

- C—1 東アジア地域の大气汚染物質発生・沈着マトリックス作成と国際共同観測に関する研究
(1)中国、日本における大气汚染物質の総合観測とモニタリングデータの解析手法の高度化に関する研究
② 東アジア酸性雨モニタリングネットワークの測定および評価・解析手法の高度化に関する研究

厚生労働省国立公衆衛生院

地域環境衛生学部 環境健康影響室

環境管理・計画室

北海道大学大学院工学研究科

北海道環境科学研究センター

新潟県保健環境研究所

広島県保健環境センター

(財)日本環境衛生センター 酸性雨研究センター 福崎紀夫・遠山修二・前田正人

原 宏

久松由東

中村 晃

野口 泉

大泉 毅

瀬戸信也

平成 11~13 年度合計予算額 53,380 千円

(うち、平成 13 年度予算額 16,467 千円)

[要旨] 東アジアに適し、かつ国際的な標準を満足する測定、評価・解析方法の確立に関する研究のうち平成 13 年度の成果を中心にまとめた:(1) 時間変動解析モデルを検討し、 nss-SO_4^{2-} と NO_3^- の濃度と沈着量などの経年変動を定量的に解明した。(2) nss-SO_4^{2-} と NO_3^- の濃度と沈着量について Kriging 法による空間分布図を作成し、問題点を考察した。(3) 降水分析における炭酸水素イオンの測定方法を作成しロシアでの観測に応用し実用性を満たすことができた。

[キーワード] 硫酸イオン、硝酸イオン、異常値、時間変動解析モデル、Kriging

1. はじめに

東アジア酸性雨モニタリングネットワーク(EANET)が展開されている地域は気候、気象さらに技術、経済などが多様である。したがって各地域の実情を考慮するとともに欧米のネットワークに対しても十分通用する測定や評価・解析方法が必要である。EANET も本格稼動に入りデータが出はじめているので、時間的、空間的な変動の解析をデータの質と量を考慮したモデルにより行うことが望まれている。また、ロシア、モンゴル、中国、および日本の一部では降水の pH が高く炭酸水素イオン、 HCO_3^- の測定法の開発が急務になっている。本研究ではこれらを考慮した高度かつ実用的な技術手法を開発した。

2. 研究目的

EANET の各地域の実情に即し、かつ科学的にも保証される解析方法を開発し、実用に供することを目的とする。特に時間的、空間的な変動の解析モデルを検討し、わが国のデータに応用して方法と結果を評価した。また、高い pH の降水の分析結果の精度に影響をあたえる HCO_3^- の測定法の実用化を行った。

3. 研究方法

時間的変動は二つのモデルで解析し、空間的な分布の推定には Kriging 法を応用した。解析に用いたデータはいずれも環境庁による酸性雨対策調査結果である。HCO₃⁻の分析はロシアのイルクーツクにおける 181 試料について行った。

4. 結果・考察

(1) 降水量を入れた周期関数モデルによる時間的変動

降水量 P_i を $\lambda P_i^{0.5}$ として考慮したモデル 式(1) を 18 地点のデータを用いて検討した¹⁾。

$$C = \alpha + \beta/J + \gamma \sin(2\pi i/J + \phi) + \lambda P_i^{0.5} + \varepsilon_i \quad (i = 1, 2, 3, \dots, JN) \quad (1)$$

降水量を考慮するとトレンドの適合度が向上し、これは的確なモデルであると判断された。このモデルによる松江での nss-SO₄²⁻濃度の変動を図 1 に示す。nss-SO₄²⁻濃度は 17 地点で減少傾向にあり、全国的に減少していると判断される。NO₃⁻の濃度は 5 地点で増加、3 地点で減少していると認められた。その他の地点での増減傾向は検出できなかった。また、NH₄⁺は太平洋側の地点で 3~7% y⁻¹ で増加、nss-Ca²⁺は宇部、大牟田などの工業都市で 5~8% y⁻¹ で減少した。さらに nss-SO₄²⁻/NO₃⁻比が漸増しており、nss-SO₄²⁻は減少傾向にあるので、NO₃⁻の寄与が増大していると解釈された。

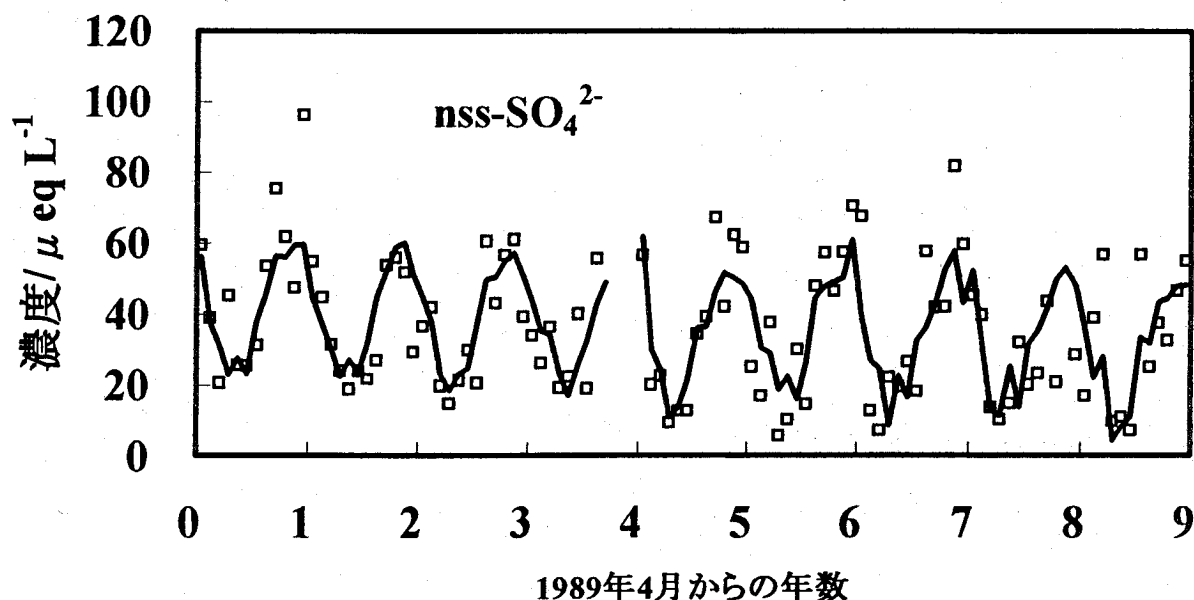


図 1 降水量も考慮したモデルによる松江での nss-SO₄²⁻に濃度の変動

(2) 対数の直線回帰モデルによる時間的変動

①データとモデル

18 地点の nss-SO₄²⁻と NO₃⁻の濃度と沈着量の長期変動を解析するため適切なモデルを選択しなければならない。ここでは Lynch らが米国の全国ネットワークである NADP(National Atmospheric Deposition Program)のデータの解析に用いたモデル²⁾で、データを対数変換し、2 段階の線形最小二乗を行うモデルを採用した。

$$\log(C_y) = b_0 + b_y \cdot y + \sum_{s=1} b_s I_s \quad (2)$$

(C_y: モデルによって与えられる時間 y での濃度または沈着量, b₀: 切片, b_y: 長期トレンドの傾き, y: 10 年

間の月平均値データの開始点, b_s ; s 月の補正. 降水化学の季節変動に関する係数, I_s ; s 月の要素. 該当月には1,他の月は0).

モデル計算は2段階の操作で行った。全データを対象に計算の後、計算結果と観測値の差が標準偏差の3.5倍以上となる観測値を除外する。その残りの観測値を用いて再度計算しモデルを決定した。このときの長期変動の外れ値は、 nss-SO_4^{2-} 濃度では6地点6個、 NO_3^- 濃度では6地点7個、 nss-SO_4^{2-} 沈着量では9地点11個、 NO_3^- 沈着量では6地点11個、降水量では13地点14個であり、1地点1項目あたり最大で2個の外れ値があった。

② nss-SO_4^{2-} と NO_3^- の変動傾向

イオンの濃度と沈着量の長期変動を解析した例を図2に示す。 nss-SO_4^{2-} と NO_3^- の濃度と沈着量および降水量の平均値、10年間の変化量およびその変化率)を表1にまとめる。

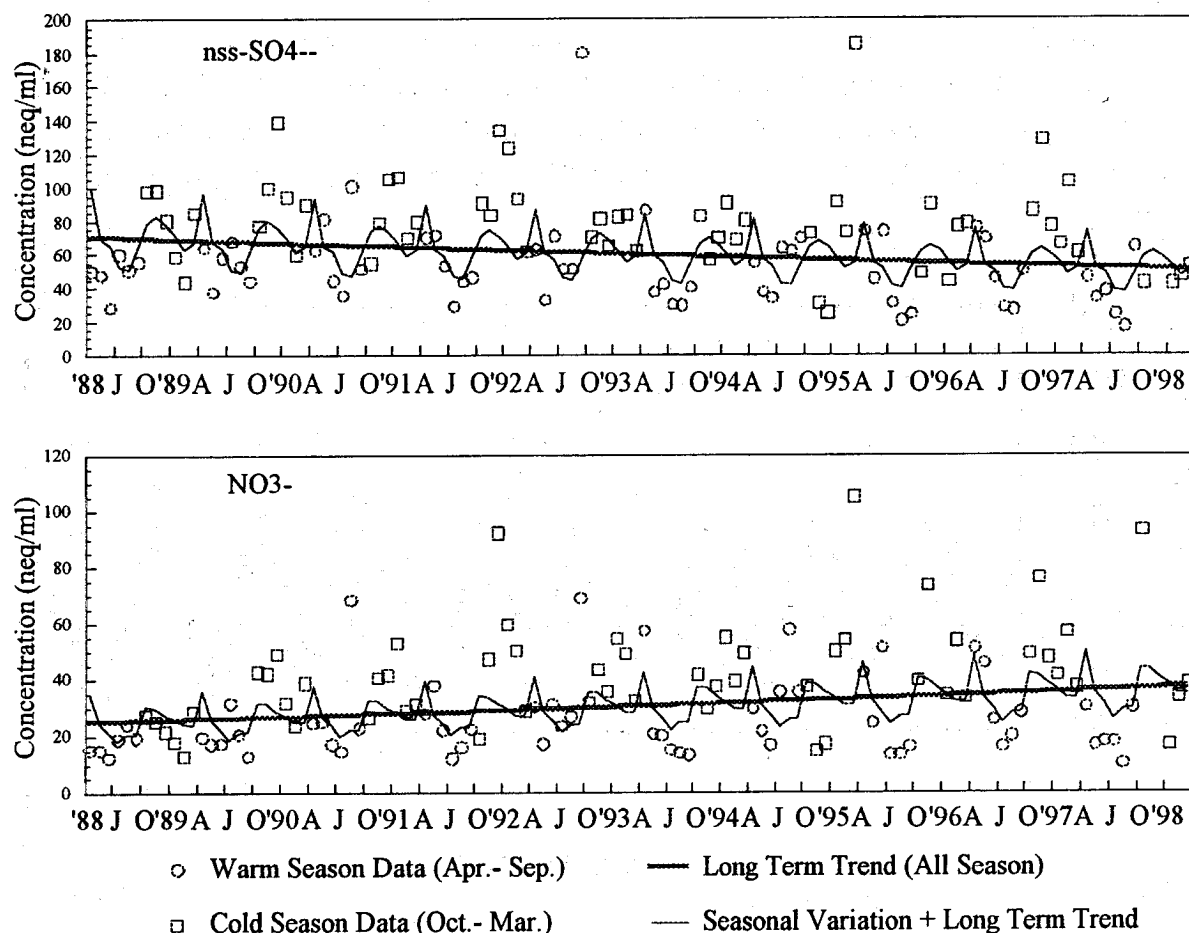


図2 対数直線回帰モデルによる nss-SO_4^{2-} (上) と NO_3^- (下) の濃度の期間変動 (北九州)

ア nss-SO_4^{2-}

多くの地点で濃度、沈着量ともに現象傾向にあり、表1に示すとおり18地点のうち、濃度は17地点で12~61%の減少、沈着量は16地点で6~62%の減少傾向が認められた。95%の有意水準で評価すると、濃度は名古屋、尼崎、倉橋島、大牟田の4地点で減少、沈着量は松江、川崎、名古屋、京都八幡、尼崎、倉橋島、大牟田の6地点で減少した。

つまり名古屋、尼崎、倉橋島、大牟田の4地点では濃度も沈着量も共に増加し、沈着量の増加に濃度が効いていたと示唆される。

イ NO_3^-

表 1 nss-SO₄²⁻、NO₃⁻の濃度と沈着量などに関する期間変動のパラメーター

測定地点	nss-SO ₄ ²⁻ 濃度			NO ₃ ⁻ 濃度			nss-SO ₄ ²⁻ 沈着量			NO ₃ ⁻ 沈着量			NO ₃ ⁻ / nss-SO ₄ ²⁻ 当量比			降水量		
	平均値	期間変動率	変化率	平均値	期間変動率	変化率	平均値	期間変動率	変化率	平均値	期間変動率	変化率	平均値	期間変動率	変化率	平均値	期間変動率	変化率
新潟	45.8	-12.82	-24%	15.2	0.83	5%	5.04	-0.23	-6%	1.68	0.27	21%	0.40	0.11	35%	108	7.7	9%
新津	33.1	-7.91	-21%	15.2	5.41	40% *	5.15	0.44	10%	2.36	1.40	93% *	0.50	0.27	77% *	148	42.6	37% *
松江	31.4	-8.36	-23%	13.8	7.11	66% *	4.44	-2.16	-45% *	1.94	0.26	17%	0.47	0.34	112% *	138	-35.6	-27%
仙台	30.6	-4.75	-12%	16.1	3.43	20%	3.42	-1.39	-42%	1.76	-0.23	-17%	0.52	0.16	37%	100	-29.1	-36%
鹿島	43.6	-6.60	-12%	10.8	7.94	97% *	5.48	-1.89	-34%	1.41	0.24	23%	0.29	0.19	124% *	119	-24.5	-24%
市原	28.4	9.36	33%	13.2	4.90	41%	3.49	-0.29	-9%	1.63	-0.06	-4%	0.47	0.03	6%	114	-31.6	-31%
川崎	35.3	-10.56	-25%	14.7	4.98	37%	4.96	-3.87	-62% *	2.04	-0.45	-24%	0.46	0.25	77% *	130	-62.4	-47%
犬山	26.1	-9.23	-29%	17.5	1.47	9%	3.18	-1.20	-38%	2.12	-0.04	-2%	0.70	0.26	46% *	122	-12.3	-12%
名古屋	29.2	-17.84	-41% *	17.3	1.81	10%	3.65	-2.47	-57% *	2.15	-0.38	-20%	0.62	0.37	87% *	119	-30.4	-30%
京都八幡	30.4	-4.84	-14%	17.0	9.37	65% *	3.10	-1.70	-51% *	1.72	-0.06	-4%	0.62	0.40	93% *	101	-40.2	-41%
尼崎	30.3	-23.75	-49% *	13.2	-2.91	-17%	3.26	-2.56	-62% *	1.41	-0.61	-41%	0.50	0.24	72% *	97	-0.2	0%
大阪	30.7	-5.86	-16%	12.8	5.35	46% *	3.29	-0.84	-27%	1.38	0.30	30%	0.45	0.25	78% *	104	-20.7	-24%
倉敷	30.5	-4.71	-13%	14.5	3.03	19%	2.80	-0.81	-33%	1.33	-0.17	-16%	0.52	0.15	37% *	88	-12.5	-19%
倉橋島	32.9	-37.47	-61% *	13.6	2.09	14%	4.04	-2.32	-52% *	1.66	0.44	39%	0.48	0.49	195% *	114	4.6	6%
宇都	50.1	-23.65	-32%	16.2	-0.50	-2%	6.30	-2.38	-36%	2.04	-0.15	-8%	0.35	0.10	37% *	125	-4.4	-5%
北九州	52.0	-19.83	-28% *	24.8	12.29	51% *	6.78	-1.77	-26%	3.25	1.24	53% *	0.52	0.34	96% *	131	2.6	3%
筑後小郡	32.7	-12.24	-25%	10.6	2.53	21%	4.52	0.43	12%	1.44	0.86	102% *	0.34	0.18	74% *	135	46.0	63%
大牟田	41.7	-43.12	-52% *	10.3	-5.28	-31%	6.22	-3.05	-44% *	1.55	-0.33	-23%	0.26	0.09	44% *	142	3.5	4%

単位: 濃度; $\mu\text{eq L}^{-1}$, 沈着量; $\text{meq m}^{-2}\text{month}^{-1}$, 降水量; *: $p < 0.05$ で有意

多くの地点で濃度が増加傾向にあり、濃度は 15 地点で 5～97% の増加傾向が認められた。沈着量では 8 地点で増加傾向があったが、10 地点では減少傾向にあった。さらに 95% の有意水準で傾向を評価すると、濃度は新津、松江、鹿島、京都八幡、大阪、北九州の 6 地点で増加、沈着量は新津、北九州、筑後小郡、大牟田の 4 地点で増加の傾向が認められた。

NO₃⁻ の場合、濃度と沈着量のそれぞれの増加地点をみると北九州だけが共通であり、nss-SO₄²⁻ の場合と違った傾向が伺われる。また nss-SO₄²⁻ の場合は濃度高い地点で変化率も高くなるような関係もうかがわれるが、NO₃⁻ ではそのような傾向をみることはできない。

これらは nss-SO₄²⁻ と NO₃⁻ は前駆体から硫酸と硝酸へのそれぞれの酸化速度の違い、硫酸と硝酸の形態の違いなどを反映している可能性がある。濃度と沈着量の関係について降水量を頭わに入れた形で一段を進めたデータ解析が必要であると考えられる。

ウ nss-SO₄²⁻ と NO₃⁻ の当量比

nss-SO₄²⁻ と NO₃⁻ の比は硫酸と硝酸それぞれの寄与を評価する指標であるが、この値はすべての地点で増加傾向にあり、95% の有意水準でも市原をのぞく 17 地点で増加が認められた。

このことは、Takahashi *et al.*³⁾ が 1987～1996 年に西日本で降水中の NO₃⁻ / nss-SO₄²⁻ 比が増大した原因は、SO₂ 排出量に比べて NO_x 排出量の増加率のほうが大きいためと報告していることと合致する。また 同じデータを用いて Seto *et al.*¹⁾ が別のモデルにより検出した nss-SO₄²⁻ 濃度の減少傾向とも合致する。

エ 降水量

沈着量は濃度と降水量の積で求められるので、降水量の変動傾向も重要である。降水量は 12 地点で 0～47% の減少傾向にあり、6 地点で 6～63% の増加傾向にあった。しかし、95% の有意水準で評価すると有意な増加が認められるのは新津のみであり、全体として降水量について、濃度と沈着量の長期変動に大きな影響を与えるほどの傾向は認めることができなかった。

③ 降水成分の変動要因

nss-SO₄²⁻ や NO₃⁻ の濃度と沈着量の変動に影響を与える要因は、原因物質の排出量、気象、化学反応の場などが考えられる。ここでは最も重要と思われる排出量について検討した。

SO₂ 及び NO_x 排出量が、降水中の nss-SO₄²⁻ や NO₃⁻ の濃度とその沈着量に大きく影響している。日本における降水中の nss-SO₄²⁻ や NO₃⁻ に対する発生源の寄与については nss-SO₄²⁻ は日本国内の人為発生源と火山、韓国及び中国の人為発生源の影響で 99～100%、NO₃⁻ で 99～100% となるとモデル計算では推定されている。これらのことから、日本における降水中 nss-SO₄²⁻ や NO₃⁻ に影響する自然発生源及び人為発生源の変動状況について考察した。

ア 自然発生源

日本における最も大きなS化合物の自然発生源は火山であり、九州の火山からの排出量が約7割を占め、桜島の寄与はその7割を占めるとされている^{4, 5)}。

火山からのSO₂排出量の変動を評価するのは極めて困難である。しかし、桜島から排出される火山ガスにより、周辺のSO₂濃度が強い影響を受けている⁶⁾。火山周辺のSO₂濃度は降下煤塵量の減少とともに、10年間で約60%の減少傾向を示していた(図3)。

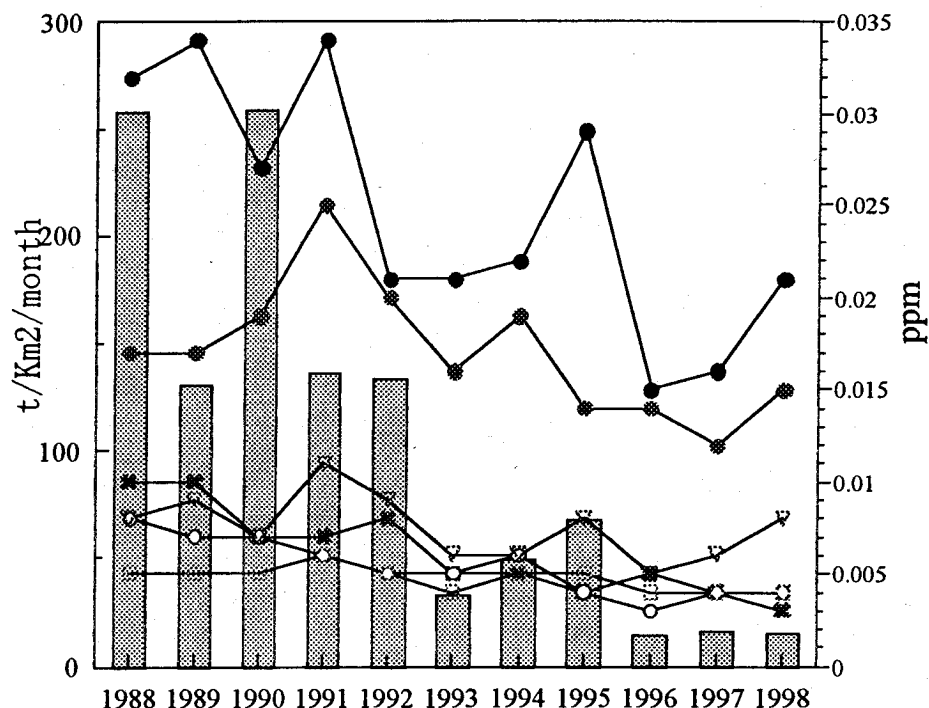


図3 鹿児島市での降灰量(左軸)と同市内6個所で測定されたSO₂の年平均濃度(右軸)⁶⁾

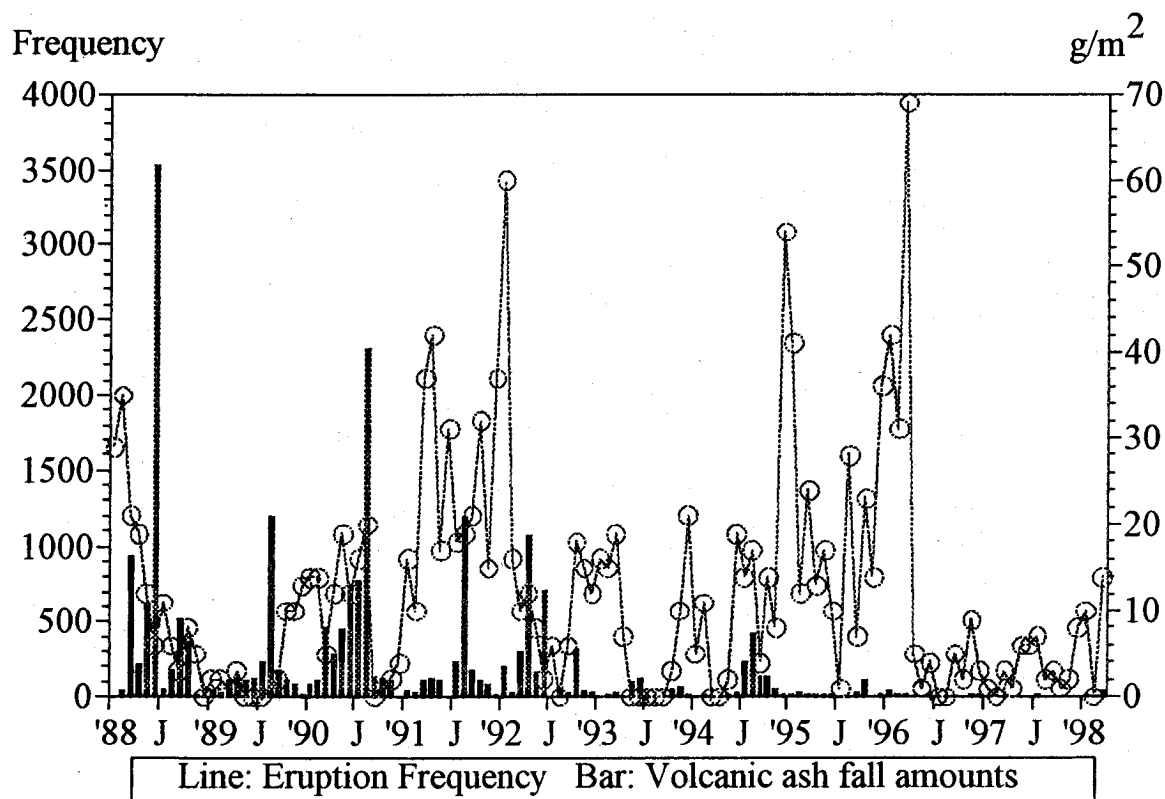


図4 桜島の噴火頻度(左軸)と火山灰の降灰量(右軸)

火山近郊の降下煤塵は火山の降灰量の影響を強く受けており、期間中の桜島の降灰量は減少傾向にあった（図4）。これらのことから、1988～1998年度には火山からのSO₂放出量は減少傾向にあったと考えられた。

一方、NO₃⁻に影響する自然発生源は生物活動などが考えられるが変動傾向は不明で、人為発生源由来のNO_xと比べ無視できると考えられる。

イ 人為発生源

日本における降水成分への影響を考える上では日本だけでなく、隣国の韓国や中国の発生源の影響を考える必要がある。

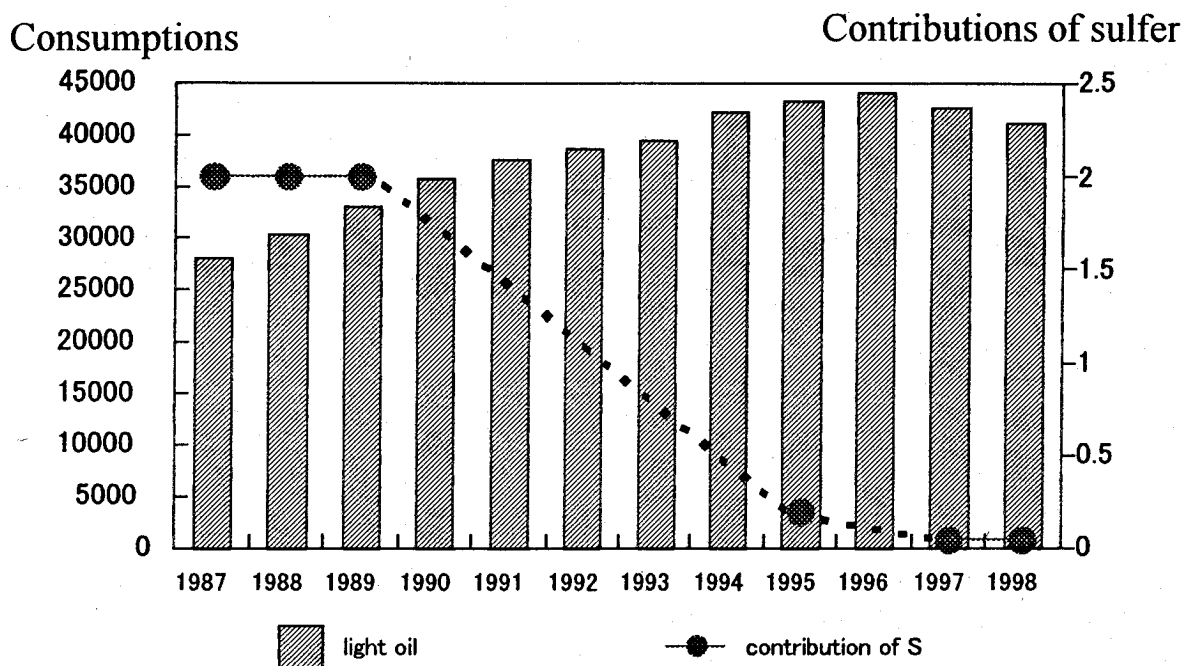


図5 軽油の消費量（左軸）と軽油中の硫黄含有量の経年変化

人為発生源由来のSO₂排出量は日本においては減少傾向を示し⁷⁾、図5のように軽油中のS分削減の影響がみられた^{8, 9)}。このことは、図6に示すように大気中のSO₂濃度が自動車排ガス測定局では1991年から、また一般局も1992年からいずれも1/3減少したことでも確認できる。また韓国もやや減少する傾向にあると考えられる⁹⁾。一方、中国では増加傾向にあることが報告されている⁹⁾。

また人為発生源由来のNO_x排出量は日本では微増傾向を示し、韓国ではかなりの増加、中国は急速な増加傾向にあった⁹⁾。

以上のことから、1988～1998年におけるnss-SO₄²⁻濃度と沈着量の減少は、中国のSO₂排出量増加の影響に比べ日本国内の人為発生源、火山、および韓国の人為発生源からの排出量の減少による影響が大きかったと考えられた。またNO₃⁻濃度の増加は、化学反応の場の変動を無視できないが、人為発生源の変動の影響を大きく受けていると考えられた。

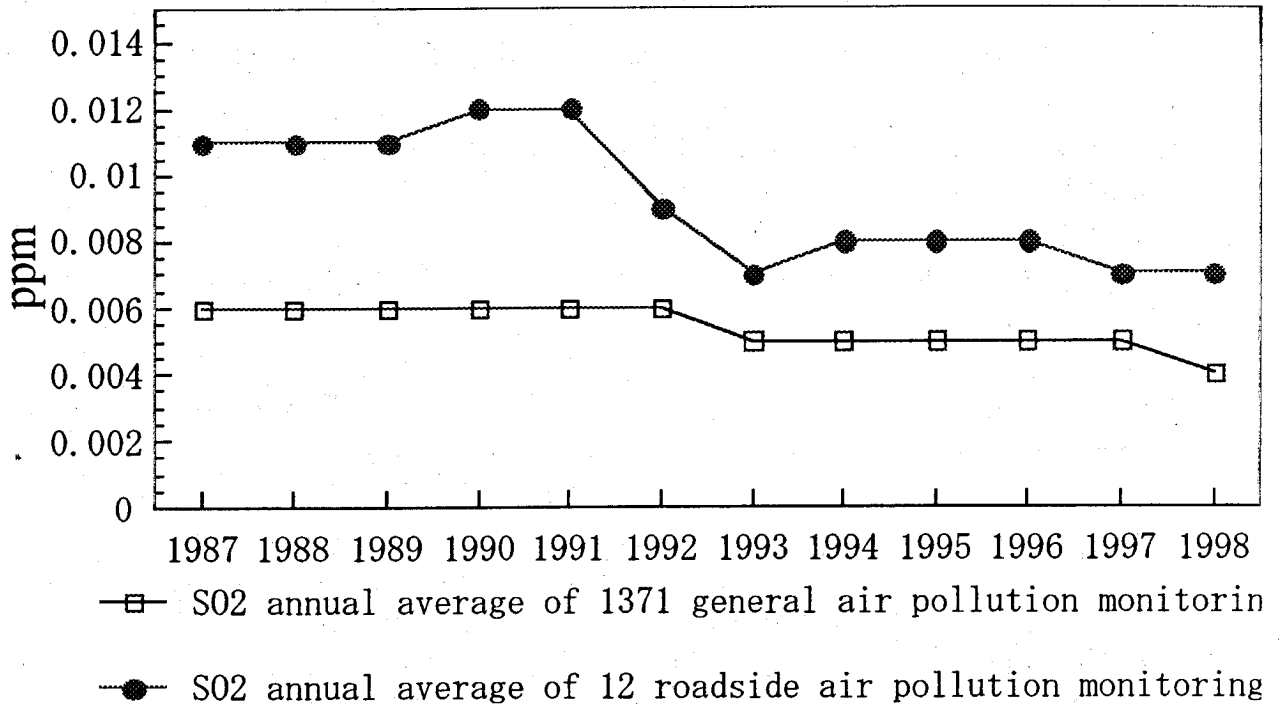


図6 日本における大気中のSO₂濃度. ●; 自動車排ガス測定局,
□; 一般環境大気測定局

(3) 濃度と沈着量の空間分布の推定

酸性雨に関してイオンの濃度や沈着量の空間分布を予測するのに Kriging が用いられることが多い Kriging は、測定値の重みを決めるための2地点における値の近さと地点間の距離との関係、空間連続性、を表す関数をデータに基づいて推定することと、予測誤差の推定値が副産物として得られるという、特徴を持つ。ここでは直接 Kriging を用いて1995～1997年度の各年度と3年間の nss-SO_4^{2-} と NO_3^- それぞれの沈着量の空間分布について予測可能性を考察する。

①データ

年判定基準を満足する44地点の年沈着量のデータを用いた。

②Krigingにおけるセミバリオグラム

Kriging では二点 i, j での値の相関の程度、空間連続性をセミバリオグラム $\gamma(x_i, x_j)$ を用いて地点での値を推定するが、 $\gamma(x_i, x_j)$ は距離 $h = |x_i - x_j|$ のみの関数と仮定し、 $\gamma(h)$ と書かれる。44地点の測定値を用いた経験的なバリオグラムを nss-SO_4^{2-} (図7) と NO_3^- (図8) について示し、推定したバリオグラムの母数を表2に示す。 nss-SO_4^{2-} では年度による母数のばらつきが NO_3^- に比べて大きい。これは SO_4^{2-} には局所的な汚染の寄与が大きいことを示唆しているものと解釈される。 NO_3^- の母数は比較的ばらつきが小さい。空間連続性の指標であるバリオグラムのレンジ r_a は nss-SO_4^{2-} で238～264km、 NO_3^- で245～330km となり NO_3^- の方が大きく、連続性の大きいことがうかがわれた。

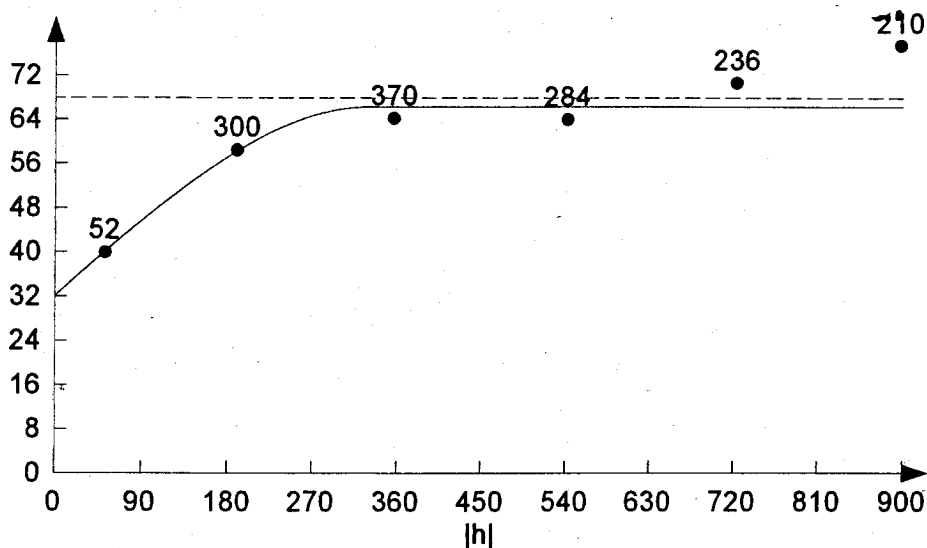


図7 nss-SO₄²⁻の沈着量に関するバリオグラム

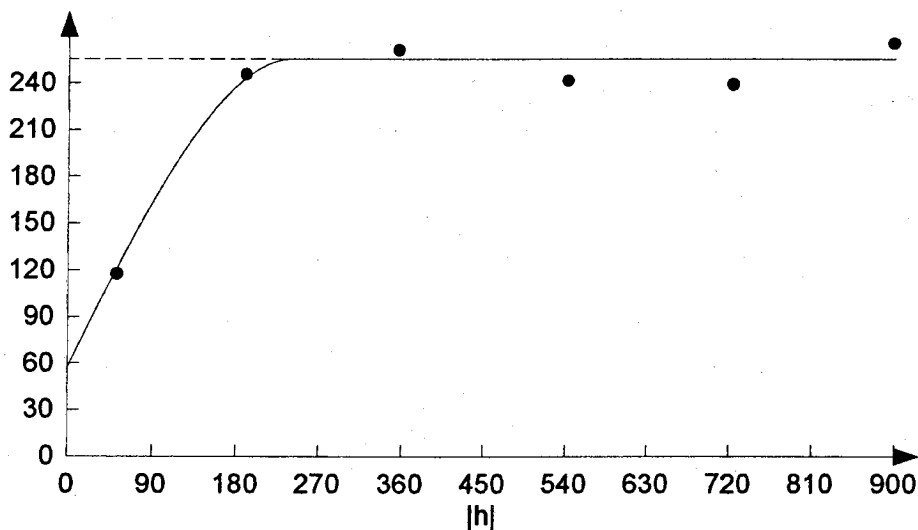


図8 NO₃に関するバリオグラム

③得られた空間分布の特徴

SO₄²⁻とNO₃の沈着量の空間分布の推定図をそれぞれ図9、10に示す。バリオグラムのナゲット効果が大きいのので、いずれの場合も比較的滑らかな等値線が得られた。これは沈着量に寄与する複数の現象の効果が相殺され、比較的一様な場に近づいたものと考えられる。しかし、nss-SO₄²⁻の沈着量に比べNO₃では等値線が比較的混みあっている。また、NO₃については年度による沈着量の違いはそれほど大きくない。長期平均値では両者は比較的似た分布を示し、北九州と北陸で大きく、瀬戸内海と北海道で小さい値を見せている。関東地域でNO₃硝酸の沈着量が比較的大きいのに対して、nss-SO₄²⁻の沈着量が小さいことが認められる。

表 2 バリオグラムの母数

	ナゲット meq m ⁻² y ⁻¹	シル meq m ⁻² y ⁻¹	レンジ km
nss-SO ₄ ²⁻	1995	27.1	370
	1996	10.4	260
	1997	136	81.6
	1995～1997	57.4	198.4
NO ₃ ⁻	1995	14.7	70.3
	1996	23.1	60.5
	1997	23.3	32.7
	1995～1997	32.0	34.3

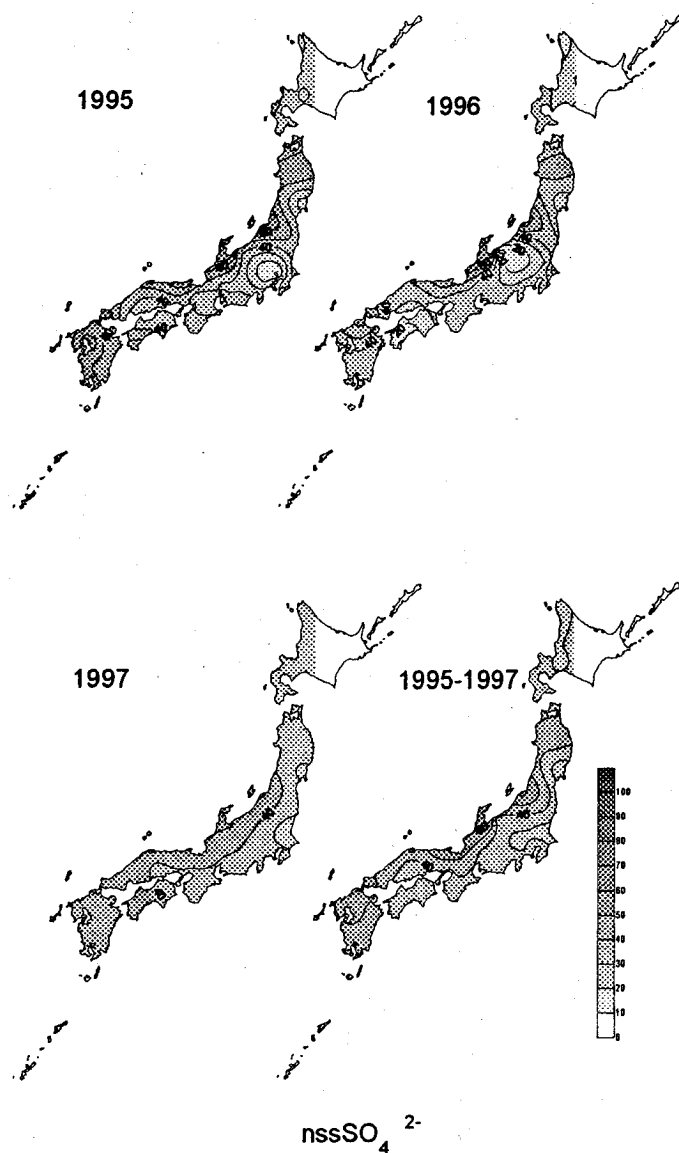


図 9 nss-SO₄²⁻の沈着量の空間分布の推定図

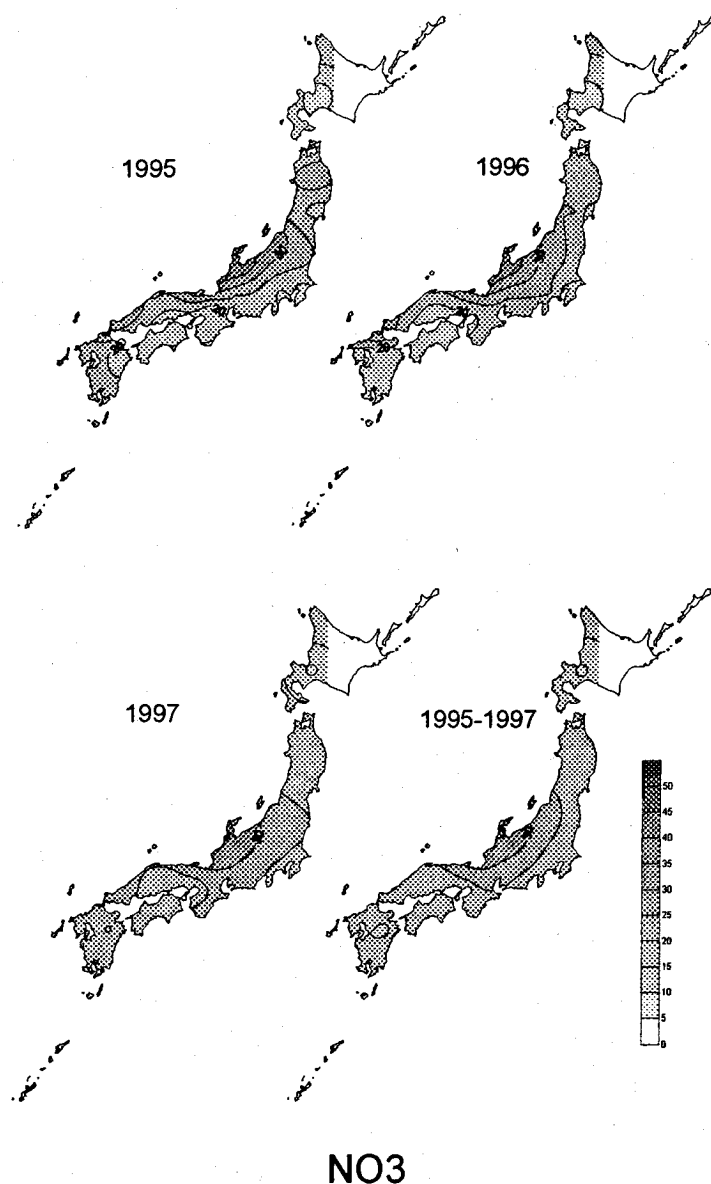
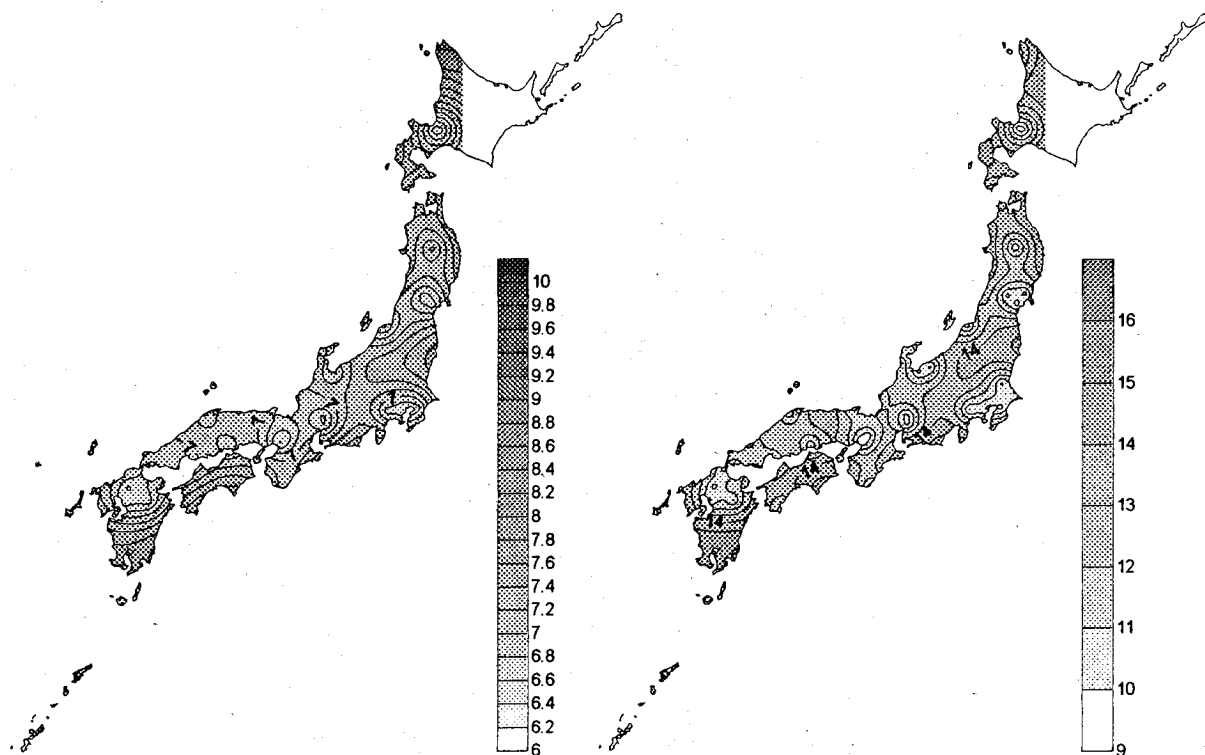


図10 NO_3 の沈着量の空間分布の推定図

④ 沈着量の予測誤差

nss-SO_4^{2-} の沈着量と NO_3 の沈着量について、Kriging 予測誤差の期待値の標準偏差を等値線で表し図11に示した。測定空白部で誤差が大きいことがはっきりと認められる。予測誤差の大きさを除くと、これらの図は基本的に同じパターンを示している。これは Kriging 予測誤差はセミバリオグラムと測定点の布置だけに関係し、両者のセミバリオグラムがほぼ同じ形状をもつことによる。



Estimation error map of three yearly deposition of NO₃ (left) and nssSO₄ (right)

図 11 nss-SO₄²⁻の沈着量と NO₃の沈着量に関する Kriging 予測誤差を期待値の標準偏差で表した等値線

⑤ 今後の課題

セミバリオグラムのあてはめにあたっては、測定点の数が限られていることから、ラグの大きさを各ラグに含まれる測定点对の数とセミバリオグラムの滑らかさを勘案して決め、セミバリオグラム関数の母数を対話的に推定する方法を用いた。空間連続性の指標であるバリオグラムのレンジは、nss-SO₄²⁻沈着量で 250 km の程度、NO₃のそれで 300 km の程度であった。ナゲット効果とシルは nss-SO₄²⁻でばらついており、測定地点の数が少ないためと考えられた。

ラグ幅を 160~180 km に定めたが、これは最近隣距離の平均値 80 km の 2 倍強である。Kriging 予測誤差には h の小さなところのセミバリオグラムの振る舞いが大きく影響する。これを精度よく推定するためには稠密な測定が必要である。信頼性のあるセミバリオグラムの推定には、測定地点が対象の領域にほぼ均一に配置され、等方性の場合少なくとも 100 以上、理想的には 150 以上の測定地点があることが必要であり、非等方性の場合には少なくとも 250 地点が必要とされている。

精度よく空間予測を行うには、測定地点を増やして稠密な測定を行うか、他の観測網の観測地も用いて、多くの地点のデータによって解析を行うことが必要である。

(4) 降水分析におけるイオンバランス向上のための HCO_3^- の定量法の確立

pHの高い降水試料ではイオンバランスがとれないことがしばしば起こる。これは HCO_3^- の寄与が無視できなくなっていると考えられている。ここでは測定方法を改善しイオンバランスの向上を図るため、このイオンを実測した。イオンバランスを次の3通りの方法で算出し、実測の効果を評価した：方法1；通常の9種のイオンの測定値で算出、方法2； HCO_3^- の計算値を考慮して算出、方法3； HCO_3^- の実測値を入れて算出。

① イオンバランスと HCO_3^-

酸性雨モニタリングではイオンバランスの検討は重要な分析精度の管理方法である。これは水溶液としての降水試料が電氣的に中性である原理に基づき、陽イオンによる正電荷の濃度の総量、 C ($\mu\text{eq/L}$) と陰イオンのそれ、 A ($\mu\text{eq/L}$) は等しいことを利用する。EANETでは C と A を用いてイオンバランスを定量的な指標、 R_1 で表し $R_1 = 100 \times (C-A)/(C+A)$ と定義する。イオン濃度和、 $C + A$ に応じた基準を定め、分析精度の良否を判断する。基準を満足しない場合は、分析時に使用した検量線や標準液のチェック、再分析を含む検討を行い、結果に応じたフラグをつけメタデータとして報告される。

イオンの濃度レベルが全般に低いためにpHが高い場合は、 HCO_3^- の寄与が重要になる。このような場合、大気中の CO_2 と降水中の HCO_3^- が平衡にあるとして降水中の HCO_3^- を pH からつぎの式で推定し、 R_1 を再評価する： $[\text{HCO}_3^-] = 1.24 \times 10^{\text{pH}-5.35}$

しかし、ロシアなどの降水試料では計算式を用いてもイオンバランスがとれないことが多く、 HCO_3^- を実測し、イオンバランスが改善されるかどうかを見ること、また、そうであればこのイオンの実用的な測定方法を作成することが重要である。ここでは高速液体クロマトグラフでの測定法を作成し、実際に応用した。

② 試料の捕集と分析

降水はロシア湖沼学研究所屋上において181試料を捕集した。陰イオン (HCO_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-) の分析には、高速液体クロマトグラフ (HPLC、Milichrom A-102 (ロシア製)) を用いた。分析カラムにはヌクレオシル100-5 C18 を充填したHPLC分析用カラム (長さ75mm、直径2mm) を使用し、オクタデシルトリメチルアンモニウムブロマイドを逆相修飾剤として用いた。

測定したpHの範囲は4.24～8.26、平均値5.95、中央値6.10で、pH6以上の試料は128試料あった。他のイオン成分濃度は、東アジア地域での測定値の中では中間的な値であり、日本のEANET指定10局で得られた値よりも高い。実測された HCO_3^- 濃度は、 $<5 \sim 1020 \mu\text{mol L}^{-1}$ 、平均値 $61 \mu\text{mol L}^{-1}$ 、中央値 $31 \mu\text{mol L}^{-1}$ であった。

③ 3つの方法によるイオンバランスの評価

ア 方法1： HCO_3^- を含めない R_1

このときの R_1 を図12に示す。 R_1 は-9.6~57.5、平均値16.0%で、図に水平な線で示してある基準値を満たさないものは全体の58%（105試料）であった。

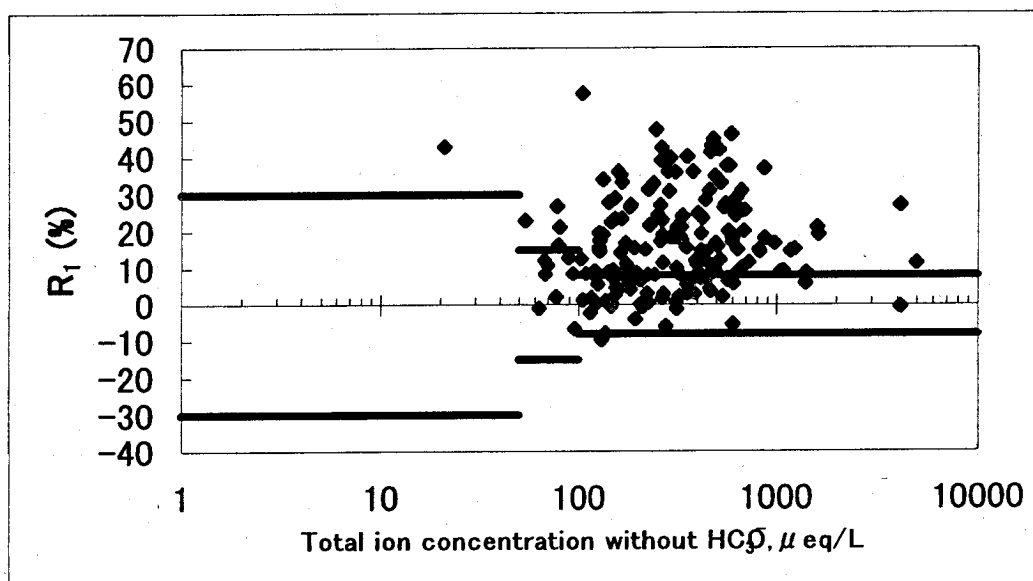


図12 HCO_3^- を考慮しないときのイオンバランス R_1 。横線は R_1 の許容基準。

このときのpHと R_1 との関係を見ると（図13）、pH5を超える付近から、 R_1 は全イオン濃度100 $\mu\text{eq/L}$ での基準値8%を超えるものが多くなった。これは、 R_1 値はpHに強く依存しており、pHが5を超えるようになると（181試料の中央値は6.10）、 HCO_3^- の存在が無視できなくなり、 HCO_3^- を R_1 に含めないとイオンバランスがとれなくなるためと考えられる。

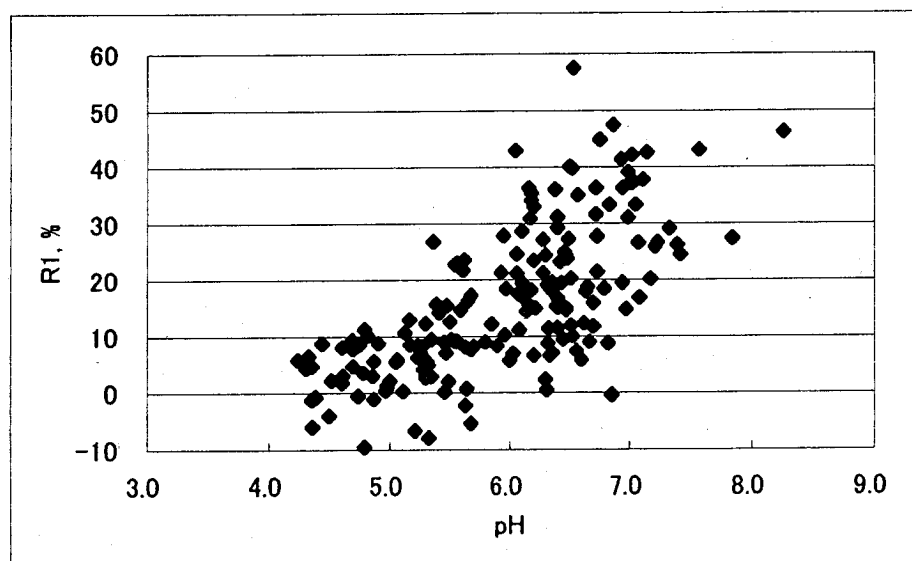


図13 HCO_3^- を考慮しないときの R_1 とpHとの関係

イ 方法2： pHからの HCO_3^- の推定値を用いる

上に述べた式を用いた HCO_3^- の推定値を用いると、ある程度は R_1 が改善されるが十分ではない（図14）。 R_1 は、-45.8～36.1、平均値10.5%、中央値8.9%で、基準値を満たさないものは全体の54%（98試料）であった。 HCO_3^- を含めないとき基準値を満たさないものが全体の58%（105試料）であったこと比べると計算しても大きな改善は認められなかった。

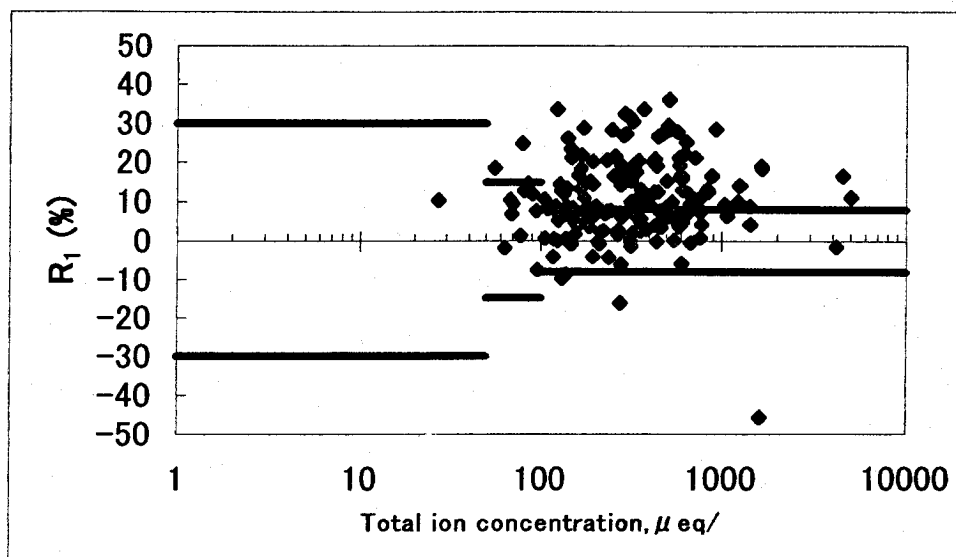


図14 HCO_3^- の推定値を入れたときのイオンバランス R_1 。横線は R_1 の許容基準。

ウ 方法3： HCO_3^- の実測値を用いる

HCO_3^- を実測したときの結果を図15に示すが、 R_1 は大きく改善された。 R_1 は、-9.8～12.3、平均値2.5、中央値2.6%で、イオンバランスの基準値を満たさないものは全体の6.6%（12試料）となった。

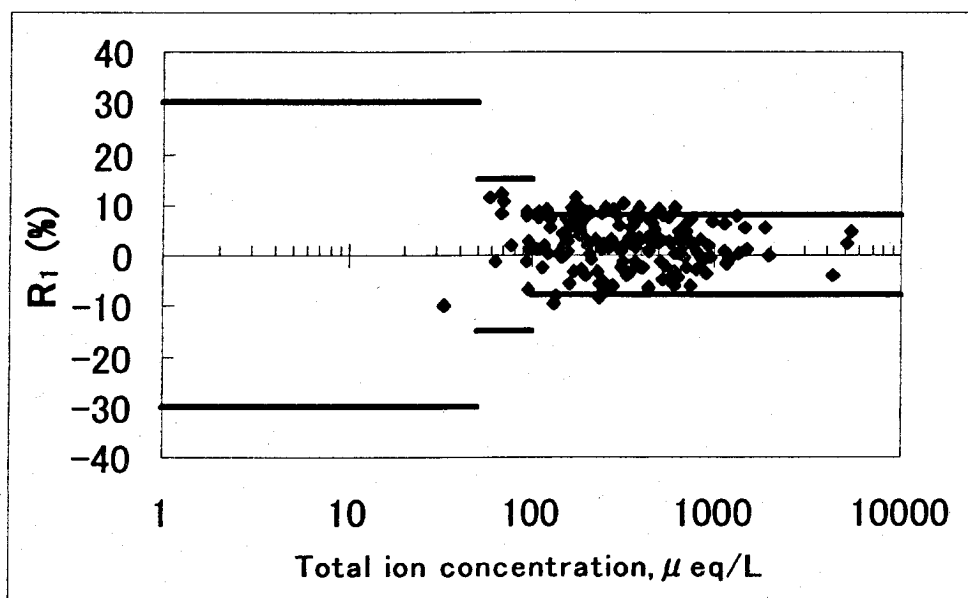


図15 HCO_3^- の実測値を入れたときのイオンバランス R_1 。横線は R_1 の許容基準

④ HCO_3^- を実測する意義

HCO_3^- を実測するとイオンバランスが著しく改善された。本方法は、HPLCを用いているので、他の陰イオンと同時に HCO_3^- の測定ができるというメリットがある。この方法をEANETの測定地点の中で、pHが高くイオンバランスの基準から外れることが多いような降水があるところに応用すれば、イオンバランスが著しく改善できるものと期待される。

5. 本研究により得られた成果

本研究により以下のような成果が得られた。

(1) 降水中のイオン濃度の分布は対数正規分布で近似できることを認め、これに基づくデータの管理図を作成した。これはEANETなどモニタリングネットワークのデータの精度の向上に寄与すると期待される。

(2) 濃度や沈着量の時間的な変動傾向を記述する2種類のモデルを検討し、わが国の降水データに適用、考察し、 SO_4^{2-} や NO_3^- の濃度などの変動を定量的に記述することができた。これらのモデルは昭和58年以来行われている酸性雨対策調査のデータの解析に応用し、詳細な解析を可能にすると考えられる。

(3) 濃度や沈着量の空間分布の推定を行うため、わが国のデータを用いてKriging法により検討した。現在の数の測定点でも誤差を評価するのであれば、分布図を作成する可能性が認められた。測定点の数と配置など、データの質を考慮すると単年度ごとの分布図ではなく、数年間の平均的な状況を把握するのが適当であること、また他のモニタリングネットワークのデータを活用するなどして、多くの測定点のデータから空間分布図の作成を試みる必要があることが示唆された。

(4) ロシアなど降水のpHが高い地点での化学分析では炭酸水素イオンも測定するとイオンバランスが向上することが示された。そのための手法を確立し、実際のモニタリングに応用できることを確かめた。この方法をEANETなどのモニタリングネットワークなどで採用すれば、イオンバランスが著しく改善されると思われる。

6. 引用文献

- 1) Seto, S., Nakamura, A., Noguchi, I., Ohizumi, T., Fukuzaki, N., Toyama, S., Maeda, M., Hayashi, K. and Hara H., 2001. Annual and seasonal trends in precipitation chemistry in Japan during 1989-1998", *Atmospheric Environment*, in press.
- 2) Lynch, J.A., Grimm, J.W. and Bowersox, V.C., 1995. Trends in precipitation chemistry in the United States: An initial perspective, 1980-1992. *Atmospheric Environment*, **29**, 1231-1246.
- 3) Takahashi, A. and Fujita, S., 2000. Long-term trends in nitrate to non-seasalt sulfate ratio in precipitation collected in western Japan. *Atmospheric Environment*, **34**, 4551-4555.
- 4) Fujita, S., 1996. An estimation for atmospheric sulfur budget over the Japanese archipelago. *Environmental Sciences*, **9**, 185-199 (in Japanese).
- 5) Fujita, S., Tonooka, Y. and Ohta, K., 1992. Annual contribution of volcanic sulfur dioxide emissions to the atmosphere in Japan. *Journal of The Japan Society of Air Pollution*, **27**, 336-343 (in Japanese).
- 6) Horai, S., Okuzono, K., Nakauchi, T., Nagai, K., Nakamura, H., Yamada, M., Yanagawa, T., Koisi, M.

- and Maki, T., 1984. Studies on air pollutants around Sakurazima Volcano (2) -Distribution and behavior of acid gas-. *Annual report of Kagoshima Prefectural Institute of Environmental Science*, **1**, 98-109 (in Japanese).
- 7) Ikeda, Y. and Higashino, 1997. The estimation of acid deposition in East Asia (2) -Focused on the ratio of sources contribution of the deposition-. *Journal of Japan Society of Atmospheric Environment*, **32**, 175-186 (in Japanese).
- 8) Ito, M. and Udagawa, M., 1994. Time series analysis of SO₂ concentration", *Proceedings of the 35th Annual Meeting of the Japan society for atmospheric environment*, Morioka, Japan, 587 (in Japanese).
- 9) Tonooka, Y., 1999. Emission inventory of air pollutants in East Asia. *Expert Group Meeting on Emission Monitoring and Estimation*, Niigata, Japan.

[国際共同研究の状況]

従来からの国際共同研究を継続、発展させている。ロシア科学アカデミーのロシア陸水研究所とは東アジアモニタリングネットワークに関する共同観測を展開中である。カナダ大気環境研究所やストックホルム大学のそれぞれと行っている精度管理に関する研究、スウェーデンの Henning Rodhe 教授の主催する国際研究プログラム CAD などにおけるモニタリングとその解析、評価に関する研究など、国際的な研究を継続している。また英国、エジンバラの David Fowler 教授 (Centre of Ecology and Hydrology) とは大気からの沈着に関する総合的な検討を開始したところである。

[研究成果の発表状況]

(1) 誌上発表

- ① Nurhayati and H. Hara: Kualitas Kimia Air Hujan Stasiun GAW Indonesia. *Jurnal Meteorologi dan Geofisika*, **1**, 51-57 (2000).
- ② O. G. Netsvetaeva, T. V. Khodzher, V. A. Obolkin, N. A. Kobeleva, L. P. Golobokova, I. V. Korovyakova, and M. P. Chubarov, Chemical Composition and Acidity of Atmospheric Precipitation in Baikal Region. *Atmos. Oceanic Opt.*, **13**, 570-573 (2000).
- ③ 瀬戸信也, 飯豊修司, 大石興弘, 大泉毅, 田畑亨, 野口泉, 原 宏: 酸性雨局とアメダス局との降水量の比較. *大気環境学会誌*, **35**, 273-286 (2000).
- ④ S. Seto, M. Sato, and H. Hara: Source Identification of Rural Precipitation Chemistry in Japan. *Water, Air and Soil Pollution*, **124**, 493-498 (2001).
- ⑤ S. Seto, A. Nakamura, I. Noguchi, T. Ohizumi, N. Fukuzaki, S. Toyama, M. Maeda, K. Hayashi, and H. Hara, Annual and seasonal trends in chemical composition of precipitation in Japan during 1989-1998, *Atmospheric Environment*, in press.

(2) 口頭発表

- ① 遠山修二、大歳恒彦、福崎紀夫、原 宏. 東アジア酸性雨モニタリングネットワークにおける湿性沈着データ解析—国内リモート局の総合精度評価の試み. 第41回大気環境学会年会講演要旨集. p. 240 (2000).
- ② 満藤弘、中村晃、木本光則、原 宏、野口泉、瀬戸信也、大泉毅、林和彦、福崎紀夫、遠山修二、前田正人. 湿性モニタリング網評価の試み その4: 硫酸イオン沈着量の時空間変動.

第41回大気環境学会年会講演要旨集 p. 241 (2000).

③ 満藤弘、中村晃、木本光則、原 宏、野口泉、瀬戸信也、大泉毅、林和彦、福崎紀夫、遠山修二、前田正人. 湿性モニタリング網評価の試み その5: 硫酸イオン沈着量の時空間変動. 第41回大気環境学会年会講演要旨集 p. 242 (2000).

④ I. Noguchi, T. Ohizumi, S. Seto, O. Oishi, T. Tabata, M. Kitamura, A. Mori, S. Iitoyo, and H. Hara. Temporal Trends of Non-seasalt Sulfate and Nitrate in Precipitation in Japan: 1988-1998. p. 53, Abstracts of 6th International Conference on Acidic Deposition, 11-16 December 2000, Tsukuba, Japan

⑤ H. Hara, N. Sugiyama, J. Ohyama, and K. Ogawa. Precipitation Chemistry on Minami-Torishima in the Pacific Ocean. p. 54, Abstracts of 6th International Conference on Acidic Deposition, 11-16 December 2000, Tsukuba, Japan (2000).

⑥ H. Hara, N. Sugiyama, J. Ohyama, and K. Ogawa. Chemical Composition and Acidity of the Atmospheric Precipitation in Siberia. p. 92, Abstracts of 6th International Conference on Acidic Deposition, 11-16 December 2000, Tsukuba, Japan (2000).

⑦ 原 宏、木村義明. 鳥取における降水pHの低下. 第14回公衆衛生情報研究協議会研究会 p. 42, 2001.

⑧ H. HARA, "Acid Deposition in East Asia", Abstracts of Symposium on Atmospheric Composition Change, p. 10, 19-20 November 2001, Yokohama.

⑨ 中村晃、野口 泉、原 宏. Krigingを用いた降水成分の空間分布—北日本の積雪成分—. 第42回大気環境学会年会講演要旨集 p. 268, 2001.

⑩ 中村晃、木本光則、満藤弘、原 宏、野口 泉、瀬戸信也、大泉毅、林和彦、福崎紀夫、遠山修二、前田正人. 湿性沈着モニタリング網評価の試み その6. 長期平均沈着量の空間分布. 第42回大気環境学会年会講演要旨集 p. 269, 2001.

⑪ 福崎紀夫、原 宏、T. Khodzher. 酸性雨モニタリングにおける分析精度管理—重炭酸イオン分析によるイオンバランスの向上一. 第42回大気環境学会年会講演要旨集 p. 276, 2001.

⑫ 原 宏、秋元肇、遠山修二、門井守夫. 輪島局と沖縄国頭局における硝酸イオンと硝酸イオン濃度についての流跡線解析 第42回大気環境学会年会講演要旨集 p. 277, 2001.

⑬ 野口 泉、原 宏. 重炭酸イオンのイオンバランスに対する影響. 第42回大気環境学会年会講演要旨集 p. 362, 2001.

⑭ 瀬戸信也、中村晃、野口 泉、大泉毅、林和彦、福崎紀夫、遠山修二、前田正人. 原 宏 日本における降水中の主要イオン成分濃度の長期トレンド. 第42回大気環境学会年会講演要旨集 p. 431, 2001.

⑮ 原 宏、中村晃、福崎紀夫、遠山修二、前田正人、瀬戸信也、野口 泉、大泉毅、林和彦. 酸性雨モニタリングのための濃度と降水量を考慮した管理図. 第42回大気環境学会年会講演要旨集 p. 433, 2001.

(3) 出願特許

なし

(4) 受賞等

なし

(5) 一般への公表・報道等

なし

(6) その他成果の普及、政策的な寄与・貢献について

環境省の酸性雨対策検討会による酸性雨対策調査結果のとりまとめにおいて、本研究成果である Kriging 法による等値線図作成技術を応用して、酸性雨による硫酸イオンと硝酸イオンの沈着量の等値線図を作成し、報告書作成に貢献した。また、同検討会および関連する分科会、ワーキンググループのメンバーに研究分担者、受託者等が参画するとともに、本研究成果が科学的基礎資料として活用された。