

図 3-1-8 PM₁₀、PM_{2.5} 濃度の季節変動 (単位: $\mu\text{g m}^{-3}$ 、平成 15~19 年度平均)

(2) 乾性沈着の長期的傾向

・SO₂

平成10年度（1998年度）から19年度（2007年度）において、有効データが6年以上得られた地点のSO₂濃度の経年変化を図3-1-9に示す。

遠隔地域では、全体的に1.0ppb以下の低濃度で推移しており、調査期間を通して構原で濃度が高く、大陸から離れた小笠原及び利尻において低い。また、日本海側の遠隔地域では、隠岐、佐渡関岬、竜飛岬、利尻の順に西側から濃度が高い傾向がみられ、大陸に近い地点ほど、その寄与の大きいことが伺われる。一方、桜島に近いえびのを含む非遠隔地域では、調査期間を通して、えびの及び蟠竜湖が同程度で伊自良湖より高濃度であった。

佐渡関岬、八方尾根、伊自良湖及び構原では、平成12年度（2000年度）及び13年度（2001年度）の濃度が高くなっており、平成12年（2000年）8月の三宅島噴火の影響が伺われ、この影響を勘案すると、近年、竜飛岬、隠岐、構原、辺戸岬では増減はあるものの増加傾向に、伊自良湖では減少傾向にあるものと考えられる。

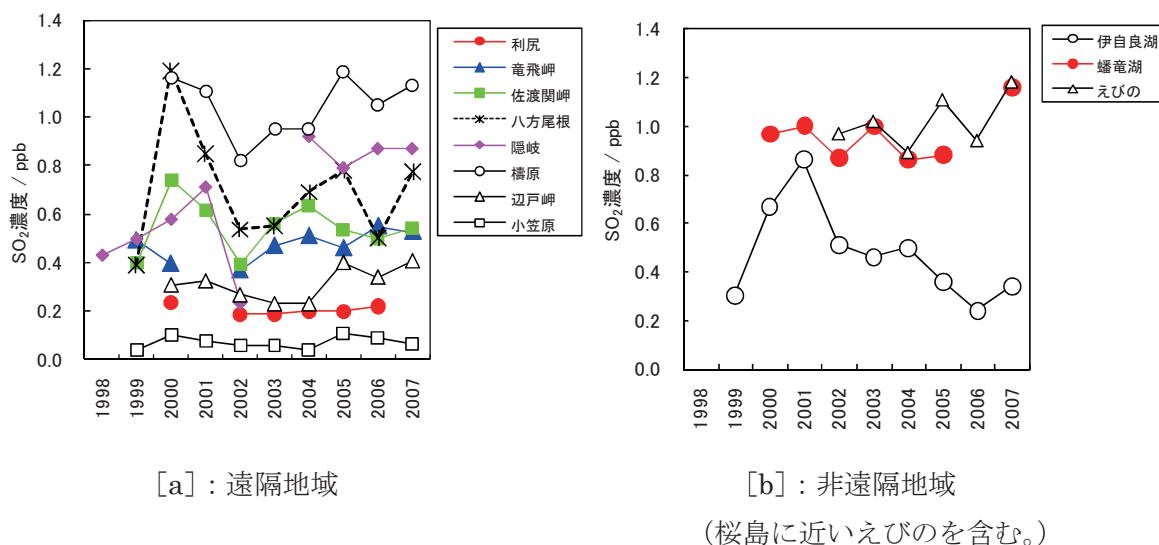


図 3-1-9 SO₂濃度の経年変化

・NO_x*

平成10年度（1998年度）から19年度（2007年度）において、有効データが6年以上得られた地点のNO_x*濃度の経年変化を図3-1-10に示した。

非遠隔地域の伊自良湖及び蟠竜湖が調査期間を通して遠隔地域より濃度が高い。遠隔地域では、小笠原及び辺戸岬において濃度が低く、八方尾根で高かった。なお、長期的傾向については、構原、伊自良湖及び蟠竜湖で減少傾向を示し、その他の地点ではほぼ横ばいで推移した。

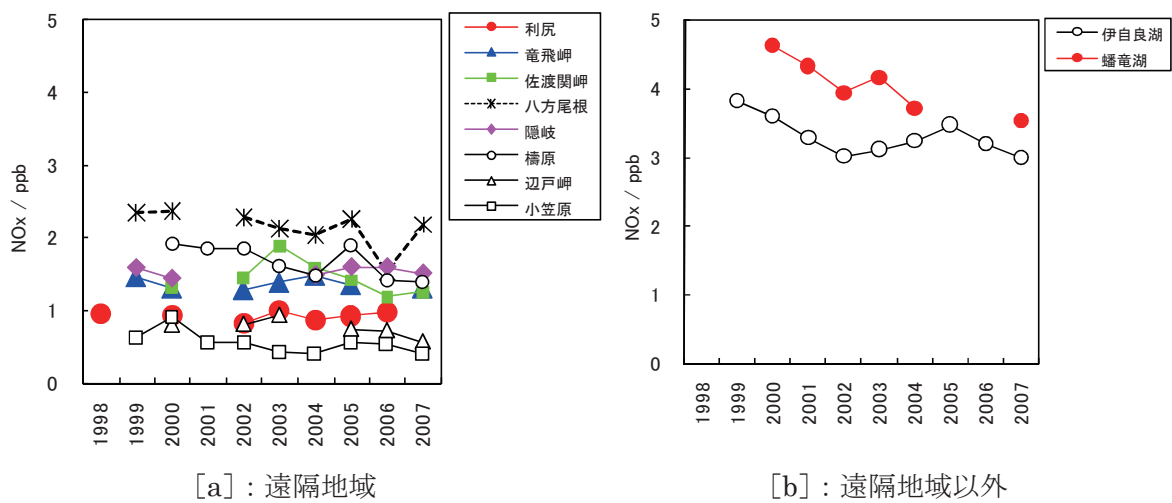


図 3-1-10 NO_x*濃度の経年変化

・PM₁₀

平成 11 年度（1999 年度）から 19 年度（2007 年度）において、有効データが 5 年以上得られた地点の PM₁₀ 濃度の経年変化を図 3-1-11 に示した。

遠隔地域では、調査期間を通して小笠原及び八方尾根において濃度が低く、大陸から近い辺戸岬で高かった。また、日本海側の遠隔地域では、隠岐、佐渡関岬、竜飛岬、利尻の順に西側から濃度が高い傾向がみられ、大陸に近い地点ほど、その寄与の大きいことが伺われる。非遠隔地域では、調査期間を通して蟠竜湖の方が伊自良湖より高濃度であった。なお、長期的傾向については辺戸岬以外において、ほぼ横ばいで推移した。

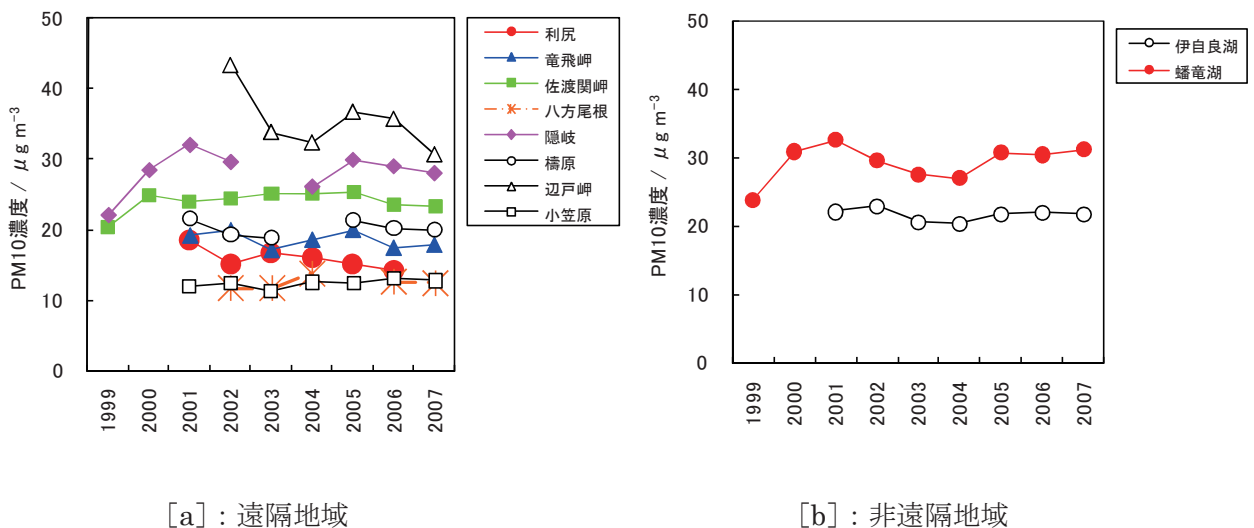


図 3-1-11 PM₁₀濃度の経年変化

・ O₃

平成 10 年度（1998 年度）から 19 年度（2007 年度）において有効データが 7 年以上得られた地点を対象に、遠隔地域（利尻、竜飛岬、小笠原、佐渡関岬、隠岐、橈原、対馬、辺戸岬）、非遠隔地域（伊自良湖、京都八幡、幡竜湖、倉橋島、筑後小郡）、高山遠隔地域（八方尾根）及び高山非遠隔地域（赤城）に区分し、12 地点以上で有効値が得られた平成 12 年度（2000 年度）から 19 年度（2007 年度）における地域ごと及び全地点、それぞれの O₃ 平均濃度の経年変化を図 3-1-12 に、遠隔地域の地点ごとの O₃ 濃度の経年変化を図 3-1-13 に示した。

地域ごとの平均濃度については、高山地域、遠隔地域、非遠隔地域の順に濃度が高いことから、高山地域においては地上よりも成層圏からの影響を受けていること、非遠隔地域においては遠隔地域よりも NO による O₃ の消滅反応が生じていることが伺われる。また、遠隔地域、非遠隔地域、高山遠隔地域及び全地点の O₃ 平均濃度は漸増傾向を示している。

遠隔地域の調査地点では、調査期間を通して、高山地域、日本海側、太平洋側の順に濃度が高い傾向がみられた。

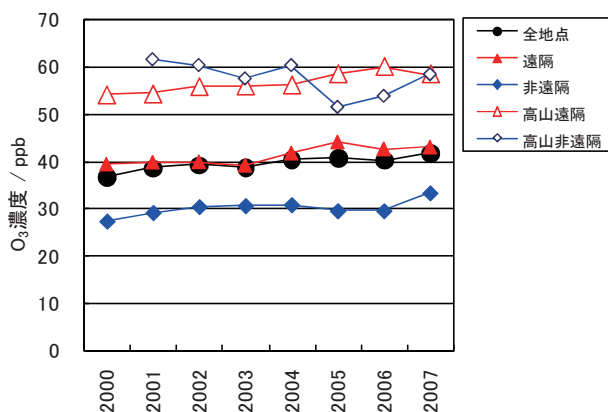


図 3-1-12 地域ごとの O₃ 濃度の経年変化

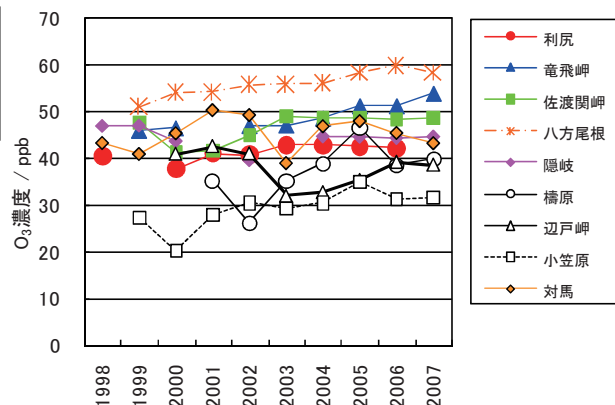


図 3-1-13 遠隔地域の O₃ 濃度の経年変化

(3) 乾性沈着量の推計

平成 15 年度から 19 年度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（東京及び落石岬を除く EANET 測定局）において、乾性沈着量（ガス状物質：SO₂、HNO₃、NH₃、粒子状物質中のイオン成分：nss-SO₄²⁻、NO₃、NH₄⁺）を推計し、結果を表 3-1-3 に示した。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推定法（Inferential 法）とし、各成分の沈着速度は松田の方法¹⁾に基づき気象要素等のデータを用い、沈着表面は森林及び草地と設定した。

乾性沈着はガス状物質、粒子状物質ともに森林への沈着量が草地より多かった。ガス

状物質の森林への沈着量については、SO₂は幡竜湖、辺戸岬、佐渡関岬及び竜飛岬で多く、伊自良湖及び利尻で少ない傾向を、HNO₃は禰原、八方尾根、佐渡関岬、幡竜湖、竜飛岬で多く、小笠原で少ない傾向を示した。また、NH₃は幡竜湖で多い傾向を示した。粒子状物質の森林への沈着量については、竜飛岬、辺戸岬で多く、小笠原、伊自良湖で少ない傾向を示した。なお、竜飛岬及び佐渡関岬では、ガス状物質と粒子状物質濃度が他地点より特段高くはないが、成分によっては風速が大きいほど、沈着速度が大きくなる傾向にあることから、他地点に比べて風速の大きい両地点では乾性沈着量が多く見積もられたものと考えられる。

表 3-1-3 乾性沈着量

地点名	年度	ガス状物質 (mmol m ⁻² y ⁻¹)						粒子状物質 (mmol m ⁻² y ⁻¹)					
		森林			草地			森林			草地		
		SO ₂	HNO ₃	NH ₃	SO ₂	HNO ₃	NH ₃	nss-SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	nss-SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺
利尻	平成15年度	4.0	7.2	4.7	2.2	2.0	2.7	7.7	4.5	8.6	0.8	0.4	0.9
	平成16年度	4.1	5.1	5.2	2.1	1.4	3.0	7.1	4.6	6.5	0.6	0.4	0.6
	平成17年度	3.9	7.0	4.6	2.1	1.9	2.7	8.9	4.5	9.1	0.8	0.3	0.9
	平成18年度	4.3	4.9	4.5	2.3	1.3	2.3	7.2	3.9	7.3	0.7	0.3	0.7
	平成19年度	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**
竜飛岬	平成15年度	15.9	19.4	5.2	7.3	5.4	3.9	13.5	11.6	19.2	1.0	0.7	1.4
	平成16年度	16.9	21.2	5.2	7.2	5.9	3.5	17.9	14.0	19.3	1.1	0.7	1.3
	平成17年度	14.1	22.0	**	6.2	6.1	**	21.8	16.7	25.3	1.6	0.9	1.8
	平成18年度	16.6	16.7	2.8	8.0	4.7	2.1	19.1	16.2	22.7	1.4	0.9	1.7
	平成19年度	15.2	20.7	4.1	7.8	5.8	3.2	22.9	18.3	23.5	1.5	1.0	1.7
小笠原	平成15年度	7.6	2.0	2.3	2.7	0.5	1.2	1.5	1.1	1.0	0.4	0.2	0.3
	平成16年度	7.6	2.3	3.4	3.3	0.6	2.0	0.5	0.3	0.4	0.1	0.1	0.1
	平成17年度	9.9	2.5	7.1	3.7	0.7	4.0	1.6	0.7	1.0	0.4	0.1	0.2
	平成18年度	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**
	平成19年度	1.9	2.6	5.1	0.7	0.7	2.8	4.3	1.9	3.0	0.7	0.3	0.5
佐渡関岬	平成15年度	12.5	18.3	3.3	5.4	5.0	2.4	10.1	6.5	8.3	0.7	0.4	0.7
	平成16年度	12.3	19.5	4.9	5.1	5.4	3.6	14.5	7.7	21.8	1.0	0.5	1.5
	平成17年度	16.1	28.8	4.2	7.0	7.9	3.2	15.4	7.7	14.3	1.3	0.5	1.3
	平成18年度	20.7	23.2	4.4	8.1	6.4	3.2	12.7	7.8	12.0	1.0	0.5	1.1
	平成19年度	22.5	20.3	4.5	9.6	5.6	3.5	18.9	13.3	17.4	1.3	0.8	1.3
八方尾根	平成15年度	11.8	21.8	6.8	5.5	6.1	3.1	8.7	3.2	10.9	0.8	0.2	1.2
	平成16年度	15.9	23.4	5.3	6.8	6.6	2.9	11.0	4.0	13.0	1.0	0.3	1.4
	平成17年度	16.5	14.9	6.9	7.4	4.2	3.7	12.3	3.5	14.2	1.2	0.2	1.6
	平成18年度	10.9	23.6	5.1	5.5	6.5	2.8	9.5	1.6	10.8	1.0	0.1	1.2
	平成19年度	10.6	24.5	4.2	5.1	6.8	2.3	9.7	1.8	12.0	1.0	0.2	1.3
伊自良湖	平成15年度	3.9	4.5	8.9	1.4	1.2	3.3	1.7	0.4	3.1	0.5	0.1	1.0
	平成16年度	4.2	7.0	8.5	1.6	1.9	3.5	2.5	0.6	3.7	0.9	0.2	1.3
	平成17年度	3.4	7.5	7.9	1.4	2.0	3.3	2.6	0.5	3.9	0.9	0.2	1.4
	平成18年度	3.0	6.6	7.6	1.3	1.8	3.2	2.3	0.5	3.4	0.9	0.1	1.4
	平成19年度	2.3	5.1	5.9	1.0	1.4	2.7	2.0	0.5	3.0	0.8	0.2	1.3
隠岐	平成15年度	12.0	7.2	5.0	5.4	2.0	3.2	11.5	5.7	8.6	1.1	0.4	0.9
	平成16年度	12.7	8.4	5.8	5.6	2.3	4.0	10.7	6.9	12.8	1.1	0.6	1.4
	平成17年度	15.8	16.4	5.5	6.7	4.5	3.9	17.5	8.9	19.8	2.0	0.7	2.4
	平成18年度	15.5	15.9	4.1	7.2	4.3	3.2	16.8	9.0	20.1	1.9	0.7	2.3
	平成19年度	16.3	14.6	3.7	7.9	4.0	3.1	14.9	9.8	18.0	1.5	0.7	1.8
幡竜湖	平成15年度	18.5	12.7	10.3	8.2	3.5	6.1	8.3	4.3	8.1	1.0	0.4	0.9
	平成16年度	21.6	19.8	13.1	9.0	5.4	7.8	11.7	6.8	15.3	1.5	0.6	2.0
	平成17年度	16.9	23.0	8.3	8.1	6.3	5.3	14.4	8.0	19.4	2.1	0.7	2.7
	平成18年度	21.4	20.9	9.9	9.5	5.7	6.1	15.6	8.5	20.8	2.3	0.8	3.0
	平成19年度	21.2	21.2	8.8	9.5	5.8	5.5	15.6	8.2	20.1	2.0	0.8	2.7
禰原	平成15年度	11.7	16.7	5.4	5.8	4.6	3.0	8.3	2.8	10.3	1.4	0.4	1.7
	平成16年度	11.7	19.0	5.3	5.2	5.2	2.7	11.6	2.3	13.4	1.8	0.3	2.2
	平成17年度	12.3	25.5	3.6	6.4	7.2	2.2	11.9	2.7	15.0	2.5	0.4	3.1
	平成18年度	17.8	23.7	4.8	8.2	6.7	2.4	11.1	2.4	14.8	2.2	0.3	2.8
	平成19年度	17.5	25.3	7.3	8.5	7.1	3.5	12.5	2.5	15.5	2.3	0.4	3.0
辺戸岬	平成15年度	21.1	8.9	5.0	9.0	2.4	3.9	16.3	17.4	16.7	1.4	1.2	1.4
	平成16年度	28.9	14.2	6.7	12.6	3.9	5.2	9.6	6.6	7.9	0.9	0.5	0.7
	平成17年度	17.1	11.4	5.9	7.5	3.2	4.8	26.0	14.9	22.0	2.4	1.0	2.0
	平成18年度	13.8	8.6	5.4	6.4	2.4	4.3	24.4	14.9	19.4	2.3	1.1	1.9
	平成19年度	12.4	12.0	7.9	5.6	3.3	6.2	26.2	14.3	24.2	2.2	1.0	2.3

** 有効データの得られた時間が調査対象時間の70%未満のため解析に用いなかった。

(4) データの精度保証・精度管理 (QA/QC)

EANET の第 3 回科学諮問委員会 (SAC3) における要請に基づき、平成 17 年度よりフィルターパック法について分析機関間比較調査を開始した。各分析担当機関は、 K_2CO_3 含浸ろ紙と H_3PO_4 含浸ろ紙に、多量及び少量の対象物質 (塩化物、硫酸塩、アンモニウム塩の 3 項目) を添加したろ紙等について分析を行った。

分析結果を EANET の精度管理目標値 (DQOs、分析の正確さ: $\pm 15\%$) を用いて判定したところ、少量添加試料については、DQOs を満たすデータは第 1 回目 83.3%、第 2 回目 85.7%、第 3 回目は 66.7%であった。多量添加試料については、第 1 回目 91.7%であり、第 2 回目は全ての値が DQOs を満たしていたが、第 3 回目は 95.2%であった。

3.1.3 酸性沈着に対する総合的考察

(1) 総沈着量

硫黄と窒素の総沈着量を湿性沈着量と乾性沈着量の合計値として算出した。湿性沈着量は 3.1.1 で示した実測値を用い、乾性沈着量は 3.1.2 (3) で推計した森林及び草地の乾性沈着量を測定局周辺約 1km の土地利用割合で重みづけ平均した値を用いた。ここでは、酸性沈着の主な原因物質である二酸化硫黄と窒素酸化物に対応する硫黄と窒素の総沈着量の分布を図 3-1-14 及び図 3-1-15 に示す。なお、対象期間は平成 15～19 年度までとし、年間値の基準等を満たさないデータは除外した。

硫黄の総沈着量は、降水中の nss-SO_4^{2-} の湿性沈着量、及びガス状物質の SO_2 と粒子状物質の nss-SO_4^{2-} の乾性沈着量を合計した。なお、海塩由来成分の寄与も含む全 SO_4^{2-} の沈着量は参考資料に掲載した。総沈着量を推計した 10 地点において、海塩由来成分を除く総硫黄沈着量の 5 年間平均値は、 $16\sim 54\text{mmol m}^{-2} \text{y}^{-1}$ の範囲であり、蟠竜湖及び伊自良湖で多く、利尻及び小笠原で少なかった。利尻や小笠原で総沈着量が少なかったのは、発生源地域から遠く離れていることが原因のひとつと考えられる。

総沈着量に対する湿性沈着及び乾性沈着の寄与をみると、伊自良湖、利尻、八方尾根及び小笠原で湿性沈着の方が大きく、竜飛岬、辺戸岬及び隠岐で乾性沈着の方が大きく、その他の地点では同程度であった。乾性沈着の寄与率は、地点により異なるが、同一地点では年度の違いによるばらつきは小さく（標準偏差/平均値は $0.05\sim 0.23$ ）、湿性と乾性沈着量の比は安定していた。また、乾性沈着に占める粒子状成分の割合は、平均で 4 割程度であった。汚染物質が長距離輸送された際には粒子状成分に変化する場合が多く、前述したように乾性沈着における粒子成分の寄与が無視できない割合であり、乾性沈着における長距離輸送の影響が懸念される。

窒素の総沈着量は、降水中の NO_3^- と NH_4^+ の湿性沈着、及びガス状物質 (HNO_3 、 NH_3) と粒子状物質 (NO_3^- 、 NH_4^+) の乾性沈着量を合計した。窒素の総沈着量の 5 年間の平均値は $22\sim 130\text{mmol m}^{-2} \text{y}^{-1}$ の範囲であり、伊自良湖及び蟠竜湖で多く、小笠原及び利尻で少なかった。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小笠原や利尻で総沈着量が少ない傾向を示した。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がみられなかった。

総沈着量に対する湿性沈着及び乾性沈着の寄与をみると、伊自良湖、利尻、小笠原、八方尾根、佐渡関岬、蟠竜湖及び辺戸岬で湿性沈着の方が大きく、竜飛岬では乾性沈着の方が大きく、その他の地点では同程度であった。乾性沈着量が総沈着量の約 4 割以上を占める地点も多く、湿性沈着のみの観測では大気由来の窒素沈着の把握に不十分であることが示唆された。本州中部に位置する伊自良湖を除くと、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小笠原や利尻では総沈着量に占める乾性沈着の寄与が小さい傾向を示した。

利尻、伊自良湖、辺戸岬及び小笠原を除く地点では、ガス状の HNO_3 が窒素の乾性沈着に対して最も寄与の大きな物質であった。一方、竜飛岬、隠岐、蟠竜湖及び樽原ではガス

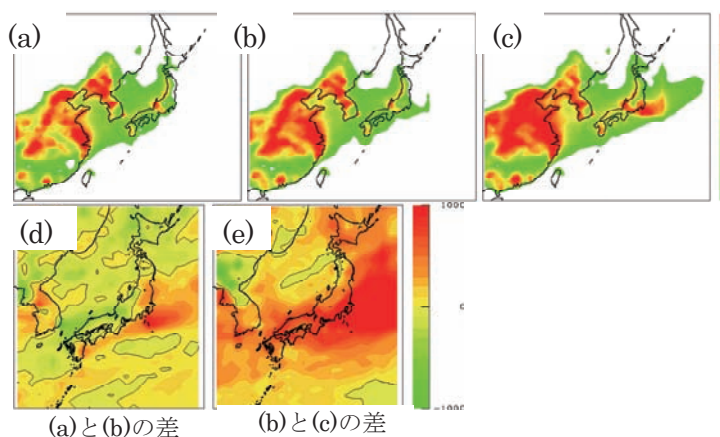
状の HNO_3 に加えて粒子状の NH_4^+ の寄与も大きく、さらに竜飛岬では粒子状の NO_3^- の寄与も大きかった。 NH_4^+ の乾性沈着が多い地点は日本海側に多くみられ、これらの地点では粒子状 nss-SO_4^{2-} の沈着量も多いことから、これらの物質間の関連性も示唆された。

硫黄の湿性沈着量と乾性沈着量は、伊自良湖を除き、有意な正の相関（危険率 1%）を示し、さらに窒素の湿性沈着量及び乾性沈着量とそれぞれ有意な正の相関があった。湿性沈着と乾性沈着の原因物質は必ずしも同じ発生源に由来し、同じ経路で輸送されてきたものとは限らないが、このような相関は、硫黄及び窒素成分ともに大量に排出されている工業地帯や大都市圏の発生源の影響を受けていることを示唆している。

米国環境保護庁の CASTNET（Clean Air Status and Trends Network）では、アメリカ合衆国東部 5 地区（20 地点）で硫黄と窒素の総沈着量を推計している。乾性沈着に関しては、沈着速度の推計法が異なるため厳密な比較はできないが、参考までに、2003 年（平成 15 年）から 2006 年（平成 18 年）の平均値を比較した。硫黄の沈着量はアメリカ合衆国東部では $14\sim 38\text{mmol m}^{-2}\text{y}^{-1}$ の範囲（平均 $26\text{mmol m}^{-2}\text{y}^{-1}$ ）であり、日本では小笠原及び利尻を除く地点でこの範囲を上回っていた。なお、CASTNET の硫黄沈着量は海塩由来成分を含むため、非海塩成分の総沈着量は、さらに低いと予想される。また、窒素については、CASTNET ではガス状の NH_3 を含めた算出を行っていないため、我が国の総沈着量からガス状の NH_3 を除いて比較したところ、アメリカ合衆国東部では $26\sim 56\text{mmol m}^{-2}\text{y}^{-1}$ の範囲（平均 $45\text{mmol m}^{-2}\text{y}^{-1}$ ）であるのに対して、日本では小笠原、利尻及び辺戸岬を除く地点でこの範囲を上回っており、平均値は $71\text{mmol m}^{-2}\text{y}^{-1}$ であった。

モデル計算による東アジアの非海塩性硫酸イオンの沈着量

大気中に放出された二酸化硫黄は輸送され、硫酸に変換され、最終的に湿性沈着や乾性沈着で地表に沈着する。下図はこの過程を輸送・沈着モデルで評価した一例で、東アジア地域における非海塩性硫酸イオン (nss-SO_4^{2-}) の沈着量を示している²⁾。上段の図は 3 つの異なる期間、(a) 1995-1997 年（平成 7-9 年）、(b) 1998-2000 年（10-12 年）、(c) 2001-2003 年（13-15 年）の沈着量を示しており、下段の図はこれら期間の差、つまり沈着量の増加量を表している。



図(a)～(c)から中国の東部で沈着量が大きいく、その範囲が徐々に広がっていることがわかる。また、(c)では日本の中央部で沈着量が急増しており、これは三宅島の噴火による二酸化硫黄が原因である。

図(d)、(e)からは、沈着量が日本付近で急激に増加していることが示唆される。

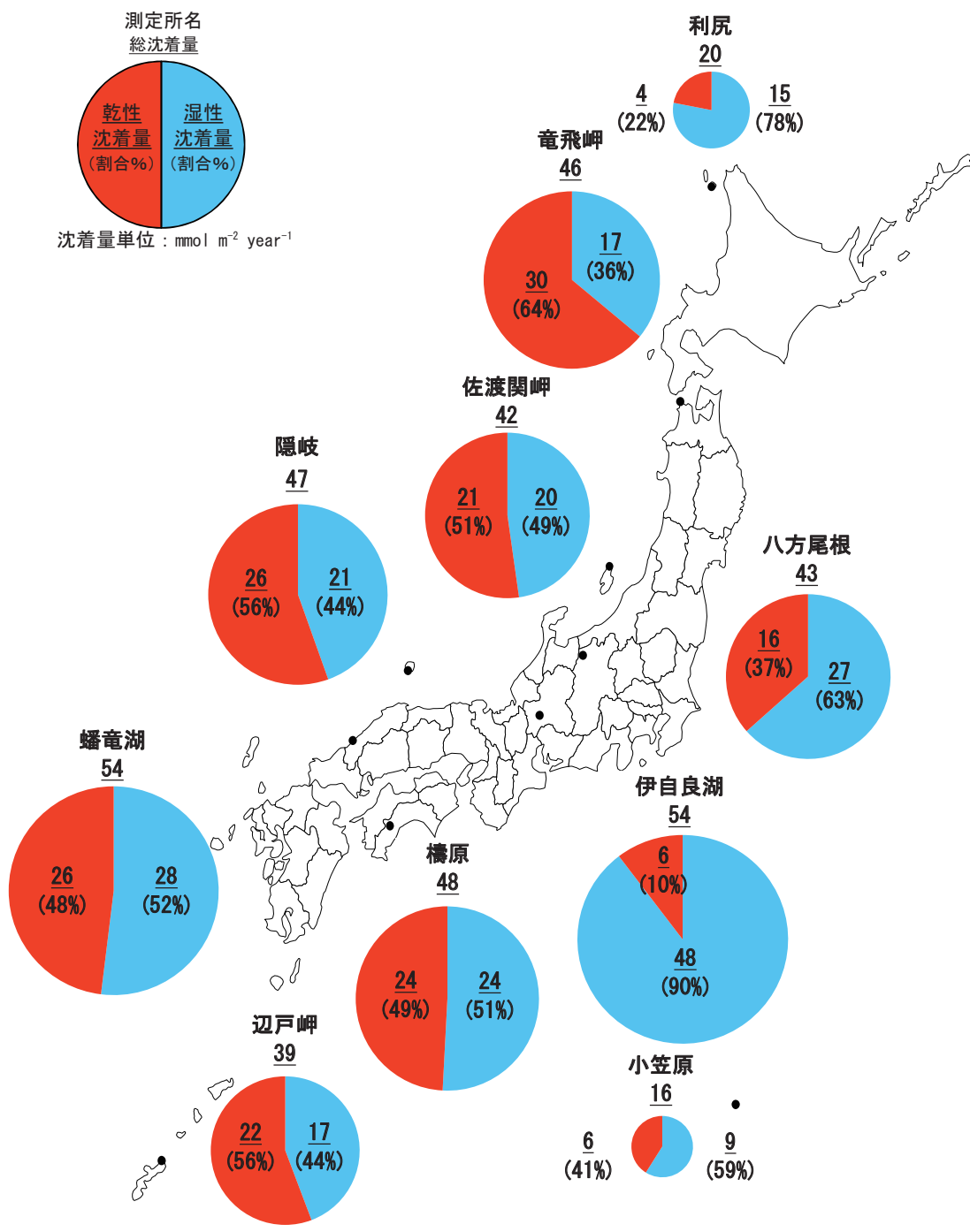


図 3-1-14 硫黄（非海塩由来）の年間沈着量（平成 15～19 年度平均）

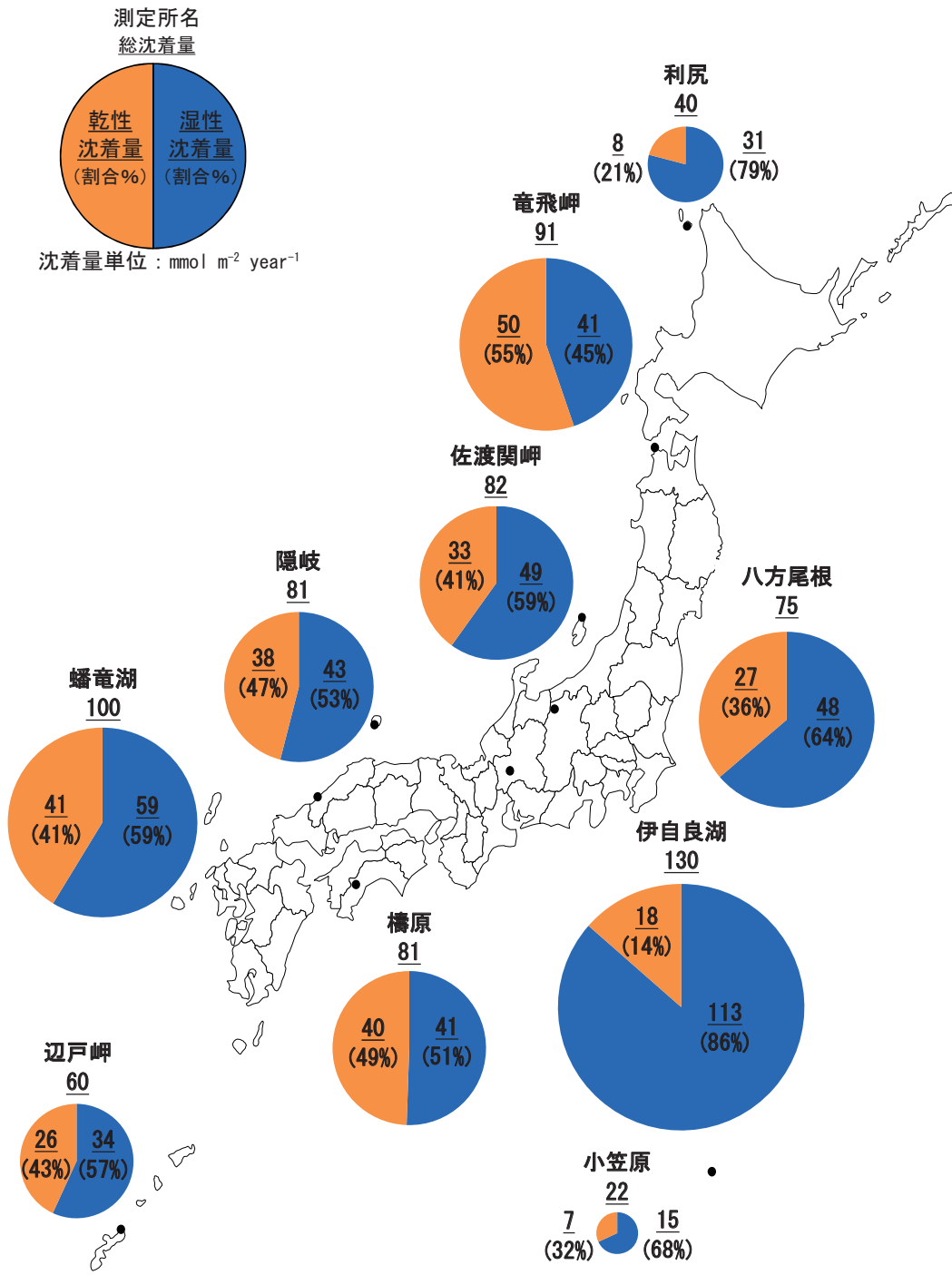


図 3-1-15 窒素の年間沈着量 (平成 15~19 年度平均)

(2) 低い pH の降水の観測とその原因

① 平成 15～19 年度における pH の出現範囲

降水の pH は試料の捕集期間が長くなるほど平均化されるため、低い pH の降水を把握するためには、捕集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 15～19 年度に 1 日ごとに降水を捕集した 14 地点（利尻、落石岬、竜飛岬、小笠原、佐渡関岬、八方尾根、越前岬、潮岬、隠岐、構原、対馬、五島、えびの、辺戸岬）の 9,022 試料について、pH の値に対するヒストグラムを図 3-1-16 に示す。最もよく出現した pH は 4.8 であり、個々の pH を単純に平均すると pH4.76 であった。pH の出現範囲は 3.35～8.18 で、範囲幅は 4.83 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 68,000 倍も異なっている。pH4 未満の試料は 409 試料あり、全体の 4.5% を占めた。

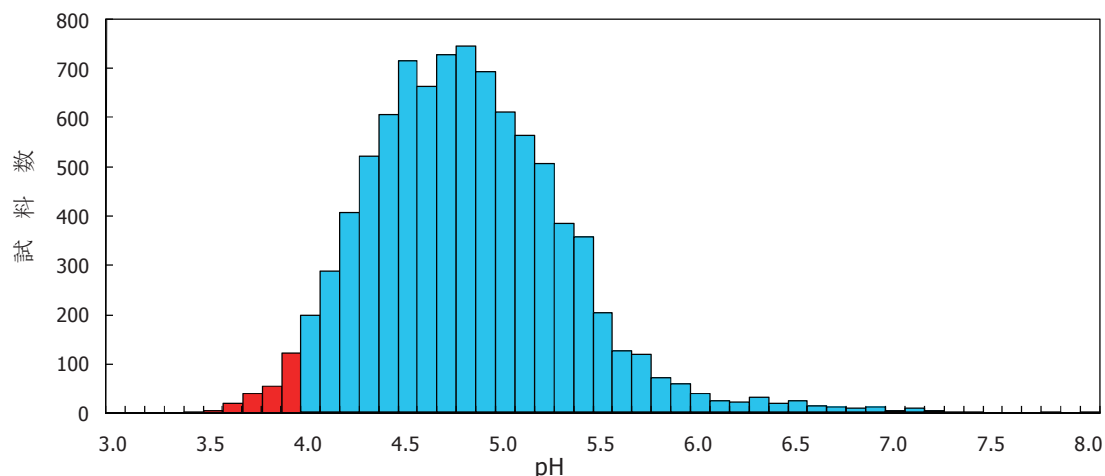


図 3-1-16 平成 15～19 年度における降水の pH 分布（全国 14 地点における日単位捕集）

② pH 4 未満の降水が観測された地点と季節

pH4 未満である 409 試料の降水が観測された地点及び季節を考える。

409 試料の降水のうち 240（59%）試料は 14 地点のうち、次の 4 地点でみられた：越前岬、潮岬、構原、えびの（表 3-1-4）。また、遠隔地点である小笠原でも pH4 未満の降水が 3 回観測されている。pH4 未満の降水が観測された季節は冬（12～2 月）の割合が 40% で最も多く、以下、春：24%、夏：19%、秋：17% であった。全国的には季節に関わらず pH4 未満の降水が観測されている。