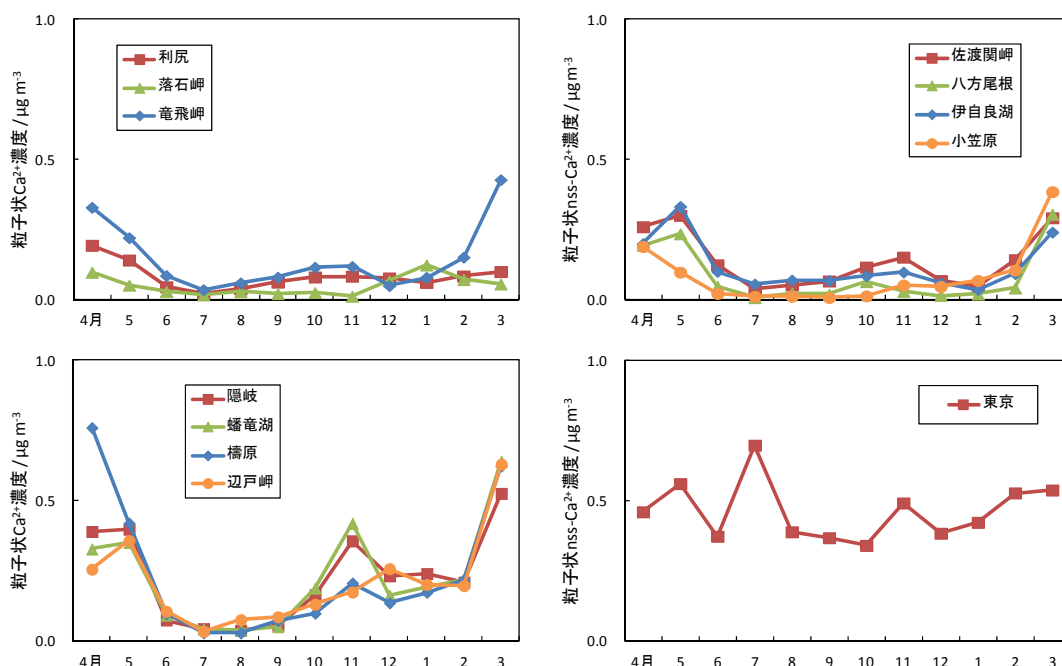


図 3-1-20 粒子状 nss-Ca<sup>2+</sup>濃度の季節変動 (平成 20~24 年度平均)

注：完全度が 70%未満の月間値は含めずに計算した。

## (2) 大気汚染物質濃度の地域的及び長期的傾向

各項目について、それぞれモニタリングを開始した年度以降を評価対象とした。

平成 10 年度から 24 年度における SO<sub>2</sub> 濃度の経年変化を図 3-1-21 に示す。橿原、えびの及び屋久島は遠隔地域であるが、濃度が高いため非遠隔地域と同一の図に示した。

橿原、えびの及び屋久島以外の遠隔地域では、全体的に 1.0 ppb 以下の低濃度で推移しており、小笠原において特に低かった。また、日本海側の遠隔地域では、西側の隠岐が佐渡関岬よりも濃度が高い傾向がみられ、大陸からの移流の寄与が大きいことが示唆された。

平成 15 年度から平成 24 年度の 10 年間の長期的傾向は、蟠竜湖(-0.06 ppb y<sup>-1</sup>)、隠岐(-0.05 ppb y<sup>-1</sup>)、八方尾根(-0.04 ppb y<sup>-1</sup>)、伊自良湖(-0.03 ppb y<sup>-1</sup>)、佐渡関岬(-0.03 ppb y<sup>-1</sup>)、落石岬(-0.01 ppb y<sup>-1</sup>)で有意な減少傾向(p<0.05)を示した一方で、えびのでは+0.07 ppb y<sup>-1</sup>の有意な増加傾向(p<0.05)を示した。桜島の火山活動状況(図 3-1-22)が示すとおり、近年は九州南部・薩南諸島の火山群も活動が活発になっていると考えられる。これは火山から放出される SO<sub>2</sub> の量が増加したことを直接裏付けるものではないが、えびのにおける SO<sub>2</sub> の増加傾向は、火山活動の活発化の影響を受けたことが示唆された。また、屋久島では測定を開始した平成 20 年度より、2.0 ppb を超える高い濃度で推移しており、これも火山から放出される SO<sub>2</sub> の影響を強く受けたものと考えられる。なお、過去にも火山活動の影響とみられる SO<sub>2</sub> の高濃度が報告されており、平成 12~13 年度の極大値は三宅島<sup>おやま</sup>雄山の火山活動の影響を受けたとされている。

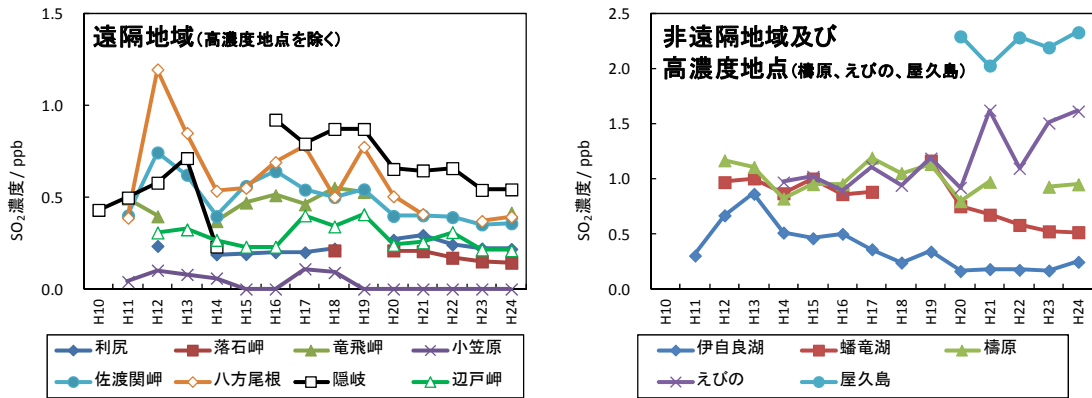


図 3-1-21 SO<sub>2</sub>濃度の経年変化  
注：完全度が75%未満の年間値は表示しない。

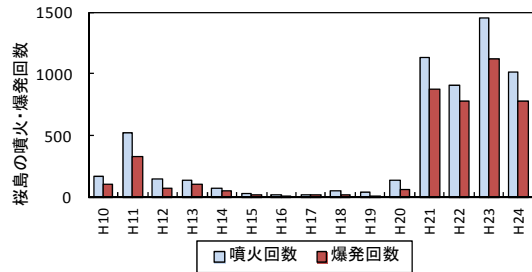


図 3-1-22 桜島の火山活動状況 (出典：気象庁)

平成10年度から24年度におけるNO<sub>x</sub>\* (遠隔・田園地域)及びNO<sub>x</sub>、NO<sub>2</sub> (都市地域)濃度の経年変化を図3-1-23に示した。遠隔・田園地域のうち、伊自良湖及び八方尾根において概ね2 ppb以上と比較的高濃度で推移したが、八方尾根では平成21年度以降は他地点とほぼ同レベルとなった。また、小笠原及び辺戸岬において低濃度であった。平成15年度から平成24年度の10年間の長期的傾向については、蟠竜湖(NO<sub>x</sub>、NO<sub>2</sub>共に-0.2 ppb y<sup>-1</sup>)、伊自良湖(-0.2 ppb y<sup>-1</sup>)、八方尾根(-0.1 ppb y<sup>-1</sup>)、佐渡関岬(-0.1 ppb y<sup>-1</sup>)、隠岐(-0.06 ppb y<sup>-1</sup>)、利尻(-0.03 ppb y<sup>-1</sup>)、辺戸岬(-0.03 ppb y<sup>-1</sup>)と、半数以上の地点で有意な減少傾向(p < 0.05)を示した。また、有意な増加傾向を示した地点はなかった。

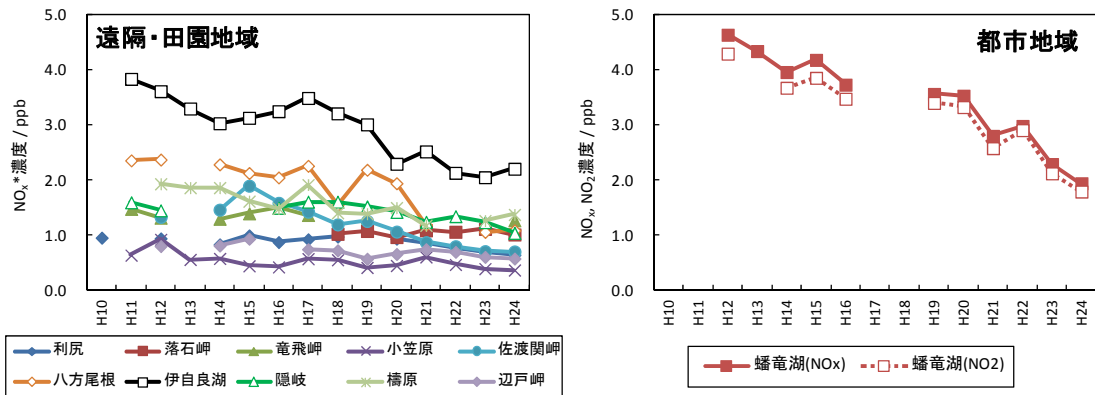


図 3-1-23 NO<sub>x</sub>\*及びNO<sub>x</sub>、NO<sub>2</sub>濃度の経年変化  
注：完全度が75%未満の年間値は表示しない。

フィルターパック法について、平成14年度から平成24年度におけるガス状成分濃度（ $\text{HNO}_3$ 及び $\text{NH}_3$ ）と粒子状成分濃度（ $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 及び $\text{nss-Ca}^{2+}$ ）の経年変化を図3-1-24～29に示した。原則として東日本と西日本に分けて示したが、東京の濃度が極端に高い場合は単独で示した。

窒素を含む成分（ $\text{HNO}_3$ 、 $\text{NH}_3$ 、粒子状 $\text{NO}_3^-$ 及び粒子状 $\text{NH}_4^+$ ）及び粒子状 $\text{nss-Ca}^{2+}$ の濃度は、東京で極めて高い値を示した。また、すべての成分について、全体的に西日本の方が東日本より高い濃度を示す傾向がみられた。

ガス状 $\text{HNO}_3$ 濃度は測定開始後に増加し、6地点で平成17年度に最高値となった。平成15年度から平成24年度の10年間の長期的傾向については、東京(-0.08 ppb  $\text{y}^{-1}$ )、伊自良湖(-0.02 ppb  $\text{y}^{-1}$ )、辺戸岬(-0.01 ppb  $\text{y}^{-1}$ )で有意な減少傾向( $p < 0.05$ )を示した。また、有意な増加傾向を示した地点はなかった。

ガス状 $\text{NH}_3$ 濃度は、地点ごとに異なる変動を示した。平成15年度から平成24年度の10年間の長期的傾向については、東京(-0.3 ppb  $\text{y}^{-1}$ )、落石岬(-0.05 ppb  $\text{y}^{-1}$ )、蟠竜湖(-0.04 ppb  $\text{y}^{-1}$ )、利尻(-0.007 ppb  $\text{y}^{-1}$ )で有意な減少傾向( $p < 0.05$ )を示した。また、辺戸岬では+0.06 ppb/年の有意な増加傾向( $p < 0.05$ )がみられた。

粒子状 $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 濃度は測定開始後に増加する傾向があり、7地点で平成17年度に最高値となった。平成15年度から平成24年度の10年間の長期的傾向については、東京で-0.3  $\mu\text{g m}^{-3} \text{y}^{-1}$ の有意な減少傾向( $p < 0.05$ )を示した。また、有意な増加傾向を示した地点はなかった。 $\text{SO}_2$ 濃度と同様に、日本海側の遠隔地域では、西側の隠岐が佐渡関岬よりも濃度が高い傾向が見られ、大陸からの移流の寄与が大きいことが示唆された。

粒子状 $\text{NO}_3^-$ 濃度は地点ごとに異なる変動を示した。平成15年度から平成24年度の10年間の長期的傾向については、東京(-0.2 ppb  $\text{y}^{-1}$ )、落石岬(-0.04 ppb  $\text{y}^{-1}$ )、伊自良湖(-0.02 ppb  $\text{y}^{-1}$ )で有意な減少傾向( $p < 0.05$ )を示した。また、隠岐(+0.09 ppb  $\text{y}^{-1}$ )、蟠竜湖(+0.06 ppb  $\text{y}^{-1}$ )、佐渡関岬(+0.03 ppb  $\text{y}^{-1}$ )といった日本海側の地点で有意な増加傾向( $p < 0.05$ )がみられた。

粒子状 $\text{NH}_4^+$ 濃度は測定開始後に増加する傾向があり、7地点で平成17年度に最高値となった。平成15年度から平成24年度の10年間の長期的傾向については、東京(-0.2 ppb  $\text{y}^{-1}$ )、伊自良湖(-0.06 ppb  $\text{y}^{-1}$ )、で有意な減少傾向( $p < 0.05$ )を示した。また、有意な増加傾向を示した地点はなかった。

粒子状 $\text{nss-Ca}^{2+}$ 濃度は年度ごとのデータの変動はあるものの、有意な増加又は減少傾向を示した地点はなかった。

また、粒子状イオン成分の項目間の類似性について、測定機関の短い落石岬と東京を除いて評価した。辺戸岬を除く地点では粒子状 $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 濃度と粒子状 $\text{NH}_4^+$ 濃度が似た変動を示した。一方、辺戸岬では粒子状 $\text{NO}_3^-$ 濃度と粒子状 $\text{NH}_4^+$ 濃度が似た変動を示した。

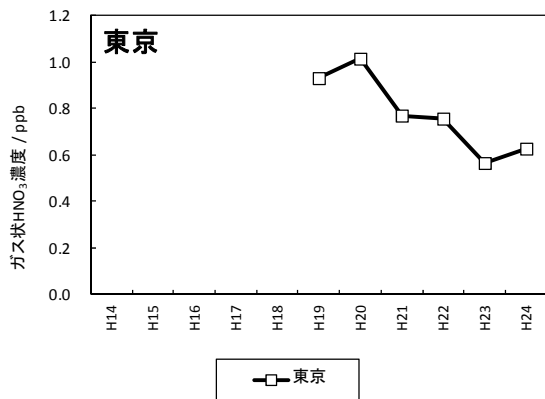
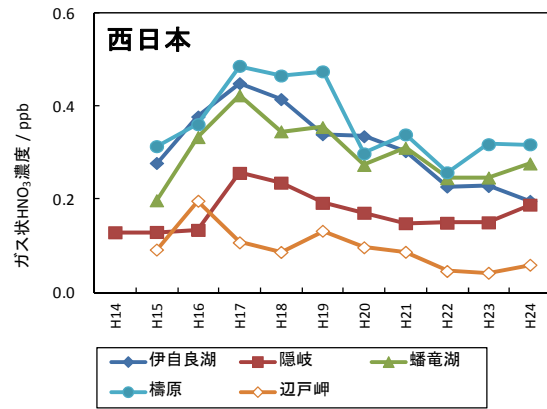
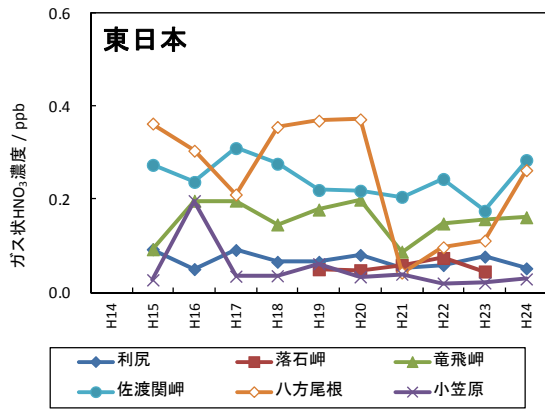


図3-1-24 ガス状 HNO<sub>3</sub> 濃度の経年変化

注：完全度が70%未満の年間値は表示しない。

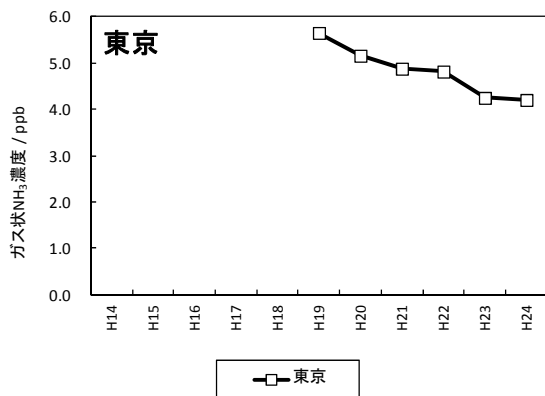
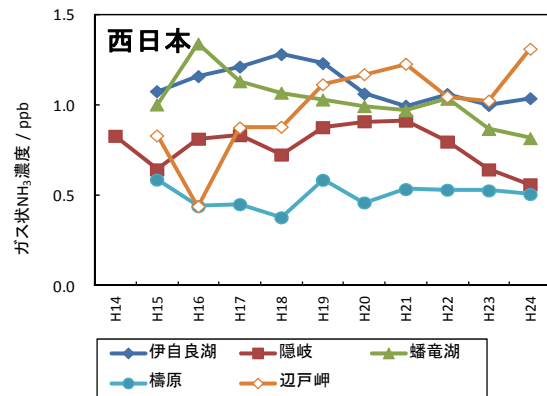
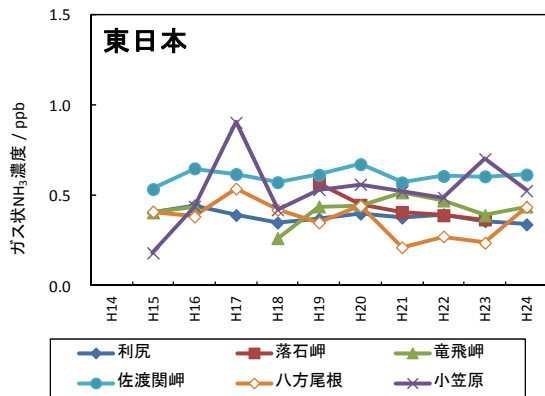


図3-1-25 ガス状 NH<sub>3</sub> 濃度の経年変化

注：完全度が70%未満の年間値は表示しない。

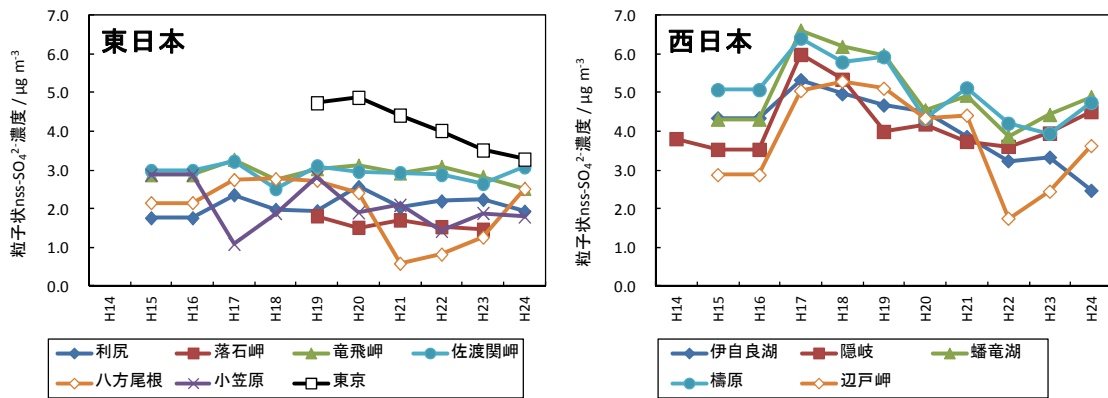


図3-1-26 粒子状 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度の経年変化

注：完全度が70%未満の年間値は表示しない。

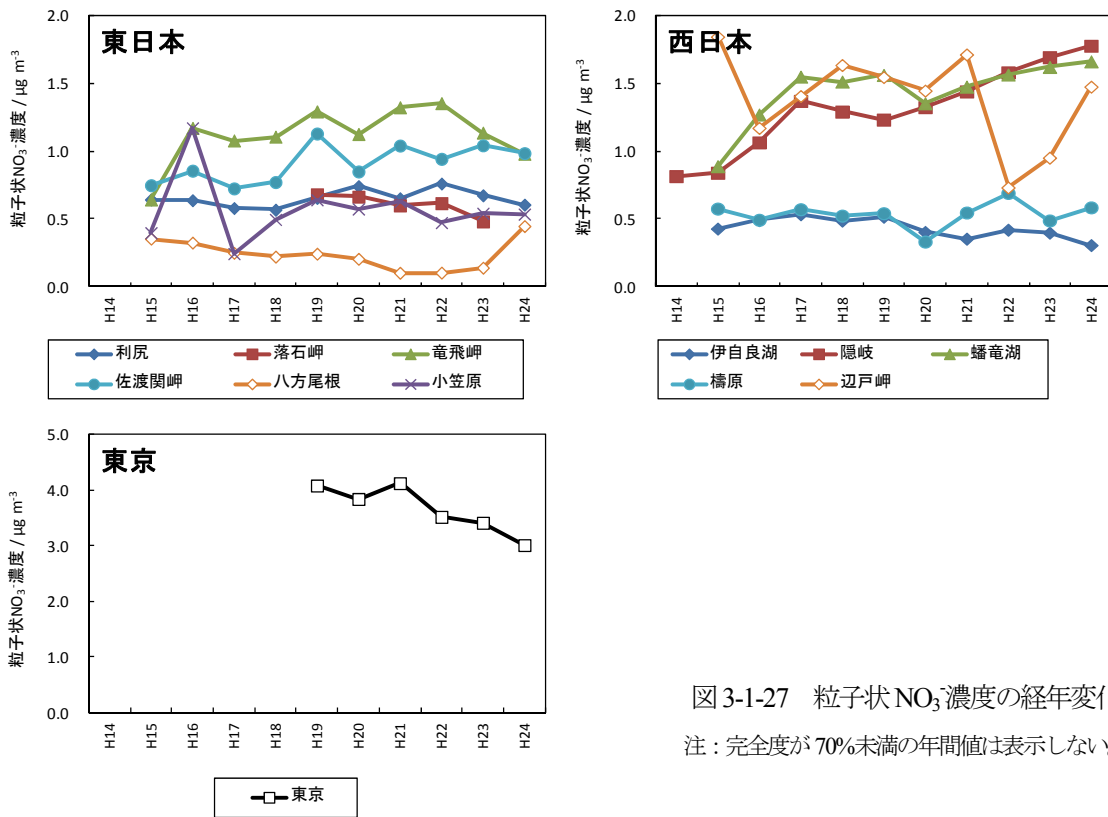


図3-1-27 粒子状 NO<sub>3</sub>濃度の経年変化

注：完全度が70%未満の年間値は表示しない。

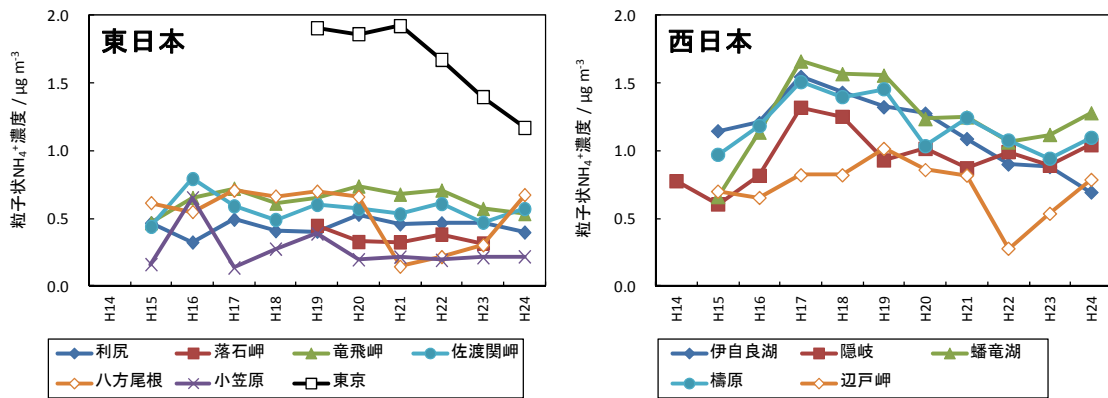


図 3-1-28 粒子状NH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度の経年変化

注：完全度が70%未満の年間値は表示しない。

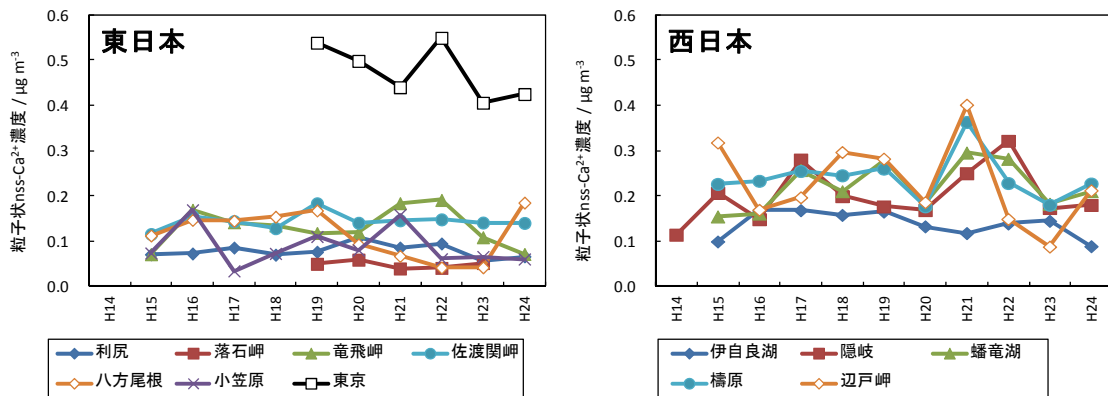


図 3-1-29 粒子状 nss-Ca<sup>2+</sup>濃度の経年変化

注：完全度が70%未満の年間値は表示しない。

なお、O<sub>3</sub>、PM<sub>10</sub>及びPM<sub>2.5</sub>の長期的傾向については、第4章4.1.1及び4.1.2で述べる。



### (3) 大気汚染物質モニタリングにおける評価基準値

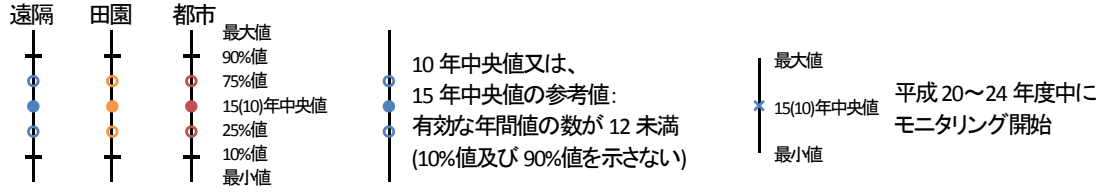
本項では、大気汚染物質モニタリングにおける評価基準値について述べる。基本的には、3.1.1(4)「湿性沈着モニタリングにおける評価基準値」に準じて平成10～24年度の15年中央値を算出するものとする。但し、PM<sub>2.5</sub>（平成15年度モニタリング開始）及びフィルターパック法による大気中ガス・粒子状物質（平成14年度モニタリング開始）についてはデータの蓄積状況を考慮して、平成15～24年度の10年中央値を算出する。10年中央値については10%値及び90%値を基準とした追加的な評価は行わず、有効な年間データ数が8未満の地点・項目を参考値として取り扱う。更に、本報告書の基準年中の平成20～24年度にモニタリングを開始した地点・項目については、データの蓄積が極めて不十分であるとして50%値による15(10)年中央値のみ算出し、25%値及び75%値を基準とした「低い」及び「高い」の評価も行わないこととする。

図3-1-30に、それぞれ各項目の15年中央値(平成10～24年度)及び10年中央値(平成15～24年度)を示す。なお、15(10)年中央値及び評価の基準となる詳細なデータは、巻末の参考資料に記載する。表3-1-3に、大気汚染物質モニタリングにおける15(10)年中央値の評価状況を示す。O<sub>3</sub>では半数を超える13地点で参考値となったが、うち10地点でモニタリング継続年数が12年未満であったことが強く影響している。

表3-1-3 大気汚染物質モニタリングにおける15(10)年中央値の評価状況

	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub> * NO <sub>x</sub> /NO <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	PM <sub>10</sub>	PM <sub>2.5</sub>	フィルター パック法 6項目
平成24年度末 モニタリング実施地点数	13	11	24	11	3	12
15(10)年中央値が 参考値となった地点数	5	5	13	5	0	2
平成20～24年度中の モニタリング開始地点数	1	0	6	0	0	1

**凡例**



＜自動測定機による測定結果＞

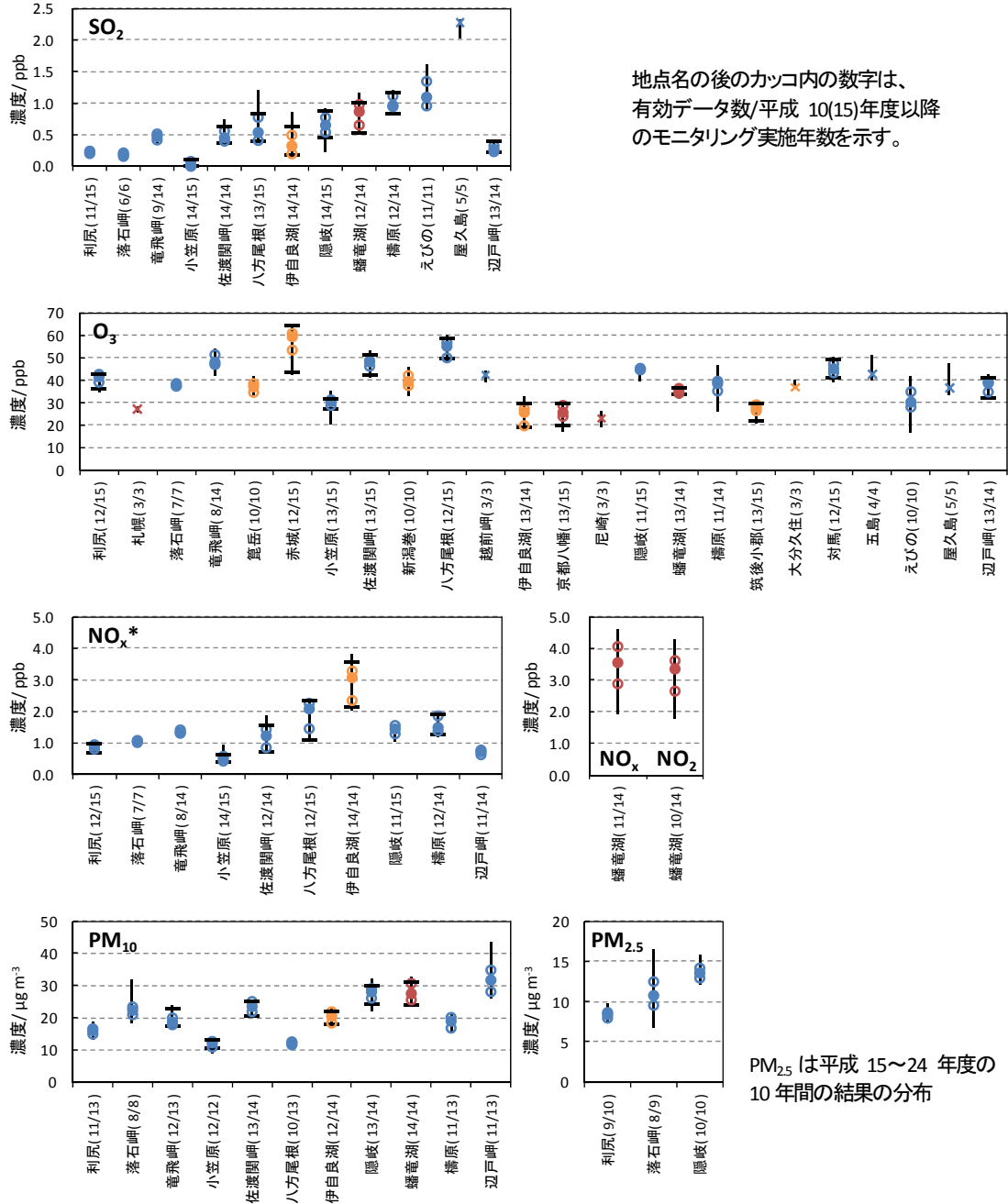


図 3-1-30 平成 10～24 年度における大気汚染物質モニタリング結果の分布

<フィルターパック法による測定結果>

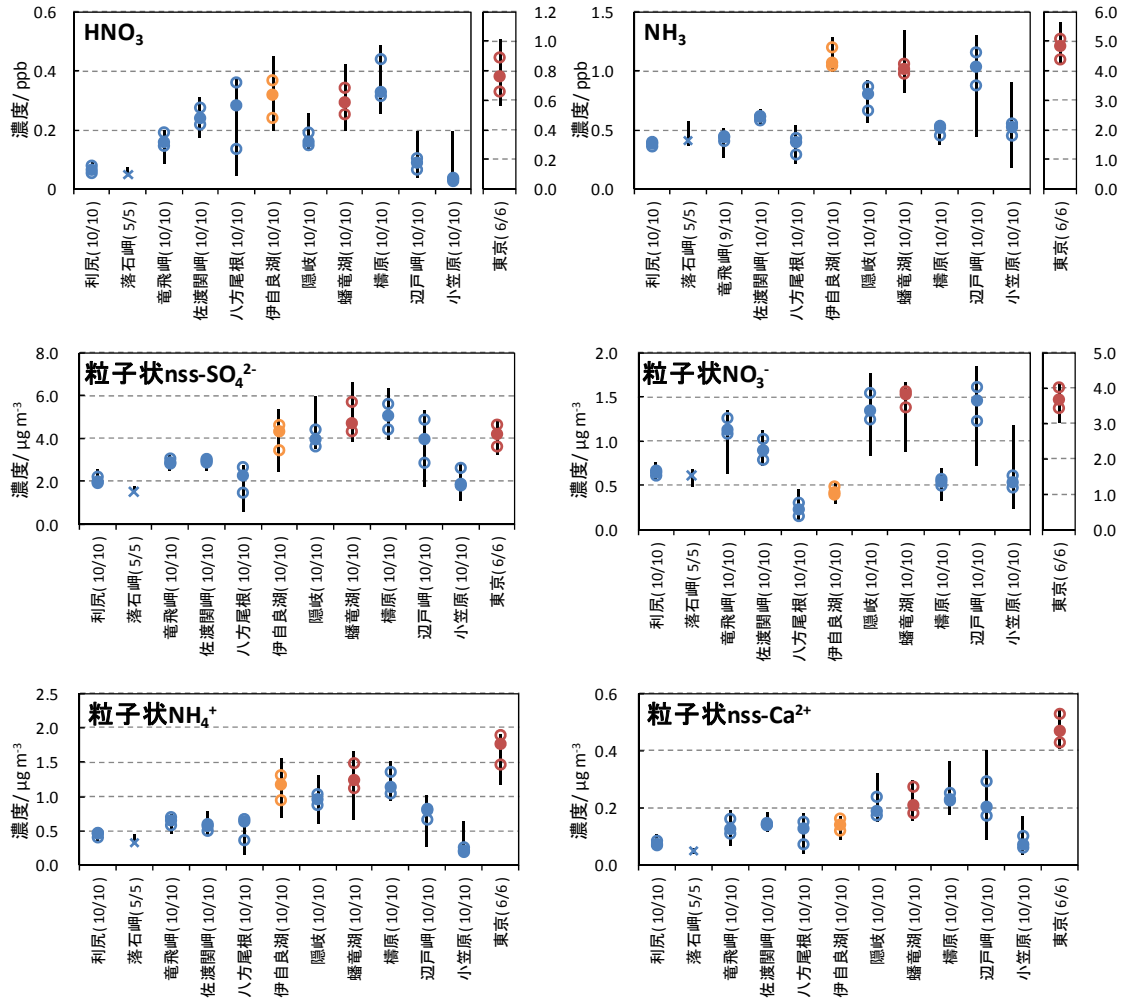


図 3-1-30 平成 10～24 年度における大気汚染物質モニタリング結果の分布 (続き)

注：フィルターパック法は、平成 15～24 年度の 10 年間の結果の分布を示す。

### 3.1.3 越境大気汚染・酸性沈着に関する考察

本項では、国設酸性雨局で得られたモニタリングデータを用いて、越境大気汚染・酸性沈着に関する考察事項について紹介する。1点目として、平成22年にEANETで採択された方法に基づいた乾性沈着量及び総沈着量の算出結果を、2点目として、長年蓄積されたモニタリングデータを用いた、統計的解析手法を用いて湿性沈着の傾向及び起源の推定を行った結果を、3点目として、九州及び辺戸岬で行われた集中観測結果を用いて、越境汚染の解析を行った結果を紹介する。

#### (1) 総沈着量（湿性＋乾性）の推計結果

##### ①国設酸性雨局（東京及び伊自良湖を除く）における沈着量

平成20年1月～24年12月にフィルターパック法により大気中成分を測定した10地点（東京及び伊自良湖を除くEANET局）において、乾性沈着量（ガス状物質： $\text{SO}_2$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{NH}_3$ 、粒子状物質中のイオン成分： $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ ）を推計した。東京及び伊自良湖については地形が平坦でないため他の地点との比較が困難であることから推計から除外した。なお、伊自良湖では集水域モニタリングを行っており、大気汚染物質の流入量及び流出量からみた物質収支の評価において大気からの沈着量を考慮する必要があることから、②で別途整理する。

5年平均値の結果を図3-1-31、図3-1-32に示す。推計方法は大気中成分濃度とその成分の沈着速度の積から求める乾性沈着推定法（Inferential法）[3,4]を用いた。各成分の沈着速度はEANETで採択された「Technical Manual on Dry Deposition Flux Estimation in East Asia」[4]に基づき、測定局で観測されている気象要素（気温、相対湿度、風速、全天日射量、降水量）及び近傍の気象台における雲量データを用いて1時間毎に算出した。各サイトの沈着表面は、周辺1kmの土地利用から森林と草地の割合を求め、それぞれの表面に対する沈着速度を計算して重み付け平均した。各サイトにおける乾性沈着量は、土地利用割合で重み付け平均された沈着速度を大気中成分濃度の時間分解能（2週間）に合わせて平均し、対象とする成分の濃度と沈着速度の積により求めた。なお、「酸性雨長期モニタリング報告書（平成15～19年度）」における乾性沈着推計法は、上記マニュアルの作成前に取りまとめられたため、空気力学的な設定等が異なり、乾性沈着量の比較はできない。

国内EANET局における硫黄及び窒素化合物の年間乾性沈着量（5年平均値）の範囲はそれぞれ1.8～64.9  $\text{mmol m}^{-2} \text{y}^{-1}$ 、2.7～42.1  $\text{mmol m}^{-2} \text{y}^{-1}$ であった。地域別に見ると西日本（隠岐、幡竜湖、橿原）で高い傾向がみられ、硫黄化合物は橿原で、窒素化合物は竜飛岬で最大値を示し、落石岬、小笠原で低かった。硫黄及び窒素化合物の大気中濃度は最大値と最小値では2倍程度の差しかなかったのに対し、沈着速度は最も大きい竜飛岬と最も小さい辺戸岬では最大で3倍以上の差があった。同一の高度における平均風速は竜飛岬が6.7 m/sと最も大きく、各サイトの気象条件の違いによるものと考えられる。また、橿原で大きな $\text{SO}_2$ の沈着量が見られたのは、新燃岳の火山の噴火によって平成23年1月～12月の $\text{SO}_2$ 濃度が他の年と比べて高かったことに起因すると考えられる。

化学種別に乾性沈着量を見ると、硫黄の乾性沈着については、 $\text{SO}_2$ の寄与の方が $\text{nss-SO}_4^{2-}$ よりも大きいという特徴が見られた。窒素の乾性沈着では、多くの地点で $\text{HNO}_3$ 及び $\text{NH}_4^+$ の寄与が大きく、

窒素化合物の乾性沈着量に占める割合はそれぞれ約 20-50%及び約 10-40%であった。

全沈着量に対する乾性沈着量の寄与を考察するために、図 3-1-31、図 3-1-32 では同地点での硫黄化合物及び窒素化合物の湿性沈着量（5 年平均値）も並べて示した。nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の湿性沈着量は、7.5-25.9

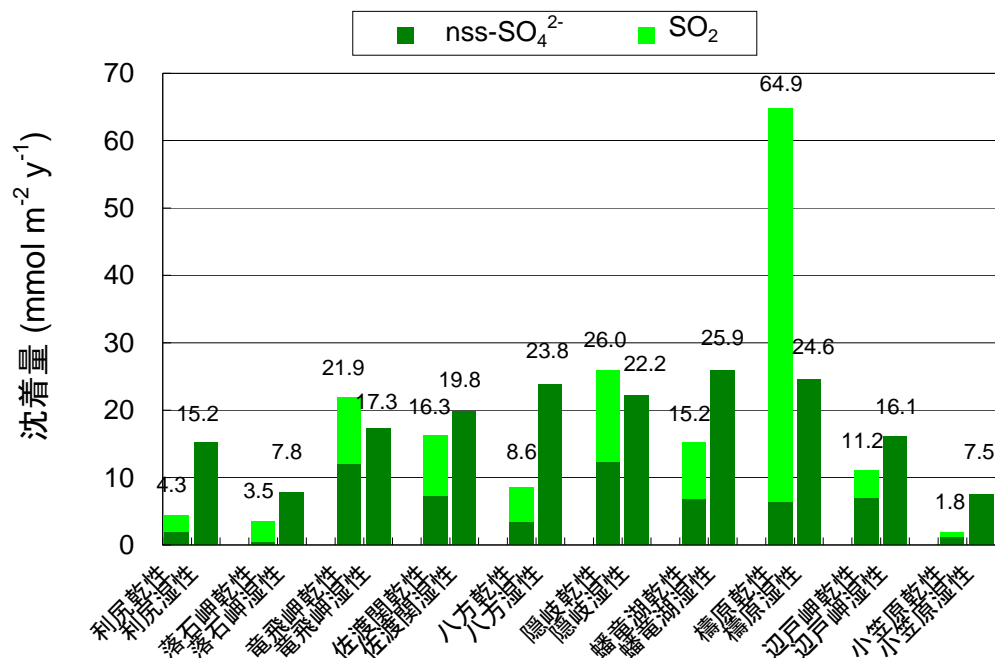


図 3-1-31 平成 20～24 年の国内 EANET 局における硫黄化合物の乾性及び湿性沈着量の 5 年平均値

注：年間完全度が湿性で 80%、乾性で 70%未満のデータを除く。

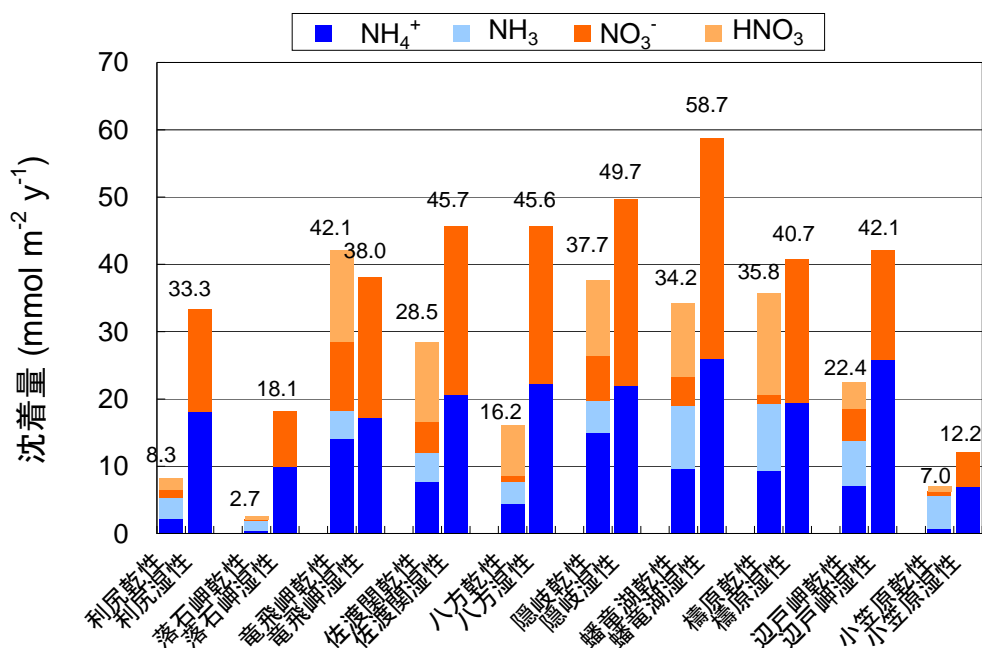


図 3-1-32 平成 20～24 年の国内 EANET 局における窒素化合物の乾性及び湿性沈着量の 5 年平均値

注：年間完全度が湿性で 80%、乾性で 70%未満のデータを除く。

mmol m<sup>-2</sup> y<sup>-1</sup> の範囲にあり、利尻、落石岬、八方尾根、蟠竜湖、辺戸岬、小笠原では湿性沈着量が乾性沈着量に比較して顕著に大きかったが、その他の地点については禰原を除いて湿性沈着量が乾性沈着量と同程度である地点が多かった。一方、窒素化合物の湿性沈着量は 12.2-58.7 mmol m<sup>-2</sup> y<sup>-1</sup> の範囲にあり、多くの地点で全沈着量に対する湿性沈着量の寄与が乾性沈着量と比べて大きかった。一方、竜飛岬では湿性沈着量と同程度の乾性沈着量が算出された。

硫黄の総沈着量は、降水中の nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> の湿性沈着量、及びガス状物質の SO<sub>2</sub> と粒子状物質の nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> の乾性沈着量の総計で、窒素の総沈着量は、降水中の NO<sub>3</sub><sup>-</sup> と NH<sub>4</sub><sup>+</sup> の湿性沈着量、及びガス状物質 (HNO<sub>3</sub>、NH<sub>3</sub>) と粒子状物質 (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) の乾性沈着量の総計で評価した。硫黄の総沈着量の 5 年間平均値は、9.3-89.5 mmol m<sup>-2</sup> y<sup>-1</sup> の範囲であった。地域の特徴を見ると、西日本の遠隔地域、都市地域に位置する、隠岐、蟠竜湖及び禰原で高く、発生源地域から遠く離れている利尻、落石岬及び小笠原で少ない傾向が見られた。窒素の総沈着量の 5 年間の平均値は 19.2-92.9 mmol m<sup>-2</sup> y<sup>-1</sup> の範囲であった。地域の特徴を見ると、都市地域に位置する蟠竜湖で高く、周囲に顕著な発生源がなく、大陸からの長距離輸送の影響も受けにくい利尻、落石岬及び小笠原で総沈着量が少ない傾向を示した。また、日本海側及び太平洋側の地点間では総沈着量に明瞭な相違はみられなかった。

## ②伊自良湖における沈着量

伊自良湖における硫黄化合物、窒素化合物の乾性沈着量の 5 年平均値 (平成 20 年 1 月～24 年 12 月) は、それぞれ 2.4 mmol m<sup>-2</sup> y<sup>-1</sup>、8.5 mmol m<sup>-2</sup> y<sup>-1</sup> と湿性沈着量 (それぞれ 40.6 mmol m<sup>-2</sup> y<sup>-1</sup>、99.3 mmol m<sup>-2</sup> y<sup>-1</sup>) の 10% 未満であった。乾性沈着量が極端に少ない理由として、伊自良湖測定所は谷間に位置するため平均風速が 0.4 m/s と非常に小さく、乾性沈着推定法による評価が過小に見積もられている可能性がある。伊自良湖の乾性沈着量の不確実性に関する考察は、3.2.3 (1) で言及する。

伊自良湖酸性雨測定所は、試料捕集における局地的な状況の基準が湿性沈着モニタリング手引き書 (第 2 版) の規定 [5] に合致しないことから、同測定所の降水組成観測データの地域代表性を検討するため、平成 12 年度から 15 年度を対象に、環境省調査結果を県内 6 地点で実施された岐阜県調査結果 [6] と比較した。

伊自良湖を含めて岐阜県の降水中 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> と NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 濃度は南高北低の傾向が明確であり、周辺地点と比較して伊自良湖の特異性は確認できず、また、降水中 H<sup>+</sup> 濃度は伊自良湖、各務原市、及び八幡町がほぼ同程度の高い値を示した (図 3-1-33)。伊自良湖の湿性沈着量、特に H<sup>+</sup> と NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 沈着量 (H<sup>+</sup>: 89.8 mmol m<sup>-2</sup> y<sup>-1</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>: 58.2 mmol m<sup>-2</sup> y<sup>-1</sup>) は県南部の大垣市 (H<sup>+</sup>: 32.9 mmol m<sup>-2</sup> y<sup>-1</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>: 41.3 mmol m<sup>-2</sup> y<sup>-1</sup>) や各務原市 (H<sup>+</sup>: 55.9 mmol m<sup>-2</sup> y<sup>-1</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>: 41.2 mmol m<sup>-2</sup> y<sup>-1</sup>) よりやや多く、これは同地点の降水量が他の地点に比べ多いことによる。また、降水による葉面からの溶脱が想定される K<sup>+</sup> 濃度については、伊自良湖の観測値は他の地点と同程度で特異性は確認できなかった。なお、伊自良湖の nss-Ca<sup>2+</sup> 濃度が他の地点に比べて低いことは、環境省 (Wet-only) と岐阜県 (ろ過式) の捕集方法の違いを反映しているものと推測される。

結果として、伊自良湖で観測された降水組成観測データが周辺樹木からの乾性沈着成分の溶脱等、オンサイトの特異的な条件の影響を強く受けている傾向は確認できず、同データは岐阜県南西部の地

域を代表しているものと考えられた。

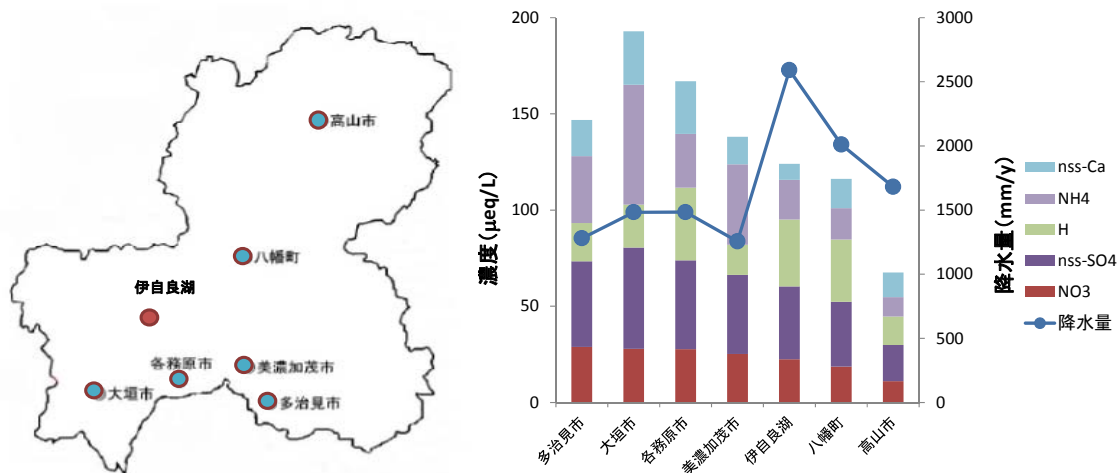


図 3-1-33 岐阜県内の酸性雨調査地点の位置及び伊自良湖と岐阜県調査の降水組成データの比較 (平成 12-15 年度)

### ③EANET と欧米のモニタリングネットワークにおける沈着量の比較

国内 EANET 局、米国における清浄大気状況・トレンドネットワーク (CASTNET)、欧州における長距離移動大気汚染物質モニタリング・欧州共同プログラム (EMEP) で算出された、硫黄及び窒素化合物の湿性、乾性沈着量の 5 年平均値 (平成 20 年 1 月～24 年 12 月) を比較した結果を図 3-1-34、図 3-1-35 に示す。国内 EANET 局は 10 サイト、米国 CASTNET の沈着量は 78 サイトについての平均値で示しており、欧州 EMEP の沈着量は 27 カ国を対象領域としたモデル計算による平均値で示している。国内 EANET 局の硫黄化合物の沈着量については、非海塩由来硫酸イオンと海塩由来硫酸イオンに区別して示しているが、欧米では区別していない。なお、沈着速度の推算是各地域での検討結果に基づいたものであり、3 つのネットワークで異なることに留意する必要がある。

国内 EANET 局における硫黄及び窒素化合物の総沈着量の平均値はそれぞれ  $61.9$ 、 $65.6 \text{ mmol m}^{-2} \text{ y}^{-1}$  であり、ともに欧米の平均値より高かった。特に硫黄の湿性沈着量は欧米に比べて顕著に高かった。この理由として、CASTNET、EMEP での平均年間降水量は、それぞれ約  $1000 \text{ mm}$ 、約  $700 \text{ mm}$  であるのに対し、国内 EANET 局で約  $1800 \text{ mm}$  と降水量が多いことが考えられる。また、特に西日本で硫黄化合物の乾性及び湿性沈着量が大きくなっており、越境汚染の寄与や火山性ガスの放出が沈着量に寄与していると考えられる。窒素化合物については、国内 EANET 局と EMEP では乾性沈着量、湿性沈着量が共に同レベルであるが、CASTNET の湿性沈着量は国内 EANET 局と比べて大きく、降水量の多さがその一因であると考えられる。

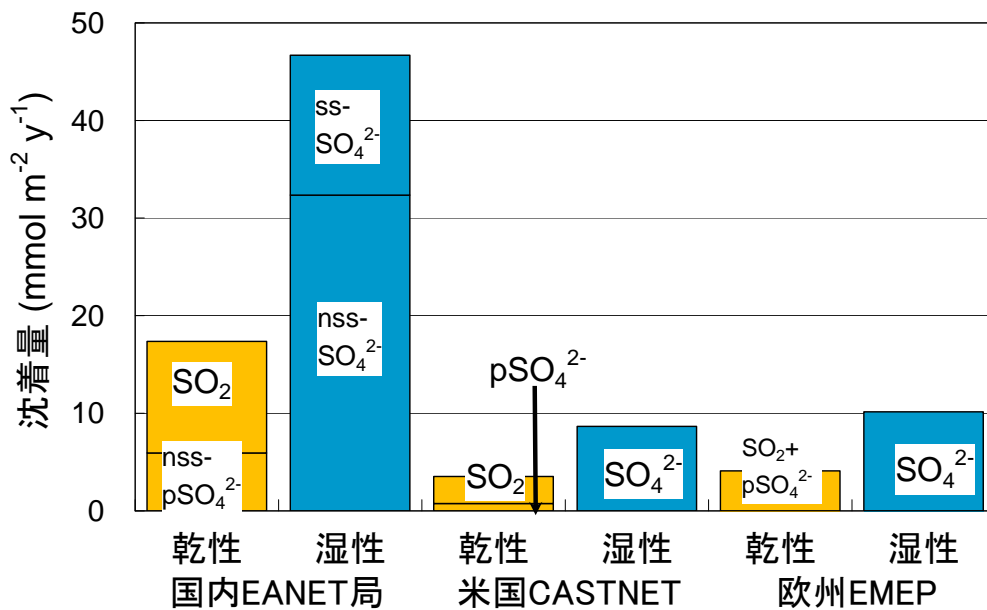


図 3-1-34 国内 EANET 局、米国 CASTNET、欧州 EMEP における硫黄化合物の湿性、乾性沈着量の比較（平成 20～24 年の平均）  
 SO<sub>2</sub>は二酸化硫黄ガス、nss-pSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は非海塩由来粒子状硫酸塩、pSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は粒子状硫酸塩、ss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は湿性沈着中海塩由来硫酸イオン、nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は湿性沈着中非海塩由来硫酸イオン、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は湿性沈着中硫酸イオンを示す。

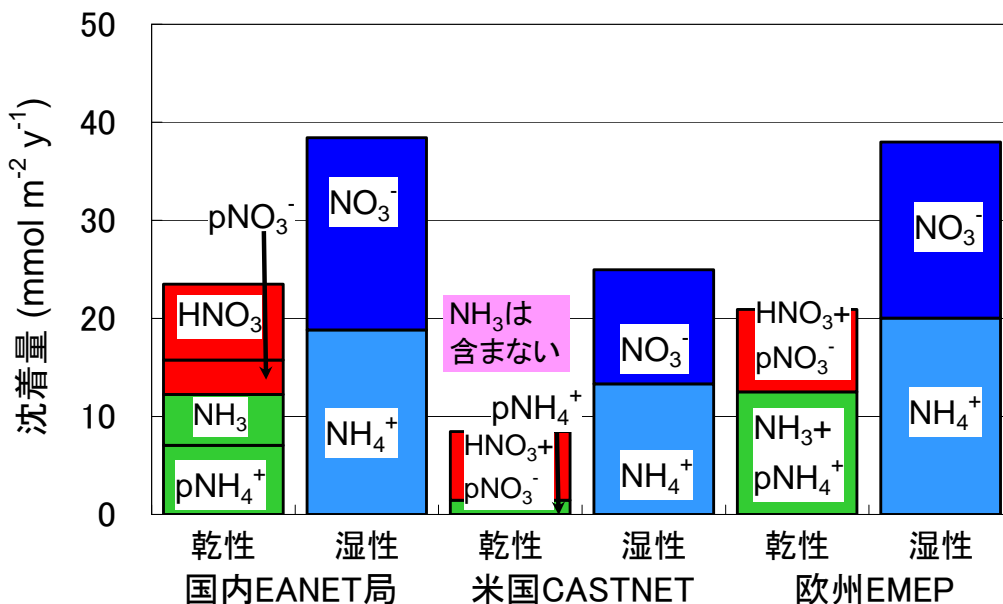


図 3-1-35 国内 EANET 局、米国 CASTNET、欧州 EMEP における窒素化合物の湿性、乾性沈着量の比較（平成 20～24 年の平均）  
 HNO<sub>3</sub>は硝酸ガス、pNO<sub>3</sub><sup>-</sup>は粒子状硝酸塩、NH<sub>3</sub>はアンモニアガス、pNH<sub>4</sub><sup>+</sup>は粒子状アンモニウム塩、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>は湿性沈着中硝酸イオン、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>は湿性沈着中アンモニウムイオンを示す。



## (2) 統計的解析手法を用いたモニタリングデータの解析

### ①低い pH の降水の観測状況

降水の pH は降雨イベント毎に大きく変動しているため、試料の捕集単位が日、週、月と長くなるに従って平均化される。従って、低い pH の降水を把握するためには、捕集単位期間の短い試料のデータを用いるのが適当である。ここでは、平成 15～24 年度に 1 日ごとに降水を捕集した 15 地点（利尻、落石岬、竜飛岬、小笠原、東京、佐渡関岬、八方尾根、越前岬、潮岬（平成 20 年度で日毎捕集を終了）、隠岐、橿原、対馬、五島（平成 20 年度で測定を終了）、えびの及び辺戸岬）の 17,281 試料について、pH の値に対するヒストグラムを図 3-1-36 に示す。最もよく出現した pH は 4.6-4.8 であり、個々の pH を単純に平均すると pH 4.77 であった。pH の出現範囲は 3.32～10.99 で、範囲幅は 7.67 であった。これは酸の原因となる水素イオンの濃度に換算すると 44,000,000 倍も異なっている。pH 4 以下の試料は 763 試料あり、全体の 4.4%を占めた。

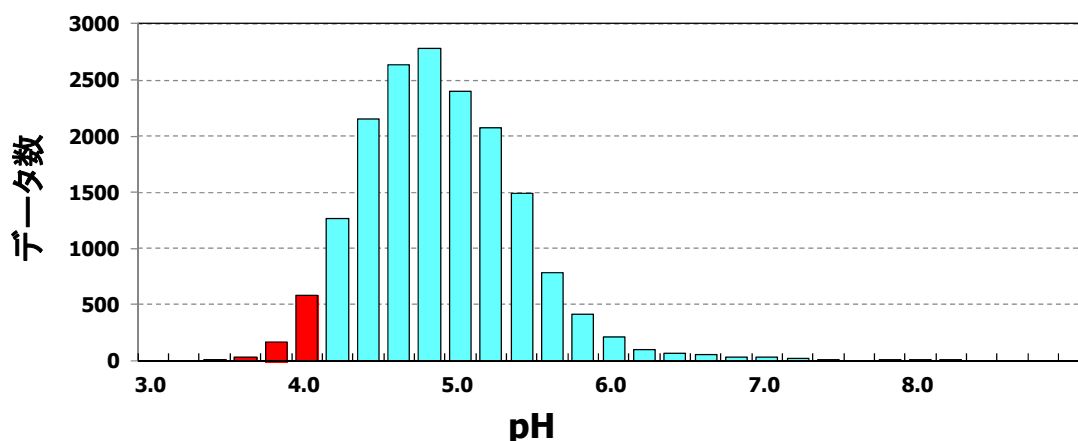


図 3-1-36 平成 15～24 年度における降水の pH 分布（全国 15 地点における日単位捕集）

### ②PMF 法を用いた国内 EANET 局における湿性沈着成分の解析

PMF（Positive Matrix Factorization）法は多変量解析の一つである因子分析の一種であり[7]、発生源の情報が無くても観測データのみから解析できることが特徴である。本節では、国内 EANET 局における湿性沈着成分データから PMF 法を用いて、湿性沈着成分の起源とその寄与について解析を行った結果を示す。

初めに、降水中の  $\text{SO}_4^{2-}$  を例にして PMF 法の概念を説明する。これまで  $\text{Na}^+$  をトレーサーとして  $\text{SO}_4^{2-}$  を海塩由来と非海塩由来に分けて評価していたが、PMF 法を用いると、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  という酸そのものの、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{CaSO}_4$  などの塩、そして海塩性の  $\text{SO}_4^{2-}$  由来等に分類することができる（これら  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  由来等を PMF 法では「因子」と呼ぶ）。更に、それぞれの因子の寄与の程度まで見積もることができる。この解析を応用するには十分な数のデータセットが必要で、最低で 100 セット以上、できれば 300-400 程度の数のデータセットが必要である。先述のように、湿性沈着成分はガス状物

質、二次粒子、鉱物・海塩粒子等に由来する物質の混合体であると言えるので、PMF法を用いた解析は湿性沈着成分の起源とその寄与についての考察に有用である。

国内EANET局のうち、降水試料を日毎に分析している10地点（利尻、落石岬、竜飛岬、佐渡関岬、八方尾根、東京、小笠原、隠岐、橿原、辺戸岬）の平成15～24年度（東京のみ平成19年度～24年度）の湿性沈着成分のデータセット（データ数683～1604）を対象とし、PMF法による解析を行ったところ、4つの特徴的な因子が抽出でき、それらの主要成分は以下の通りと解釈した。

(i) 酸由来： $\text{H}_2\text{SO}_4$ と $\text{HNO}_3$

この因子は、 $\text{H}^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ が大きな寄与を占め、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ あるいは $\text{HNO}_3$ に由来すると解釈できる。この因子の寄与が大きいと降水のpHは低くなる。

(ii) アンモニウム塩由来： $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ と $\text{NH}_4\text{NO}_3$

$\text{NH}_4^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ が大きな寄与を占め、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ や $\text{NH}_4\text{NO}_3$ のようなアンモニウム塩に由来すると思われる。この因子は酸がアンモニアによって中和され弱酸性を示し、降水の酸性化にはわずかに寄与すると考えられる。

(iii) カルシウム塩由来： $\text{CaSO}_4$ と $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

$\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ が大きく寄与し、 $\text{CaSO}_4$ あるいは $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ のような中性のカルシウム塩に由来する因子と解釈できる。この因子は、酸が $\text{CaCO}_3$ などの塩基性カルシウムで中和されるプロセスに対応すると推測される。 $\text{CaCO}_3$ は主に黄砂粒子に由来すると考えられる。

(iv) 海塩等由来の因子

$\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ が大きな寄与を占め、それらの組成も海水比に非常に近いため、主に海塩由来の因子と解釈できる。降水のpHにはほとんど影響しない。

図3-1-37及び図3-1-38に、各地点における降水中 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ の期間平均濃度に対してそれぞれの因子からの寄与量の積み上げグラフを示す。各因子からの寄与量の総和と実観測による硫酸イオン、硝酸イオン濃度がほぼ一致したことから、降水中 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ は酸由来、アンモニウム塩由来、カルシウム塩由来、海塩等由来、その他（特徴が同定できなかった因子）のいずれかで説明することができる。

$\text{SO}_4^{2-}$ については、沿岸地点（利尻、落石岬、竜飛岬、佐渡関岬、隠岐、辺戸岬）で海塩等由来の因子の寄与が大きく、すなわち海塩性 $\text{SO}_4^{2-}$ の寄与が大きいことが見いだされた。また、多くの地点で、酸由来の因子が海塩等由来以外の因子の寄与の半分程度を占め、nss- $\text{SO}_4^{2-}$ の半分程度は $\text{H}_2\text{SO}_4$ そのものが降水に取り込まれて沈着したものであると推察される。なお、橿原では他の地点とは異なる酸由来の因子が、東京では他の地点とは異なるアンモニウム塩由来の因子が抽出されたので、別の色で示した。

$\text{NO}_3^-$ については、 $\text{HNO}_3$ そのものに由来する因子が小笠原と隠岐を除けば30～60%を占めていた。なお、 $\text{NO}_3^-$ についても、橿原では他の地点とは異なる酸由来の因子が、東京では他の地点とは異なるアンモニウム塩由来の因子が抽出されたので、別の色で示した。竜飛岬、佐渡関岬では、酸由来因子の寄与が全体の50%と他の地点に比べて比較的高いことがわかる。これらの地点は日本海側に

位置しているので、大陸からの長距離輸送の影響等、その原因について今後更なる検討が必要である。また、 $\text{NO}_3^-$ でも $\text{SO}_4^{2-}$ の場合と同じ海塩等由来の因子が抽出されたが、海塩には硝酸イオンは含まれないことから、海塩粒子以外の起源によるものであると考えられる。

ここで示した国内 EANET 局の湿性沈着データに対する PMF 法による統計解析では、硫酸イオンと硝酸イオンに関する組成について、成分の起源推定に繋がる詳細な結果が得られたと判断される。今後、これらの結果から示唆される情報を湿性沈着の観測データそのものの変動解析、後方流跡線解析、輸送沈着モデル等による解析と合わせた総合解析に活用していくことが有用である。

#### **統計解析による湿性沈着の組成を決める化学的因子**

降水中のイオンは、一般にガス・粒子として存在する種々の化合物に由来する。例えば、降水中の硫酸イオン( $\text{SO}_4^{2-}$ )は強酸である硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )から放出されるだけでなく、弱酸性の硫酸アンモニウム( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ )や中性の硫酸カルシウム( $\text{CaSO}_4$ )などの塩や、弱塩基性の海水由来の海塩粒子からも放出される。海塩粒子からの海塩性硫酸イオン(ss- $\text{SO}_4^{2-}$ )は海水の主成分であるナトリウムイオン( $\text{Na}^+$ )をトレーサーとして評価されるが、それ以外の $\text{SO}_4^{2-}$ の由来を区別するのは困難である。

PMF のような統計解析を応用してそれぞれの寄与を見積もる方法は、粒子状物質中成分の起源推定に良く用いられ、降水組成の解析に適用された事例が見られる[8]。この手法は硝酸イオン( $\text{NO}_3^-$ )のような他のイオン種についても適用でき、今後、湿性沈着データの解析、解釈に有用な手法と期待されるので、酸・塩基の化学的理論に基づいた考察と相補的に発展することが望まれている。

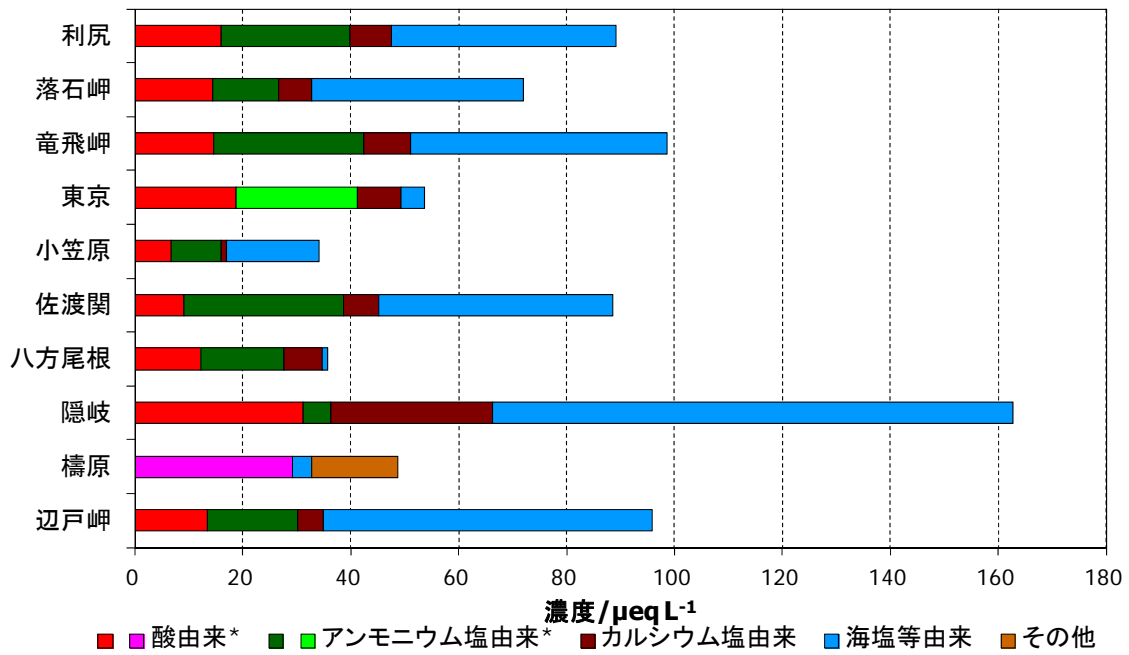


図 3-1-37 各地点における降水中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>に対する各因子の寄与（平成 15～24 年度の期間平均）

\* 酸由来及びアンモニウム塩由来は異なる複数の因子が抽出された。

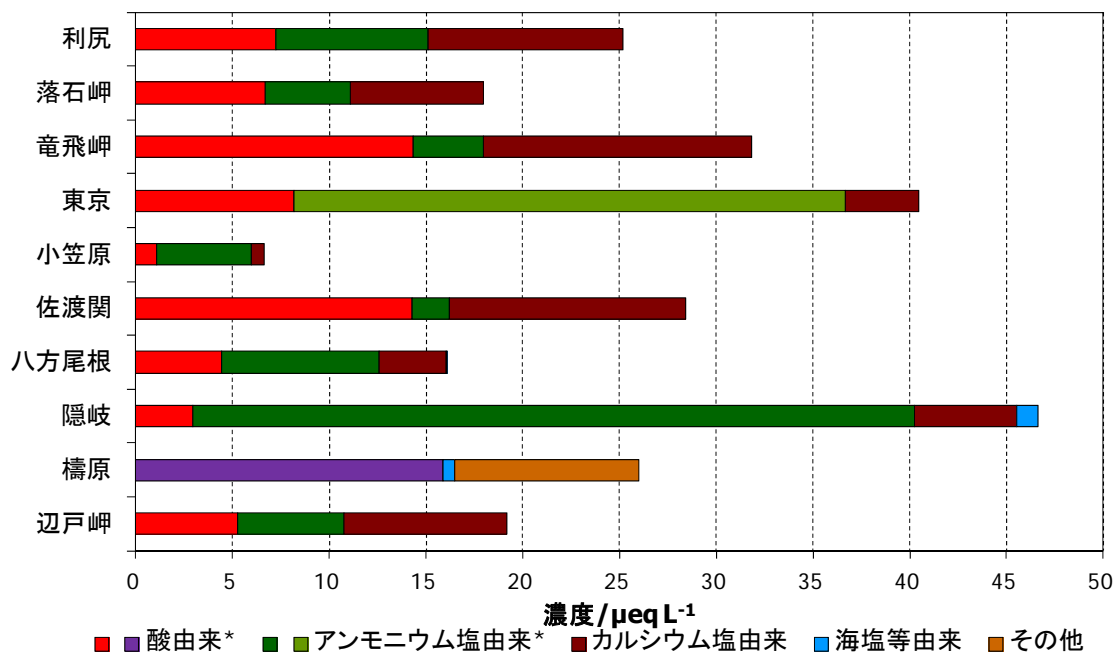


図 3-1-38 各地点における降水中 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>に対する各因子の寄与（平成 15～24 年度の期間平均）

\* 酸由来及びアンモニウム塩由来は異なる複数の因子が抽出された。

### (3) 九州・沖縄地区におけるガス・粒子状物質濃度変動の解析

#### ①九州での観測事例

福江島は九州西部に位置し、中国大陸北部からの越境大気汚染の観測に適した地点である。福江島大気観測施設には、千葉大学、国立環境研究所、海洋研究開発機構の観測施設が設けられ、大気微量成分の観測を行っている。

図3-1-39は、平成15年3月に福江島で観測された、粒子状 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、有機成分組成の時間変動を示している[9]。粒子状成分の測定にはエアロゾル質量分析計 (Aerosol mass spectrometer : AMS) を使用している。AMSは粒径 $1\ \mu\text{m}$ 以下の粒子状物質を約 $600^\circ\text{C}$ で蒸発させ、電子衝撃法でイオン化したものを、四重極質量分析計で分析することで約10分の時間分解能で微小粒子に含まれる化学組成を測定できる装置である。3月25日0時頃から $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、有機成分濃度の上昇が見られた。濃度上昇が見られた時期の後方流跡線を図3-1-40に示す。3月25日～26日にかけて中国東北部からの移流が卓越しており、この地域を起源とする大気物質の越境汚染が濃度の時間変動に影響していることが分かった。

平成19年5月8～9日にかけて九州から東日本の広い範囲で光化学オキシダント注意報が発令され、大きな注目を浴びた。光化学オキシダント・対流圏オゾン検討会中間報告[10]によると、このときには、東シナ海に位置する高気圧の北側の西風によってアジア大陸東岸から流れ出した汚染気塊が朝鮮半島南部を経て、九州北部から東日本の広い範囲に高濃度のオゾン域を形成したものと考えられ、中国や韓国からの越境汚染の影響を受けていた可能性が指摘されている。図3-1-41に示すように、福江島でも $\text{O}_3$ 濃度の上昇とともに、粒子状 $\text{SO}_4^{2-}$ 、有機成分濃度の上昇が観測され、広域的な汚染が福江島にも影響を及ぼしていることが分かった。

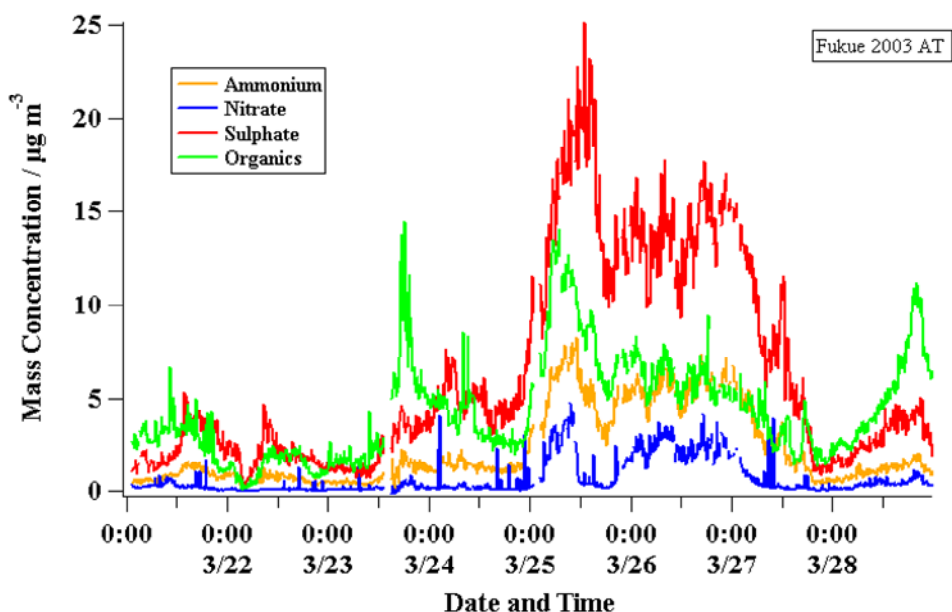


図3-1-39 福江島における粒子状 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、有機成分の時間変動 (平成15年3月)

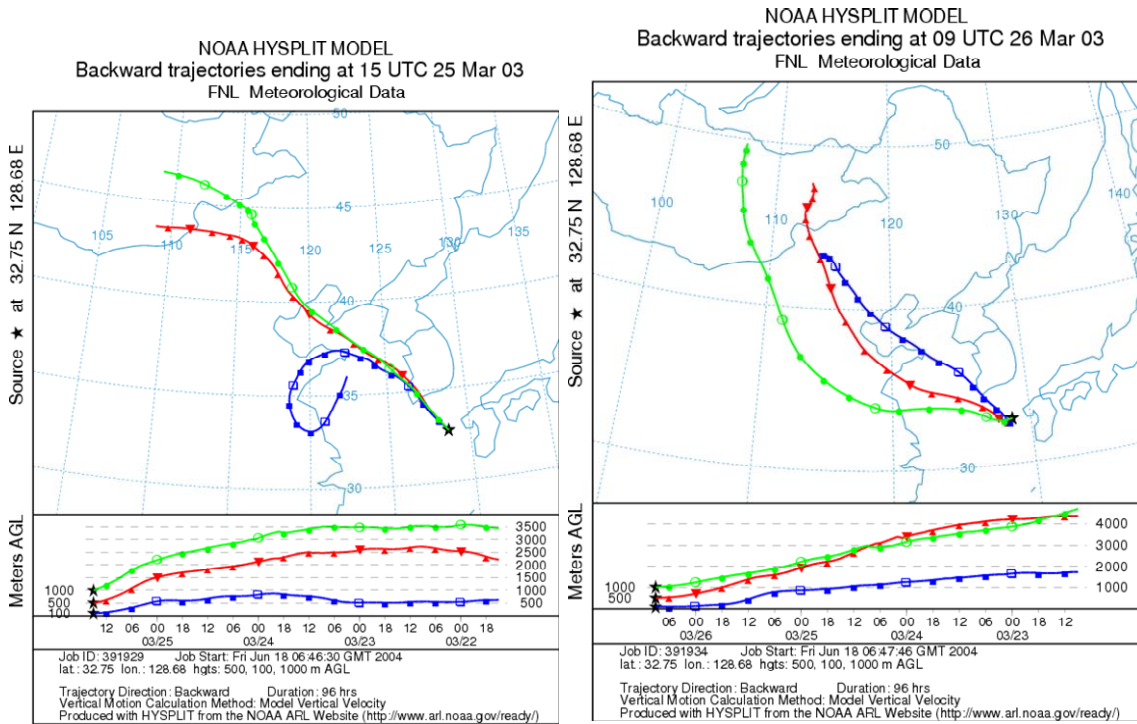


図3-1-40 福江島における後方流跡線 (平成 15 年 3 月 25~26 日解析時間: 96 時間)

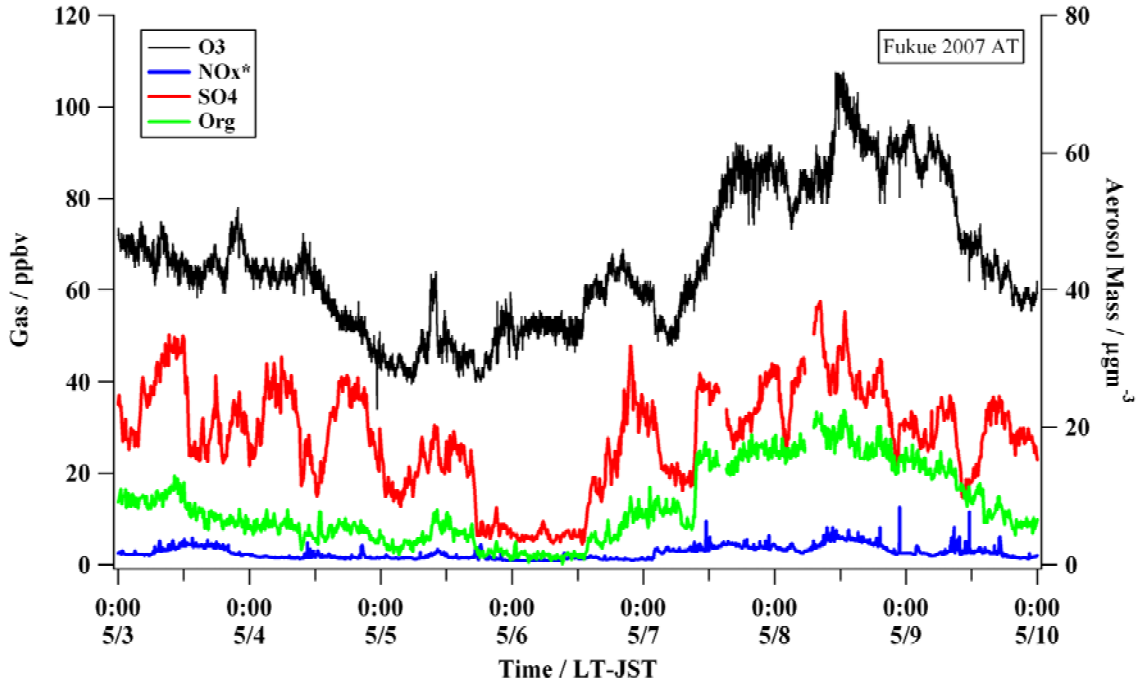


図3-1-41 福江島における粒子状  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_x^*$ , 粒子状  $\text{SO}_4^{2-}$  及び有機成分の時間変動 (平成 19 年 3 月)

図3-1-42は、平成21年4月に Taperd Element Oscillating Microbalance (TEOM) を用いて観測された福江島と福岡市における PM<sub>2.5</sub> 濃度の時間変動を示している[11]。4月5日深夜から6日にかけて、福岡市で急激な PM<sub>2.5</sub> の濃度上昇が観測されたが、最大濃度は福江島より8時間遅れて観測された。また4月7日夜から数日にわたって高濃度の PM<sub>2.5</sub> が観測され、8日には福江島で1時間平均値が 90 μg/m<sup>3</sup> の最大濃度が、福岡市では福江島での最大濃度の観測から12時間後に 80 μg/m<sup>3</sup> の最大濃度を示した。福江島のピークに続く福岡市のピークは常に観測されるわけではなく、4月16日には福江島のみ PM<sub>2.5</sub> 濃度が上昇していた。このように春季には九州北部でしばしば1時間値が環境基準レベルを超える高濃度の PM<sub>2.5</sub> が観測され、両者の濃度変動がほぼ一致していることから、越境大気汚染の影響が短期的にみても、九州北部全域で起こっていることがわかる。高濃度の PM<sub>2.5</sub> が観測されるときには、特徴的な気象状況と輸送パターンがあり、4月5日以降の高濃度は九州付近の前線の通過と同期しており、4月7日以降の高濃度はアジア大陸東岸に蓄積されていた汚染物質が大陸東岸からの移動性高気圧の張り出しと共に輸送されたと説明付けられる。

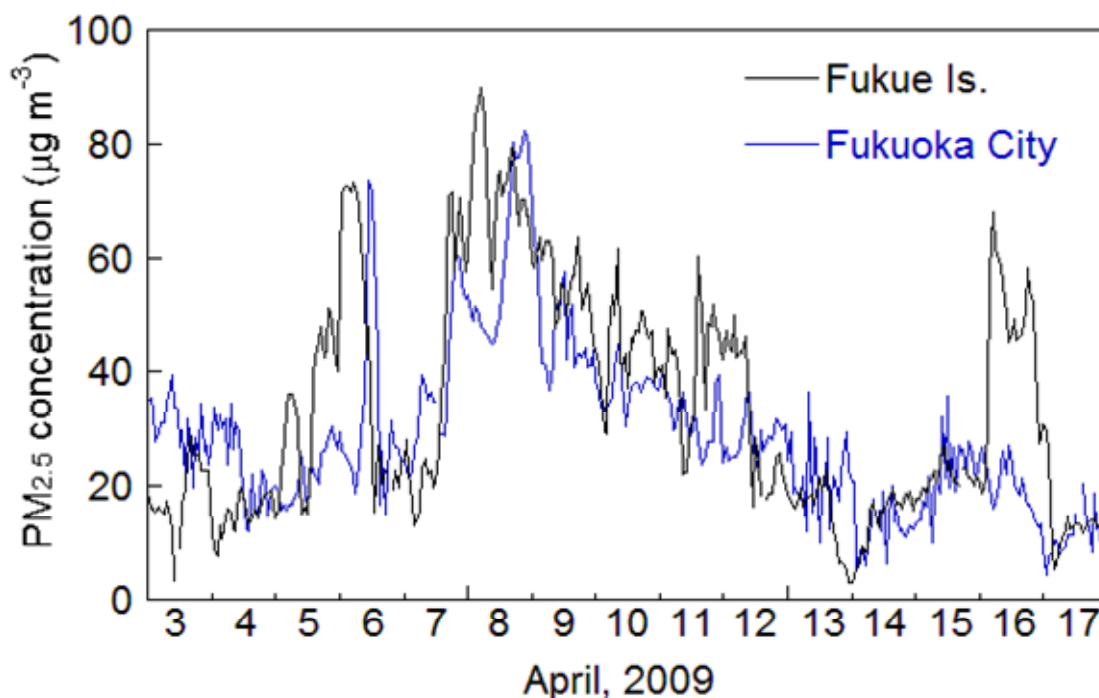


図3-1-42 福江島と福岡市における PM<sub>2.5</sub> 濃度の時間変動（平成21年4月）

図3-1-43は、平成21年4月～22年4月の期間の福江島、長崎市、福岡市における PM<sub>2.5</sub> 濃度の月間値を比較したものである[12]。いずれの地点でも春季（平成21年4月）と秋季（平成21年10月）に PM<sub>2.5</sub> 濃度の極大が見られ、季節変動の挙動が類似している。福江島は遠隔地域、長崎市及び福岡市は都市地域に位置しているにもかかわらず3地点の挙動が類似していたことから、年間を通じて九州北部では、長距離輸送の影響が大きいことを示している。平成21年4月の平均濃度が高かった原因は、4月7日以降移動性高気圧の張り出しによって、図3-1-42に示すように高濃度の PM<sub>2.5</sub> が維持されたものであると考えられ、平成21年10月の平均濃度が高かった原因も同様に、移動性高気圧によって渤

海北岸から朝鮮半島を通過した空気塊が、九州北部に長時間滞留したためと考えられる。

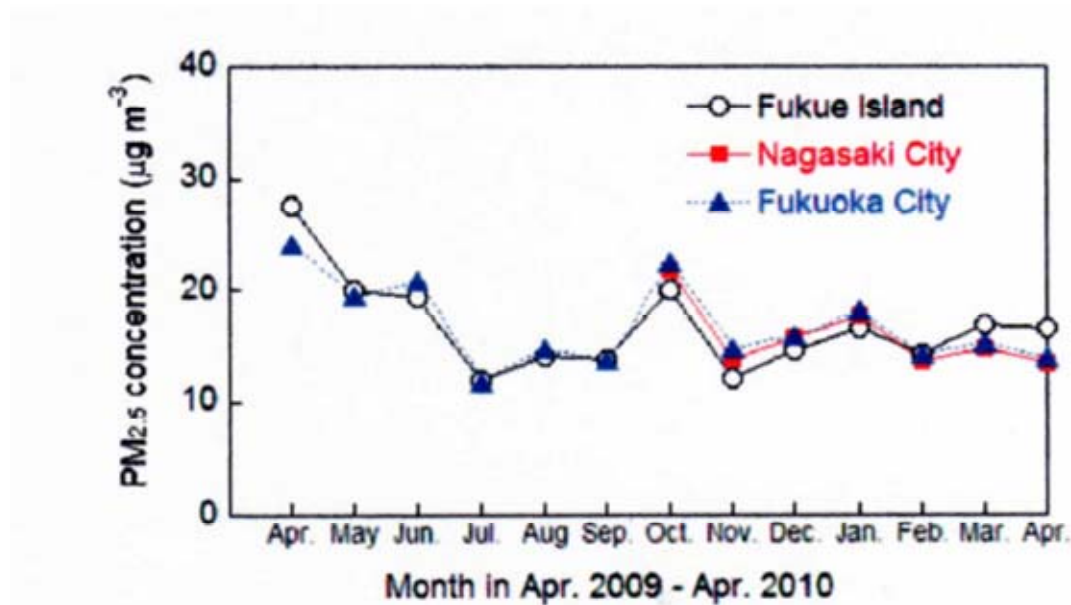


図 3-1-43 福江島、長崎市、福岡市における PM<sub>2.5</sub>濃度の月間値の比較 (平成 21 年 4 月～22 年 4 月)

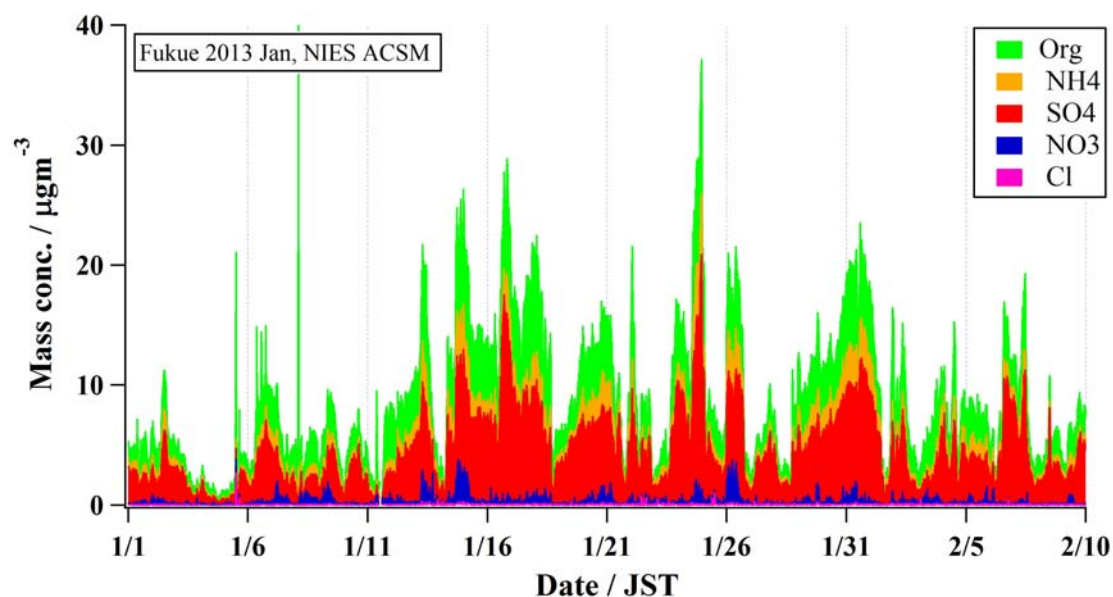


図 3-1-44 福江島における粒子状 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, 有機成分の時間変動 (平成 25 年 1～2 月)

平成 25 年 1 月に北京などの中国中東部の都市域で広範囲に PM<sub>2.5</sub> に起因するスモッグが発生し、PM<sub>2.5</sub> の大気汚染が社会的に注目された。図 3-1-44 は、平成 25 年 1～2 月に AMS により福江島で観測された、粒子状 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, 有機成分組成の時間変動を示している。1 月 30 日から NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 有機成分濃度の上昇が見られた。北京の米国大使館における PM<sub>2.5</sub> の日平均値は、1 月 28 日には 400 µg/m<sup>3</sup> を超える高濃度の値が観測され[13]、この高濃度の汚染物質を含む空気塊の影響が福江島の粒子



成分組成に影響されていると考えられる。鶴野らが行ったモデル計算によると平成25年1月のPM<sub>2.5</sub>濃度が、平成24年1月と比べて中国の華北平原を中心に非常に高かったことが示されている[13]。このときには、シベリア高気圧強度が弱く、高気圧の中心が北京付近に位置し大気が安定していたためであると考えられる。一方、九州域における両年の濃度差は約2%であり、中国の高濃度が九州域のPM<sub>2.5</sub>濃度に影響を与えなかったと考えられる。気象条件によっては今後も中国でのPM<sub>2.5</sub>の高濃度汚染の起こる可能性が高まり、福江島での成分分析の結果を利用して発生源の感度解析を行う必要がある。

## ②辺戸岬での観測事例

国立環境研究所により設置された沖縄辺戸岬大気・エアロゾル観測ステーション (Cape Hedo Aerosol and Atmosphere Monitoring Station : CHAAMS) でも、AMSによるエアロゾル化学組成、フィルターサンプラーによる金属元素、芳香族炭化水素等の微量成分、ライダー観測によるエアロゾル高度分布、その他微量大気成分の観測が行われている。CHAAMSは、国設辺戸岬酸性雨測定所に隣接しており、越境大気汚染・酸性雨長期モニタリング中間報告(平成20～22年度)[14]に記載されたように、国設酸性雨局のデータはCHAAMSで取得されたデータとの相互比較や、両者のデータを組み合わせた越境大気汚染の詳細な解析に活用されている。また、沖縄本島地区は揚子江流域や中国南部からの移流の影響も受けており、福江島の観測と組み合わせて北東アジア全体の越境大気汚染の状況を包括的に把握することができる。

図3-1-45は、平成17年3月に観測された、辺戸岬における粒子状NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、有機成分濃度及びTEOMで測定したPM<sub>2.5</sub>濃度の時間変動を示している[15]。3月18日に高濃度のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が観測されているが、この高濃度の現象は特定の気象パターンと関係付けられる。すなわち、寒冷前線が沖縄本島付近を通過した後、高気圧が上海付近に侵入してきたときに、空気塊が通常山東半島から沖縄本島付近に移動しており、中国中部の沿岸地方の影響を強く受けていることが示唆される。

大気汚染物質の輸送は、黄砂の飛来と同期する場合がしばしば見られる。図3-1-46は、平成22年3月に観測された、CHAAMSにおける粒子状NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup>、有機成分濃度の時間変動を示している。3月21日に高濃度のエアロゾル成分が観測されているが、このときに巨大な黄砂の帯が沖縄～北海道まで日本列島を覆っていた。このような場合にはPM<sub>2.5</sub>濃度も非常に高濃度になることがある。福岡県の大牟田市ではPM<sub>2.5</sub>濃度の1時間値が300μg/m<sup>3</sup>を超える事例が観測された。

九州・沖縄地区における観測結果は、PM<sub>2.5</sub>濃度の時間変動を考察する際には、成分濃度の変動を追跡し起源を推定すること、高濃度になる特定の気象条件を特定すること、黄砂の飛来現象と関連付けることが必要になることを示している。

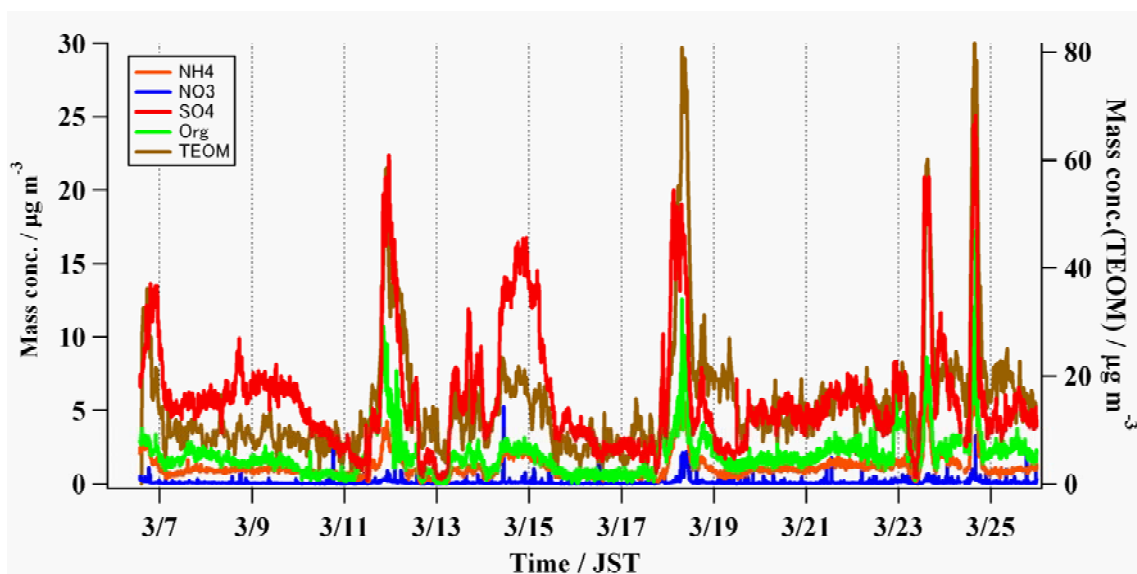


図 3-1-45 辺戸岬における粒子状  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , 有機成分濃度及びTEOMで測定した  $\text{PM}_{2.5}$  濃度の時間変動 (平成 17 年 3 月)

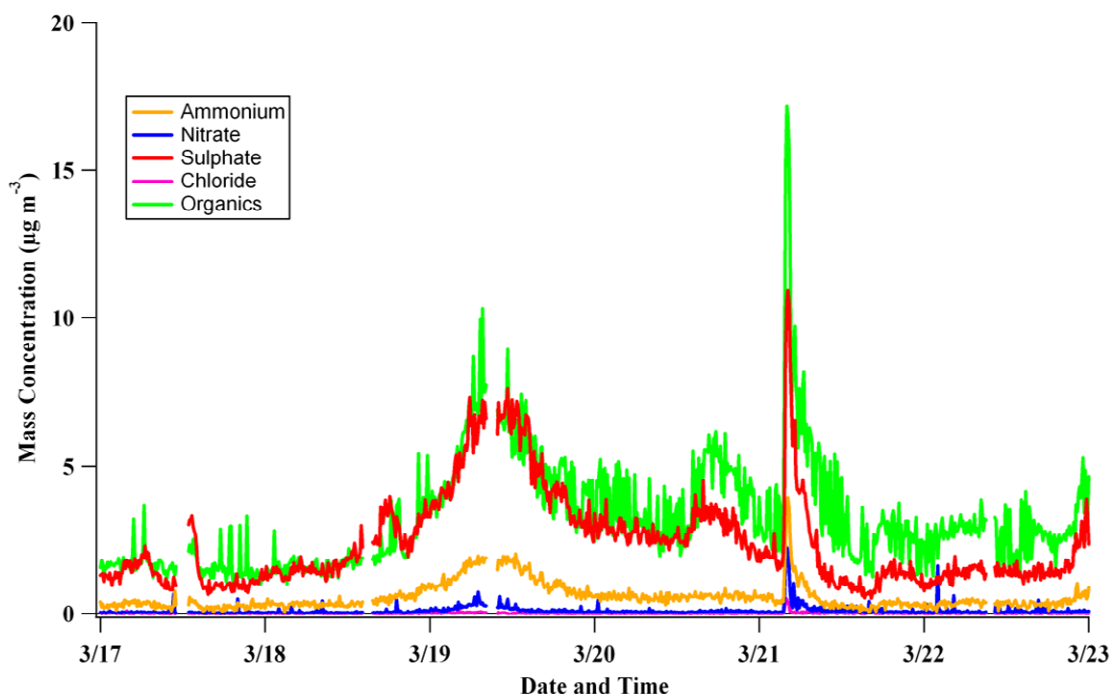


図 3-1-46 辺戸岬における粒子状  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ , 有機成分濃度の時間変動 (平成 22 年 3 月)

### (3.1 の引用文献)

- [1] 気象庁, 気象観測統計指針 (平成 17 年 1 月 1 日制定、平成 25 年 11 月 1 日改訂).
- [2] 森博明, 北田敏廣, “濃尾平野における高濃度日の出現状況と気象条件との関係” *大気環境学会誌* vol. 34, no. 5, pp. 352-375, 1999.
- [3] 松田和秀, “入門講座 大気沈着 –第 1 講 乾性沈着–” *大気環境学会誌* vol. 44, no. 4, pp. A1-A7, 2009.
- [4] Network Center for EANET, Technical Manual on Dry Deposition Flux Estimation in East Asia, Niigata: Asia Center for Air Pollution Research, 2010. <http://www.eanet.asia/product/index.html>
- [5] 環境省, 湿性沈着モニタリング手引き書 (第 2 版) pp. 3-5, 2001.
- [6] 大平武俊, 角田寛, “岐阜県における酸性雨の実態 –降水中の pH, EC, イオン成分(1998-2003)–” *岐阜県保健環境研究所所報* vol. 12, pp. 19-24, 2004.
- [7] P. Paatero and U. Tapper, "Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values" *Environmetrics*, vol. 5, no. 2, pp. 111-126, 1994.
- [8] P. Anttila, P. Paatero, U. Tapper and O. Järvinen, "Source identification of bulk wet deposition in Finland by positive matrix factorization" *Atmos. Environ.*, vol. 29, no. 14, pp. 1705-1718, 1995.
- [9] A. Takami, T. Miyoshi, A. Shimono and S. Hatakeyama, "Chemical composition of fine aerosol measured by AMS at Fukue Island, Japan during APEX period" *Atmos. Environ.*, vol. 39, no. 27, pp. 4913-4924, 2005.
- [10] 光化学オキシダント・対流圏オゾン検討会, 光化学オキシダント・対流圏オゾン検討会報告書中間報告 pp. 12-13, 2007.
- [11] 兼保直樹, 高見昭憲, 佐藤圭, 畠山史郎, 林政彦, 原圭一郎, C. Lim-Serok, A. Joon-Young, “九州北部における春季の高濃度 PM<sub>2.5</sub> と長距離輸送” *大気環境学会誌* vol. 45, no. 5, pp. 227-234, 2010.
- [12] 兼保直樹, 高見昭憲, 佐藤圭, 畠山史郎, 林政彦, 原圭一郎, 河本和明, 山本重一, “九州北部の離島および大都市部における PM<sub>2.5</sub> 濃度の通年での挙動” *大気環境学会誌* vol. 46, no. 2, pp. 111-118, 2011.
- [13] 鶴野伊津志, 弓本桂也, 原由香里, 板橋秀一, 金谷有剛, 杉本伸夫, 大原利眞, “何故 2013 年冬季の中国で PM<sub>2.5</sub> が高濃度になったか?” *大気環境学会誌* vol. 48, no. 6, pp. 274-280, 2013.
- [14] 環境省, 越境大気汚染・酸性雨長期モニタリング中間報告 (平成 20~22 年度) pp. 38-41, 2012.
- [15] A. Takami, T. Miyoshi, A. Shimono, N. Kaneyasu, S. Kato, Y. Kajii and S. Hatakeyama, "Transport of anthropogenic aerosols from Asia and subsequent chemical transformation" *Atmos. Environ.*, vol. 39, no. 27, pp. 4913-4924, 2005.