

**越境大気汚染・酸性雨
長期モニタリング報告書
(平成20～24年度)**

(案)

平成26年3月

環 境 省

はじめに

酸性雨については、1960年代に欧米において湖沼の酸性化及び森林被害が国際問題となり、1970年代には我が国においても湿性大気汚染が問題となりました。このため、環境省（庁）では、我が国における酸性沈着の状況やその影響を把握し、悪影響の未然防止を目的として、昭和58年度に酸性雨対策調査を開始しました。さらに、広域的かつ長期的な酸性雨モニタリングを継続的に実施するため、平成14年3月に「酸性雨長期モニタリング計画」を策定し、平成15年度から同計画に基づき、湿性・乾性沈着モニタリング、陸水モニタリング及び土壌・植生モニタリングを地方公共団体の協力を得て実施しています。また、同計画は越境大気汚染問題への関心の高まりを受け、酸性沈着のみならずオゾンやエアロゾルも対象に越境大気汚染を監視することを明確にするとの観点から、平成21年3月に内容を一部改定するとともに、名称を「越境大気汚染・酸性雨長期モニタリング計画」と改めました。

本報告書は、越境大気汚染・酸性雨モニタリング（平成20～22年度）中間報告（平成24年6月）の内容にさらに2年間のモニタリング結果を加えて、平成20年度から24年度に実施した長期モニタリングの結果を中心に取りまとめたものです。取りまとめに当たっては、環境省に設置した越境大気汚染・酸性雨対策検討会並びにその分科会である大気分科会及び生態影響分科会、さらに一般財団法人日本環境衛生センターアジア大気汚染研究センター（旧称：財団法人日本環境衛生センター酸性雨研究センター）に設置した3つのワーキンググループ（大気モニタリングデータ総合解析、酸性沈着の生態系影響評価及びオゾン等の植物影響評価）において解析、評価、検討を行ってきました。

この場を借りて、本モニタリングの実施及び取りまとめにご協力いただいた関係各位に深く感謝の意を表します。

平成26年3月
環境省水・大気環境局

越境大気汚染・酸性雨対策検討会 名簿

座長 秋元 肇	(一財) 日本環境衛生センター アジア大気汚染研究センター 所長
岩間 千晃 ^{*1}	全国環境研協議会 酸性雨広域大気汚染調査研究部会長 (名古屋市環境科学研究所長)
植田 洋匡	京都大学 名誉教授
鶴野 伊津志 ^{*2}	九州大学 応用力学研究所 教授
太田 誠一	(公財) 国際緑化推進センター 技術顧問 (京都大学 名誉教授)
大原 利眞	(独) 国立環境研究所 地域環境研究センター長
小倉 紀雄	東京農工大学 名誉教授
加藤 久和 ^{*3}	帝京大学 法学部 教授
工藤 真哉 ^{*4}	全国環境研協議会 酸性雨広域大気汚染調査研究部会長 (青森県環境保健センター所長)
佐竹 研一	立正大学 地球環境科学部 教授
戸塚 績	前 東京農工大学 教授
永島 達也 ^{*5}	(独) 国立環境研究所 地域環境研究センター 主任研究員
袴田 共之	浜松ホトニクス(株) 企画開発部 顧問
原 宏	東京農工大学 名誉教授
広瀬 健二 ^{*6}	全国環境研協議会 酸性雨広域大気汚染調査研究部会長 (川崎市公害研究所長)
古谷 伸比固 ^{*7}	全国環境研協議会 酸性雨広域大気汚染調査研究部会長 (名古屋市環境科学研究所長)
村野 健太郎	法政大学 生命科学部 教授
山田 健二郎 ^{*8}	全国環境研協議会 酸性雨広域大気汚染調査研究部会長 (川崎市公害研究所長)

*1 平成22年度のみ参画 *2 平成22年度まで参画 *3 平成24年度まで参画

*4 平成25年度のみ参画 *5 平成23年度から参画 *6 平成23年度のみ参画

*7 平成21年度のみ参画 *8 平成24年度のみ参画 (肩書は参画当時のもの)

越境大気汚染・酸性雨対策検討会 大気分科会 名簿

座長 原 宏	東京農工大学 名誉教授
植松 光夫	東京大学 大気海洋研究所附属 国際連携研究センター長・教授
鶴野 伊津志 ^{*1}	九州大学 応用力学研究所 教授
大泉 毅 ^{*2}	新潟県 県民生活・環境部 環境対策課 副参事
田中 茂	慶應義塾大学 理工学部 教授
土器屋由紀子	江戸川大学 名誉教授
永島 達也 ^{*3}	(独) 国立環境研究所 地域環境研究センター 主任研究員
西川 雅高	東京理科大学 環境安全センター長
野口 泉 ^{*4}	(地独) 北海道立総合研究機構 環境・地質研究本部 環境科学研究センター 研究主幹
畠山 史郎	東京農工大学大学院 農学研究院 教授
藤田 慎一	(一財) 電力中央研究所 環境科学研究所 研究アドバイザー
松田 和秀	東京農工大学 農学部 准教授
三笠 元	(公社) 日本環境技術協会 常務委員・技術委員会大気部会長

*1 平成22年度まで参画 *2 平成21年度のみ参画 *3 平成23年度から参画

*4 平成24年度から参画 (肩書は参画当時のもの)

越境大気汚染・酸性雨対策検討会 生態影響分科会 名簿

座長	小倉 紀雄	東京農工大学	名誉教授
	伊豆田 猛	東京農工大学大学院	農学研究院 教授
	井上 隆信	豊橋技術科学大学大学院	工学研究科 教授
	海老瀬 潜一	摂南大学	理工学部 都市環境工学科 教授
	太田 誠一	(公財)国際緑化推進センター	技術顧問 (京都大学 名誉教授)
	河野 吉久	(一財)電力中央研究所	環境科学研究所 研究アドバイザー
	小林 和彦	東京大学大学院	農学生命科学研究科 教授
	新藤 純子	山梨大学大学院	医学工学総合研究部 教授
	高橋 正通	(独)森林総合研究所	研究コーディネータ
	高松 武次郎	元 茨城大学	広域水圏環境科学教育研究センター 教授
	袴田 共之	浜松ホトニクス(株)	企画開発部 顧問
	福原 晴夫	新潟大学	名誉教授

大気分科会のもとに設置したワーキンググループ 名簿

1. 大気モニタリングデータ総合解析ワーキンググループ

座長 畠山 史郎	東京農工大学大学院 農学研究院 教授
大原 利眞	(独) 国立環境研究所 地域環境研究センター長
高見 昭憲	(独) 国立環境研究所 地域環境研究センター 広域大気環境研究室長
林 健太郎	(独) 農業環境技術研究所 物質循環研究領域 主任研究員
原 宏	東京農工大学 名誉教授
松田 和秀	東京農工大学 農学部 准教授
山地 一代	神戸大学大学院 海事科学研究科 講師

生態影響分科会のもとに設置したワーキンググループ 名簿

1. 酸性沈着の生態系影響評価ワーキンググループ

座長 袴田 共之	浜松ホトニクス (株) 企画開発部 顧問
太田 誠一	(公財) 国際緑化推進センター 技術顧問 (京都大学 名誉教授)
大原 利眞	(独) 国立環境研究所 地域環境研究センター長
金子 真司	(独) 森林総合研究所 立地環境研究領域長
林 健太郎	(独) 農業環境技術研究所 物質循環研究領域 主任研究員
福原 晴夫	新潟大学 名誉教授

2. オゾン等の植物影響評価ワーキンググループ

座長 伊豆田 猛	東京農工大学大学院 農学研究院 教授
大政 謙次	東京大学大学院 農学生命科学研究科 教授
河野 吉久	(一財) 電力中央研究所 環境科学研究所 研究アドバイザー
小林 和彦	東京大学大学院 農学生命科学研究科 教授
清水 英幸	(独) 国立環境研究所 地域環境研究センター 主席研究員
須田 隆一 ^{*1}	福岡県保健環境研究所 環境科学部 専門研究員
滝川 雅之	(独) 海洋研究開発機構 地球環境変動領域 大気物質循環研究チーム チームリーダー
野口 泉 ^{*1}	(地独) 北海道立総合研究機構 環境・地質研究本部 環境科学研究センター 研究主幹
村野健太郎	法政大学 生命科学部 教授
家合 浩明 ^{*1}	新潟県保健環境科学研究所 大気科学科 専門研究員

*1 平成 23 年度から参画 (オゾン植物影響モニタリング手法検討会との統合による)

アジア大気汚染研究センター（平成22年6月まで旧称：酸性雨研究センター）担当者

副所長	新田 晃（平成21年6月まで）
	伊藤 隆晃（平成21年7月から平成23年6月まで）
	林 誠（平成23年7月から）
情報管理部	仲山 伸次（平成22年3月まで）
	塩崎 卓哉（平成22年4月から平成25年3月まで）
	佐藤 啓市
	白井 隆太（平成23年4月から）
大気圏研究部	家合 浩明（平成22年3月まで）
	大泉 毅（平成22年4月から）
	武 直子（平成24年4月から）
	佐瀬 裕之
生態影響研究部	小林 亮（平成23年3月まで）
	内山 重輝（平成23年4月から）
	山下 尚之
	齋藤 辰善（平成24年4月から）

越境大気汚染・酸性雨長期モニタリング報告書（平成 20～24 年度）

目次

報告書の概要

1. 越境大気汚染・酸性雨長期モニタリングの経緯	1
2. 調査の目的及び内容	3
2.1 目的	3
2.2 調査内容	3
2.2.1 湿性沈着モニタリング	3
2.2.2 大気汚染物質モニタリング（乾性沈着モニタリングを含む）	4
2.2.3 土壌・植生モニタリング	5
2.2.4 陸水モニタリング	9
2.2.5 集水域モニタリング	10
2.2.6 データの確定と精度保証・精度管理	11
3. モニタリングの結果	13
3.1 大気モニタリング	13
3.1.1 湿性沈着（降水）	13
(1) 湿性沈着の年平均値の傾向	13
(2) 湿性沈着の季節変動	18
(3) 湿性沈着の長期的傾向	24
(4) 湿性沈着モニタリングにおける評価基準値	26
3.1.2 大気汚染物質（ガス、エアロゾル）	31
(1) 大気汚染物質濃度の季節変動	32
(2) 大気汚染物質濃度の地域的傾向及び長期的傾向	39
(3) 大気汚染物質モニタリングにおける評価基準値	45
3.1.3 越境大気汚染・酸性沈着に関する考察	48
(1) 総沈着量（湿性＋乾性）の推計結果	48
(2) 統計的解析手法を用いたモニタリングデータの解析	53
(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	57
3.2 生態影響モニタリング	64
3.2.1 土壌・植生モニタリング	64
(1) 平成20～24年度における土壌モニタリング結果	64
(2) 平成20～24年度における植生モニタリング結果	72
(3) 土壌・植生特性に対する大気沈着の影響	77
3.2.2 陸水モニタリング	82
(1) 平成20～24年度における陸水モニタリング結果	82
(2) 陸水の長期的傾向	84

3.2.3 集水域モニタリング	87
(1) 流入・流出収支	87
(2) 伊自良湖流入河川の水質の経年変化	91
3.2.4 生態系影響の要監視地域に関する抽出方法の検討	94
(1) 土壌・陸水酸性化の要監視地域	94
(2) 使用したデータとマッピングの方法	94
(3) 土壌・陸水酸性化の要監視地域とマップの妥当性	96
4. オゾン及び粒子状物質に係る解析	99
4.1 オゾン及び粒子状物質の長期的傾向及びトレンド解析	99
4.1.1 オゾン	99
4.1.2 PM ₁₀ 及びPM _{2.5}	103
4.1.3 モデルを用いた我が国への越境大気汚染現象の解析	106
(1) オゾンのソース・レセプター解析	106
(2) PM _{2.5} のソース・レセプター解析	109
(3) 酸性物質の大気モデル解析	111
4.2 オゾン等による植物影響の可能性	119
4.2.1 オゾンによる植物影響の要監視地域の抽出方法の検討	119
(1) オゾンによる植物影響の評価の方法	119
(2) 成長低下率の推定結果	121
(3) オゾンによる植物影響の要監視地域マップに関する留意点	123
4.2.2 オゾン植物影響に関するパイロット・モニタリング	123
(1) オゾン植物影響（パイロット）モニタリングの概要	124
(2) パイロット・モニタリングの進捗状況	125
4.2.3 PMの植物影響に関する研究の状況	129
(1) 植物に対するエアロゾルの影響に関する既存研究	129
(2) 樹木に対するサブミクロンサイズのブラックカーボン粒子の影響に関する研究	131
(3) 今後の課題	133
5. 越境大気汚染・酸性雨研究に関する国内外の主な取組	137
5.1 国内における取組	137
5.1.1 環境省環境研究総合推進費戦略的研究開発領域S-7による研究活動	137
5.1.2 全国環境研協議会による酸性雨広域大気汚染全国調査	138
5.2 国際的な取組	138
5.2.1 東アジア酸性雨モニタリングネットワーク (EANET) の活動	138
(1) 東アジアにおける長距離輸送モデルの比較研究プロジェクト (MICS-Asia)	138
(2) 東アジアにおける酸性雨の状況に関する第2次定期報告書 (PRASAD2) の作成	139
5.2.2 欧米における大気モニタリングネットワークの活動	140
(1) 欧州における活動	140
(2) 北米における活動	141

5.2.3 大気汚染半球輸送タスクフォースの活動	142
6. 越境大気汚染・酸性雨対策に関する今後の課題	144
6.1 国内における取組の推進	144
6.1.1 長期モニタリングの実施	144
(1) 長期モニタリングの継続的な実施	144
(2) 越境大気汚染・酸性雨長期モニタリング計画の改定	145
6.1.2 調査研究の推進	146
6.2 国際的な取組の推進	148
参考資料	151
1. モニタリング地点の情報	152
2. モニタリング結果の参考データ	162
3. 東アジア酸性雨モニタリングネットワーク (EANET) について	229
略語等一覧	232

報告書の概要

1. この報告書について

環境省（庁）では昭和 58 年度から酸性雨モニタリングを実施している。オゾンやエアロゾルも対象に越境大気汚染を監視することを明確にする観点から、現在は「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）」に基づき、湿性沈着（降水）、大気汚染物質（ガス、エアロゾル）、土壌・植生、陸水及び集水域の各分野についてモニタリングを行っている。この報告書は、平成 20 年度～24 年度の 5 年間のモニタリング結果を中心にまとめたものである。

2. 越境大気汚染・酸性雨長期モニタリングの目的

越境大気汚染・酸性雨長期モニタリングは、酸性雨の原因物質やオゾン等の大気汚染物質の長距離越境輸送とそれらの影響の長期トレンド等を把握し、また、越境大気汚染や酸性沈着の影響の早期把握と将来の影響を予測することを目的として、東アジア酸性雨モニタリングネットワーク（EANET）と密接に連携しつつ、大気モニタリング及び生態影響モニタリングを長期間実施する。

3. モニタリングの内容

酸性沈着の状況を把握するため、湿性沈着モニタリング及び大気汚染物質モニタリングを、また、酸性沈着による生態系への影響を把握するため、土壌・植生モニタリング、陸水モニタリング及び集水域モニタリングをそれぞれ実施した（表 1）。

4. モニタリング結果

(1) 大気モニタリングの結果

<ポイント①> 降水の酸性度（pH）

降水は引き続き酸性化した状態にある。

- 各地点における降水 pH の 5 年間の加重平均値（降水量を考慮した平均値）は、pH4.60～5.21 の範囲にあり、小笠原（5.21）、辺戸岬（5.05）、八方尾根（4.99）で高く、越前岬（4.60）、蟠竜湖（4.60）、対馬（4.61）で低かった。全地点の 5 年間の加重平均値は 4.72 であり、引き続き降水は酸性化した状態にあった（図 1 及び図 2）。

<ポイント②> 降水中に含まれる物質の季節変動

降水中に含まれる非海塩性硫酸イオン等の濃度は冬季と春季に高く、国内の酸性沈着における大陸からの影響が推定される。

- 降水中の非海塩性硫酸イオン（ nss-SO_4^{2-} ）及び硝酸イオン（ NO_3^- ）の濃度はほぼ同じ季節変動を示し、全体的に冬季と春季に高かった。特に山陰等の地域で顕著な上昇が見られた一方で、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（図 3）。

＜ポイント③＞ 大気汚染物質の季節変動

大気汚染物質（ガス、エアロゾル）の季節変動の傾向は、物質によって異なる。

- 大気汚染物質（ガス、エアロゾル）濃度の季節変動は物質によって異なり、概ね次のような傾向にあった（図4）。

二酸化硫黄（SO₂）：全体的に夏季に低く、冬季にかけて最大となる傾向にあり、一部の地点では火山の影響を受けたと考えられた。

窒素酸化物（NO_x*）：伊自良湖で夏季に高い一方、蟠竜湖等では冬季に高く、測定地点ごとに異なった傾向を示した。

オゾン（O₃）：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。

粒子状物質（PM₁₀）及び微小粒子状物質（PM_{2.5}）

：いずれもほぼ同じ季節変動を示し、春季に高い傾向が見られた。

* 「NO_x」は、測定法の原理から、都市地域以外の測定所において、一酸化窒素（NO）及び二酸化窒素（NO₂）だけではなくそれ以外の物質も測定している可能性があることを示している（報告書 2.2.2の脚注参照）。

＜ポイント④＞ 大気汚染物質の長期的傾向等

二酸化硫黄及び粒子状非海塩性硫酸イオンは、大陸に近い地点ほど濃度が高く、大陸からの移流の寄与が大きいと推測される。また、特定の気象条件や黄砂の飛来現象に伴い、イオン成分等の上昇も確認された。

- 二酸化硫黄（SO₂）濃度及び粒子状非海塩性硫酸イオン（nss-SO₄²⁻）濃度について、日本海側の遠隔地域では、大陸に近い西側の隠岐が佐渡関岬よりも長期継続的に濃度が高い傾向が見られたことから、大陸からの移流の寄与が大きいことが示唆された（図5）。
- 平成15年度～24年度までの10年間の長期的傾向を見ると、二酸化硫黄（SO₂）濃度は13地点中6地点で統計的に有意な減少傾向を示した。1地点（えびの）では有意な増加傾向を示したが、火山活動の影響を受けたものと考えられた。粒子状非海塩性硫酸イオン（nss-SO₄²⁻）濃度は12地点中東京局で有意に減少し、有意な増加傾向を示した地点は無かった。また、窒素酸化物（NO_x）濃度は11地点中7地点で有意な減少傾向を示したが、有意な増加傾向を示した地点は無かった（図5）。
- 九州・沖縄地区におけるガス・粒子状物質濃度の集中観測結果より、特定の気象条件や黄砂の飛来現象に伴い、粒子中NH₄⁺、NO₃⁻、SO₄²⁻、有機成分濃度の上昇が観測された。

(2) 生態影響モニタリングの結果

＜ポイント⑤＞ 生態系への影響の徴候

一部の地点で、土壌pHの低下や樹木衰退の進行、湖沼や河川のpHの低下等、大気沈着との関連性が示唆される経年変化を確認した。

- 多くの地点で土壌の pH は 4.5 以下と強い酸性を示した。また、全国の 25 調査地点中 10 地点において、各地点で 2 プロットずつ設定されたうちの少なくとも 1 プロットで、土壌の pH が統計的に有意に低下し、3 地点では有意に上昇した (図 6)。
- 磐梯朝日、大山隠岐、十和田八幡平、吉野熊野では、枝の成長異常、落葉率、葉色の変化等、特に多くの項目で異常が観察された。
- いくつかの湖沼では pH 及びアルカリ度が低く、酸感受性が高い湖沼と考えられた。10 年以上の観測データを統計的に解析したところ、特に夜叉ヶ池では pH 及びアルカリ度が有意に低下しており、酸性化が進行している可能性がある (図 7)。

<ポイント⑥> 伊自良湖集水域モニタリング

土壌の酸性化や窒素飽和の状態が進んでいることが指摘されている伊自良湖集水域では、回復の兆候も一時は見られたもののいまだ明確ではない。

- 硫酸イオン (SO_4^{2-}) 濃度は伊自良湖への流入量以上に流出しており、過去に大気中から伊自良湖集水域の土壌表層に蓄積したものが流出していることが示唆された。
- 硝酸イオン (NO_3^-) 濃度は、森林の窒素吸収が活発になると考えられる夏季においてもまだ高く、窒素飽和からの回復傾向はまだ明確ではない。今後も更に注意深く監視していくことが重要。

<ポイント⑦> 酸性化リスクの要監視地域

酸性化リスクに対する土壌及び陸水の要監視地域を抽出した。

- 酸性化物質に対するリスクが高い可能性がある地域を、酸性化リスクに対する「要監視地域」として抽出した。抽出に当たっては、酸感受性の高い土壌・地質であり、かつ、過去の累積的な酸負荷量が多い森林地域では、土壌や陸水に対する酸性化リスクが高いという仮定に基づき、酸性化に対する「土壌の感受性」及び「地質の感受性」並びに「25 年間の酸累積負荷量」の 3 つのリスク要因を重み付けして、土壌と陸水それぞれについて要監視地域を抽出した (図 8)。
- この結果、西日本の日本海側、九州西部及び中部地方を中心に要監視地域が見られた。酸性化リスクが高い可能性がある要監視地域には、過去に陸水の酸性化が報告された伊自良湖集水域、沢の池、新潟県北部の河川、土壌の酸性化が報告された伊自良湖のほか、本モニタリングにおいて土壌の酸性化が確認された宝立山や石見臨空ファクトリーパーク (FP)、陸水の酸性化が報告された夜叉ヶ池も含まれていた。

(3) オゾン及び粒子状物質に係る解析

<ポイント⑧> オゾンの長期的傾向

過去 10 年間でオゾン濃度は 3 地点で減少傾向を、1 地点で増加傾向を示した。

- 平成 15 年度から 24 年度までの 10 年間のオゾン濃度の長期的傾向を統計的に解析したところ、27 地点中 3 地点 (八方尾根、利尻及び篔岳) で有意な減少傾向を示し、1

地点（隠岐）で有意な増加傾向を示した（図 9）。

<ポイント⑨> 粒子状物質（PM₁₀ 及び PM_{2.5}）の長期的傾向

過去 10 年間で PM₁₀ 濃度は 5 地点で減少傾向を示したが、増加傾向を示した地点は無かった。PM_{2.5} 濃度については、有意な傾向はみられなかった。

- 平成 15 年度から 24 年度までの 10 年間の PM₁₀ 濃度の長期的傾向を統計的に解析したところ、11 地点中 5 地点（辺戸岬、佐渡関岬、蟠竜湖、禰原及び伊自良湖）で有意な減少傾向を示したが、有意な増加傾向を示した地点は無かった。PM_{2.5} については、3 地点中に有意な傾向を示した地点は無かった（図 10）。
- PM₁₀ に占める PM_{2.5} の割合（PM_{2.5}/PM₁₀）は期間を通じてほぼ一定であり、概ね 0.4～0.6 の間で推移した。

<ポイント⑩> オゾンの暴露によるリスクの要監視地域

代表的な樹種について、オゾンによる植物影響の要監視地域を抽出した。

- 大気中のオゾンの暴露により植物が影響（被害）を受けやすいと考えられる地域を、オゾンによる植物影響の「要監視地域」として抽出した。抽出に当たっては、オゾン濃度が高く、かつ、オゾンに対する感受性の高い植生が分布する地域で影響を受ける可能性が高いという仮定のもと、オゾン暴露が無い場合の樹木の成長量を 100 とした場合におけるオゾン暴露による成長量の低下率（%）として示した。
- 評価は 6 つの樹種（スギ、アカマツ、カラマツ、ブナ、コナラ及びスダジイ）それぞれについて行い、オゾン濃度に関する指標値として AOT40*をシミュレーションモデルにより計算し（図 11）、その計算結果を文献で報告されている成長量低下率の推定式に適用して計算した（図 12）。
- 北陸地方、新潟、群馬北部及び関東西部のブナ、中部、関東及び瀬戸内海の一部におけるアカマツ、長野、関東北部及び福島のカラマツ、九州北部、北陸及び東海沿岸のスダジイで高い成長量低下率（%）が推定された。

※ AOT40 (Accumulated exposure Over a Threshold of 40 ppb) : オゾンの暴露量を示す指標の一つであり、特定の時間帯を対象にオゾン濃度の 1 時間値が 40ppb を超えた部分（差分）を積分した値。単位は濃度と時間の積として [ppm・h] 等で示される。

<ポイント⑪> オゾン植物影響のパイロット・モニタリング

オゾン植物影響に関するパイロット・モニタリングの実施地点では、オゾン濃度が高く、樹木の枯死や衰退が報告されている地域もあり、既に樹木の成長が抑制されている可能性もある。

- 平成 23 年度から北海道、新潟県及び福岡県において、オゾンの植物影響に関するパイロット・モニタリングを実施しており（図 13）、福岡県英彦山^{ひこさん}では、樹木の成長量の低下に影響を与える AOT40 の値が欧米や我が国で提言されている値（クリティカルレベル）を超えており（表 2）、樹木の枯死や衰退も報告されている。
- 引き続き観測を続け、山岳地域のオゾンの特徴を明らかにするとともに、葉の可視障害、植物活性や成長に関わる項目を順次検討していくことにより、オゾンによる

植物影響に特化したモニタリング手法の確立を目指す。

5. 越境大気汚染・酸性雨対策に関する今後の主な課題

(1) 国内における取組の推進

- モニタリングに比重を置くべき項目も変化しており、このことにも対応しつつ総合的、長期継続的なモニタリングを実施していく必要がある。このため、PM_{2.5}モニタリングの強化等、随時モニタリングの内容について見直しを図っていくことが必要である。
- 酸性沈着やオゾン等による大気汚染の状況を総合的に解析評価するためには、シミュレーションモデルの開発、精緻化が不可欠である。特にPM_{2.5}については、現時点では必ずしも十分な精度を有するモデルが開発されているとは言えない状況であり、さらに調査研究を進める必要がある。
- 酸性化のリスクが高い可能性がある地域（酸性化リスクの要監視地域）を優先して生態影響メカニズムの解明を進めていくことが求められ、大気沈着の影響を含めた総合的な解析を継続していく必要がある。安定同位体比分析は、大気沈着と陸水の酸性化・窒素飽和との関連性の解明に資することから、このような手法を活用した調査研究を推進することが望まれる。
- オゾンの植物影響に関するパイロット・モニタリングを継続し、オゾンの植物影響を評価するための手法の確立とともに、吸収フラックス（実際に葉の気孔を通じて吸収されるオゾンの量）を用いた評価や、大気汚染とそれ以外の要因（病害虫等）による複合影響の実態に関する情報収集に努める必要がある。さらに、粒子状物質とオゾンの複合影響を解明するための取組も必要である。

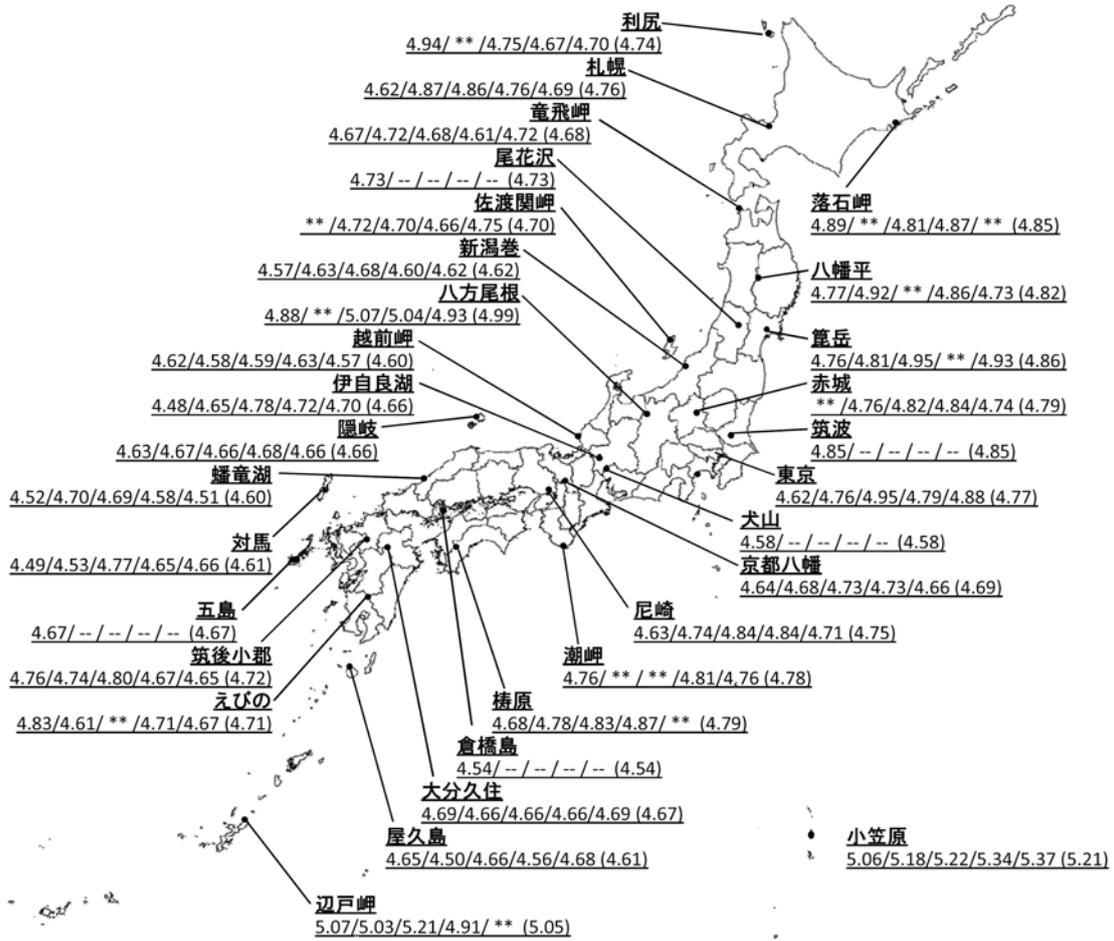
(2) 国際的な取組の推進

- これまで東アジアモニタリングネットワーク（EANET）においては、オゾンや粒子状物質のモニタリングが必ずしも十分に行われていないことから、EANET参加国への働きかけによりモニタリングを充実させていく必要がある。
- アジア各国が清浄な大気を共有できるよう、地域協力の強化に取り組むことが必要であり、その際、この分野における活動に顕著な実績のある既存の国際的な組織、ネットワーク、プログラム等との連携により、各種の活動を検討、展開していくことも必要である。
- アジアにおいて広域大気汚染問題に対処するための国際的な取組を推進するため、まず、科学者間で科学的な知見の共有を促進させること、そのための枠組みを構築することが有効である可能性があり、そのような視点での取組の有効性と具体的方策を検討することが必要である。

表 1 越境大気汚染・酸性雨長期モニタリングの内容（平成 20～24 年度）

	種類	内容	地点数
大気モニタリング	(1) 湿性沈着モニタリング	降水（雨や雪）の pH 等の状態やそれに含まれるイオン成分の濃度等のモニタリング。	31 地点（平成 21 年度から 27 地点）
	(2) 大気汚染物質モニタリング	大気中のガス状物質の濃度、粒子状物質の濃度とそこに含まれる成分の濃度等のモニタリング。風速等の気象条件からそれらの物質の地表面への沈着量を計算することを含む。	
生態影響モニタリング	(3) 土壌・植生モニタリング	土壌の pH 等の状態やそれに含まれるイオン成分の濃度、樹木の衰退度や下層植生等のモニタリング。	25 地点
	(4) 陸水モニタリング	河川、湖沼等の pH やそれに含まれるイオン成分の濃度等のモニタリング。	11 地点
	(5) 集水域モニタリング	一定の流域（集水域）に着目して、大気や流出入する河川を通じた酸性物質等の物質収支とそれに伴う生態系への影響との関連を評価するためのモニタリング。	1 地点

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)

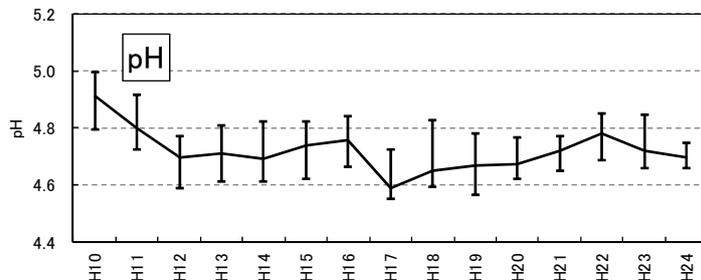
-- 測定せず

** 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1 降水のpH分布図(平成20年度～24年度)

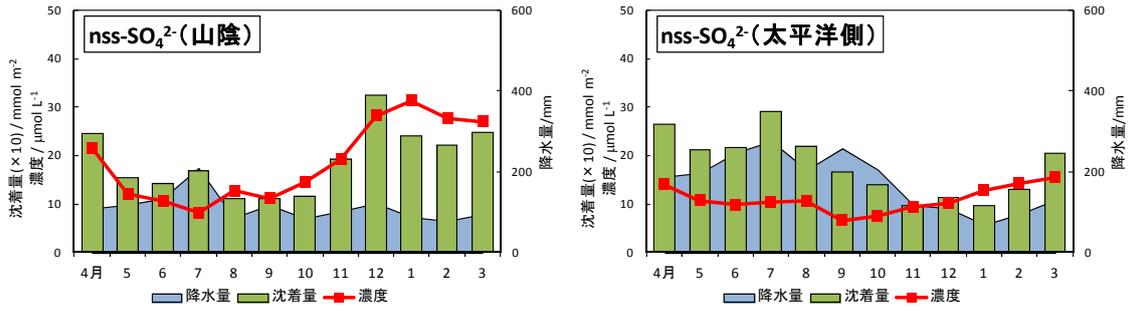


注1: 中央値(値の低い方から数えて50%目に相当する値)の経年変化を示したもの。

注2: エラーバーは、各年度の25%値～75%値の範囲を示す。

注3: 有効判定基準により無効な年間値は含めずに計算した。

図2 降水のpHの経年変化(全測定地点の中央値)



注：山陰は2地点、太平洋側は7地点の平均値

図3 山陰(左図)及び太平洋側(右図)における降水中の非海塩性硫酸イオン(nss-SO₄²⁻)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)

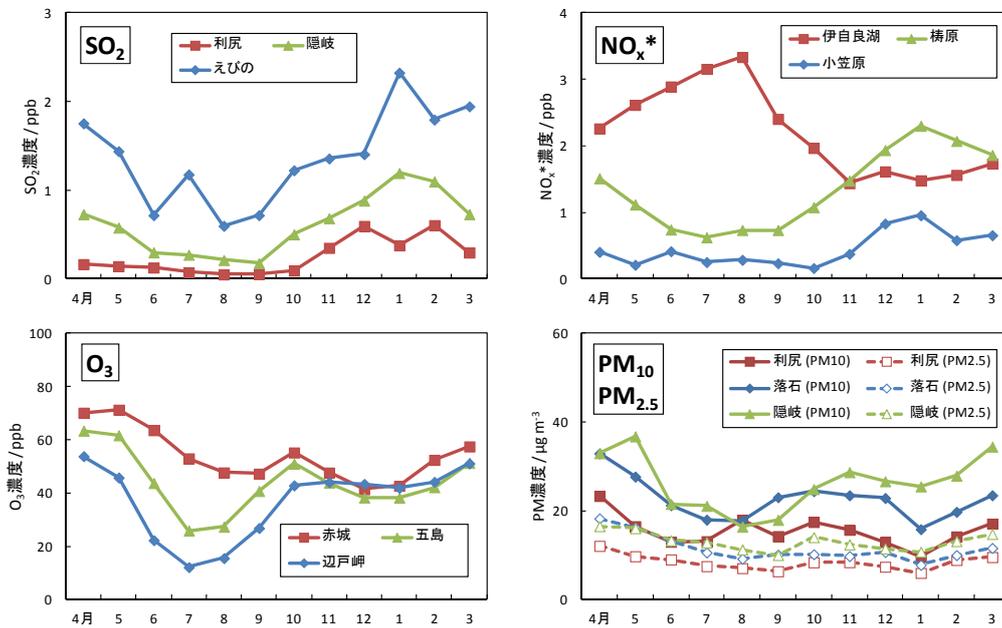
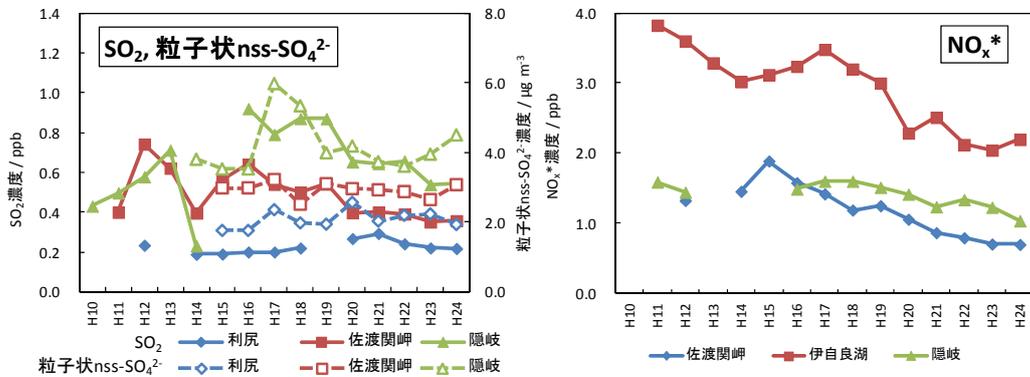
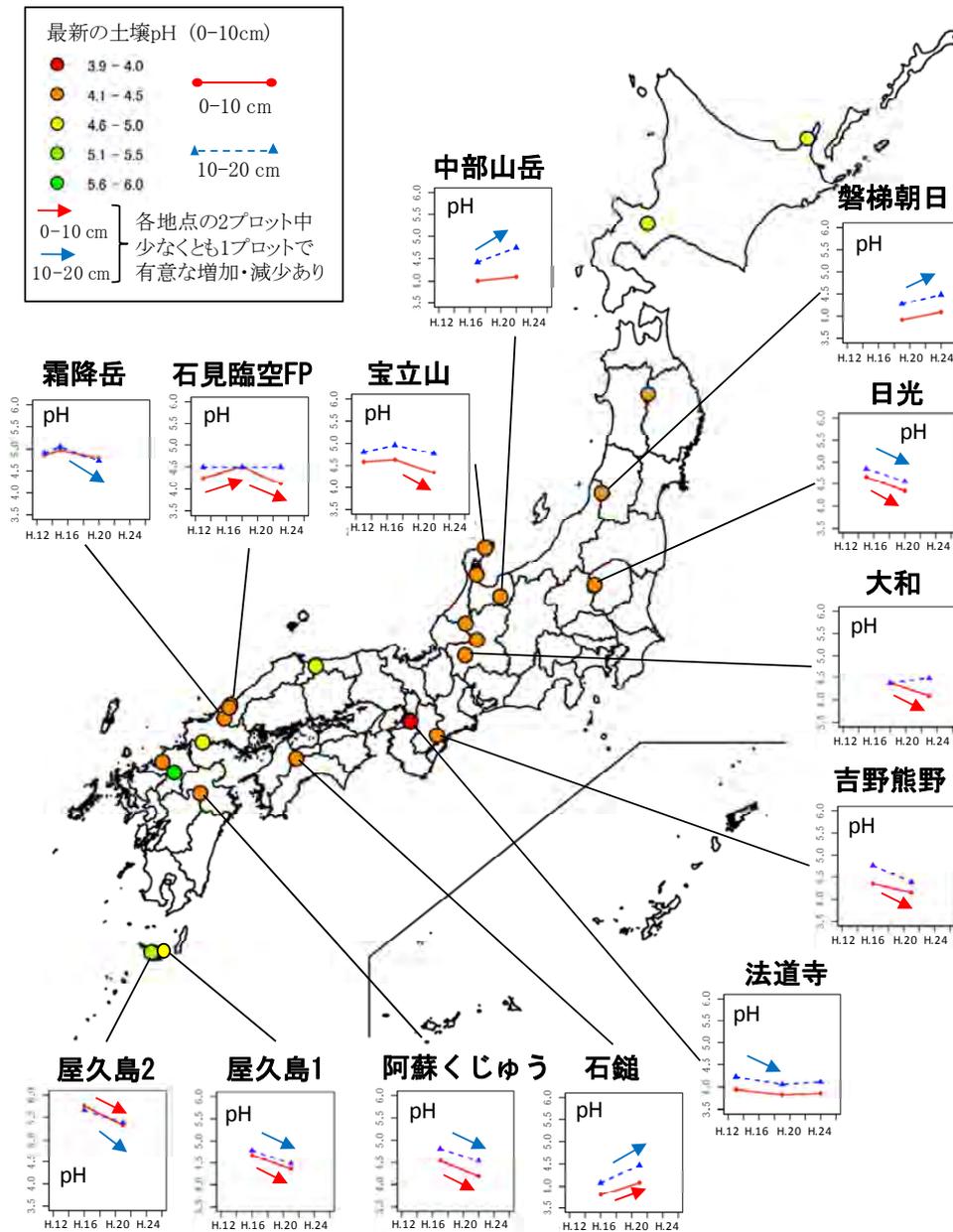


図4 ガス状物質及び粒子状物質濃度の季節変動(平成20~24年度平均値)



注：完全度が75%未満の年間値は表示しない。

図5 SO₂濃度、粒子状nss-SO₄²⁻濃度(左図)及びNO_x*濃度(右図)の経年変化(平成10~24年度)



注1：有意な経年変化が見られた地点のみを抜粋しグラフで示した。いずれの図におけるデータも、2つのプロットにおける平均値を示している。

注2：石見臨空^{いわみりんくう}ファクトリーパーク (FP) では、1プロットは一貫してpHが低下したが、もう1プロットでは一旦上昇した後、低下した。

図6 土壌・植生モニタリング地点における土壌pH(H₂O)の分布と経年変化

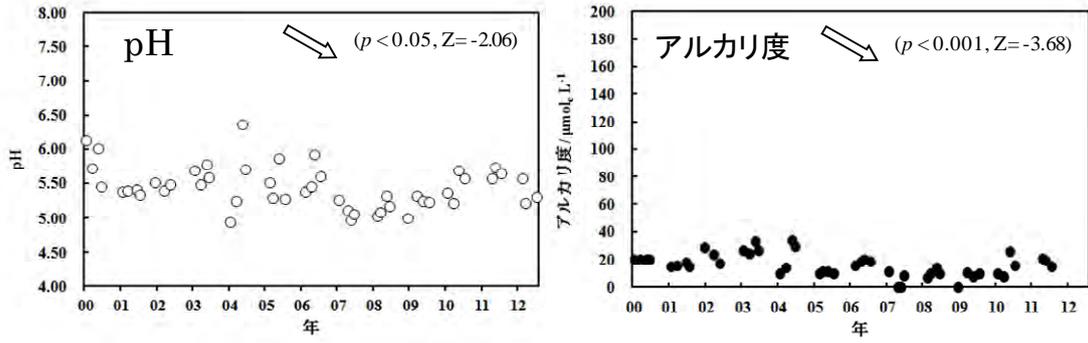


図7 夜叉ヶ池の表層水の pH（左図）及びアルカリ度（右図）の経年変化

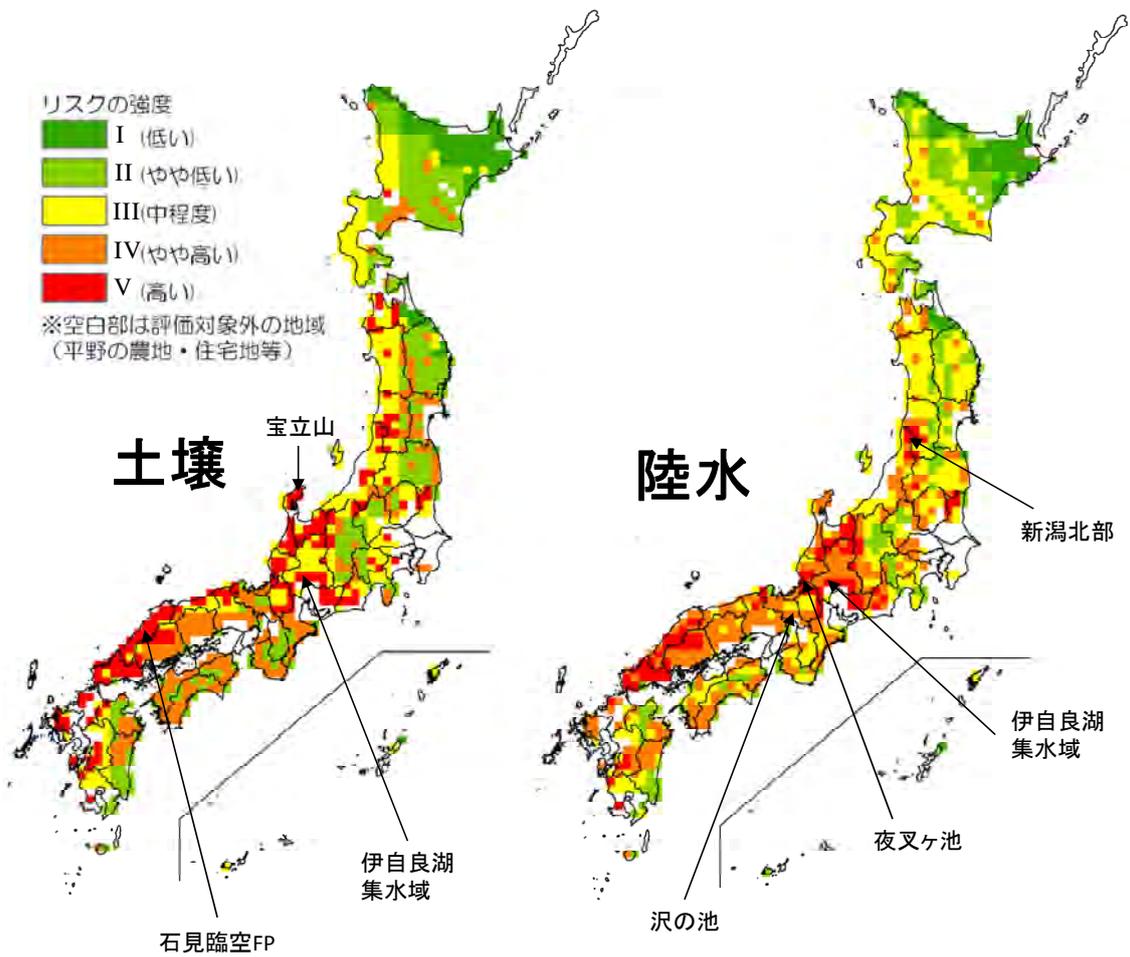


図8 土壌・陸水の酸性化リスクマップ

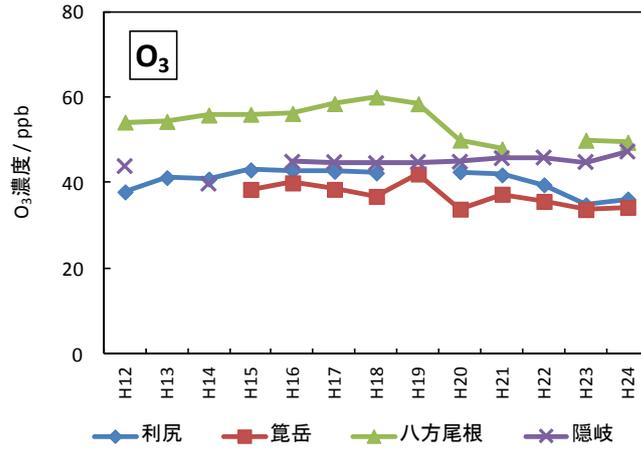


図9 オゾン濃度の経年変化（平成12～24年度）

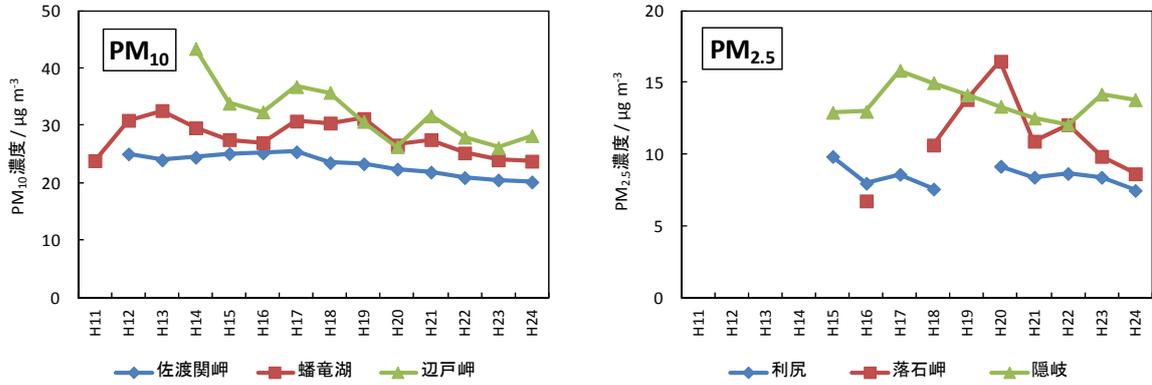
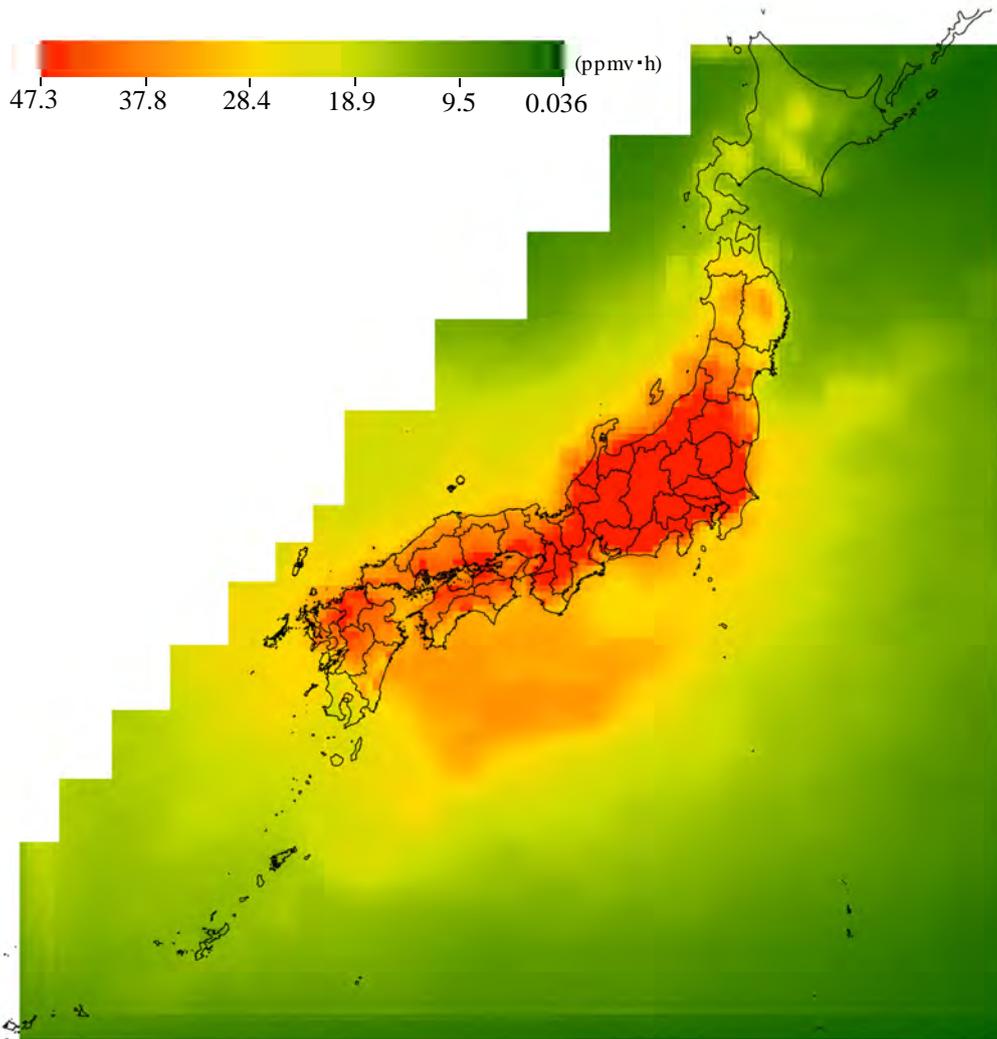
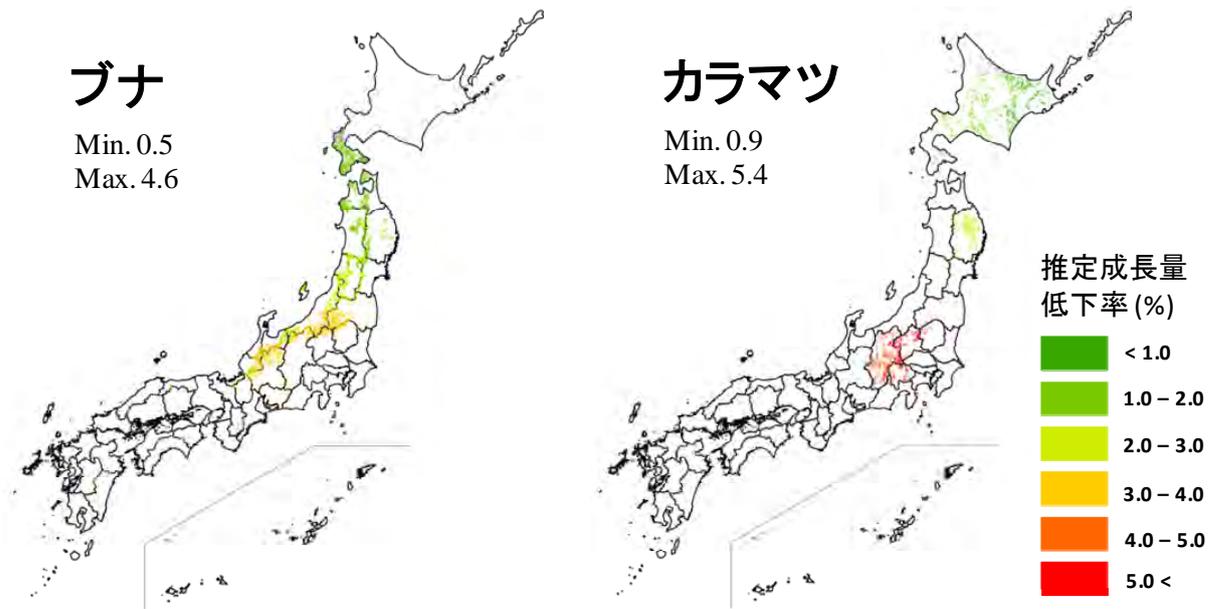


図10 PM₁₀濃度（左図）及びPM_{2.5}濃度（右図）の経年変化（平成11～24年度）



注：4月～9月のAM6:00～PM6:00におけるオゾン濃度積算値

図 11 2011年の気象場を用いたAOT40のモデル推定結果



注1：オゾン暴露がない場合の成長量を100%とした場合の低下率
 注2：3次メッシュ（1 km×1 km）植生データに基づく表示
 注3：空白の地域は植生が分布していないことを示す

図 12 2011年の気象場を用いて推定されたオゾンによる推定成長量低下率
 （ブナ（左図）及びカラマツ（右図））

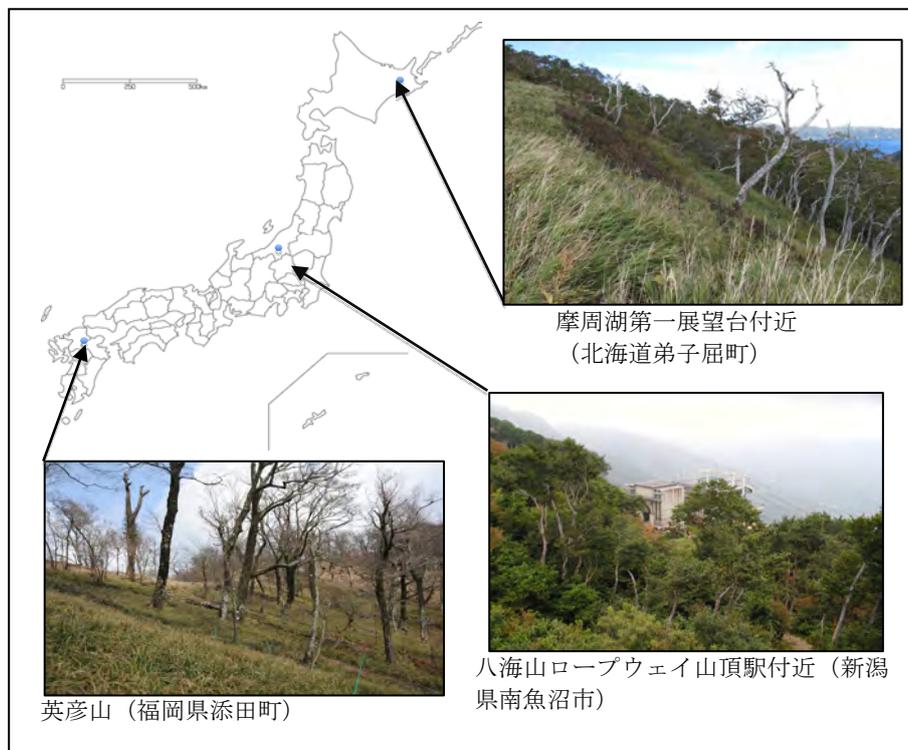


図 13 オゾンによる植物影響評価のためのパイロット・モニタリング実施地点

表 2 平成 24 年度の植物成長期におけるオゾン濃度の概要

	摩周湖外輪山*1	八海山	英彦山
モニタリング期間	5月1日～10月31日	6月21日～11月9日	5月1日～10月31日
平均値 (ppb) *2	27 (29)	41	45
中央値 (ppb) *2	27 (29)	40	46
95 パーセンタイル値 (ppb) *2	45 (47)	60	77
5 パーセンタイル値 (ppb) *2	11 (13)	25	17
AOT40 (ppm・h)*3	1.2 (1.9)	4.7	21.8

*1 ポテンシャル・オゾン (PO) の結果も併せてカッコ内に示した。

*2 平均値等の算出は、夜間も含めた全時間値を対象とした。

*3 AM6:00-PM6:00 (12時間) の40ppb を超えたオゾン濃度の時間積算値。各地点の積算期間はモニタリング期間に示したとおり。

1. 越境大気汚染・酸性雨長期モニタリングの経緯

東アジア地域では、大気汚染等の深刻な環境問題を抱えつつ経済が急速に発展しており、広域な環境影響が懸念されている。

環境省（庁）は、昭和 58 年度に第 1 次酸性雨対策調査を開始し、大気、土壌・植生、陸水の各分野で酸性雨モニタリングを実施した。平成 14 年度までの計 20 年間の調査結果は平成 16 年 6 月に「酸性雨対策調査総合とりまとめ報告書」として取りまとめられ、欧米並の酸性雨が見られること、冬季に日本海側で酸性成分が増加する傾向にあることなどが確認されている。また、平成 15 年度からは、広域的かつ長期的な酸性雨モニタリングを継続的に実施していくため、「酸性雨長期モニタリング計画」を策定してこれに基づくモニタリングを実施してきた。この結果は「酸性雨長期モニタリング報告書（平成 15～19 年度）」として取りまとめられ（平成 21 年 3 月）、伊自良湖集水域における酸性化、酸性沈着のみならず、オゾンやエアロゾル等を統合した越境大気汚染モニタリングの実施の必要性等が指摘されている。

一方、東アジア地域においては、国際協調に基づく酸性雨対策を推進していくため、平成 10 年 4 月から「東アジア酸性雨モニタリングネットワーク（EANET）」が試行稼働し、平成 13 年 1 月から本格稼働を開始した（現在、13 カ国が参加）。EANET では、湿性沈着、乾性沈着、土壌・植生、陸水及び集水域のモニタリングが各国で継続的に実施されるとともに、平成 22 年の第 12 回政府間会合において「EANET の強化のための文書」が採択され設立基盤の強化が図られ、さらに、平成 23 年の第 13 回政府間会合では「東アジア地域における酸性雨の状況に関する第 2 次定期報告書」（PR SAD2）が取りまとめられた。EANET では酸性沈着とその影響を対象としてモニタリングが進められているが、酸性沈着のみならず広く大気汚染問題を対象に加える可能性について、議論が重ねられているところである。

上記のような国内外における越境大気汚染問題への関心の高まりを受け、酸性沈着のみならず、オゾンやエアロゾルも対象に越境大気汚染を監視することを明確にする観点から、平成 21 年 3 月に「越境大気汚染・酸性雨長期モニタリング計画」を策定し、平成 21 年度からそれに基づくモニタリングが開始されている。越境大気汚染・酸性雨長期モニタリングは、酸性雨原因物質やオゾン等大気汚染物質の長距離越境輸送やそれらの影響の長期トレンド等を把握し、また、越境大気汚染や酸性沈着の影響の早期把握や将来の影響を予測することを目的として、EANET と密接に連携しつつ、大気モニタリング及び生態影響モニタリングを長期間実施するものである。昭和 58 年度から平成 24 年度までの調査地点数の推移は、表 1-1 に示したとおりである。平成 20 年度からは、伊自良湖における集水域モニタリングも新たに追加されている。

本報告書は、平成 20～24 年度に実施したモニタリングの結果を中心に取りまとめたものである。

表 1-1 調査地点数の推移

	第1次調査	第2次調査	第3次調査	第4次調査	—	長期モニタリング	
年度	昭和58年 ～62年度	昭和63年～ 平成4年度	平成5年～ 9年度	平成10年～ 12年度	平成13年～ 14年度	平成15年～ 20年度	平成21年度 ～
大気	14～34地点	29地点	48地点	55地点	48地点	31地点	27地点
土壌・植生	12地点	43地点	88地点	20地点	18地点	25地点	25地点
陸水	133地点 (スクリーニング調査)	5地点	33地点	17地点	12地点	11地点	11地点
集水域						1地点 (平成20年 度～)	1地点
その他		酸性雪2地域					

酸性雨と測定物質との関係

工場や自動車から排出された二酸化硫黄(SO₂)、窒素酸化物(NO_x)等のガス状の汚染物質は、様々な化学的、物理的過程を経て最終的に地上に沈着する。

光化学反応によって大気中に生成された水酸化ラジカル(OH)等の酸化性物質により、SO₂やNO_xは硫酸や硝酸という強酸に変換される。一方、大気中にはアンモニアや炭酸カルシウムなどの塩基性物質も存在し、これらの物質は硫酸や硝酸を中和し、硫酸アンモニウムや硝酸アンモニウムなどの弱酸性の塩、硫酸カルシウムや硝酸カルシウムなどの中性の塩を生成し、地上へ沈着する。

大気中の汚染物質の地上への沈着には乾性沈着と湿性沈着の2つの過程がある。ガスや粒子状物質が雨や雪などに取り込まれ、地上へは水に溶け込んだ形で沈着する過程が湿性沈着であり、ガスや粒子状物質が風で輸送されるときにそのままの形で森林表面等に沈着する過程が乾性沈着である。「酸性雨」という環境問題は、湿性沈着及び乾性沈着を併せたものとして捉えられており、両者の合計である総沈着量の評価が最近の課題になっている。

酸性雨による影響としては、土壌の酸性化による森林の衰退、湖沼の酸性化による陸水生態系の被害、銅像等の文化財や建造物の損傷等が指摘されている。この影響は、酸性沈着の量によって決まるため、例えば雨の場合、酸性度を示すpHだけではなく、そのときの降水量も考慮した沈着量に着目する必要がある。

オゾンは、人の健康や植物への悪影響が知られる大気汚染物質であるが、二酸化硫黄や窒素酸化物を酸化する反応性の高い酸化性物質でもあり、酸性雨の生成メカニズムは、オゾンの生成とも密接なつながりがある。

このように、「酸性雨」は種々の物質が関わる総合的な大気汚染として捉えることが大切であり、降水だけではなく、二酸化硫黄、窒素酸化物、オゾン、アンモニア等のガス物質及びそれらから大気中で二次的に生成するPM_{2.5}に代表されるような粒子状物質等を観測する必要がある。

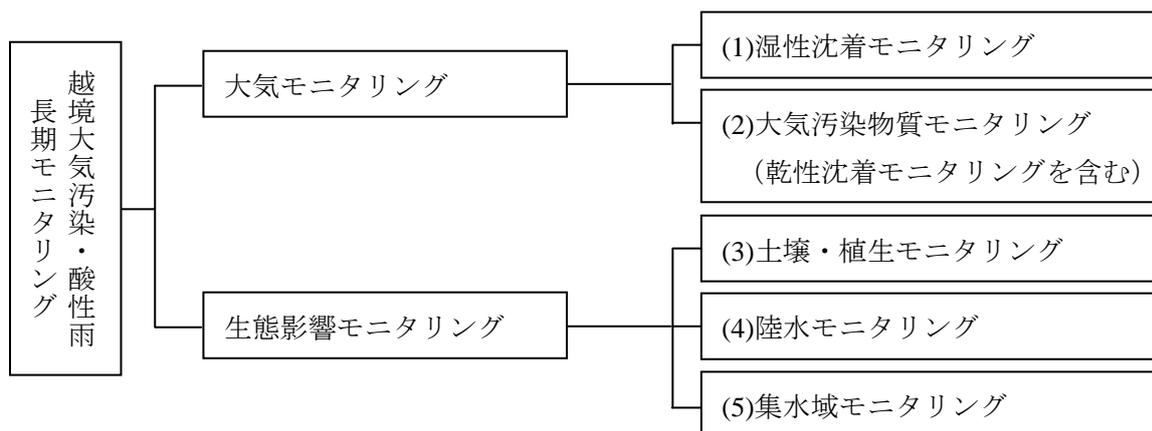
2. 調査の目的及び内容

2.1 目的

越境大気汚染・酸性雨長期モニタリングは、酸性雨原因物質やオゾン等大気汚染物質の長距離越境輸送や、それらの影響の長期トレンド等を把握し、また、越境大気汚染や酸性沈着の影響の早期把握や将来の影響を予測することを目的に、東アジア酸性雨モニタリングネットワーク（EANET）と密接に連携しつつ、大気モニタリング及び生態影響モニタリングを長期間実施するものである。

2.2 調査内容

環境省では、酸性雨長期モニタリング計画（平成 14 年 3 月）及び平成 21 年 3 月に改訂された「越境大気汚染・酸性雨長期モニタリング計画」に基づき、平成 20～24 年度において、酸性沈着の状況を把握するため湿性沈着モニタリング及び大気汚染物質モニタリングを、また、酸性沈着による生態系への影響を把握するため土壌・植生モニタリング、陸水モニタリング及び集水域モニタリングをそれぞれ実施した。伊自良湖集水域における集水域モニタリングは、平成 17～19 年度に実施された重点調査結果を踏まえ、平成 20 年度から定期観測項目として新たに加えられた。



2.2.1 湿性沈着モニタリング

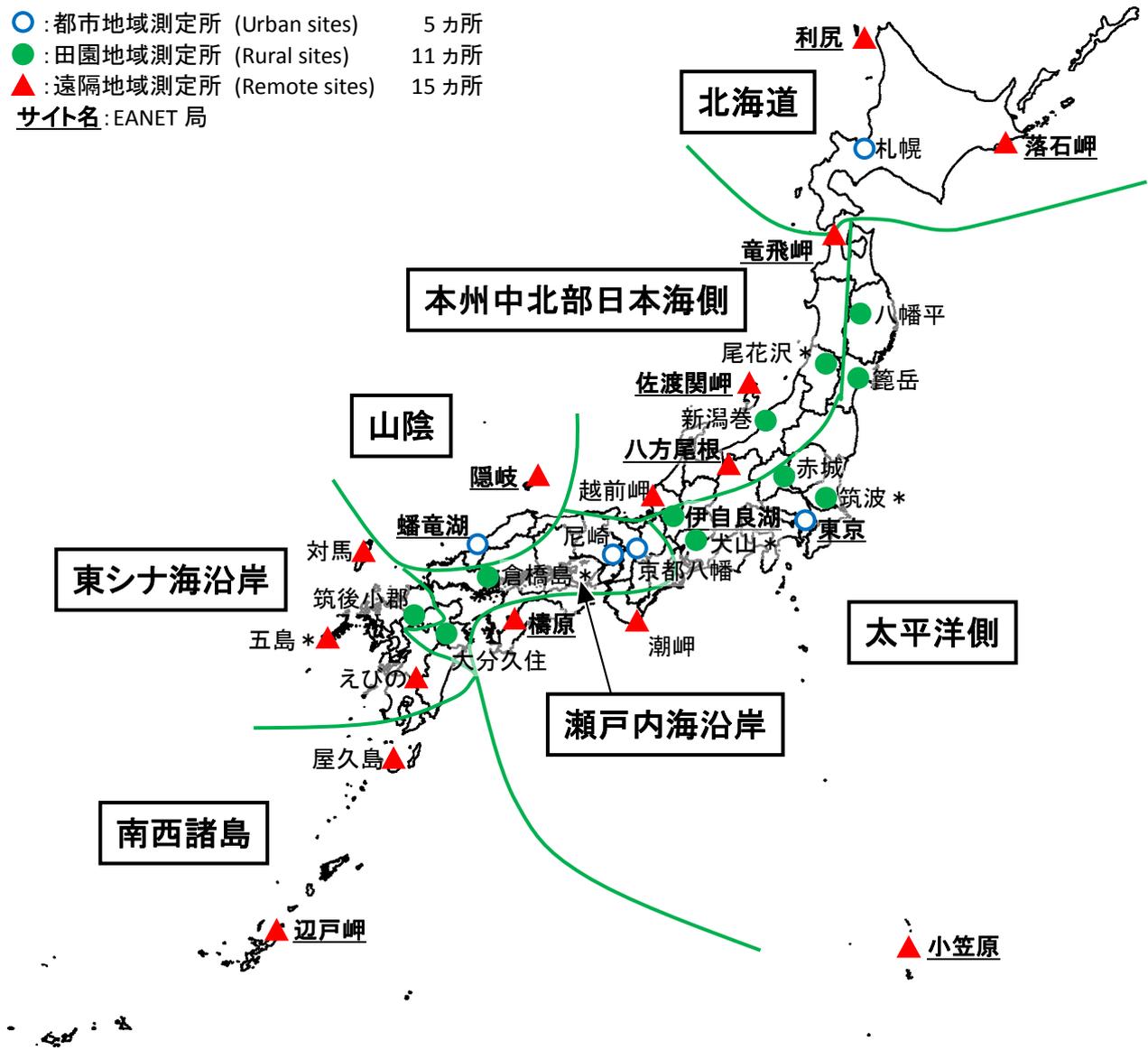
湿性沈着モニタリングは、気候区分や測定局の特性、地域的なバランス等を考慮し、モニタリングを効果的・効率的に実施できるように、大気モニタリング地点として選定された 31 地点（うち 5 地点は平成 20 年度末で測定を休止）において実施された。なお、測定地点は、「Technical Manual for Wet Deposition Monitoring in East Asia -2010」[1] に従い、遠隔地域、田園地域及び都市地域モニタリング地点に分類される（図 2-1 参照）。また、31 地点を地域別に分析する際には、図 2-1 のとおり、北海道、本州中北部日本海側、太平洋側、瀬戸内海沿岸、山陰、東シナ海沿岸及び南西諸島に区分した。

降水試料（降雪を含む。以下同じ。）の捕集には降水時開放型捕集装置（降水時のみ蓋が開き、降水を捕集する装置）を使用し、試料は、「湿性沈着モニタリング手引き書（第 2 版（平成 13 年 3 月）」[2] に従って、水素イオン指数（pH）¹、電気伝導率（EC）、イオン濃度（硫酸イオン（SO₄²⁻）、硝酸イオン（NO₃⁻）、塩化物イオン（Cl⁻）、アンモニウムイオン（NH₄⁺）、カルシウムイオン（Ca²⁺）、カリウムイオ

¹ 水素イオン（H⁺）濃度の逆数の常用対数が水素イオン指数（pH）

ン (K^+)、マグネシウムイオン (Mg^{2+})、ナトリウムイオン (Na^+) の 10 項目について測定・分析を実施した。また、気象項目として降水量、風向及び風速等を測定した。

- : 都市地域測定所 (Urban sites) 5 カ所
 - : 田園地域測定所 (Rural sites) 11 カ所
 - ▲ : 遠隔地域測定所 (Remote sites) 15 カ所
- サイト名: EANET 局



*尾花沢、筑波、犬山、倉橋島及び五島（湿性沈着）は平成 20 年度末に測定を休止

図 2-1 大気モニタリング地点

2.2.2 大気汚染物質モニタリング（乾性沈着モニタリングを含む）

乾性沈着モニタリングは、本来、乾性沈着量を把握するためのものであるが、乾性沈着の過程が極めて複雑であり、沈着量の測定法が標準化されていないことから、乾性沈着量の推定に資するよう、大気汚染物質の大気中濃度の測定を実施した。各地点ごとの測定項目を表 2-1 に示す。

2.2.1 で述べた大気モニタリング地点で、EANET に登録されている 12 の測定局（以下、「EANET 局」という。）のうち、東京を除いた 11 地点においては、自動測定機による二酸化硫黄（SO₂）、二酸化窒素（NO₂）、窒素酸化物（NO_x, NO_x*）²、オゾン（O₃）³及び粒径 10 μm 以下の粒子状物質（PM₁₀）⁴の各濃度の連続測定を実施した。また、利尻、落石岬及び隠岐では微小粒子状物質（PM_{2.5}）⁵も測定した。EANET 局では、フィルターパック法⁶により、大気試料を 1 又は 2 週間吸引した試料を分析し、二酸化硫黄（SO₂）、硝酸（HNO₃）、塩化水素（HCl）、アンモニア（NH₃）、粒子成分濃度（SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻、NH₄⁺、Ca²⁺、K⁺、Mg²⁺及び Na⁺）を測定した。自動測定機による測定は「環境大気常時監視マニュアル（第 5 版（平成 19 年 3 月）[3] 及び第 6 版（平成 22 年 3 月）[4]」、フィルターパック法による測定は EANET の「Technical Document for Filter Pack Method in East Asia」[5] に従って実施した。また、乾性沈着量の推定に必要な気象要素（風向風速、降水量、温湿度及び日射量）も測定した。

さらに、EANET 局以外の一部測定局においても、大気汚染物質の大気中濃度（主にオゾン。えびの及び屋久島では二酸化硫黄も対象）のモニタリングを実施した。

2.2.3 土壌・植生モニタリング

土壌・植生モニタリングは、外部負荷の影響を受けやすいと考えられる山岳地域の天然林を中心に選定された「主に樹木への影響に着目した地点」、酸性沈着に対する感受性の高い土壌を中心に選定された「主に土壌への影響に着目した地点」、陸水への影響をみる上で重要となる「陸水への影響に着目した地点」の計 19 地域 25 地点（地点一覧は表 2-2、地点分布は図 2-2 参照）において、「土壌・植生モニタリング手引書（平成 15 年 3 月）[6] 及び「Technical Manual for Soil and Vegetation Monitoring」[7] に基づき、以下のとおり実施した。

①森林モニタリング

森林総合調査（毎木調査（樹種名、胸高直径、樹高）及び下層植生調査）を 5 年に 1 回、樹木衰退度調査（衰退度観察、写真による記録及び衰退原因の推定）を 1 年に 1 回実施した。

②土壌モニタリング

図 2-2 に示した土壌階層モニタリングの設計に従い、各地点（土壌に着目した地点の場合は土壌種）において 2 つのプロット（表 2-2 参照）を設定し、そのプロット内に設定した 5 つのサブプロットにおいて、表層（0-10cm）及び次層（10-20cm）の土壌を採取し、以下の項目を分析した。また、水分含量以外の必須項目については、表層及び次層、それぞれについて 2 回繰り返し分析を行った。なお、頻度は 5 年に 1 回である。

² 一般的に、NO_x は NO と NO₂ の和として評価されている。しかし、モリブデン変換器付き化学発光法を用いて測定される NO_x には NO 及び NO₂ 以外の硝酸、亜硝酸及びペルオキシアセチルナイトレート等の有機窒素化合物も測定される。遠隔地域及び田園地域ではこのアーティファクトの影響が無視できないことから、これらの地域の NO_x データは「NO_x*」と表記する。一方、都市地域では NO_x の主要成分は NO 及び NO₂ と考えられるため、「NO_x」と表記する。

³ オゾン計の校正方法については、従来はヨウ化カリウムを用いた吸収法等が用いられていたが、平成 22 年度から国際的なトレーサビリティが保証された基準器による方法に順次切り替え、平成 23 年度には完全移行している。

⁴ 一般的には「大気中に浮遊している粒径 10 μm 以下の粒子」のことをさす。実際には、「粒径（空気力学径）10 μm の粒子に対する捕集効率が 50% の分粒装置を用いて捕集した粒子状物質」として測定されている。

⁵ 一般的には「大気中に浮遊している粒径 2.5 μm 以下の粒子」のことをさす。実際には、「粒径（空気力学径）2.5 μm の粒子に対する捕集効率が 50% の分粒装置を用いて捕集した粒子状物質」として測定されている。

⁶ 乾性沈着を評価するための測定方法のひとつ。大気中のガス、エアロゾル状成分の測定に用いられている。取扱いが簡便であるため長期間の測定に適しており、EANET 参加国において採用されている。

表 2-1 大気モニタリング地点ごとの測定項目一覧

測定所名	都道府県	分類	湿性沈着	分析単位	NO _x	SO ₂	O ₃	PM ₁₀	PM _{2.5}	フイバーパック	風向風速	雨量	温湿度	日射量	EANET 局
1 利尻		遠隔	○	日毎	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
2 札幌	北海道	都市	○	週毎											
3 落石岬*1		遠隔	○	日毎	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
4 竜飛岬	青森県	遠隔	○	日毎	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
5 八幡平	岩手県	田園	○	週毎											
6 寛岳	宮城県	田園	○	週毎											
7 尾花沢*2	山形県	田園	○	週毎											
8 筑波*2	茨城県	田園	○	日毎											
9 赤城	群馬県	田園	○	週毎											
10 小笠原		遠隔	○	日毎	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
11 東京	東京都	都市	○	日毎											
12 佐渡関岬		遠隔	○	日毎	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
13 新潟春	新潟県	田園	○	日毎											
14 越前岬	福井県	遠隔	○	日毎											
15 人方尾根	長野県	遠隔	○	日毎	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
16 伊自良湖	岐阜県	田園	○	週毎	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
17 犬山*2	愛知県	田園	○	日毎											
18 京都八幡	京都府	都市	○	週毎											
19 尼崎	兵庫県	都市	○	週毎											
20 潮岬	和歌山県	遠隔	○	週毎											
21 隠岐		遠隔	○	日毎	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
22 蟠竜湖	島根県	都市	○	週毎	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
23 倉橋島*2	広島県	田園	○	日毎											
24 樽原	高知県	遠隔	○	日毎	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
25 鏡後小郡	福岡県	田園	○	週毎											
26 対馬		遠隔	○	日毎											
27 五島*2	長崎県	遠隔	○	日毎											
28 大分久住	大分県	田園	○	週毎											
29 えびの	宮崎県	遠隔	○	日毎											
30 屋久島	鹿児島県	遠隔	○	週毎											
31 辺戸岬	沖縄県	遠隔	○	日毎	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

*1 落石岬の自動測定機による大気濃度及び気象項目は独立行政法人国立環境研究所地球環境研究センターによる測定

*2 尾花沢、筑波、犬山、倉橋島及び五島（湿性沈着）は平成 20 年度末に測定を休止

表 2-2 土壌・植生モニタリング地点一覧

*1	地点名（所在道府県）	区分	直近の調査 実施年度*2	選定の際考慮した 樹種、土壌種、集水 域	調査プロット数		
					林分 の数	土壌 プロット数	植生 プロット数
1	知床国立公園 （北海道）	樹木	平成22年度	トドマツ	1	2	1
2	支笏洞爺国立公園 （北海道）	樹木	平成20年度	ダケカンバ	1	2	1
3	十和田八幡平国立公園 （岩手県）	樹木	平成21年度	オオシラビソ	1	2	1
4	磐梯朝日国立公園三面山 （新潟県）	樹木	平成24年度	ブナ	1	2	1
5	日光国立公園（栃木県）	樹木	平成20年度	ブナ	1	2	1
6	中部山岳国立公園 （富山県）	樹木	平成22年度	ブナ	1	2	1
7	白山国立公園（石川県）	樹木	平成23年度	ブナ	1	2	1
8	吉野熊野国立公園 （奈良県）	樹木	平成21年度	ブナ	1	2	1
9	大山隠岐国立公園 （鳥取県）	樹木	平成20年度	ブナ	1	2	1
10	石鎚国定公園（高知県）	樹木	平成21年度	ブナ	1	2	1
11	阿蘇くじゅう国立公園 （大分県）	樹木	平成22年度	ブナ	1	2	1
12	屋久島国立公園（鹿児島 県）*3	樹木	平成21年度	スギ	1	2	1
13		樹木	平成21年度	照葉樹林	1	2	1
14	石動山・宝立山 （石川県）	土壌	平成22年度	赤色土（宝立山）	1	2	1
				褐色森林土（石動山）	1	2	1
15	法道寺・天野山 （大阪府）	土壌	平成24年度	黄色土（法道寺）	1	2	1
				黄色系褐色森林土 （天野山）	1	2	1
16	霜降岳・十種ヶ峰 （山口県）	土壌	平成20年度	黄色土（霜降岳）	1	2	1
				黒ぼく土（十種ヶ峰）	1	2	1
17	香椎宮・古処山 （福岡県）	土壌	平成24年度	赤色系褐色森林土 （香椎宮）	1	2	1
				褐色森林土（古処山）	1	2	1
18	伊自良湖周辺（岐阜県） （伊自良・大和）*4	陸水 土壌	平成23年度	褐色森林土（伊自良）	1	2	1
				黒ぼく土（大和）	1	2	1
19	蟠竜湖周辺（島根県） （蟠竜湖・石見臨空フアク トリーパーク（FP））*4	陸水 土壌	平成23年度	褐色森林土（蟠竜湖）	1	2	1
				赤色土（石見臨空FP）	1	2	1

*1 地点 No. 14（石動山・宝立山）～19（蟠竜湖周辺）の6箇所については調査地点が2地点あるため、全体の調査地点数は25地点となる。*2 森林総合調査及び土壌モニタリング実施年度。*3 平成24年3月16日に霧島屋久国立公園から分離して一つの国立公園として指定された。*4 EANETモニタリング地点。

● : 土壌・植生モニタリング地点 : 25 林分

● : 陸水モニタリング地点 : 11 地点

伊自良湖及び蟠竜湖 : EANET 地点

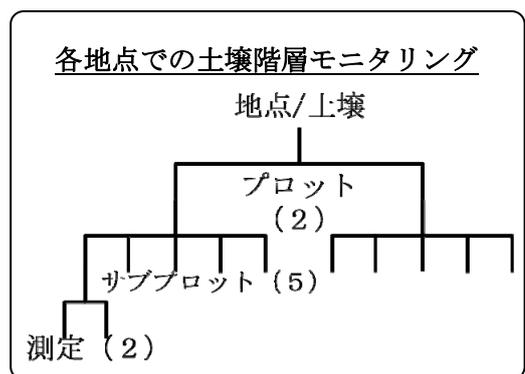
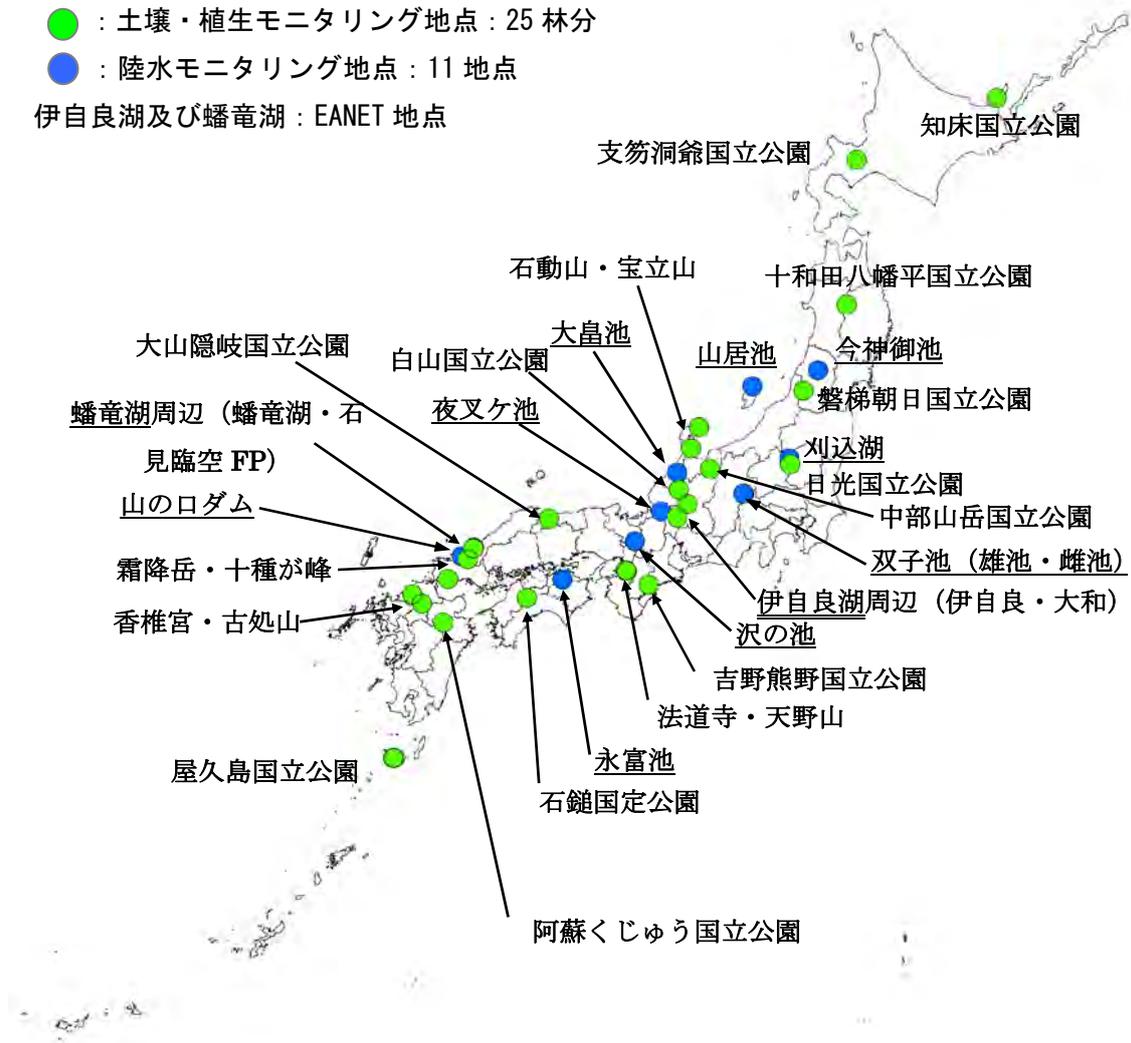


図 2-2 土壌・植生及び陸水モニタリング地点

注 1 : 陸水モニタリング地点は下線で示した。注 2 : 二重線で示した伊自良湖 (岐阜県) では土壌・植生、陸水に加え集水域モニタリングが実施されている。

必須項目：水分含量、pH(H₂O)、pH(KCl)⁷、交換性塩基 (Ca、Mg、Na、K)⁸、交換性 Al 及び H、交換酸度⁹、有効陽イオン交換容量 (ECEC)¹⁰、炭酸塩含有量 (石灰岩土壌のみ)

選択項目：全窒素含有量、全炭素含有量、有効態リン酸イオン、硫酸イオン、土壌密度、土壌硬度

2.2.4 陸水モニタリング

陸水モニタリングは、酸性沈着に対する応答が敏感なこと、人為的汚染が少ないこと、及び地域的バランス等を考慮して選定した 11 地点において、「陸水モニタリング手引き書 (平成 17 年 2 月)」[8] に基づき実施した (地点一覧は表 2-3、調査地点の分布は図 2-2 参照)。測定項目は以下のとおりである。

① 水質調査の測定項目

年 4 回測定：水温、pH、電気伝導率、アルカリ度、NH₄⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺、K⁺、SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻、クロロフィル a (Chl-a)、溶存酸素 (DO)

年 1 回以上測定：NO₂⁻、PO₄³⁻、DOC、透明度、水色

② 底質調査 (間隙水) の測定項目 (5 年に 1 回測定)：SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺

表 2-3 陸水モニタリング対象湖沼一覧

	湖沼名	都道府県	直近の底質調査 実施年度 (5 年に 1 回)
1	いまがみおいけ 今神御池	山形県	平成 22 年度
2	かりこみこ 刈込湖	栃木県	平成 23 年度
3	さんきよいけ 山居池	新潟県	平成 20 年度
4	おおはたいけ 大畠池	石川県	平成 24 年度
5	やしやがいけ 夜叉ヶ池	福井県	平成 23 年度
6	ふたごいけ おいけ・めいけ 双子池 (雄池・雌池)	長野県	平成 21 年度
7	いじらこ 伊自良湖* ¹ (流入河川：釜ヶ谷川・孝洞川)	岐阜県	平成 22 年度
8	さわのいけ 沢の池	京都府	平成 20 年度
9	ぼんりゅうこ 蟠竜湖* ¹	島根県	平成 24 年度
10	やまのくちだむ 山の口ダム	山口県	平成 21 年度
11	ながとみいけ 永富池	香川県	平成 24 年度

*1 EANET モニタリング地点

⁷ 土壌の水 (H₂O) もしくは 1M KCl による抽出液の pH。

⁸ 土壌表面に吸着している各種のイオン濃度。

⁹ 土壌の 1MKCl による抽出液をアルカリで滴定して得られる酸度 (本調査の測定方法においては交換性 Al と交換性 H の和に等しい)。

¹⁰ 交換性陽イオン (Ca, Mg, Na, K, Al, H) の和として算出。

2.2.5 集水域モニタリング

酸性雨長期モニタリング報告書（平成 15-19 年度）[9]において酸性化が指摘された伊自良湖集水域（図 2-3 参照）において、酸性沈着による影響を継続的に監視していくため、伊自良湖流入河川（釜ヶ谷川・孝洞川）におけるモニタリングを補強し、酸性物質の流入量（湿性+乾性による総沈着量）及び流出量の物質収支から、当該集水域における酸性物質の負荷量を検討、評価した。RW1 を基点とする集水域面積（図 2-3 の太枠部分）は約 298 ha である（RW2 を基点とした場合は約 363 ha）。主な測定、評価項目は以下のとおりである。

① 流入量（総沈着量）の推定

降水量分布：標高の異なる 3 地点（赤谷、青少年の家、及び伊自良湖酸性雨測定所）。
 湿性・乾性沈着量：伊自良湖酸性雨測定所における湿性沈着量及び大気汚染物質モニタリングデータを基に推計した乾性沈着量。

② 流出量の推定

流量：釜ヶ谷川の水位を RW1 で連続測定し、水位・流量曲線を基に流量を推計。
 河川水質：2 週間毎に釜ヶ谷川及び孝洞川で採取した。水温、pH、電気伝導率、アルカリ度（pH4.8、グランプロット法）、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、TOC、溶存態全 Al、 SiO_2
 流出量：上記の流量と河川水質を基に、2 週間毎の期間流出量を推計する。



図 2-3 伊自良湖集水域モニタリング装置配置図

注 1：図中の RW1、RW2、RW3 は、それぞれ釜ヶ谷川の上流、流入口、孝洞川の河川サンプリング地点を示す。注 2：釜ヶ谷川流入口の「青少年の家」に設置されていた雨量計は平成 23 年 4 月に伊自良湖左岸に移設。

2.2.6 データの確定と精度保証・精度管理

2.2.1～2.2.5 の調査に当たっては、試料の捕集及び分析は原則として関係地方公共団体が行った。提出された結果はアジア大気汚染研究センター（ACAP、平成 22 年 6 月まで旧称酸性雨研究センター（ADORC））で集計し、データの検証作業が行われた。その後、専門家からなるデータ検証グループによる検証を経て、越境大気汚染・酸性雨対策検討会の下に設置した大気分科会・生態分科会の承認を得てデータを確定した。

また、国際的な比較にも耐えうる、信頼できるデータを得るため、次の精度保証・精度管理（QA/QC）活動に係る調査を行った。

①分析機関間比較調査

本調査は、モニタリングにおける測定分析の正確さ及び精度の確認・保証を目的として実施したものである。それぞれの測定分析担当機関に濃度を伏せた共通試料を配付し、その分析結果を集約・解析し、測定分析技能の向上を図る契機とした。項目毎の調査に用いた試料の概要及び平成 20～24 年度の結果を表 2-4 に示す。すべての項目・年度において基準を満たした結果の割合が 90%以上と、良好であった。

表 2-4 平成 20～24 年度における分析機関間比較調査の実施状況

項目	配付試料	結果 (上段：参加機関数 下段：基準*1 を満たした結果の割合)				
		H20 年度	H21 年度	H22 年度	H23 年度	H24 年度
湿性沈着	模擬降水試料 (100 倍濃縮)	24	20	20	20	21
		96.5%	98.3%	98.8%	98.8%	98.1%
乾性沈着 (フィルターパック法)	模擬フィルター パック試料	7	7	7	8	8
		97.6%	95.2%	100%	97.9%	93.8%
土壌	風乾後滅菌した 土壌試料	4	4	6	4	6
		--*2	--	--	--	--
陸水	模擬陸水試料	11	11	11	11	11
		92.6%	91.7%	98.3%	98.3%	96.7%

*1 結果については、設定値（模擬試料濃度の理論値）からの偏差が、EANET の精度管理目標値（DQO: Data Quality Objective、分析の正確さ：±15%）[10][11]の範囲内であることを基準として評価した。

*2 土壌の調査には実際に採取された土壌試料を用いたことから、設定値等を用いた評価を行わなかった。

②現地調査

モニタリング精度の把握を目的として地点毎に現地調査を行い、周辺状況、試料採取・運搬状況及び、試験室での分析の状況等について確認した。また、調査に併せて、標準的モニタリング手法の実施に関する指導、助言及び担当者との情報交換を行った。平成 20～24 年度における現地調査の実施状況を表 2-5 に示す。

表 2-5 平成 20～24 年度における現地調査の実施地点数

	H20 年度	H21 年度	H22 年度	H23 年度	H24 年度
大気モニタリング地点	11	10	12	11	11
土壌・植生モニタリング地点	5	5	6	8	5
陸水モニタリング地点	4	4	4	4	4
集水域モニタリング地点	--	--	1	1	--

--: 実施地点なし

(引用文献)

- [1] Network Center for EANET, Technical Manual for Wet Deposition Monitoring in East Asia -2010, Asia Center for Air Pollution Reserch (ACAP), 2010.
- [2] 環境省, 湿性沈着モニタリング手引き書 (第 2 版), 環境省地球環境局・財団法人日本環境衛生センター酸性雨研究センター, 2001.
- [3] 環境省, 環境大気常時監視マニュアル (第 5 版), 環境省水大気環境局, 2007.
- [4] 環境省, 環境大気常時監視マニュアル (第 6 版), 環境省水大気環境局, 2010.
- [5] Network Center for EANET, Technical Document for Filter Pack Method in East Asia, Acid Deposition and Oxidant Research Center (ADORC), 2003.
- [6] 環境省, 土壌・植生モニタリング手引き書, 環境省地球環境局・財団法人日本環境衛生センター酸性雨研究センター, 2003.
- [7] Network Center for EANET, Technical Manual for Soil and Vegetation Monitoring in East Asia, Acid Deposition and Oxidant Research Center (ADORC), 2000.
- [8] 環境省, 陸水モニタリング手引き書 (初版), 環境省地球環境局・財団法人日本環境衛生センター酸性雨研究センター, 2005.
- [9] 環境省, 酸性雨長期モニタリング報告書 (平成 15～19 年度), 環境省地球環境局, 2009.
- [10] Network Center for EANET, QA/QC Program for Wet Deposition Monitoring in East Asia, Acid Deposition and Oxidant Research Center (ADORC), 2000.
- [11] Network Center for EANET, QA/QC Program for Monitoring on Inland Aquatic Environment in East Asia, Acid Deposition and Oxidant Research Center (ADORC), 2000.

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¹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

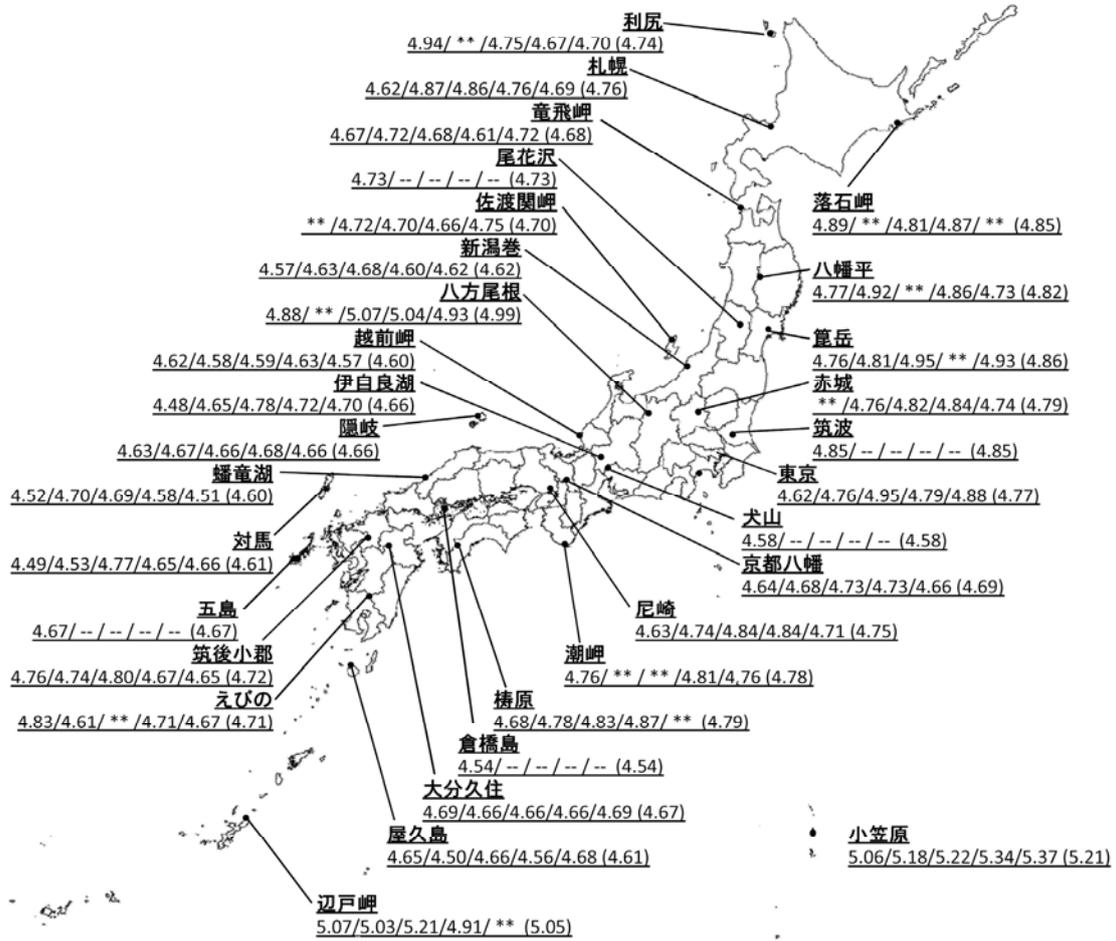
平成20～24年度のモニタリング結果のうち、有効判定基準を満たした結果（年間値が有効である地点の割合：平成20年度94%（29/31）、21年度85%（22/26）、22年度88%（23/26）、23年度96%（25/26）、24年度88%（23/26））をまとめ、地点間の比較等を行った。詳細なデータは巻末の参考資料に示す。

①pH

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。

¹ 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⁻¹ (平成 20 年度・落石岬) ～4,524 mm y⁻¹ (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⁻¹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⁻¹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 ⁻¹	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 ⁻¹	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
栲原	2,621	+3%	栲原	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²

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-Ca²⁺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⁺湿性沈着量及びnss-SO₄²⁻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。

NO₃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。

NH₄⁺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-Ca²⁺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 ⁻² y ⁻¹									
	mm y ⁻¹		H ⁺	nss-SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	nss-Ca ²⁺					
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。

² 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。

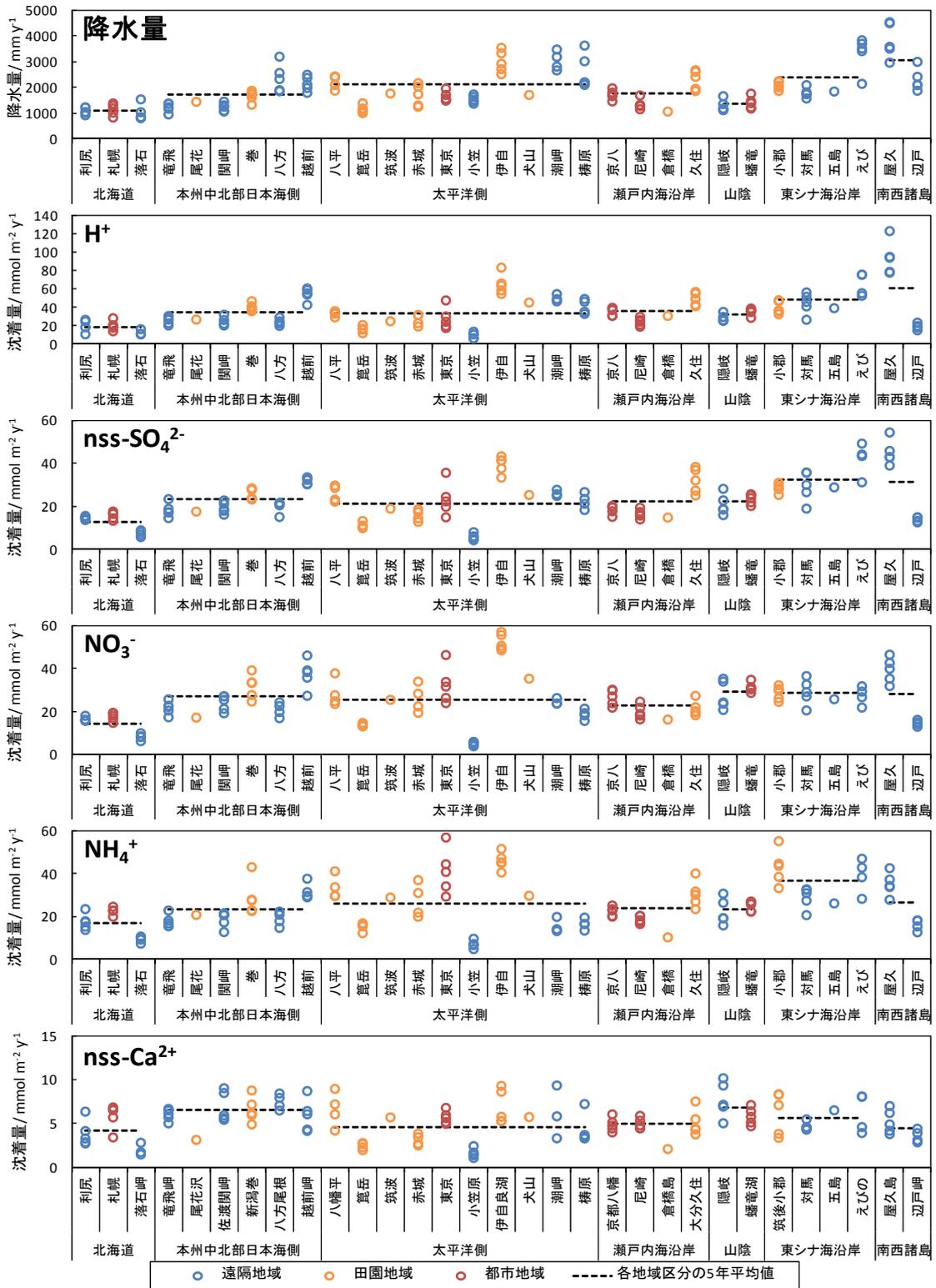


図3-1-2 各地点の降水量及び湿性沈着量の分布（平成20～24年度）

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。

nss-SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 nss-Ca^{2+} 及び 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。

nss-SO_4^{2-} 、 NO_3^- 及び 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 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、 nss-Ca^{2+} についても nss-SO_4^{2-} 、 NO_3^- 及び 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。 H^+ 濃度及び湿性沈着量の季節変動も nss-SO_4^{2-} 、 NO_3^- 及び NH_4^+ と概ね連動していたが、 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。

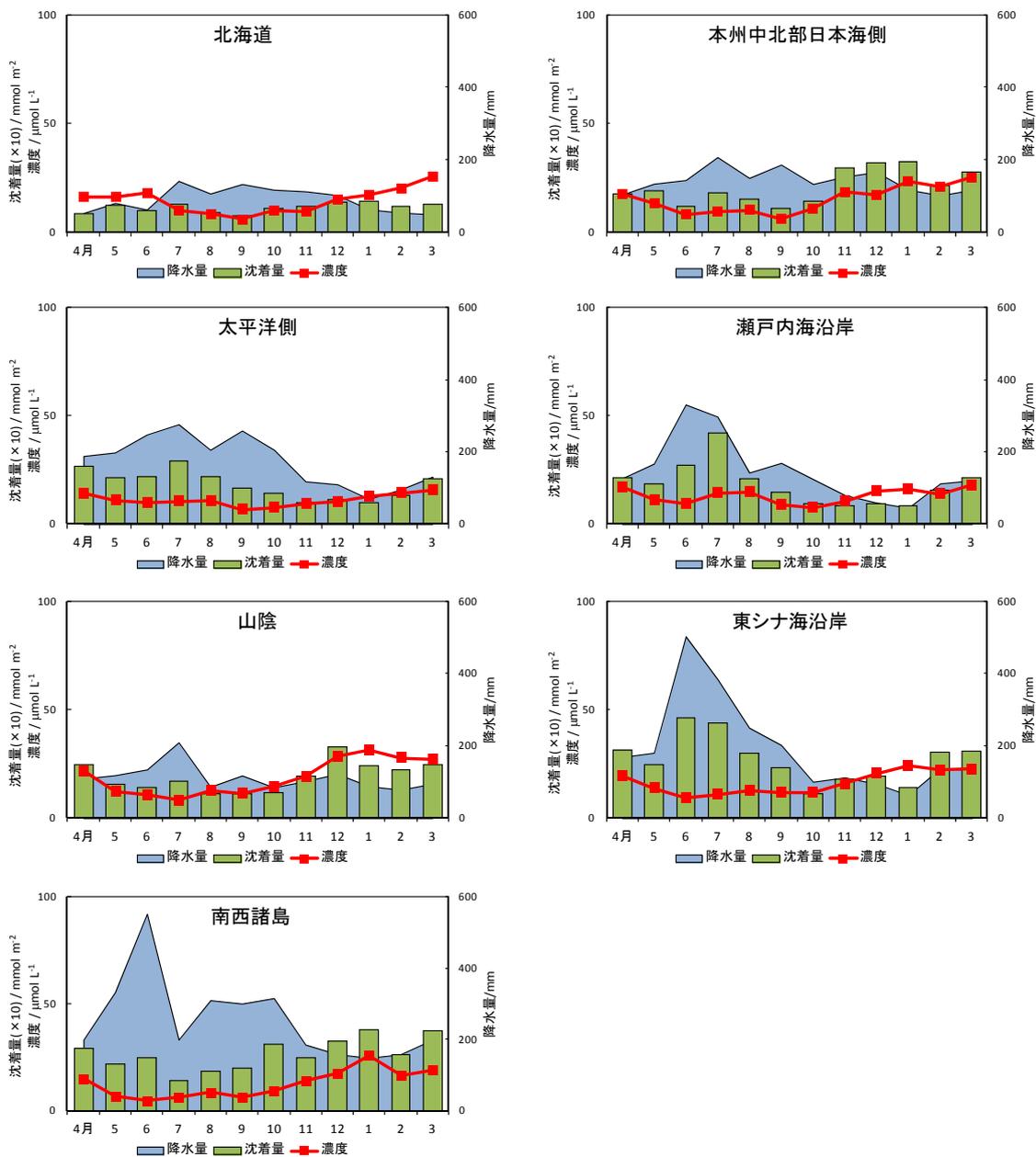


図 3-1-3 nss-SO₄²⁻濃度及び湿性沈着量、並びに降水量の季節変動（平成20～24年度平均値）

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。

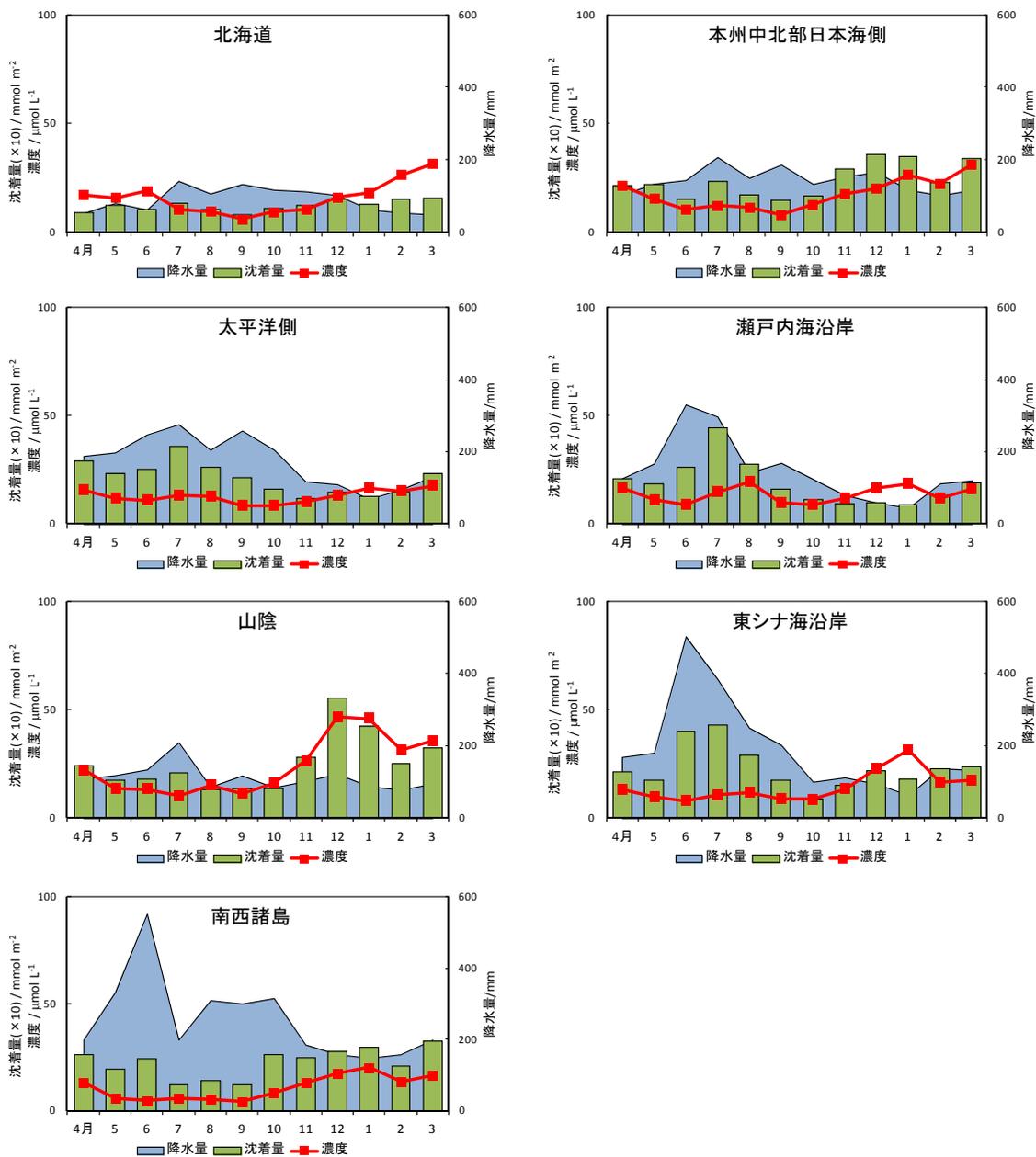


図 3-1-4 NO₃濃度及び湿性沈着量、並びに降水量の季節変動（平成20～24年度平均値）

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。

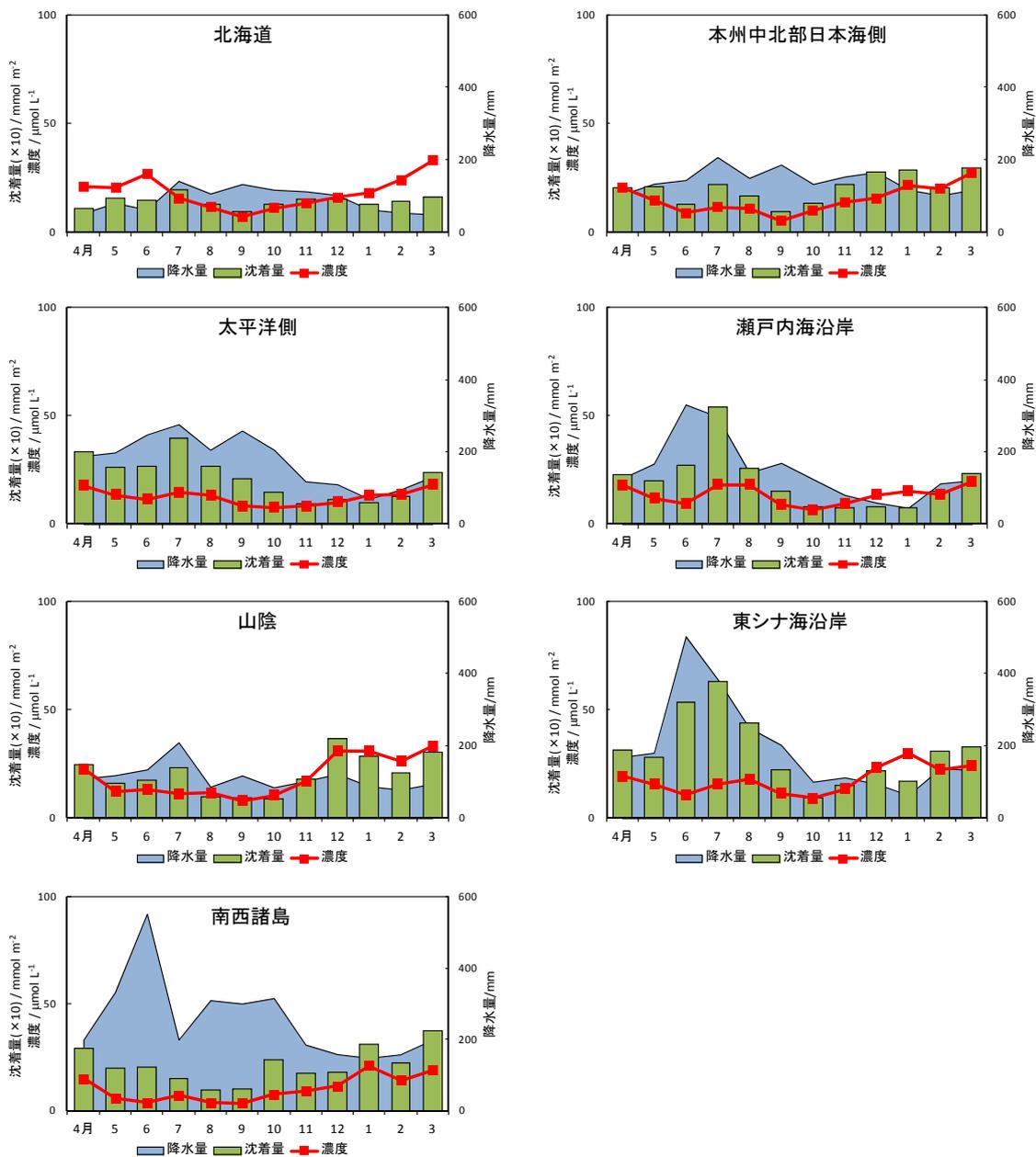


図 3-1-5 NH_4^+ 濃度及び湿性沈着量、並びに降水量の季節変動 (平成20~24年度平均値)

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。

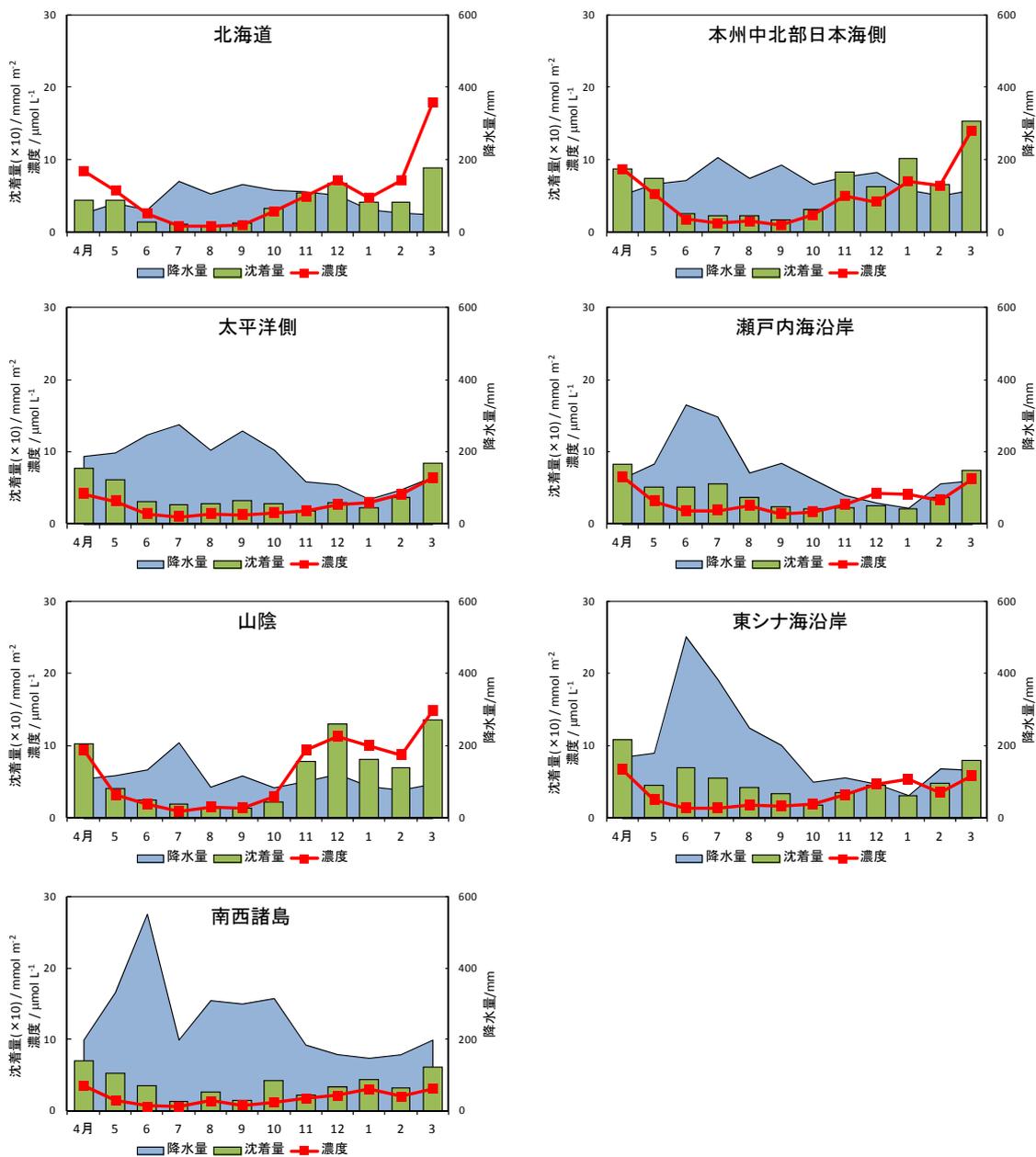


図 3-1-6 nss-Ca²⁺濃度及び湿性沈着量、並びに降水量の季節変動 (平成20~24年度平均値)

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。

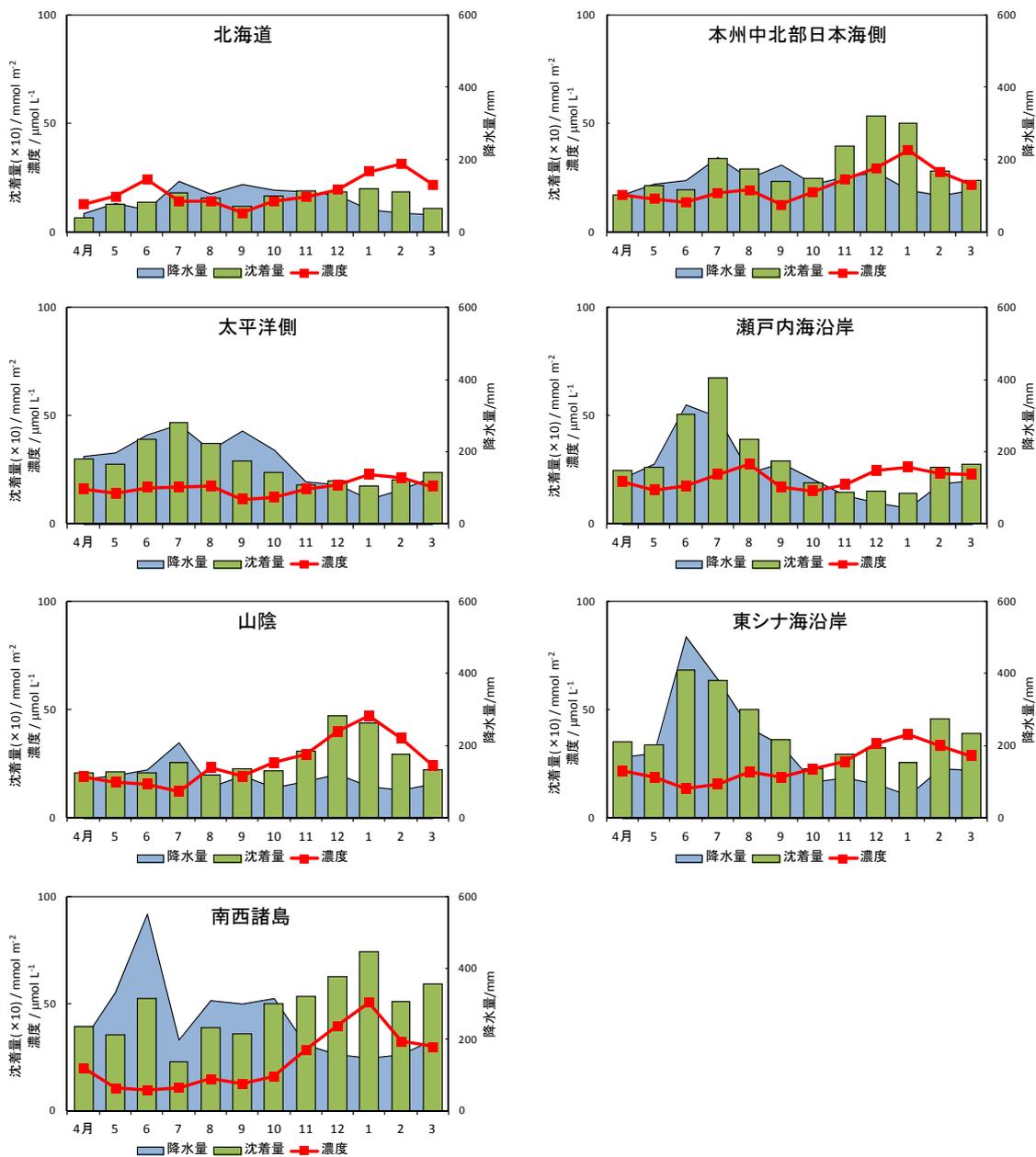


図 3-1-7 H⁺濃度及び湿性沈着量、並びに降水量の季節変動 (平成 20~24 年度平均値)

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

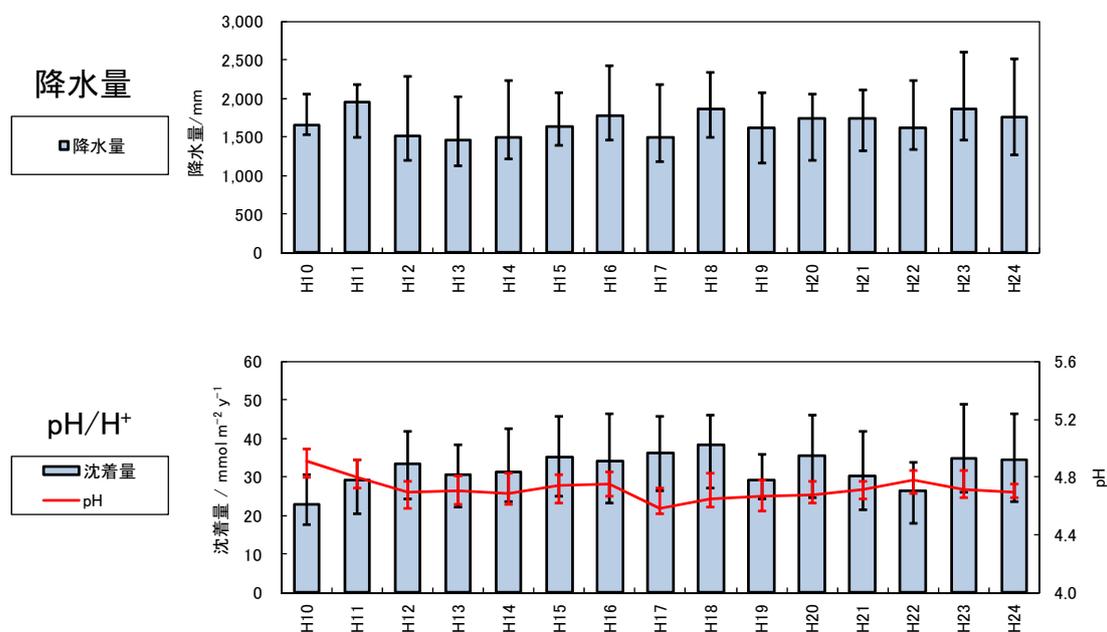
湿性沈着の長期的傾向を把握するため、年降水量、年加重平均濃度及び年間湿性沈着量の変動を解析した。統計値の算出にあたっては平成20～24年度に測定が実施された地点を対象とした。第三次調査（平成5～9年度）以前は測定地点が大きく異なることから、現行の測定地点のほとんどでデータがある第四次調査（平成10～12年度）以降について評価した。

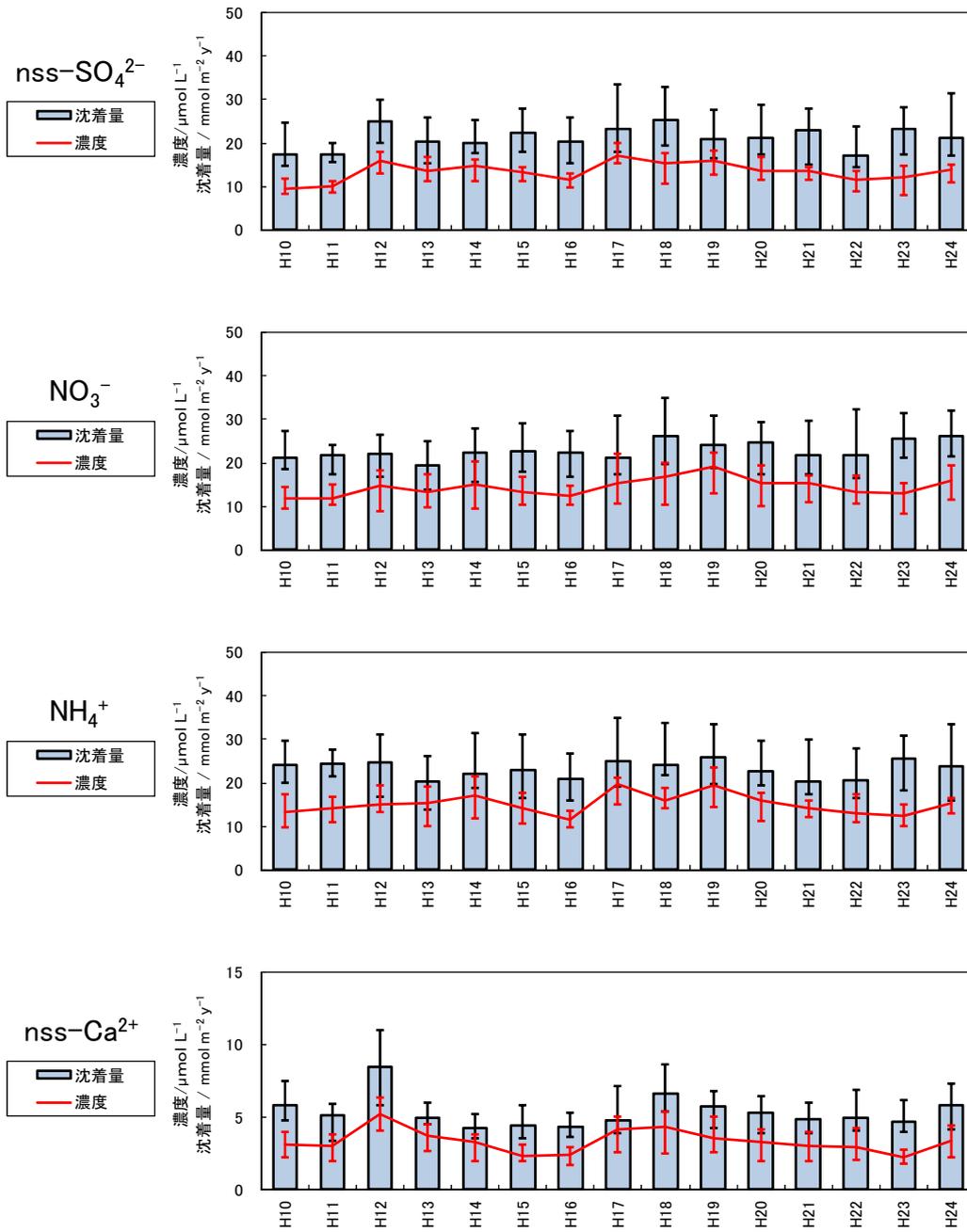
降水量、pH、イオン成分加重平均濃度及び湿性沈着量の25%値、中央値及び75%値経年変化を図3-1-8に示す。なお、地点毎の経年変化については、平成10年度より前のデータも併せて巻末の参考資料に示す。

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⁺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-SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺及びnss-Ca²⁺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³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%

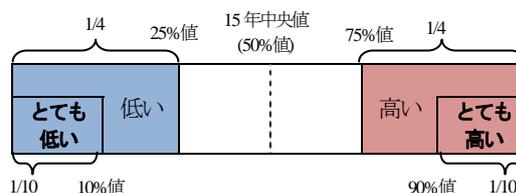


図3-1-9 評価基準となる値及び階級の概念図

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。

³ 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。

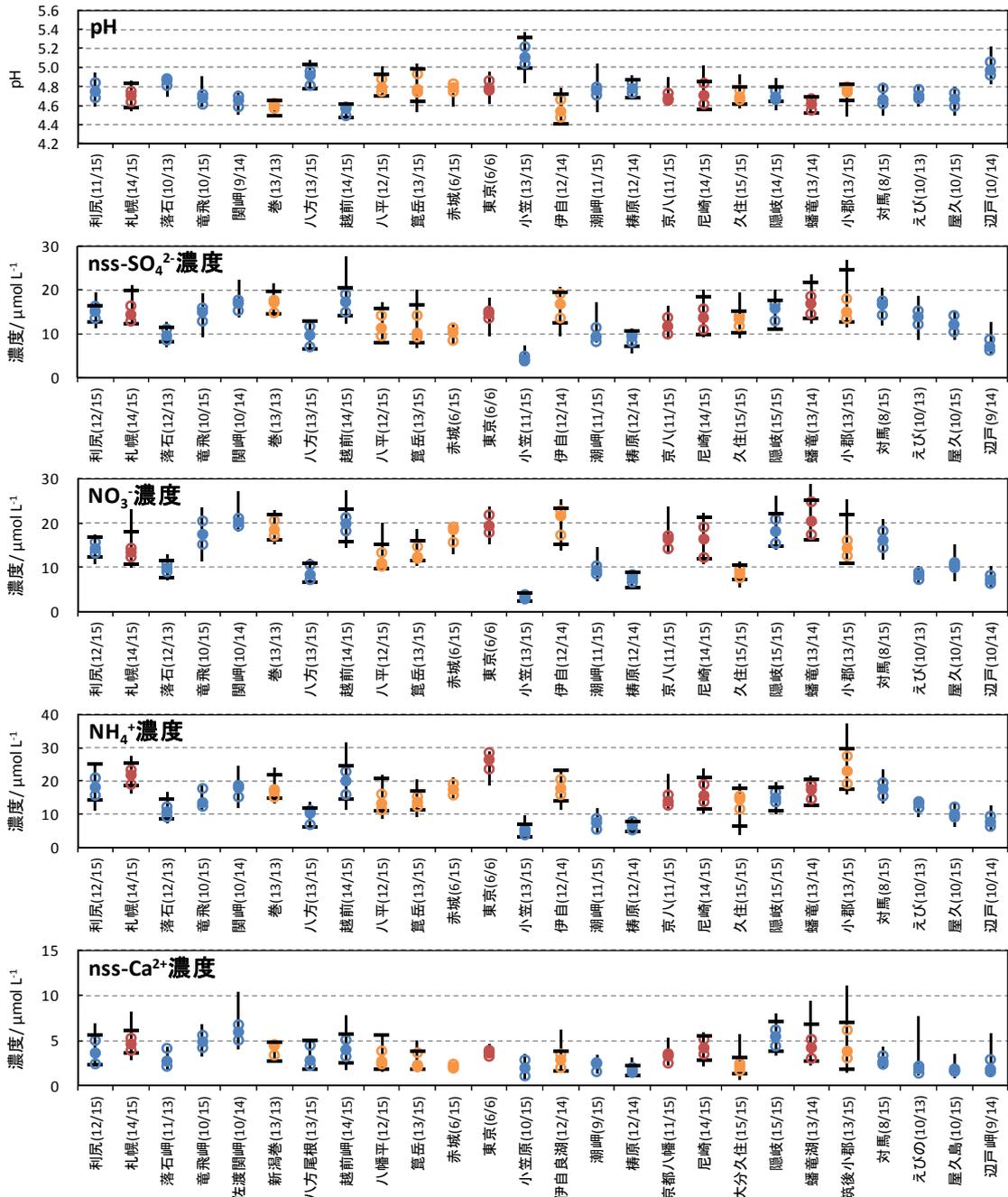
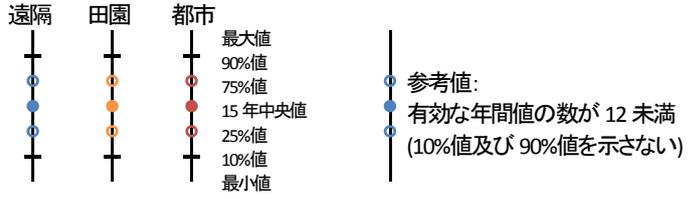


図3-1-10 平成10~24年度における湿性沈着モニタリング結果の分布

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。

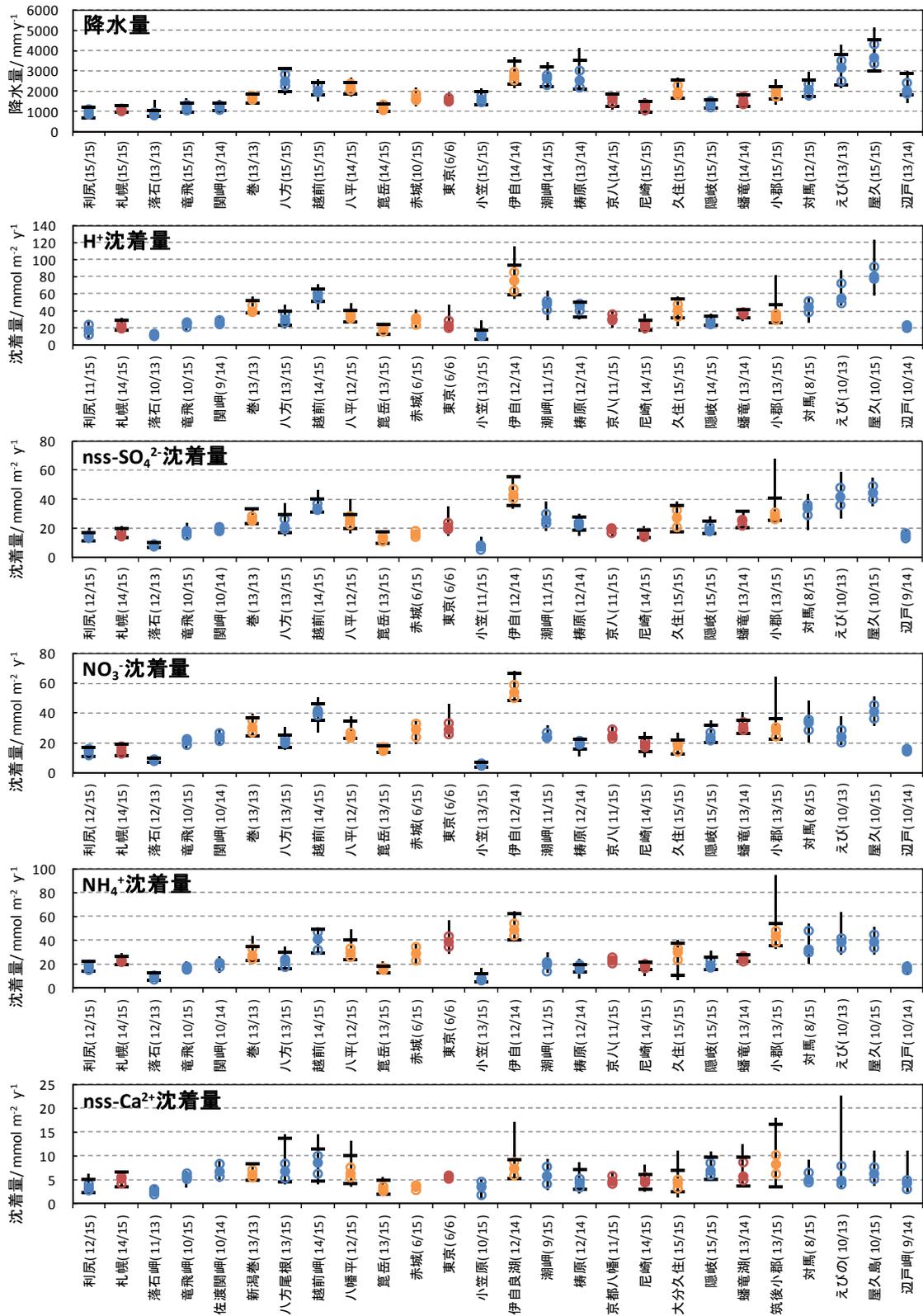


図3-1-10 平成10～24年度における湿性沈着モニタリング結果の分布 (続き)

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 ⁻¹	nss-SO ₄ ²⁻	21.1	13.0	12.8	12.1	12.0	16.2	平成5～19年度(14)
	NO ₃ ⁻	23.0	14.4	13.9	14.1	14.0	12.3	平成5～19年度(14)
	NH ₄ ⁺	27.3	19.5	18.9	19.2	16.4	21.9	平成5～19年度(14)
	nss-Ca ²⁺	8.2	6.4	5.1	2.9	4.1	4.5	平成5～19年度(14)
沈着量/ mmol m ⁻²	H ⁺	19.9	13.9	17.8	20.4	28.0	20.9	平成5～19年度(14)
	nss-SO ₄ ²⁻	17.5	13.3	16.6	14.4	16.5	15.0	平成5～19年度(14)
	NO ₃ ⁻	19.1	14.7	18.0	16.8	19.3	12.6	平成5～19年度(14)
	NH ₄ ⁺	22.7	19.9	24.5	22.8	22.6	22.1	平成5～19年度(14)
nss-Ca ²⁺	6.8	6.5	6.6	3.4	5.7	4.5	平成5～19年度(14)	

・期間を通じてNO₃が「高い」とも高い」、nss-SO₄²⁻が「とても低い」、nss-Ca²⁺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 ⁻¹	nss-SO ₄ ²⁻	3.9	4.9	2.7	4.1	2.9	6.5	平成5～19年度(11)
	NO ₃ ⁻	3.8	3.0	3.4	2.9	2.6	3.7	平成5～19年度(13)
	NH ₄ ⁺	3.2	4.4	5.6	4.9	4.7	5.2	平成5～19年度(13)
	nss-Ca ²⁺	0.7	--	1.4	--	1.0	3.0	平成5～19年度(12)
沈着量/ mmol m ⁻²	H ⁺	13.4	10.7	10.5	6.2	6.2	10.9	平成5～19年度(13)
	nss-SO ₄ ²⁻	6.0	7.9	4.6	5.6	4.2	8.6	平成5～19年度(11)
	NO ₃ ⁻	5.8	5.0	5.8	4.0	3.8	6.3	平成5～19年度(13)
	NH ₄ ⁺	4.8	7.2	9.7	6.7	6.8	6.9	平成5～19年度(13)
nss-Ca ²⁺	1.1	--	2.4	--	1.4	4.5	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-SO₄²⁻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 ⁻¹	nss-SO ₄ ²⁻	16.6	15.7	16.8	16.9	13.9	14.6	平成6～19年度(14)
	NO ₃ ⁻	21.1	20.5	26.0	20.4	18.1	16.7	平成6～19年度(14)
	NH ₄ ⁺	17.2	16.2	19.5	18.5	13.9	15.4	平成6～19年度(14)
	nss-Ca ²⁺	6.2	6.0	7.5	5.6	4.4	4.4	平成6～19年度(14)
沈着量/ mmol m ⁻²	H ⁺	25.9	25.4	29.4	34.9	25.2	24.5	平成6～19年度(13)
	nss-SO ₄ ²⁻	18.6	18.6	22.7	28.1	15.9	19.2	平成6～19年度(14)
	NO ₃ ⁻	23.6	24.2	35.2	33.9	20.7	23.5	平成6～19年度(14)
	NH ₄ ⁺	19.3	19.1	26.4	30.6	15.9	19.1	平成6～19年度(14)
nss-Ca ²⁺	6.9	7.1	10.2	9.3	5.0	6.1	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 : とも高い 斜体 : 15年中央値が参考データ
 : 低い 太字 : とも低い (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%以上であった値のみを年間値及び月間値の解析に使用した。

[評価対象項目]

1) 自動測定機

SO₂ (12 地点)、NO_x*及びNO_x/NO₂ (11 地点)、オゾン (O₃) (21 地点)、PM₁₀ (11 地点)、PM_{2.5} (3 地点)

2) フィルターパック法

粒子状成分濃度 (SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺、Ca²⁺) 及びガス状成分濃度 (HNO₃、NH₃) (11 地点)

なお、粒子状成分のうち、SO₄²⁻及びCa²⁺については湿性沈着と同様にNa⁺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-SO₄²⁻及びnss-Ca²⁺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 SO₂ 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。

SO₂ 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推測された。その一方で、屋久島、えびの、栲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しま口永良部島をはじめとした火山の影響を、えびの及び栲原はしんもえだけ桜島・新燃岳等の影響を受けた可能性が示唆された。

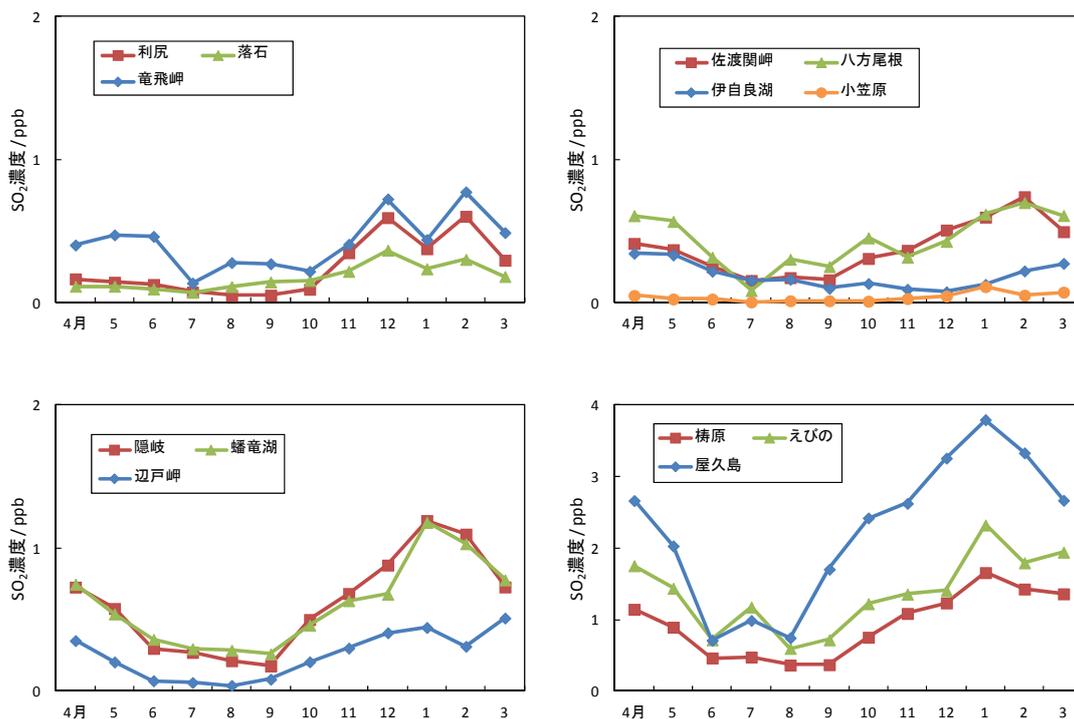


図 3-1-11 SO₂濃度の季節変動（平成 20～24 年度平均）

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_x*（遠隔・田園地域）及びNO_x、NO₂（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、橿原、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。

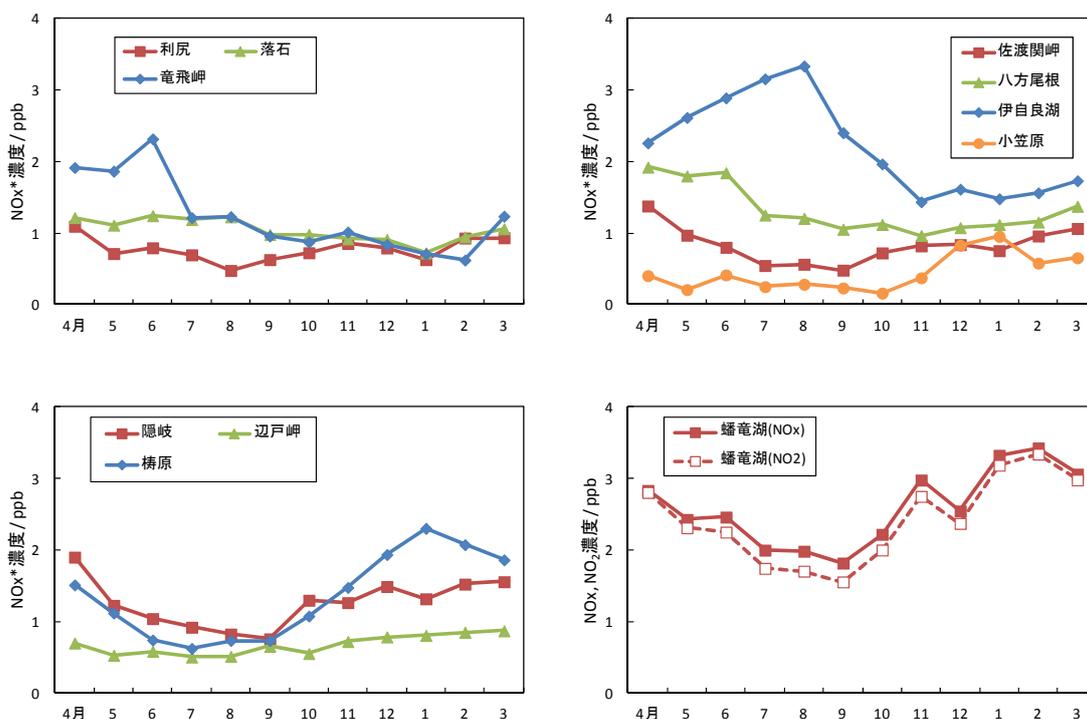


図3-1-12 NO_x*及びNO_x、NO₂濃度の季節変動（平成20～24年度平均）

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O₃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。O₃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O₃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O₃の輸送の影響を強く受け、かつ付近にO₃と反応する大規模のNO_x発生源が存在しないためであると考えられる。

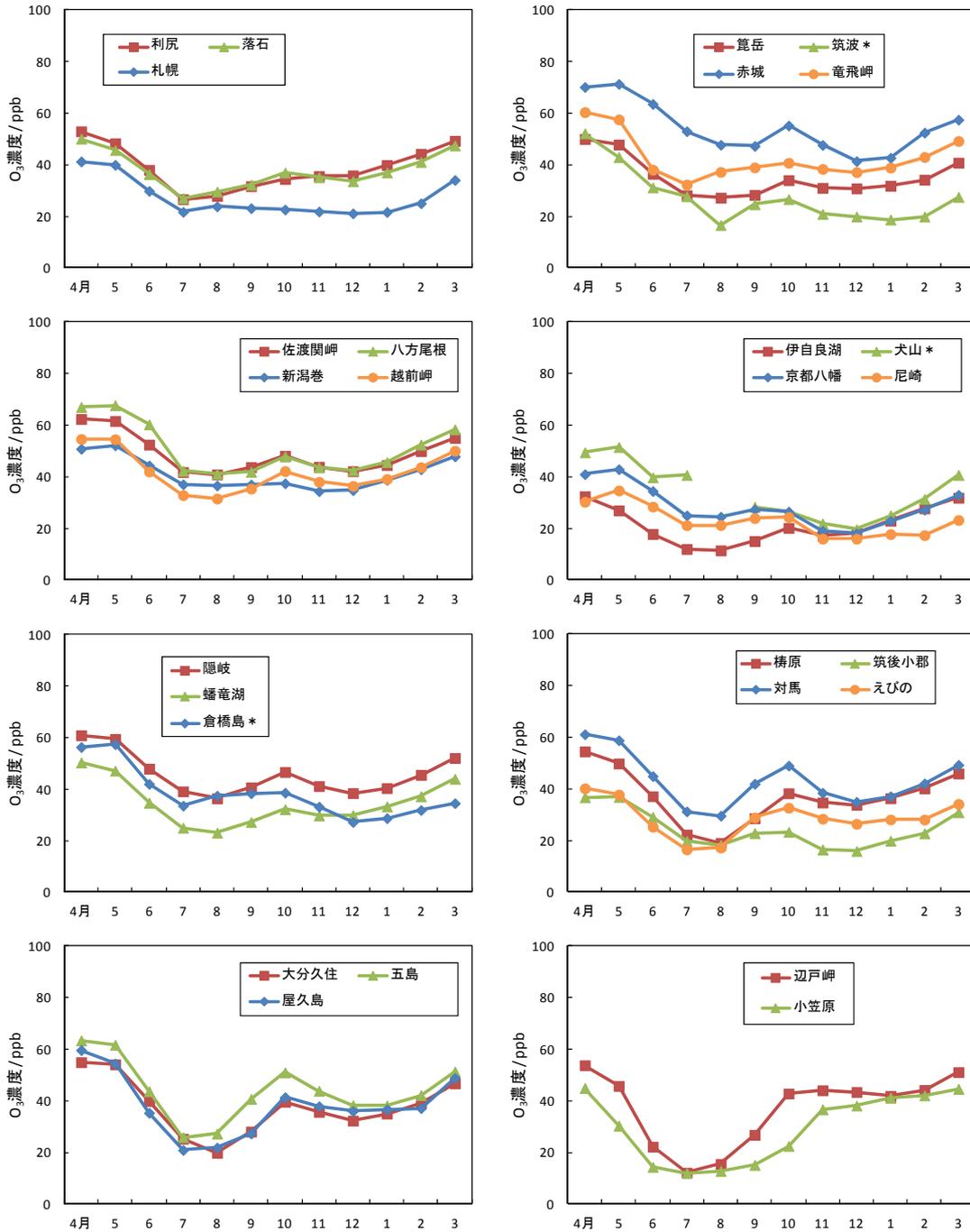


図3-1-13 O₃濃度の季節変動 (平成20~24年度平均)

* 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PM₁₀及びPM_{2.5}の月平均濃度を月ごとに5年間平均した値及びPM_{2.5}/PM₁₀比の経月変化を示す。PM₁₀濃度は全体的に春季に高い傾向がみられた。PM_{2.5}濃度はPM₁₀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_{2.5}/PM₁₀比は概ね0.4~0.7の間で推移した。

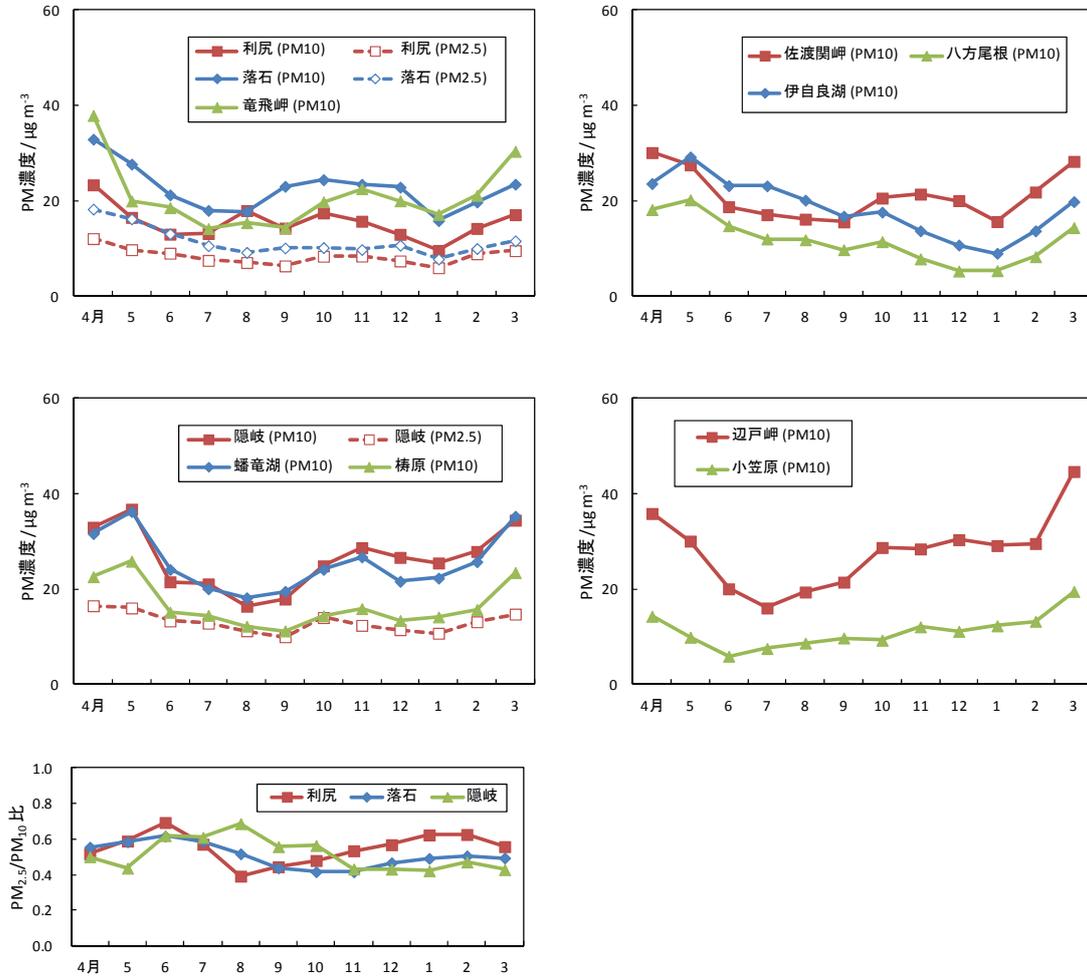


図3-1-14 PM₁₀、PM_{2.5}濃度及びPM_{2.5}/PM₁₀比の季節変動（平成20～24年度平均）

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（ HNO_3 及び NH_3 ）と粒子状成分濃度（ nss-SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 及び 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 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 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 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。小笠原及び辺戸岬では逆に、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 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 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 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 nss-SO_4^{2-} 濃度と粒子状 NH_4^+ 濃度が似た変動を示した。一方、東京では粒子状 NO_3^- 濃度と粒子状 NH_4^+ 濃度が似た変動を示した。

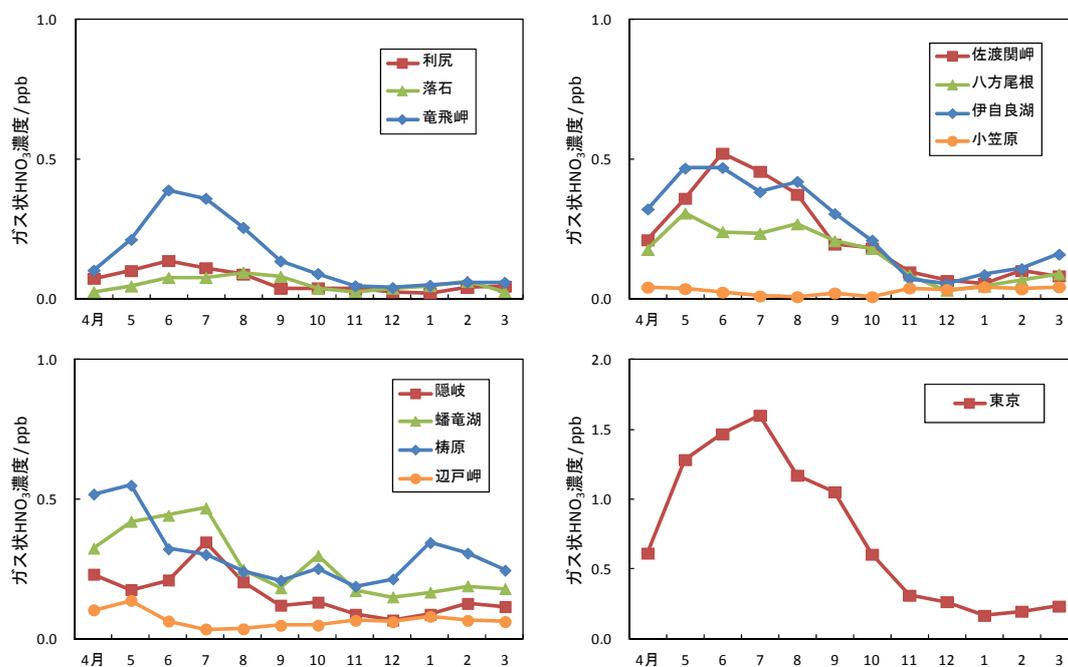


図 3-1-15 ガス状 HNO_3 濃度の季節変動（平成 20～24 年度平均）

注：完全度が 70% 未満の月間値は含めずに計算した。

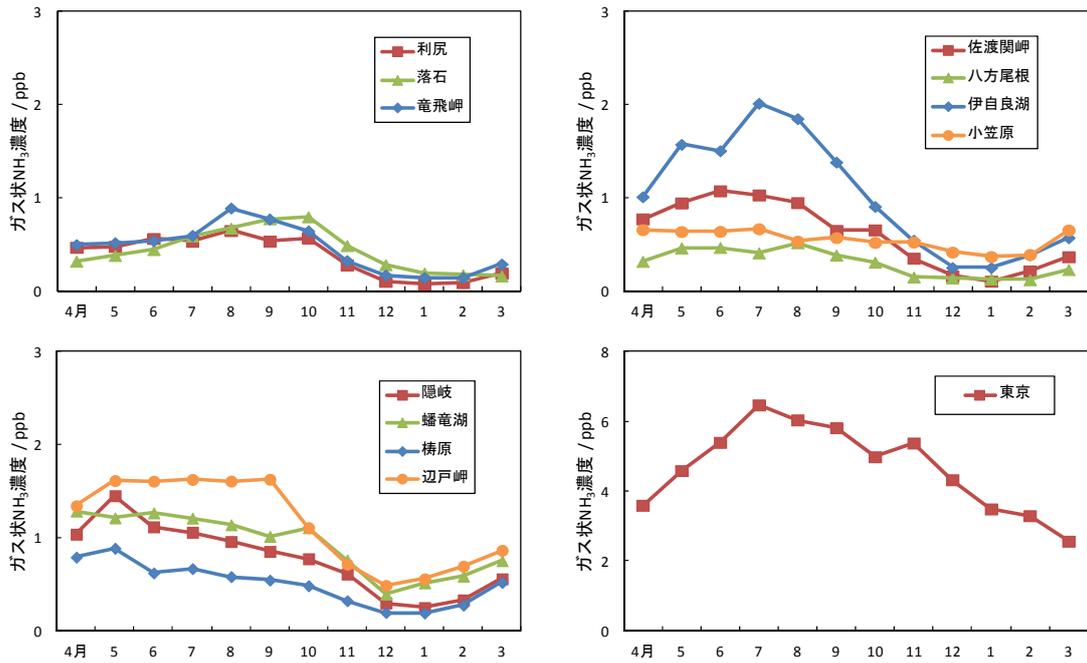


図 3-1-16 ガス状 NH₃ 濃度の季節変動 (平成 20~24 年度平均)
 注：完全度が 70% 未満の月間値は含めずに計算

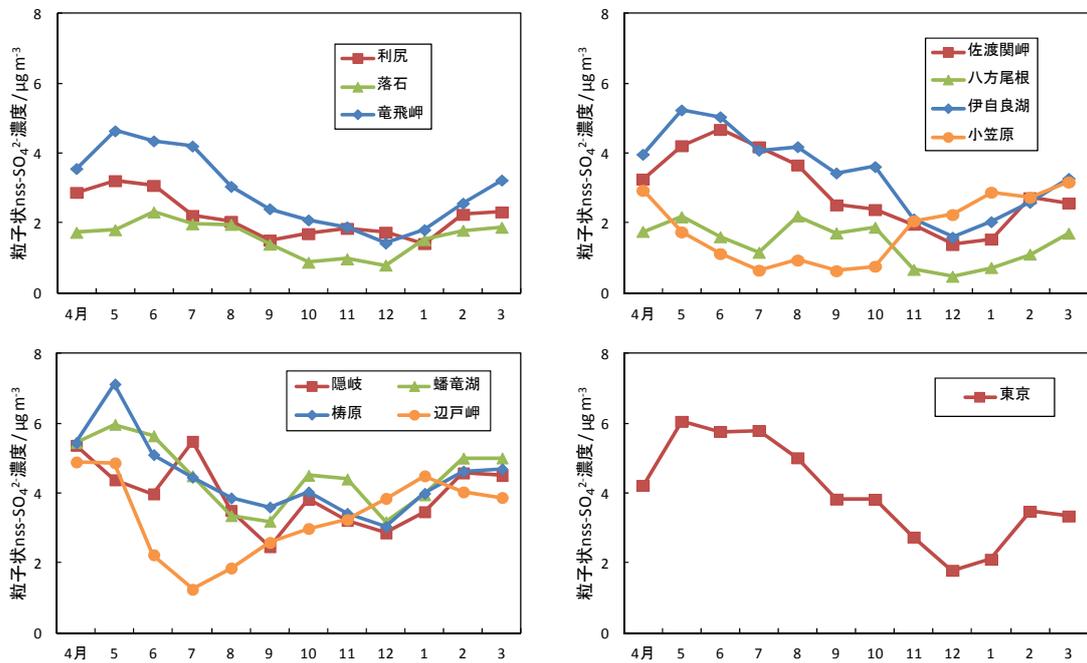


図 3-1-17 粒子状 nss-SO₄²⁻ 濃度の季節変動 (平成 20~24 年度平均)
 注：完全度が 70% 未満の月間値は含めずに計算した。

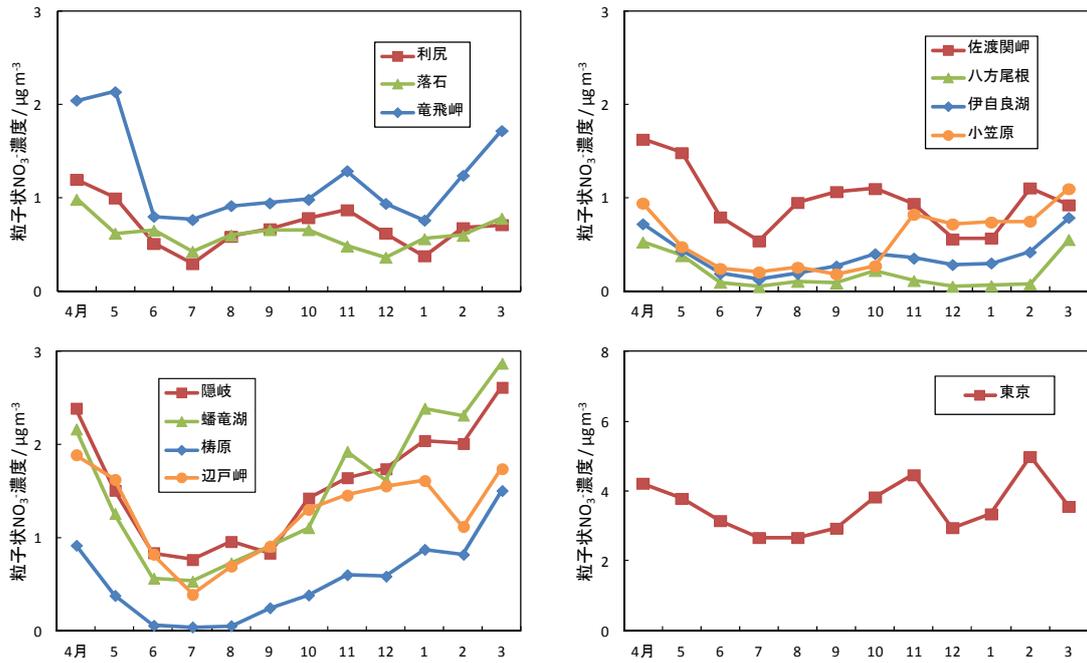


図 3-1-18 粒子状 NO_3^- 濃度の季節変動 (平成 20~24 年度平均)

注：完全度が 70% 未満の月間値は含めず計算

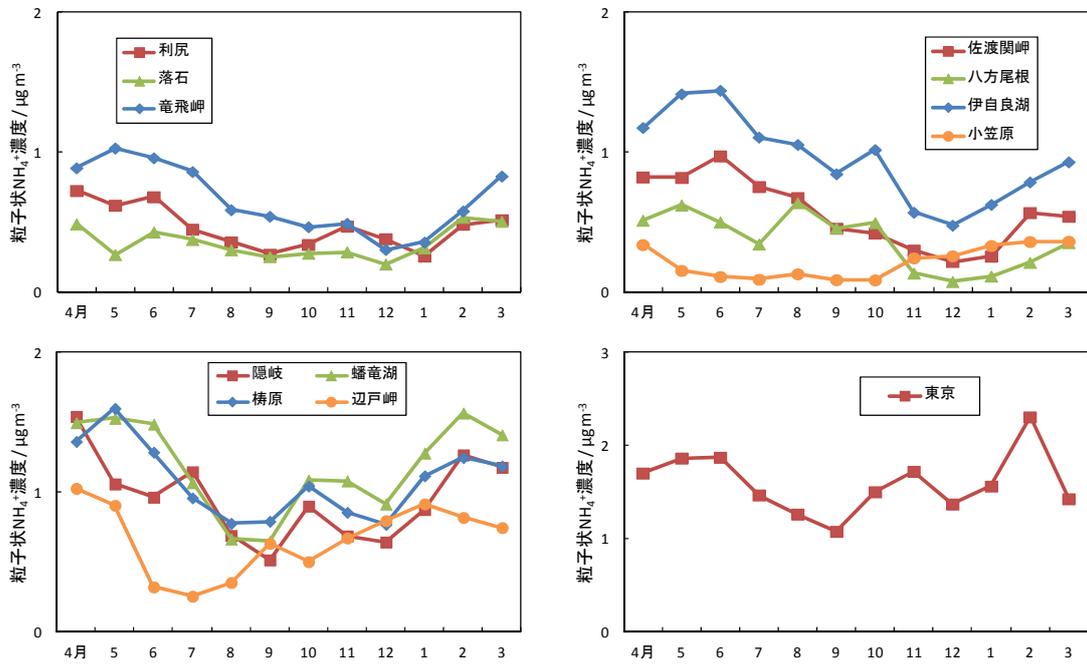


図 3-1-19 粒子状 NH_4^+ 濃度の季節変動 (平成 20~24 年度平均)

注：完全度が 70% 未満の月間値は含めず計算した。

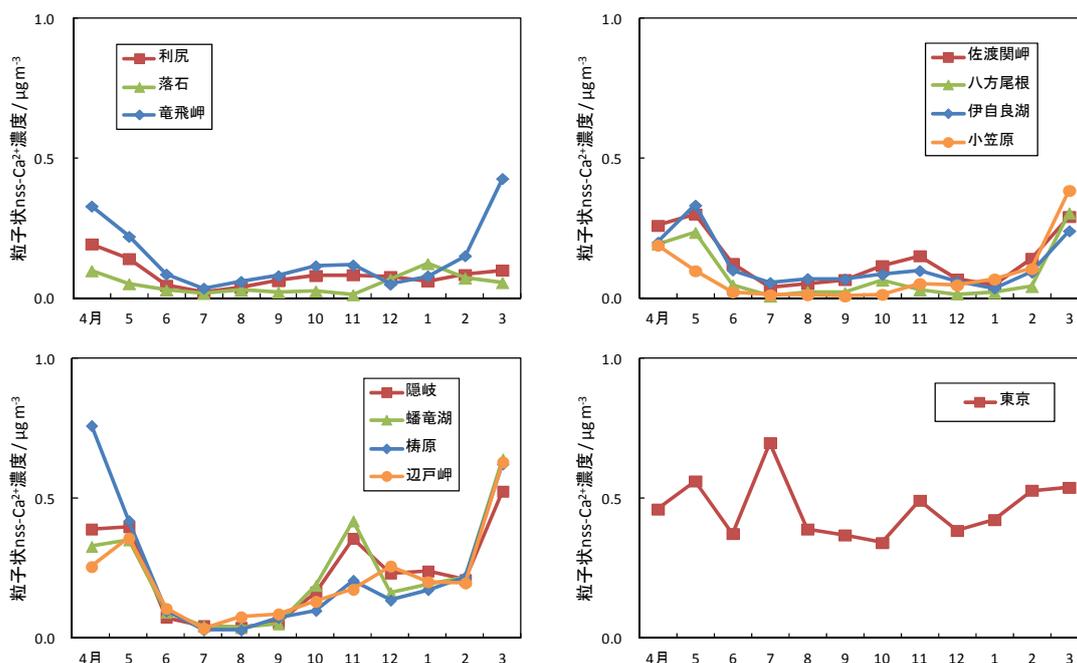


図 3-1-20 粒子状 nss-Ca²⁺濃度の季節変動 (平成 20~24 年度平均)

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 SO₂ 濃度の経年変化を図 3-1-21 に示す。梶原、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。

梶原、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⁻¹)、隠岐(-0.05 ppb y⁻¹)、八方尾根(-0.04 ppb y⁻¹)、伊自良湖(-0.03 ppb y⁻¹)、佐渡関岬(-0.03 ppb y⁻¹)、落石岬(-0.01 ppb y⁻¹)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⁻¹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 SO₂ 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 SO₂ 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 SO₂ 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 SO₂ 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^{おやま}雄山の火山活動の影響を受けたとされている。

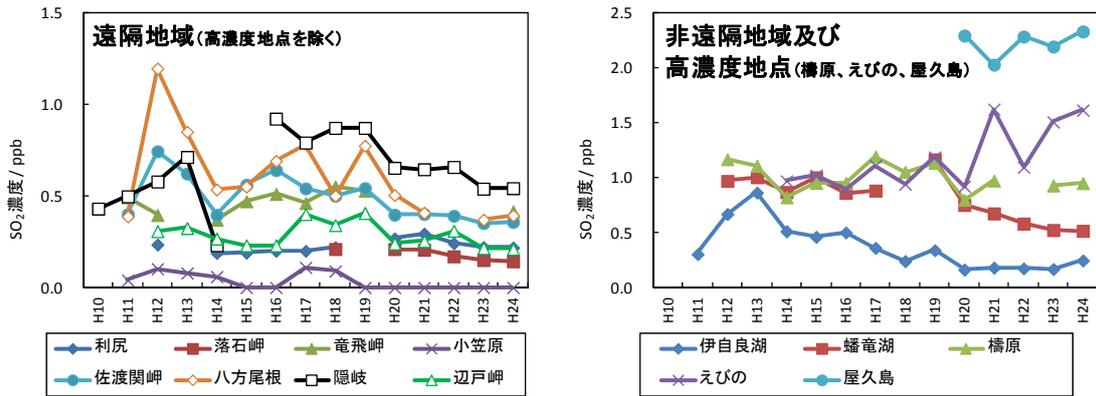


図 3-1-21 SO₂濃度の経年変化
注：完全度が75%未満の年間値は表示しない。

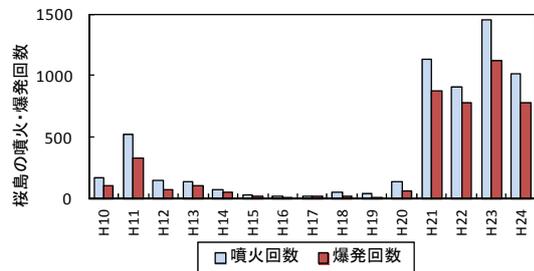


図 3-1-22 桜島の火山活動状況 (出典：気象庁)

平成10年度から24年度におけるNO_x* (遠隔・田園地域)及びNO_x, NO₂ (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_x, NO₂共に-0.2 ppb y⁻¹)、伊自良湖(-0.2 ppb y⁻¹)、八方尾根(-0.1 ppb y⁻¹)、佐渡関岬(-0.1 ppb y⁻¹)、隠岐(-0.06 ppb y⁻¹)、利尻(-0.03 ppb y⁻¹)、辺戸岬(-0.03 ppb y⁻¹)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。

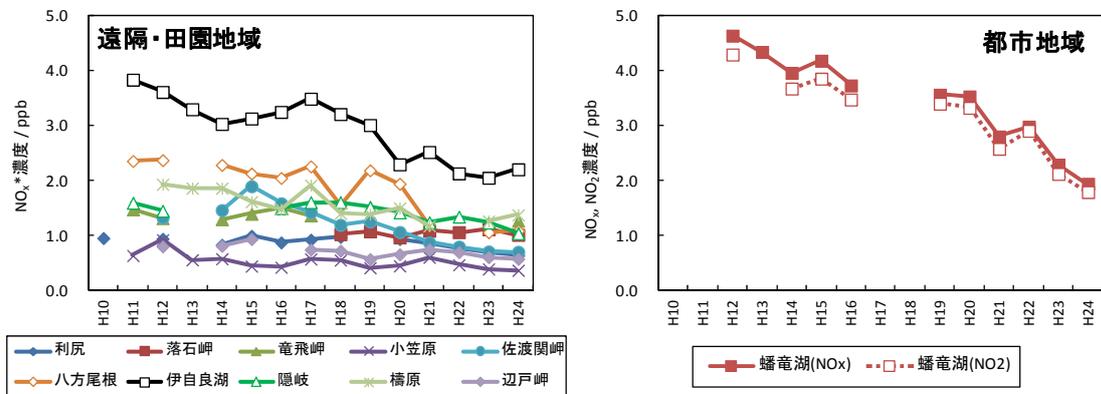


図 3-1-23 NO_x*及びNO_x, NO₂濃度の経年変化
注：完全度が75%未満の年間値は表示しない。

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（ HNO_3 及び NH_3 ）と粒子状成分濃度（ nss-SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 及び 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（ HNO_3 、 NH_3 、粒子状 NO_3^- 及び粒子状 NH_4^+ ）及び粒子状 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 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 y^{-1} ）、伊自良湖（ -0.02 ppb y^{-1} ）、辺戸岬（ -0.01 ppb 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 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 y^{-1} ）、落石（ -0.05 ppb y^{-1} ）、蟠竜湖（ -0.04 ppb y^{-1} ）、利尻（ $-0.007 \text{ ppb y}^{-1}$ ）で有意な減少傾向（ $p < 0.05$ ）を示した。また、辺戸岬では $+0.06 \text{ ppb/年}$ の有意な増加傾向（ $p < 0.05$ ）がみられた。

粒子状 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。 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 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 y^{-1} ）、落石（ -0.04 ppb y^{-1} ）、伊自良湖（ -0.02 ppb y^{-1} ）で有意な減少傾向（ $p < 0.05$ ）を示した。また、隠岐（ $+0.09 \text{ ppb y}^{-1}$ ）、蟠竜湖（ $+0.06 \text{ ppb y}^{-1}$ ）、佐渡関岬（ $+0.03 \text{ ppb y}^{-1}$ ）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 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 y^{-1} ）、伊自良湖（ -0.06 ppb 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 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と東京を除いて評価した。辺戸岬を除く地点では粒子状 nss-SO_4^{2-} 濃度と粒子状 NH_4^+ 濃度が似た変動を示した。一方、辺戸岬では粒子状 NO_3^- 濃度と粒子状 NH_4^+ 濃度が似た変動を示した。

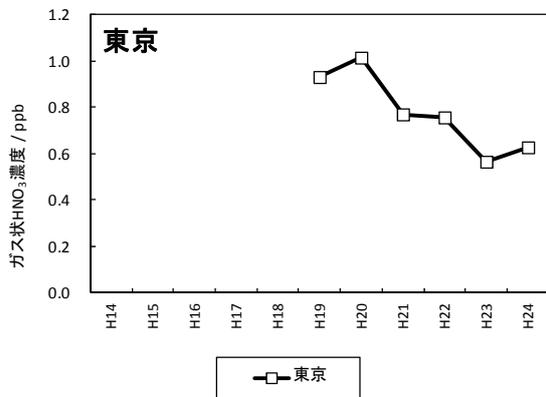
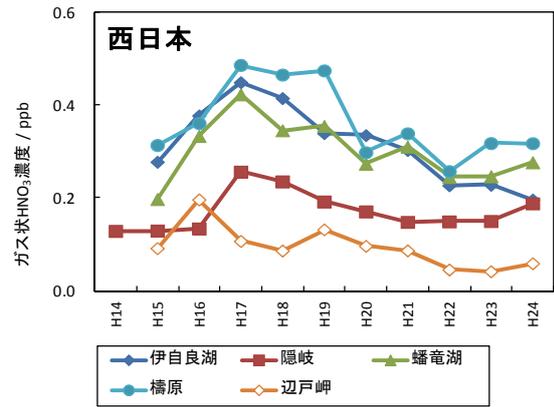
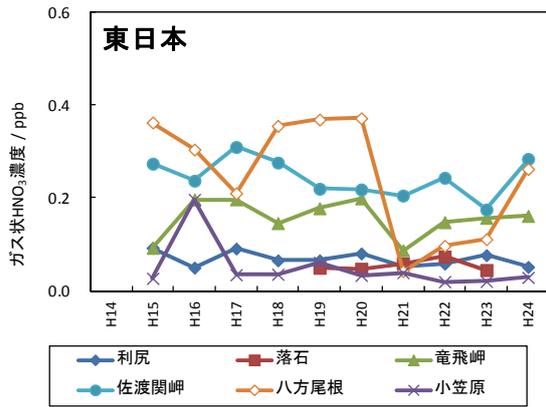


図3-1-24 ガス状HNO₃濃度の経年変化

注：完全度が70%未満の年間値は表示しない。

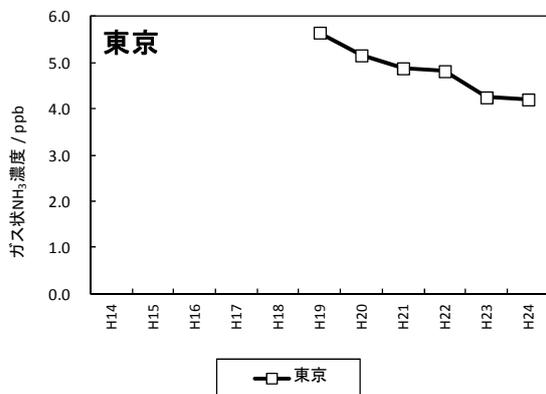
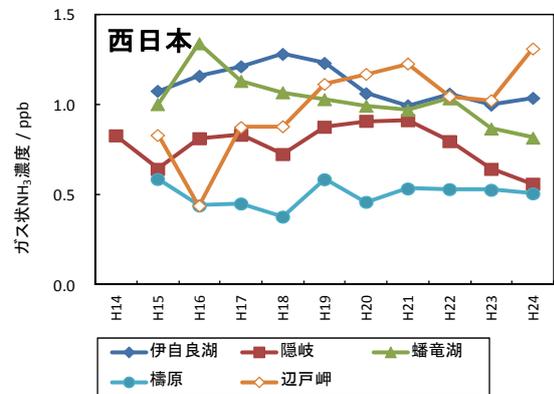
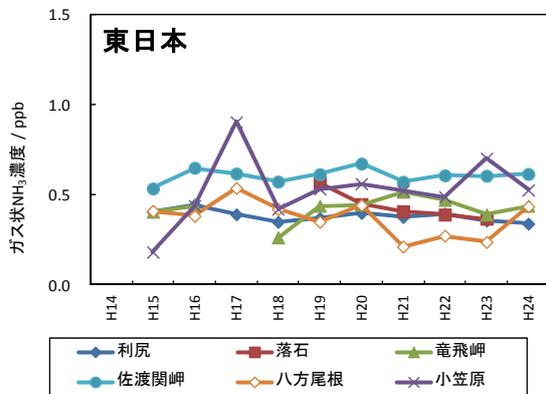


図3-1-25 ガス状NH₃濃度の経年変化

注：完全度が70%未満の年間値は表示しない。

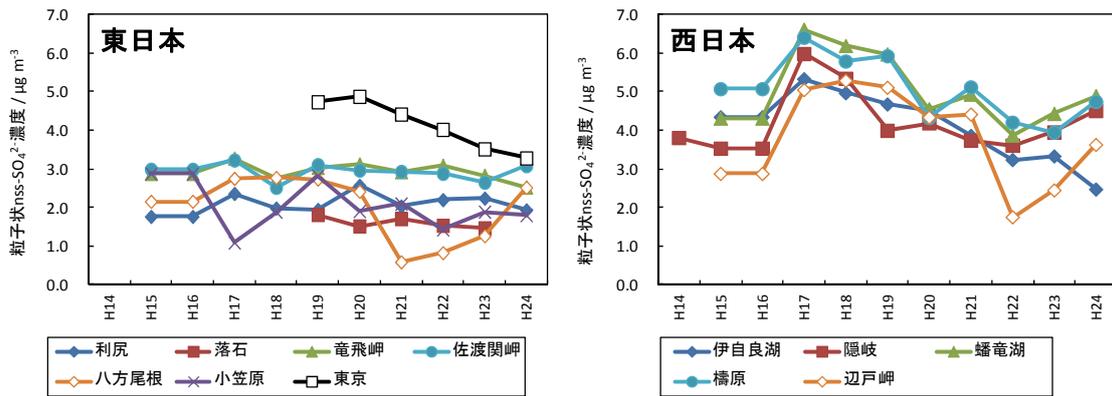


図3-1-26 粒子状 nss-SO₄²⁻濃度の経年変化

注：完全度が70%未満の年間値は表示しない。

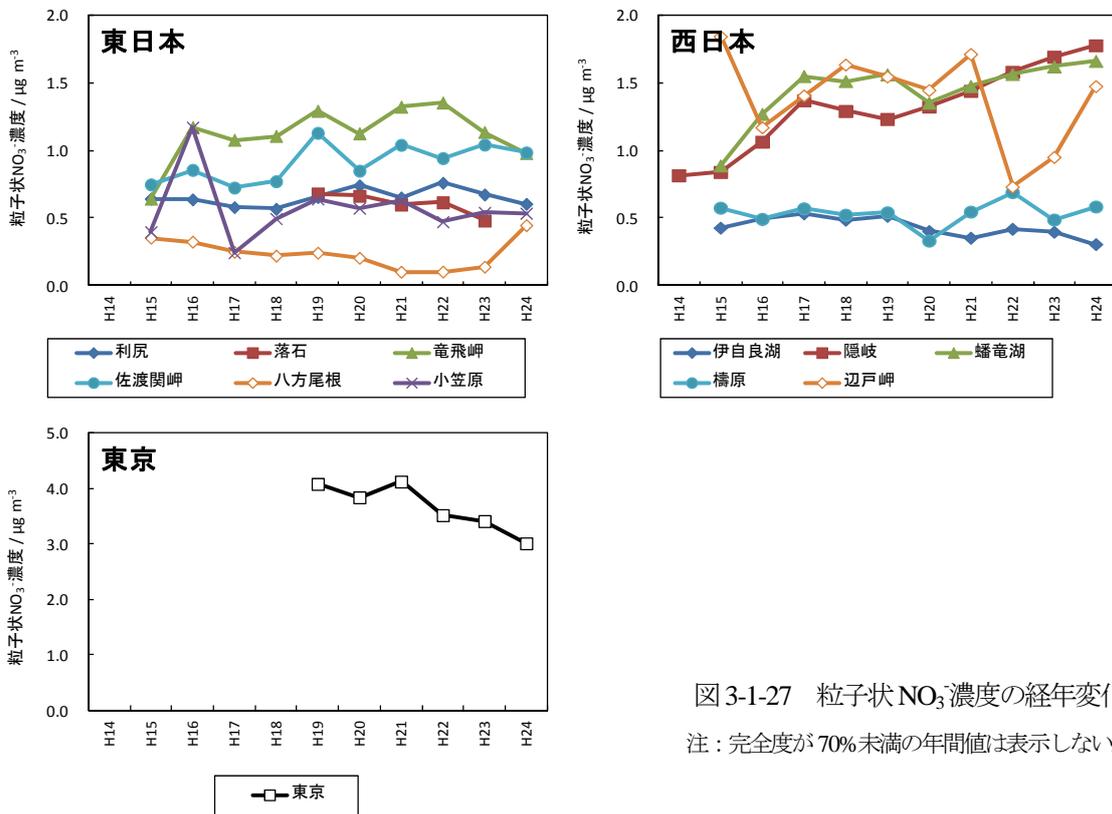


図3-1-27 粒子状 NO₃濃度の経年変化

注：完全度が70%未満の年間値は表示しない。

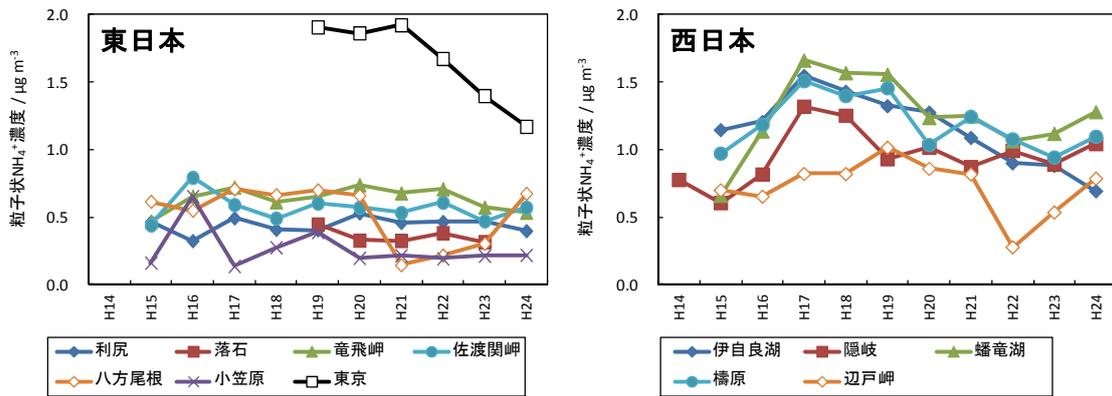


図 3-1-28 粒子状NH₄⁺濃度の経年変化

注：完全度が70%未満の年間値は表示しない。

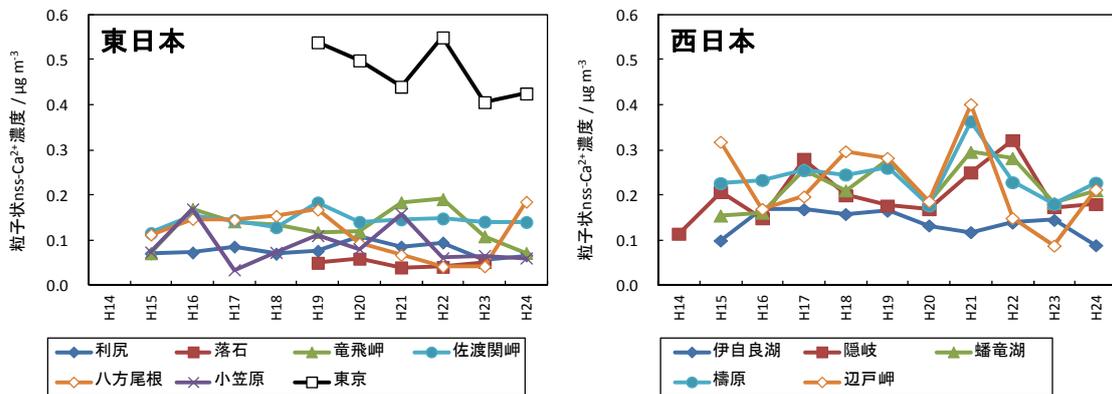


図 3-1-29 粒子状 nss-Ca²⁺濃度の経年変化

注：完全度が70%未満の年間値は表示しない。

なお、O₃、PM₁₀及びPM_{2.5}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

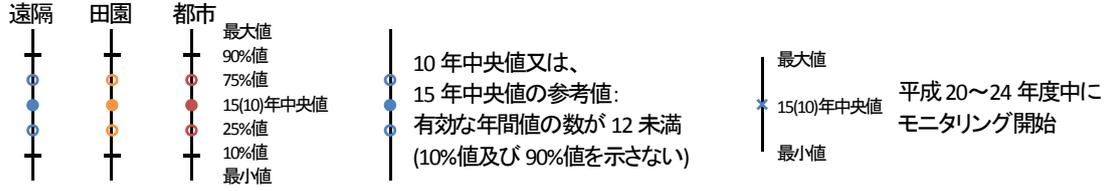
本項では、大気汚染物質モニタリングにおける評価基準値について述べる。基本的には、3.1.1(4)「湿性沈着モニタリングにおける評価基準値」に準じて平成10～24年度の15年中央値を算出するものとする。但し、PM_{2.5}（平成15年度モニタリング開始）及びフィルターパック法による大気中ガス・粒子状物質（平成14年度モニタリング開始）についてはデータの蓄積状況を考慮して、平成15～24年度の10年中央値を算出する。10年中央値については10%値及び90%値を基準とした追加的な評価は行わず、有効な年間データ数が8未満の地点・項目を参考値として取り扱う。更に、本報告書の基準年中の平成20～24年度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及び図3-1-31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。O₃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 ₂	NO _x * NO _x /NO ₂	O ₃	PM ₁₀	PM _{2.5}	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＞

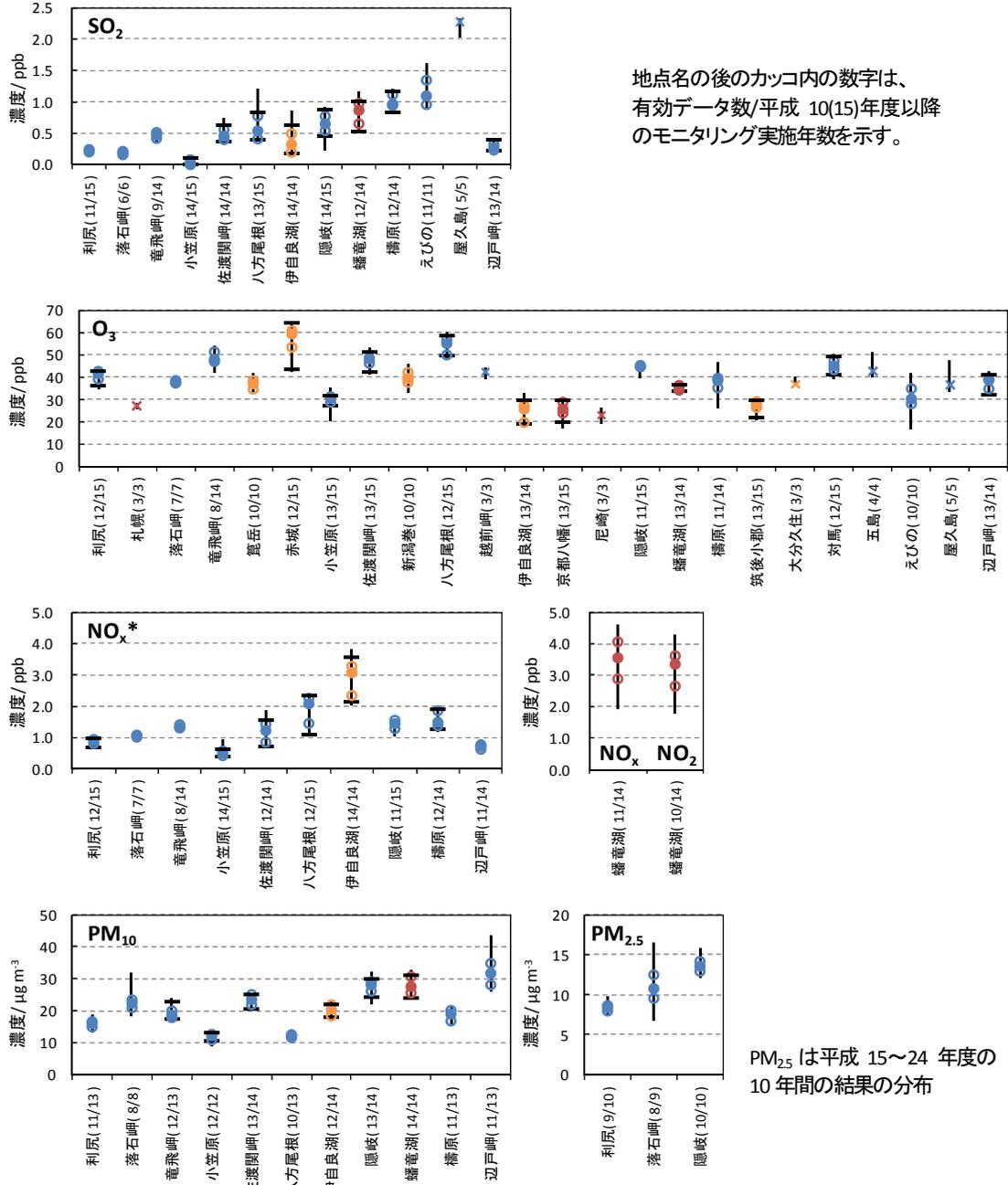


図3-1-30 平成10～24年度における大気汚染物質モニタリング結果の分布

<フィルターパック法による測定結果>

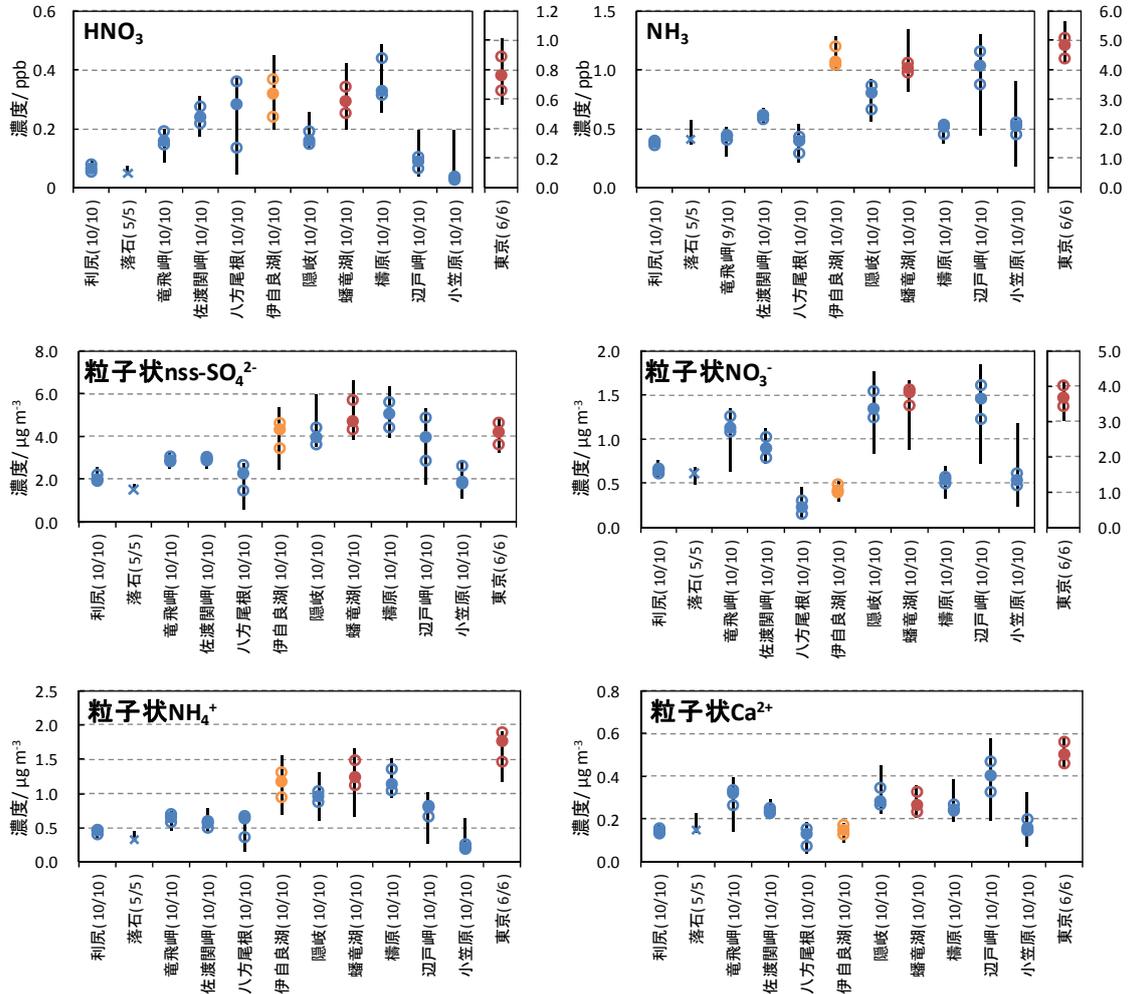


図 3-1-30 平成 10～24 年度における大気汚染物質モニタリング結果の分布 (続き)

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： SO_2 、 HNO_3 、 NH_3 、粒子状物質中のイオン成分： nss-SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 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、梶原）で高い傾向がみられ、硫黄化合物は梶原で、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、梶原で大きな 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 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、 SO_2 の寄与の方が 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 HNO_3 及び 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-SO₄²⁻の湿性沈着量は、7.5-25.9

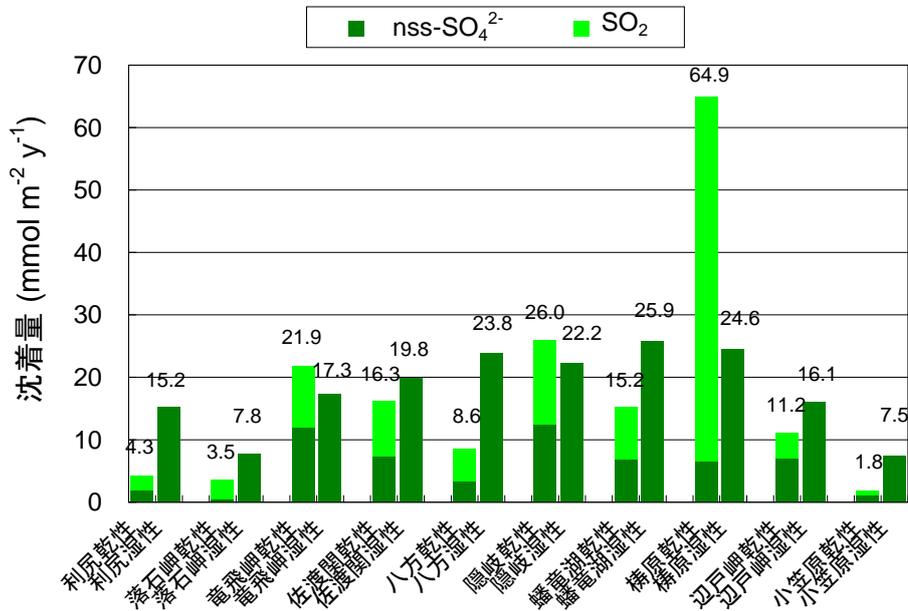


図 3-1-31 平成 20～24 年の国内 EANET 局における硫黄化合物の乾性及び湿性沈着量の 5 年平均値

注：年間完全度が湿性で 80%、乾性で 70%未満のデータを除く。

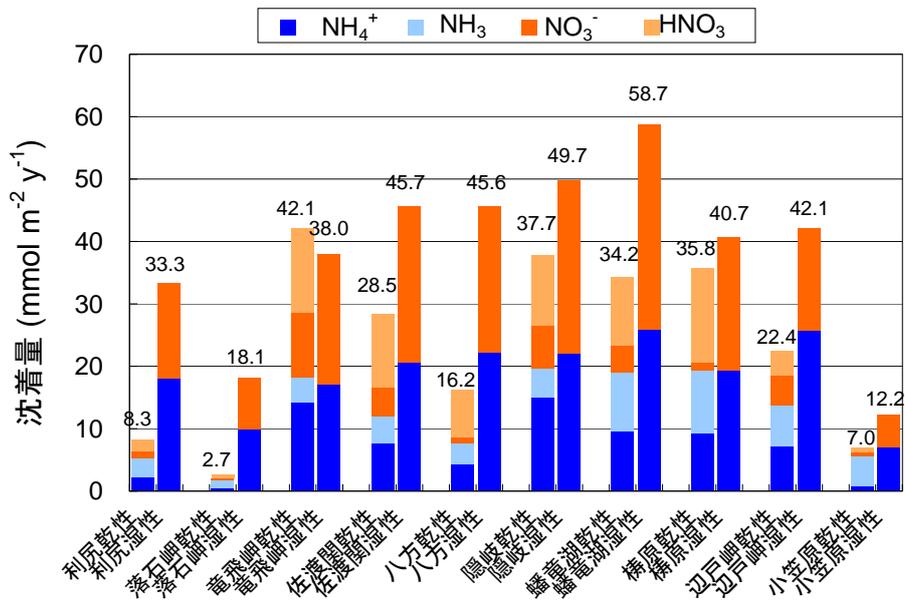


図 3-1-32 平成 20～24 年の国内 EANET 局における窒素化合物の乾性及び湿性沈着量の 5 年平均値

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⁻² y⁻¹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栲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⁻² y⁻¹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-SO₄²⁻の湿性沈着量、及びガス状物質のSO₂と粒子状物質のnss-SO₄²⁻の乾性沈着量の総計で、窒素の総沈着量は、降水中のNO₃⁻とNH₄⁺の湿性沈着量、及びガス状物質(HNO₃、NH₃)と粒子状物質(NO₃⁻、NH₄⁺)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⁻² y⁻¹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、蟠竜湖及び栲原で高く、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⁻² y⁻¹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⁻² y⁻¹、8.5 mmol m⁻² y⁻¹と湿性沈着量(それぞれ40.6 mmol m⁻² y⁻¹、99.3 mmol m⁻² y⁻¹)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-SO₄²⁻とNO₃⁻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⁺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⁺とNO₃⁻沈着量(H⁺: 89.8 mmol m⁻² y⁻¹、NO₃⁻: 58.2 mmol m⁻² y⁻¹)は県南部の大垣市(H⁺: 32.9 mmol m⁻² y⁻¹、NO₃⁻: 41.3 mmol m⁻² y⁻¹)や各務原市(H⁺: 55.9 mmol m⁻² y⁻¹、NO₃⁻: 41.2 mmol m⁻² y⁻¹)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⁺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-Ca²⁺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。

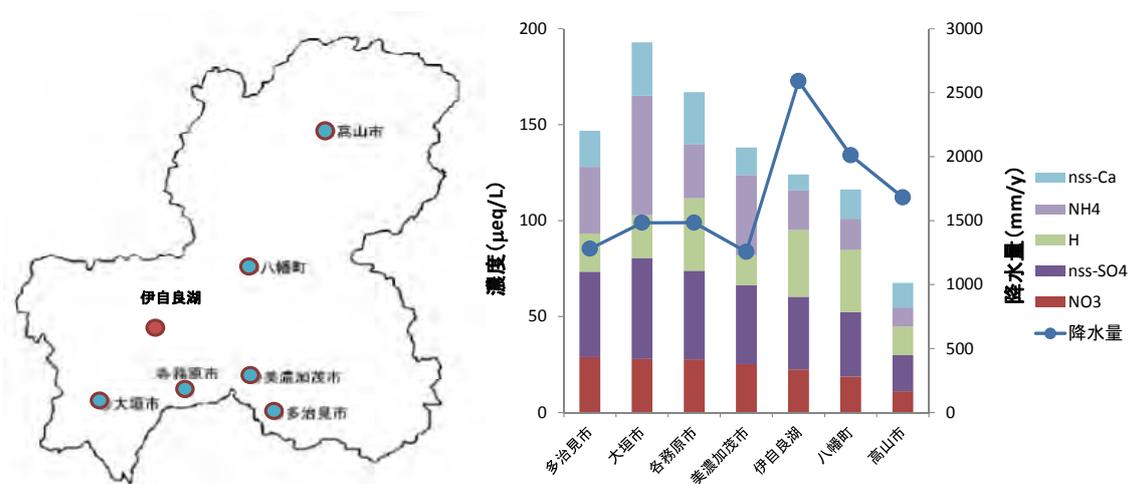


図 3-1-33 岐阜県内の酸性雨調査地点の位置及び伊自良湖と岐阜県調査の降水組成データの比較 (平成 12-15 年度)

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 mm 、約 700 mm であるのに対し、国内 EANET 局で約 1800 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。

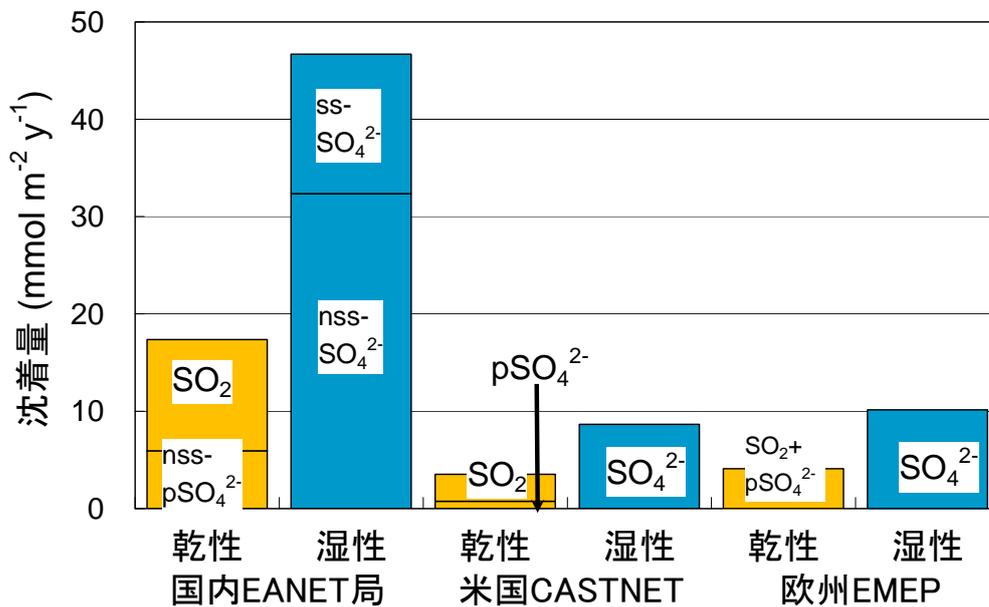


図 3-1-34 国内 EANET 局、米国 CASTNET、欧州 EMEP における硫黄化合物の湿性、乾性沈着量の比較（平成 20～24 年の平均）
 SO₂は二酸化硫黄ガス、nss-pSO₄²⁻は非海塩由来粒子状硫酸塩、pSO₄²⁻は粒子状硫酸塩、ss-SO₄²⁻は湿性沈着中海塩由来硫酸イオン、nss-SO₄²⁻は湿性沈着中非海塩由来硫酸イオン、SO₄²⁻は湿性沈着中硫酸イオンを示す。

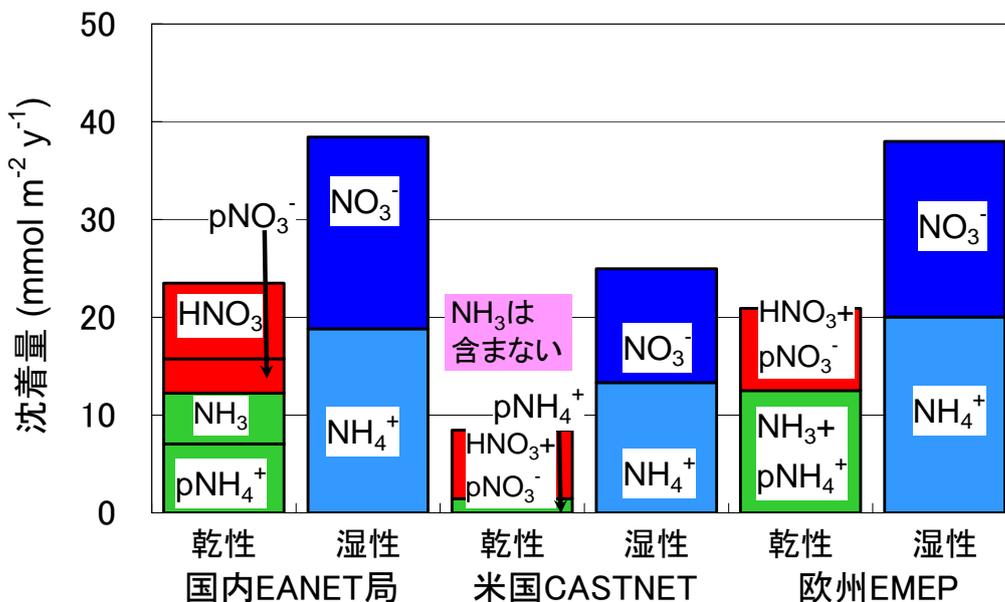


図 3-1-35 国内 EANET 局、米国 CASTNET、欧州 EMEP における窒素化合物の湿性、乾性沈着量の比較（平成 20～24 年の平均）
 HNO₃は硝酸ガス、pNO₃⁻は粒子状硝酸塩、NH₃はアンモニアガス、pNH₄⁺は粒子状アンモニウム塩、NO₃⁻は湿性沈着中硝酸イオン、NH₄⁺は湿性沈着中アンモニウムイオンを示す。

(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。

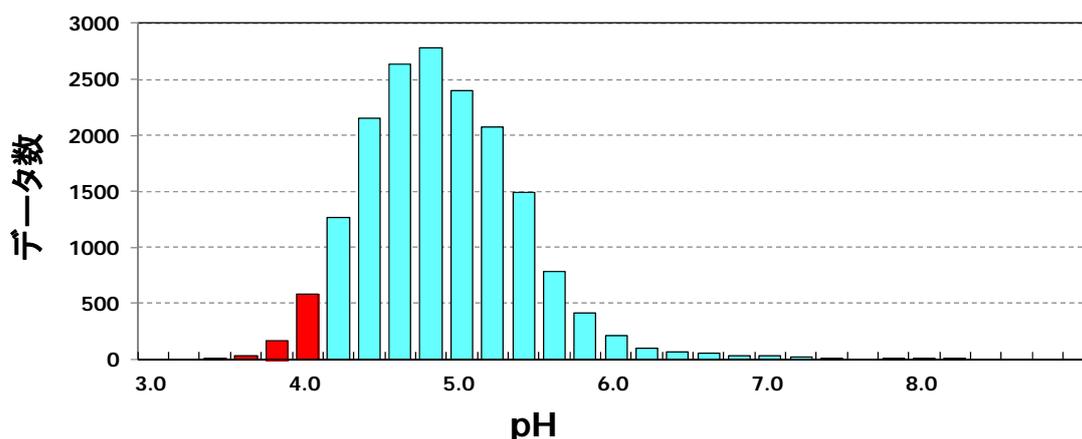


図 3-1-36 平成 15～24 年度における降水の pH 分布（全国 15 地点における日単位捕集）

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 SO_4^{2-} を例にして PMF 法の概念を説明する。これまで Na^+ をトレーサーとして 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、 H_2SO_4 という酸そのものの、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 CaSO_4 などの塩、そして海塩性の SO_4^{2-} 由来等に分類することができる（これら H_2SO_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、梶原、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： H_2SO_4 と HNO_3

この因子は、 H^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- が大きな寄与を占め、 H_2SO_4 あるいは 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 NH_4NO_3

NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- が大きな寄与を占め、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ や NH_4NO_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： CaSO_4 と $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- が大きく寄与し、 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 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。 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

Na^+ 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 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 SO_4^{2-} 、 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 SO_4^{2-} 、 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。

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 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- SO_4^{2-} の半分程度は H_2SO_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、梶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。

NO_3^- については、 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、 NO_3^- についても、梶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

位置しているのに、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。

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(SO_4^{2-})は強酸である硫酸(H_2SO_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(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- SO_4^{2-})は海水の主成分であるナトリウムイオン(Na^+)をトレーサーとして評価されるが、それ以外の 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(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。

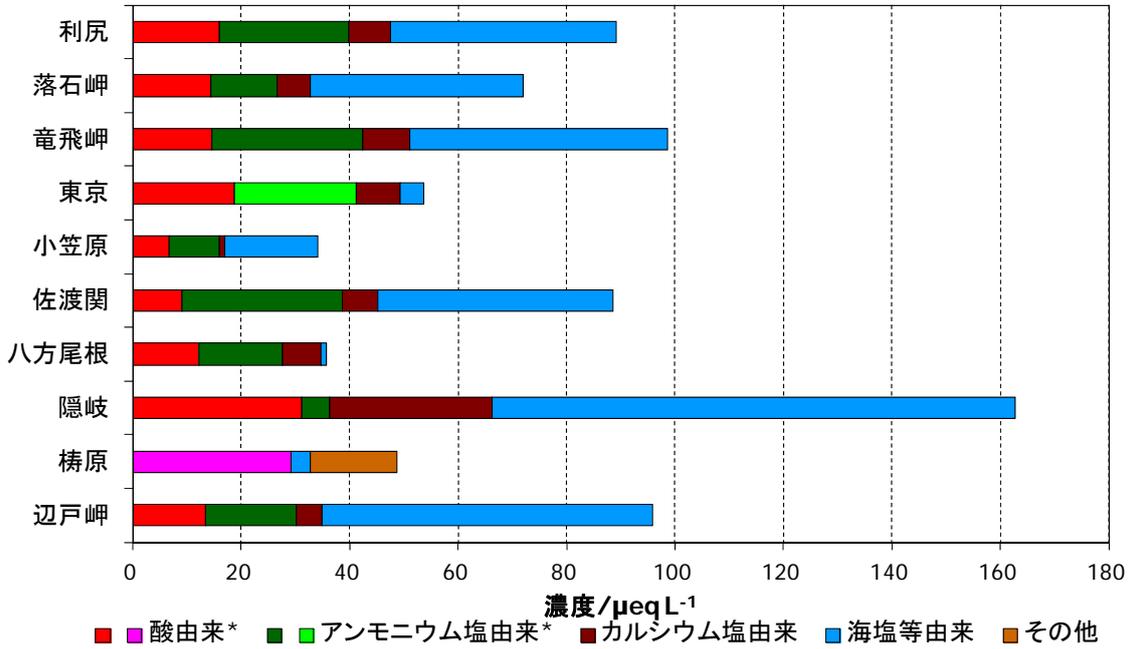


図 3-1-37 各地点における降水中 SO₄²⁻に対する各因子の寄与（平成 15～24 年度の期間平均）

* 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。

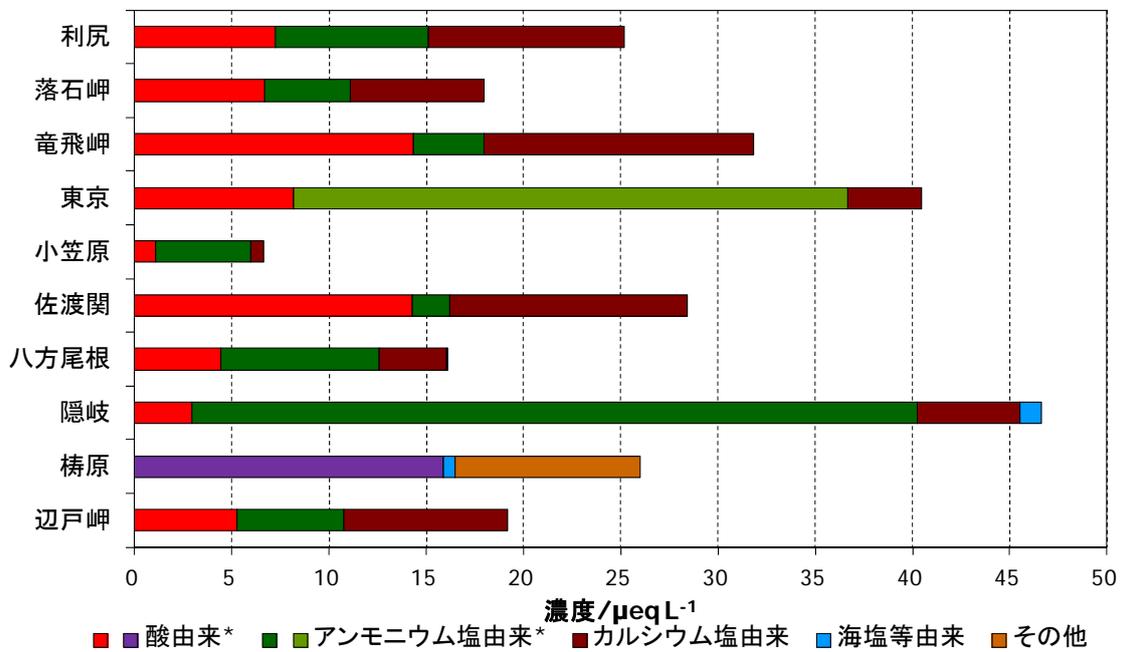


図 3-1-38 各地点における降水中 NO₃⁻に対する各因子の寄与（平成 15～24 年度の期間平均）

* 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 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 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は粒子状物質を約600°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 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 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 O_3 濃度の上昇とともに、粒子状 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。

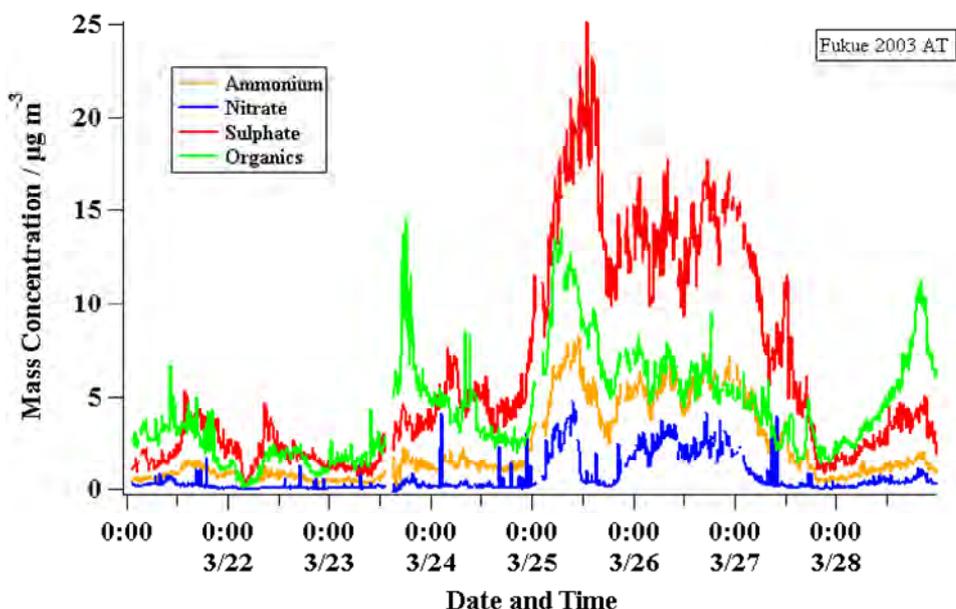


図3-1-39 福江島における粒子状 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、有機成分の時間変動（平成15年3月）

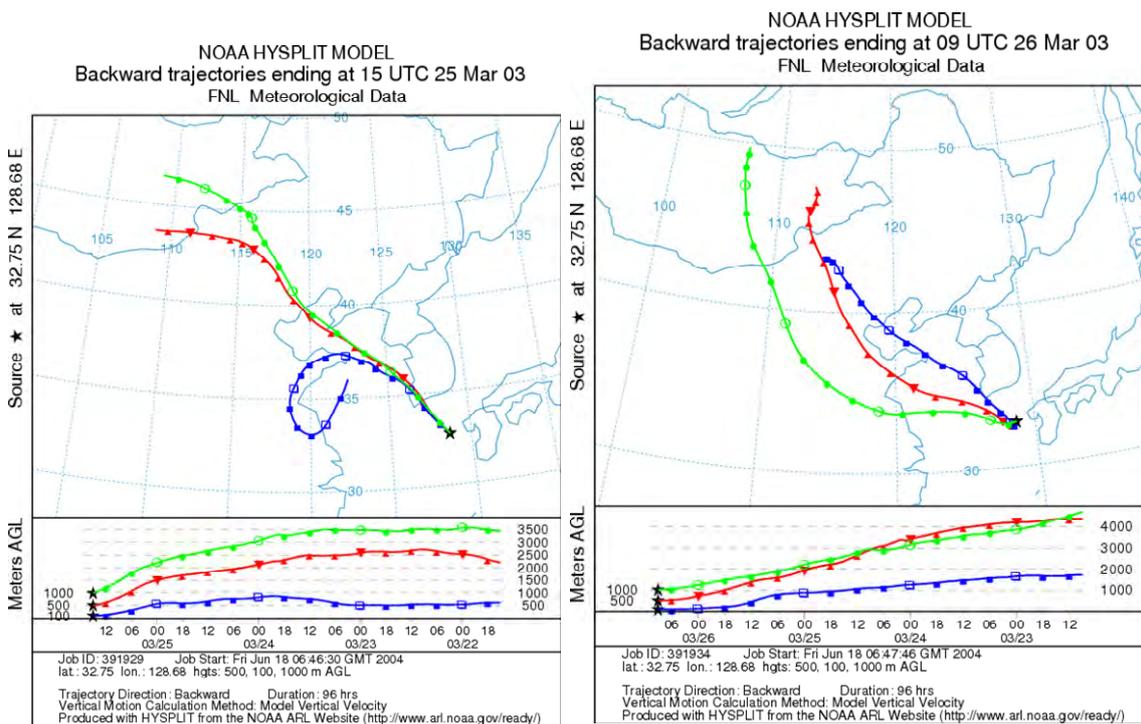


図3-1-40 福江島における後方流跡線 (平成15年3月25~26日解析時間: 96時間)

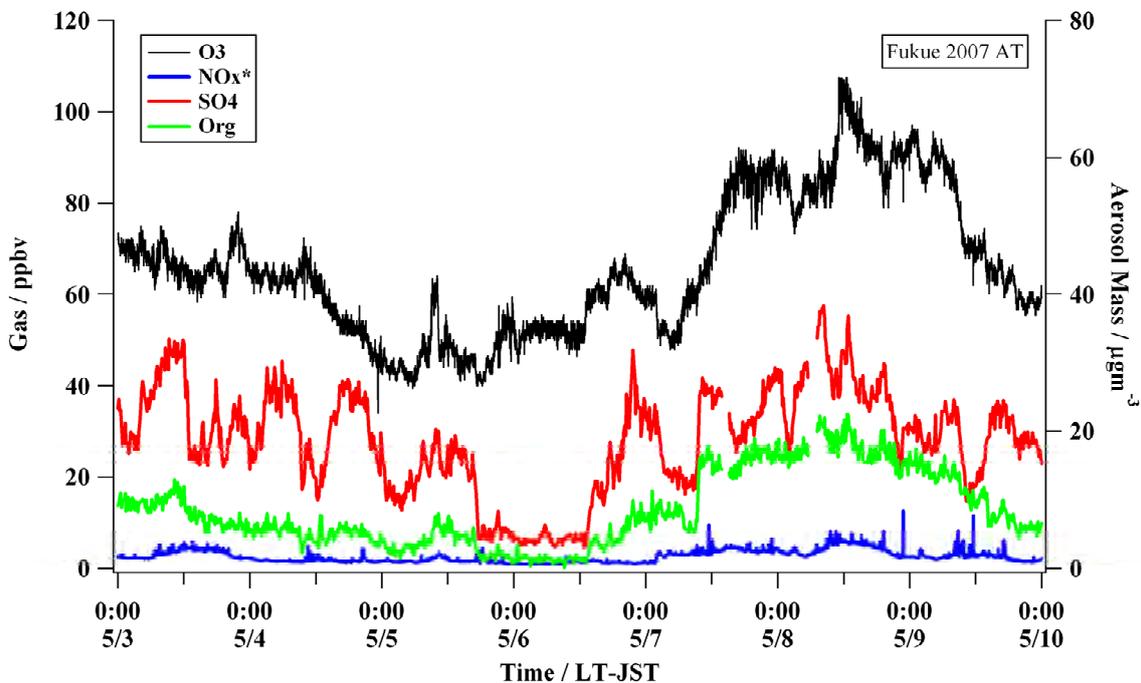


図3-1-41 福江島における粒子状 O_3 , NO_x^* , 粒子状 SO_4^{2-} 及び有機成分の時間変動 (平成19年3月)

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 $PM_{2.5}$ 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 $PM_{2.5}$ 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 $PM_{2.5}$ が観測され、8日には福江島で1時間平均値が $90 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 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 $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 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 $PM_{2.5}$ 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 $PM_{2.5}$ 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 $PM_{2.5}$ 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。

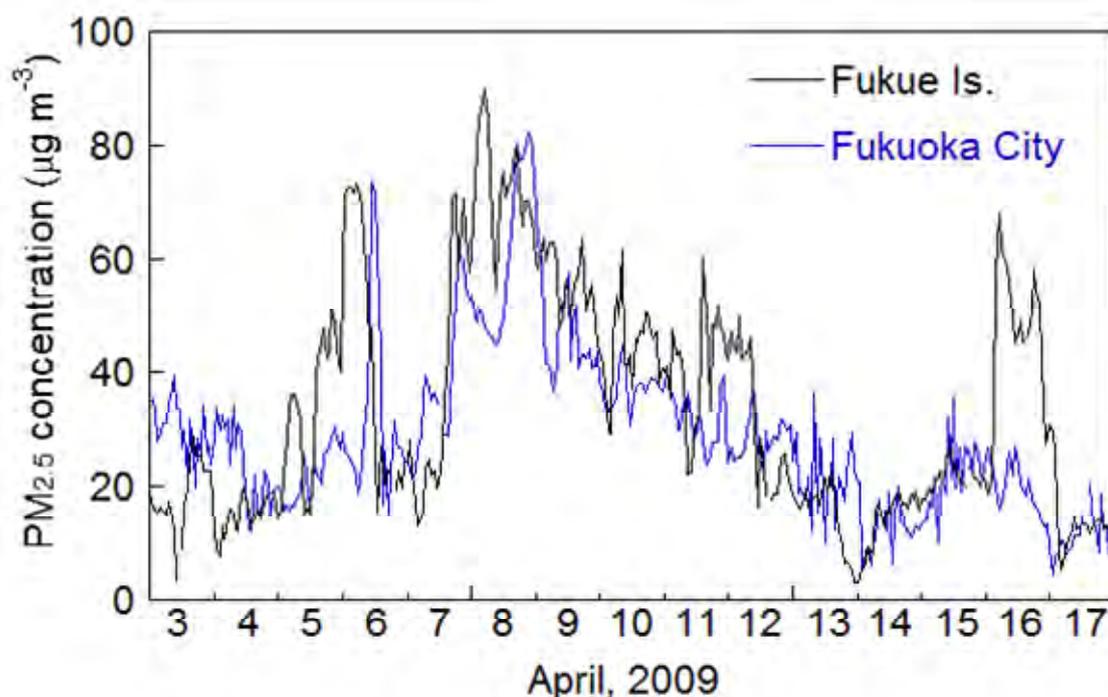


図3-1-42 福江島と福岡市における $PM_{2.5}$ 濃度の時間変動（平成21年4月）

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 $PM_{2.5}$ 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 $PM_{2.5}$ 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 $PM_{2.5}$ 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。

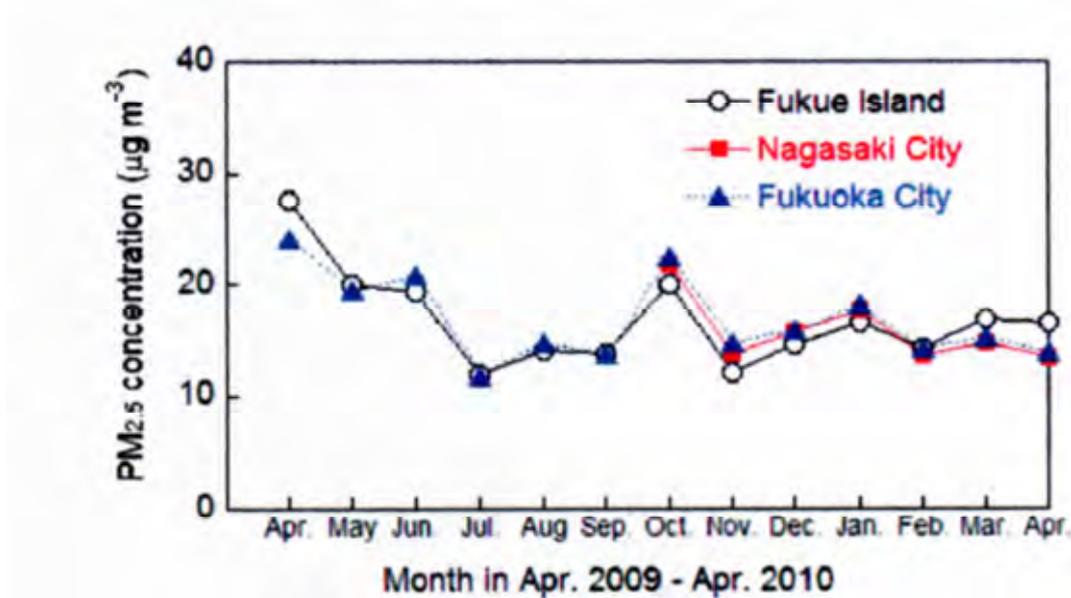


図 3-1-43 福江島、長崎市、福岡市における PM_{2.5}濃度の月間値の比較 (平成 21 年 4 月～22 年 4 月)

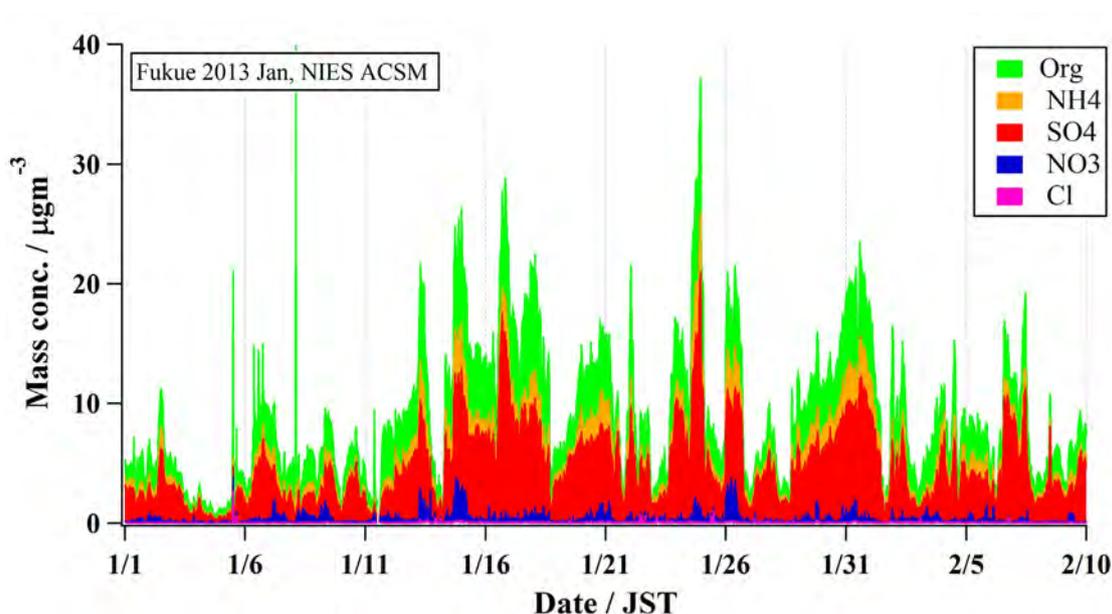


図 3-1-44 福江島における粒子状 NH₄⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻, Cl, 有機成分の時間変動 (平成 25 年 1～2 月)

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_{2.5} に起因するスモッグが発生し、PM_{2.5} 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 NH₄⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻, Cl, 有機成分組成の時間変動を示している。1 月 30 日から NH₄⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻, 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_{2.5} の日平均値は、1 月 28 日には 400 µg/m³ 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_{2.5}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_{2.5}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_{2.5}の高濃度汚染が起こることが可能性は高まり、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NH₄⁺、NO₃⁻、SO₄²⁻、有機成分濃度及びTEOMで測定したPM_{2.5}濃度の時間変動を示している[15]。3月18日に高濃度のSO₄²⁻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NH₄⁺、NO₃⁻、SO₄²⁻、Cl⁻、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_{2.5}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_{2.5}濃度の1時間値が300μg/m³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_{2.5}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。

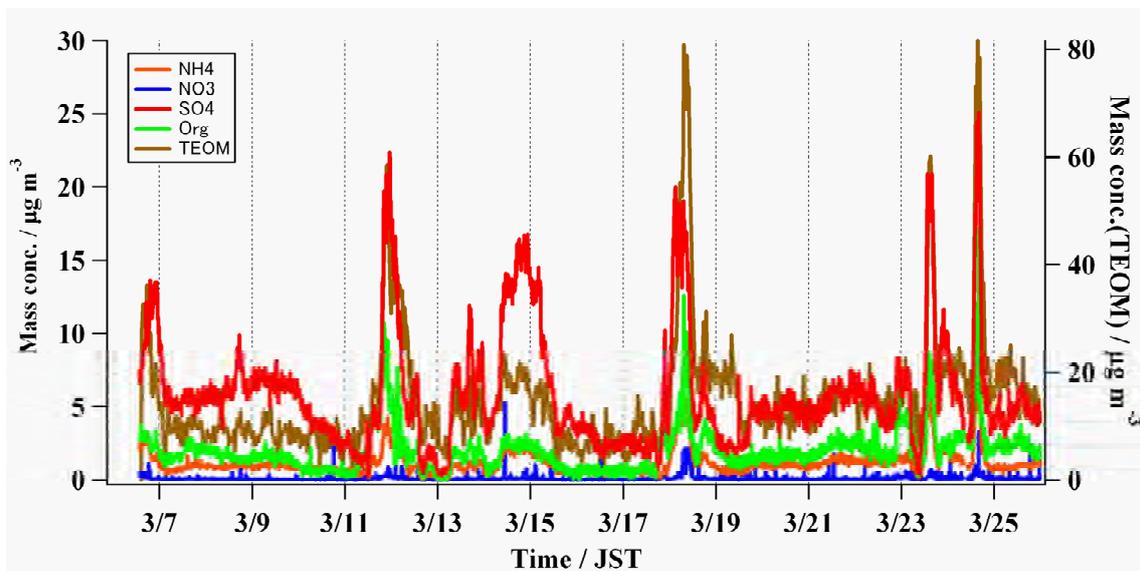


図 3-1-45 辺戸岬における粒子状 NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , 有機成分濃度及びTEOM で測定した $\text{PM}_{2.5}$ 濃度の時間変動 (平成 17 年 3 月)

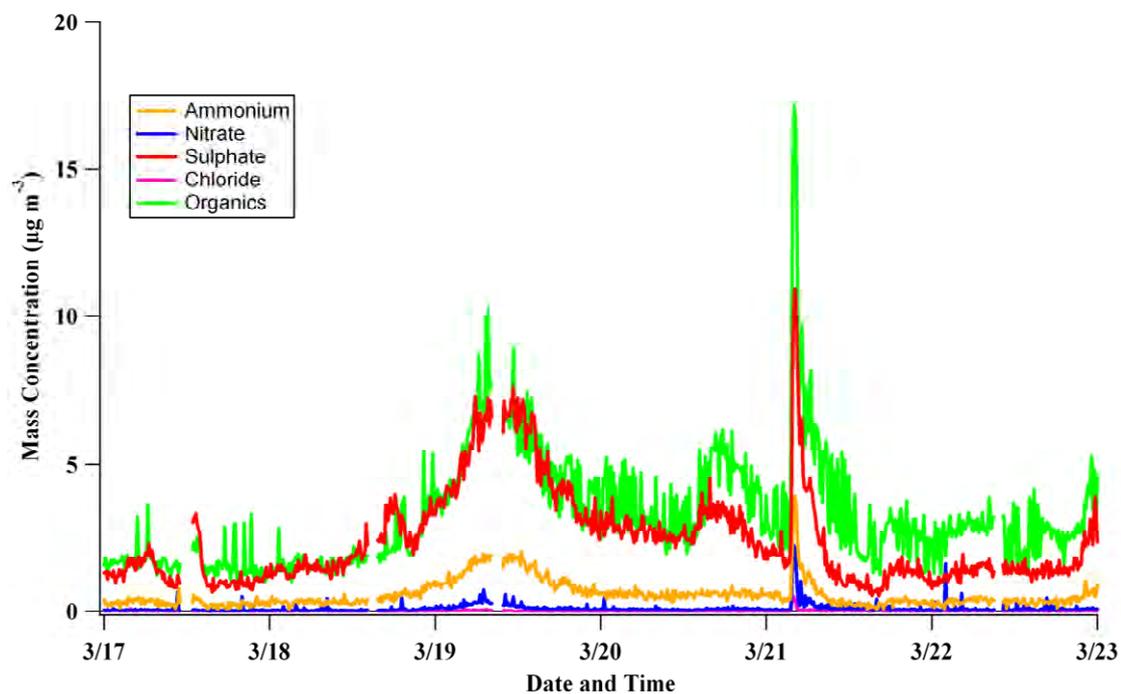


図 3-1-46 辺戸岬における粒子状 NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , 有機成分濃度の時間変動 (平成 22 年 3 月)

(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_{2.5} 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_{2.5} 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_{2.5} 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.