

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 20～22 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、降水を通じた酸性物質の沈着（湿性沈着）の傾向を整理した。以下において、モニタリング結果の評価を行うに当たっては、次の有効判定基準を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 20～22 年度の湿性沈着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（有効地点の割合：平成 20 年度 94%（29/31）、21 年度 85%（22/26）、22 年度 88%（23/26）¹）をまとめ、地点間の比較等を行った。詳細なデータについては参考資料参照。

①pH

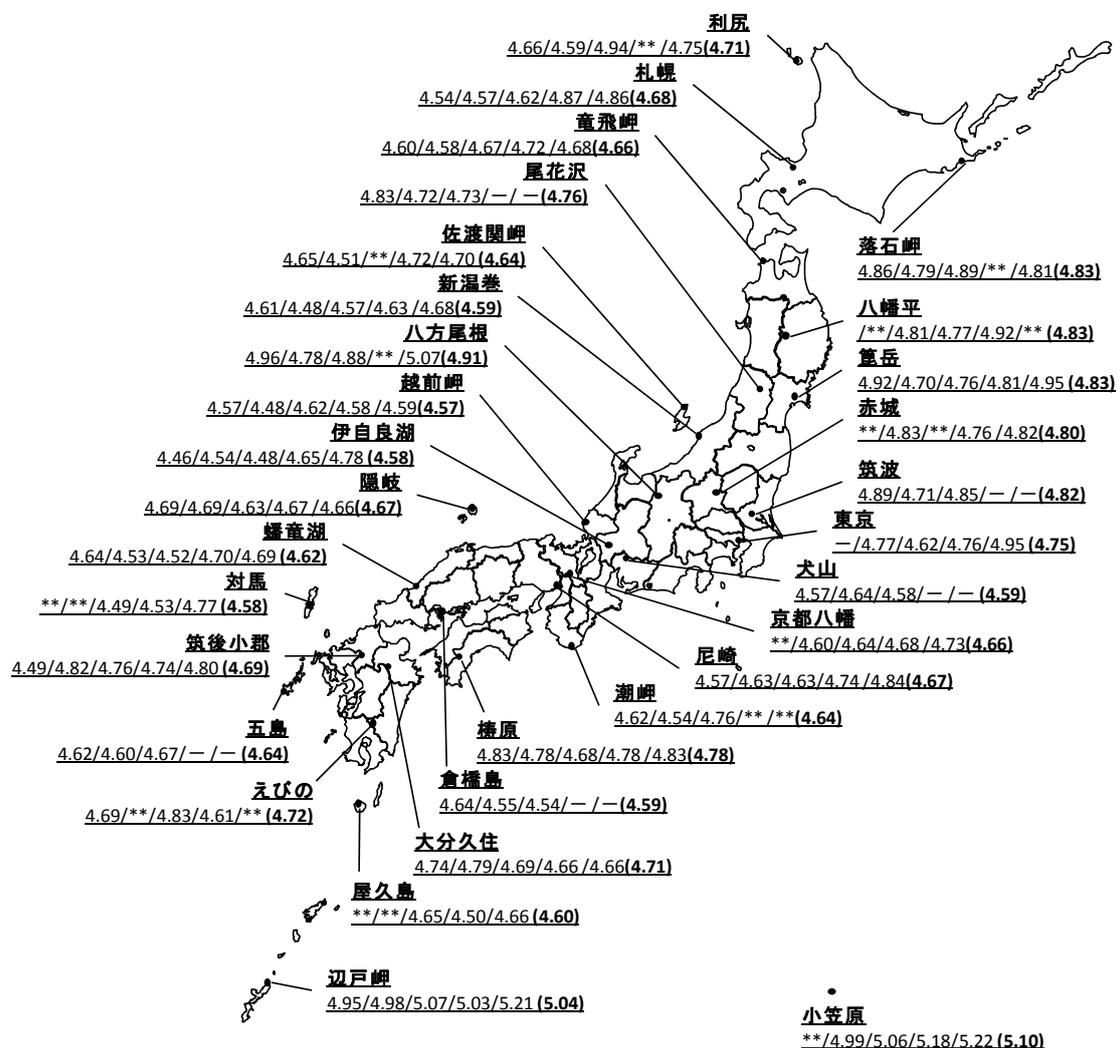
降水 pH の各年度の平均値及び 5 年間の平均値を地点別に図 3-1-1 に示す。このうち、平成 20 年度から 22 年度における降水 pH の地点別年平均値の範囲は 4.48（平成 20 年度・伊自良湖）～ 5.22（22 年度・小笠原）であった。また、各地点における 3 年間の pH 平均値は 4.54（倉橋島）～ 5.15（小笠原）の範囲にあり、全地点の pH 平均値は 4.72 であり、降水は引き続き酸性化した状態であることが認められた。3 年間の pH 平均値の地理的分布をみると、小笠原（pH 5.14）、辺戸岬（pH 5.10）、八方尾根（pH 4.97）で高く、倉橋島（pH 4.54）、犬山（pH 4.58）、対馬（pH 4.58）で低い傾向があった。

② 降水量

年間降水量の範囲は 809 mm/年（平成 20 年度・落石岬）～3692 mm/年（20 年度・えびの）であった。また、各地点における 3 年間の平均降水量の地理的分布をみると、屋久島、えびの、伊自良湖で 3000mm/年前後と多く、利尻、札幌、倉橋島で 1000mm/年前後と少ないことから、九州を始めとした太平洋側で多く、北海道や瀬戸内海沿岸の地点で少ない傾向が認められた。なお、いずれの地点にお

¹ 平成 20 年度末で尾花沢、筑波、犬山、倉橋島及び五島の 5 地点で測定を休止したため、平成 22 年度末現在の地点数は 26 地点となっている。

いても、平成20～22年度の間、降水量が目立った増加又は減少の傾向は観察されなかった。



平成18年度/平成19年度/平成20年度/平成21年度/平成22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) 東京は平成19年度より測定を開始

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) 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、東シナ海沿岸及び南西諸島に区分し、地域ごとに降水量、イオン成分濃度及びイオン成分沈着量の季節変動の解析を行った。なお、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。降水の酸性化に寄与する指標である nss-SO_4^{2-} 及び NO_3^- の濃度及び沈着量等の季節変動をそれぞれ図3-1-2及び図3-1-3に示す。

nss-SO_4^{2-} 及び NO_3^- の濃度及び沈着量の季節変動で大きな差は認められなかった。 nss-SO_4^{2-} 及び NO_3^- の濃度は全体的に冬季から春季に上昇する傾向がみられ、特に山陰の NO_3^- 濃度に顕著な上昇がみられた一方で、太平洋側及び瀬戸内海沿岸は他地域と比較して季節的な変動は小さかった。 nss-SO_4^{2-} 及び NO_3^- の沈着量は、本州中北部、山陰及び南西諸島において晩秋から春季に多くなる傾向がみられ、これらの地域では、酸性物質の大気中への供給が晩秋から春季にかけて増加していると考えられる。一方、北海道、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。

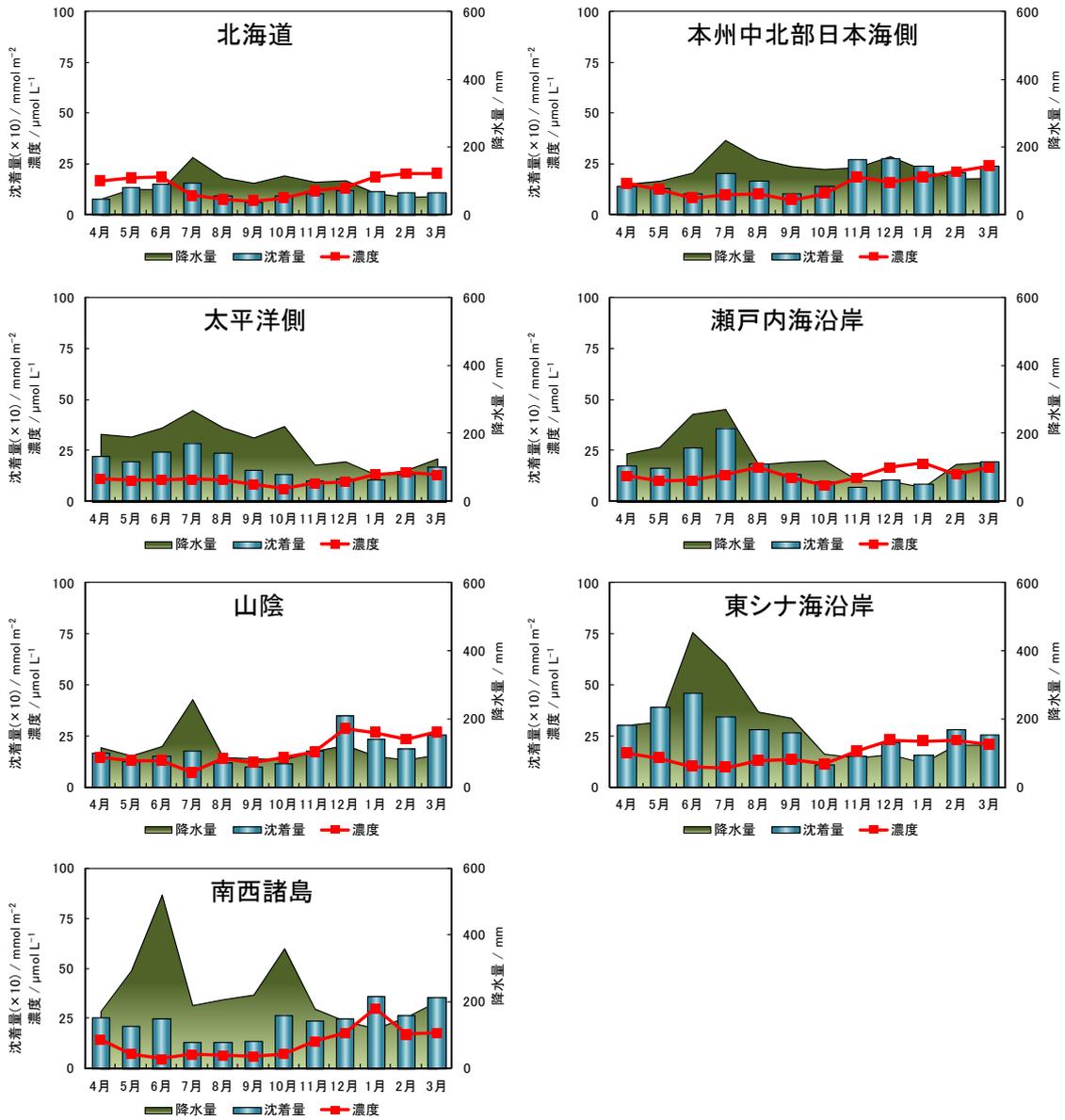


図 3-1-2 nss-SO₄²⁻濃度及び沈着量、並びに降水量の季節変動 (平成 20~22 年度平均値)

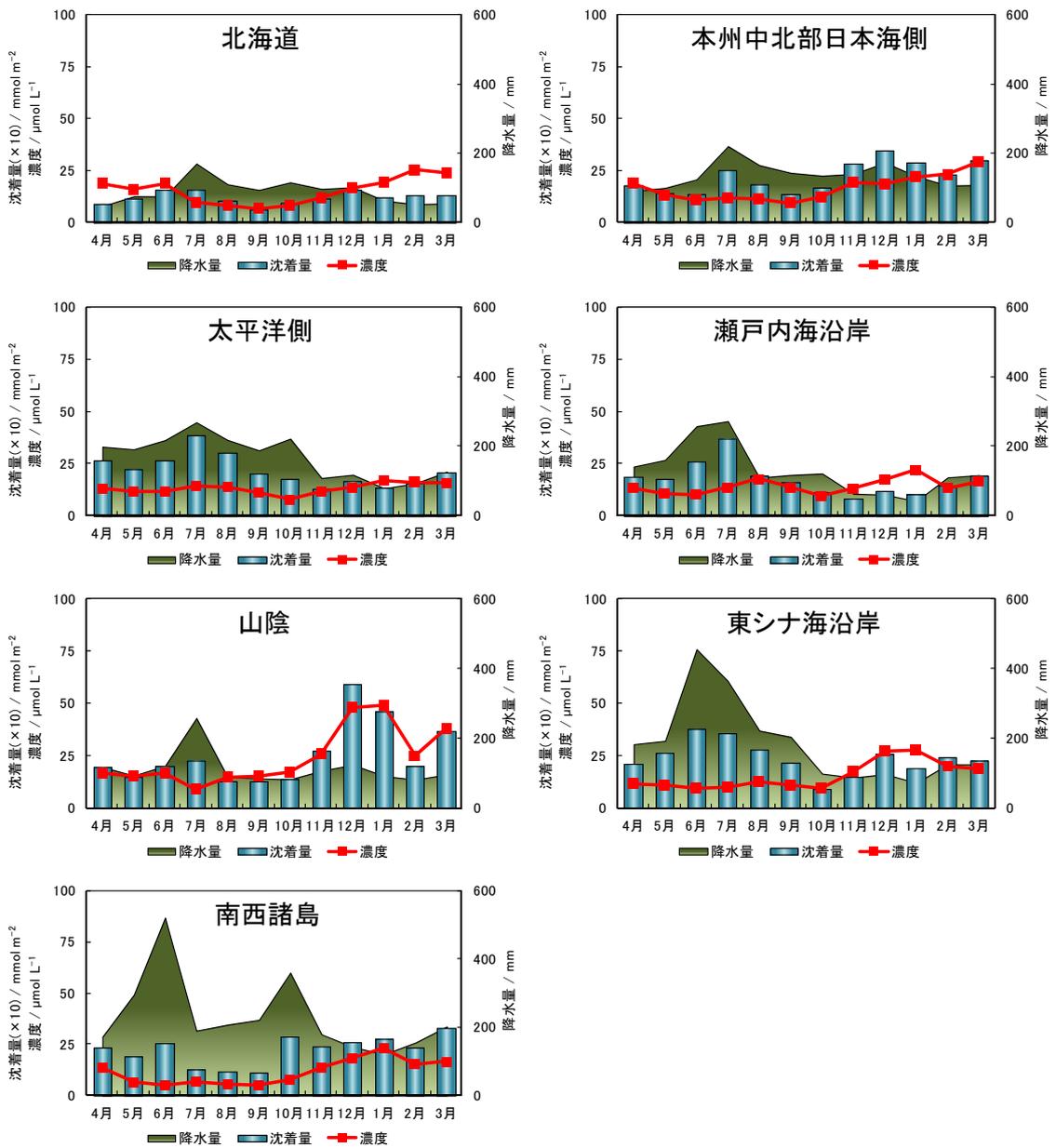


図 3-1-3 NO₃濃度及び沈着量、並びに降水量の季節変動 (平成20~22年度平均値)

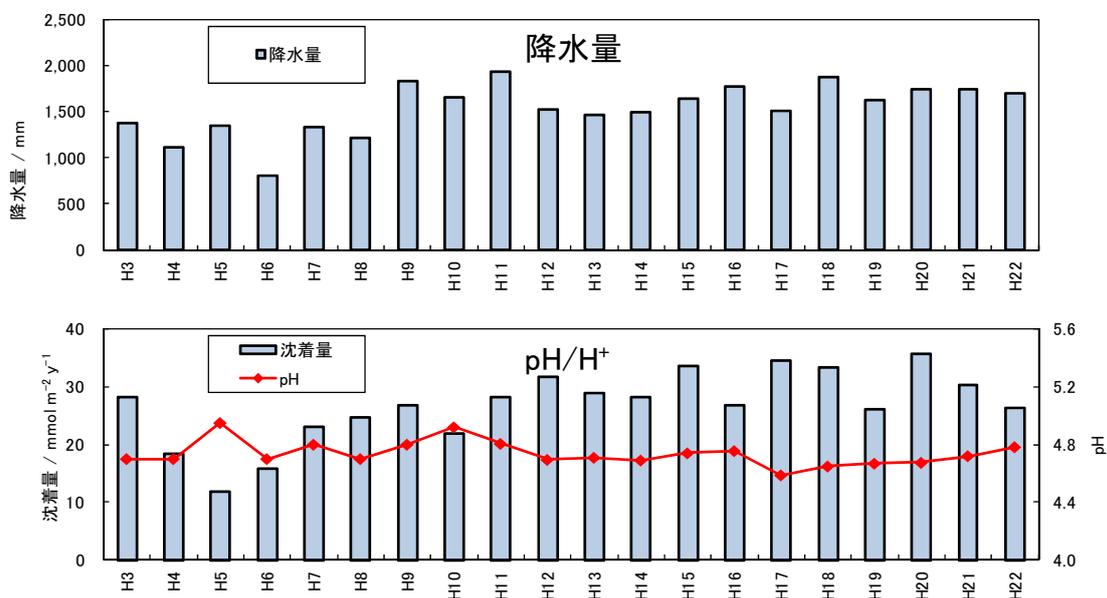
(3) 湿性沈着の長期的傾向

湿性沈着の長期的傾向を把握するため、1991年度（平成3年度）～2010年度（22年度）の間に延べ10年以上の調査が実施された地点の結果（有効データのみ）を用い、年降水量、年平均濃度及び年沈着量の全国中央値の変動を解析した。

pH、降水量、イオン成分濃度及び沈着量の全国中央値の経年変化を図3-1-4に示す。

降水量は、1990年代に増減を繰り返し、2000年代は横ばいで推移した。pHは年により増減するものの全体として横ばいで推移した。H⁺沈着量は1990年代半ばから2000年度（平成12年度）まで増加傾向を示し、その後増減を繰り返した。

nss-SO₄²⁻濃度は1999年度（平成11年度）まで減少し2000年度（12年度）に増加した後は、横ばいで推移した。nss-SO₄²⁻沈着量は、期間を通して変動があるもののほぼ横ばいであった。NO₃濃度は2004年度（16年度）まで変動はしているもののほぼ横ばいで推移し、2005年度（17年度）以降は増加する傾向を示した。NO₃沈着量は1990年代中頃に増加し、それ以降は横ばいで推移した。NH₄⁺濃度は年により増減はするものの全体として横ばいで推移した。nss-Ca²⁺濃度は2000年度（12年度）に高く、2003年度（15年度）及び2004年度（16年度）で低いなど、年により増減するものの全体として横ばいで推移した。NH₄⁺及びnss-Ca²⁺沈着量は期間を通して変動があるものの横ばいであった。



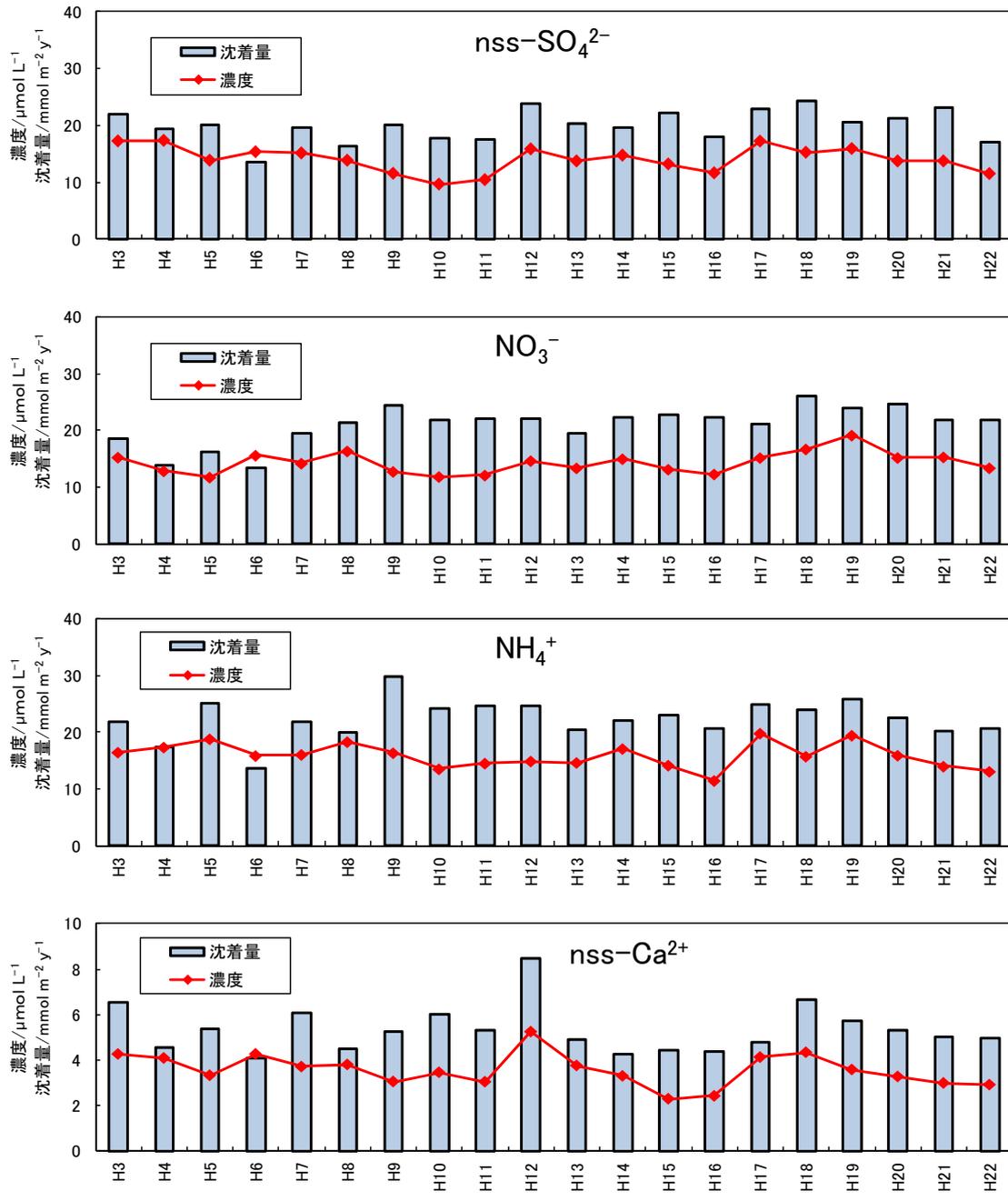


図3-14 降水量及びイオン成分濃度・沈着量の全国中央値の経年変化

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。以下において、モニタリング結果の評価を行うに当たっては、有効データ（自動測定機：1時間値、フィルターパック：2週間値）の得られた時間が調査対象時間の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。

[主な測定項目]

① 自動測定機

SO₂ (12 地点)、NO_x* (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⁻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SO₄²⁻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3-1-5に平成20年度から22年度におけるSO₂の月平均濃度を月ごとに3年間平均した経月変化を示す。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た。屋久島、えびの、梶原で特に高い濃度が観測されたが、南九州や薩南諸島の火山群から排出されるの火山性ガスの影響を受けている可能性が示唆される。

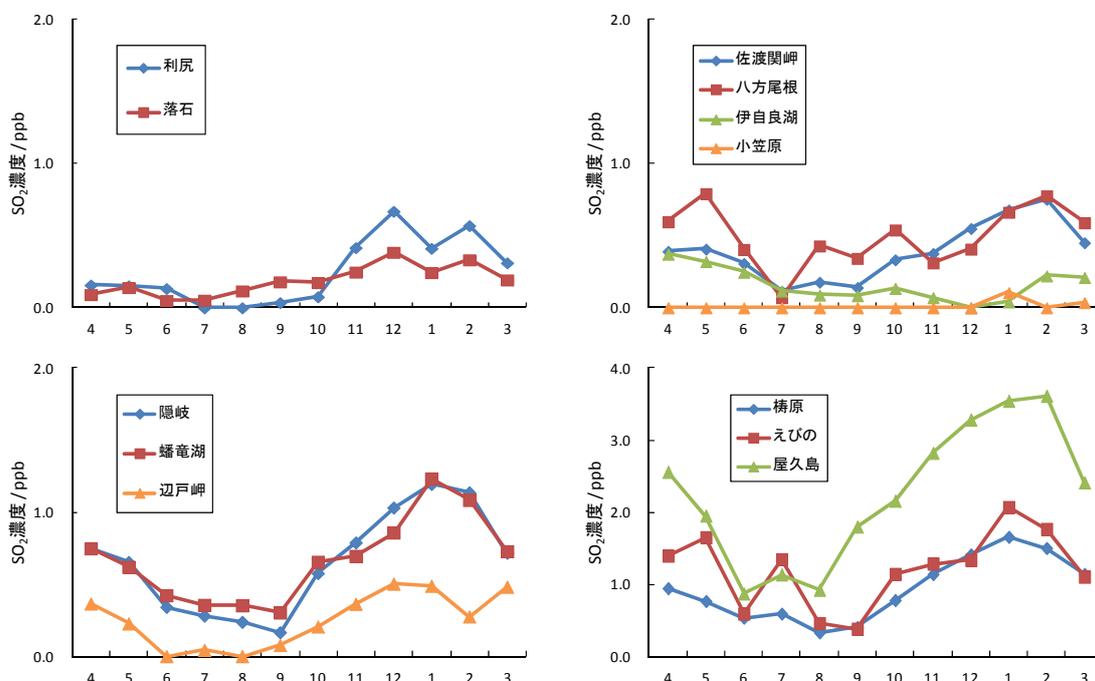


図3-1-5 SO₂濃度の季節変動(平成20~22年度平均)

※ 竜飛岬は期間を通じて欠測

図3-1-6に平成20年度から22年度におけるNOx*の月平均濃度を月ごとに3年間平均した経月変化を示す。NOx*濃度は伊自良湖では夏季に高くなる傾向がみられた一方で、蟠竜湖、構原、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。

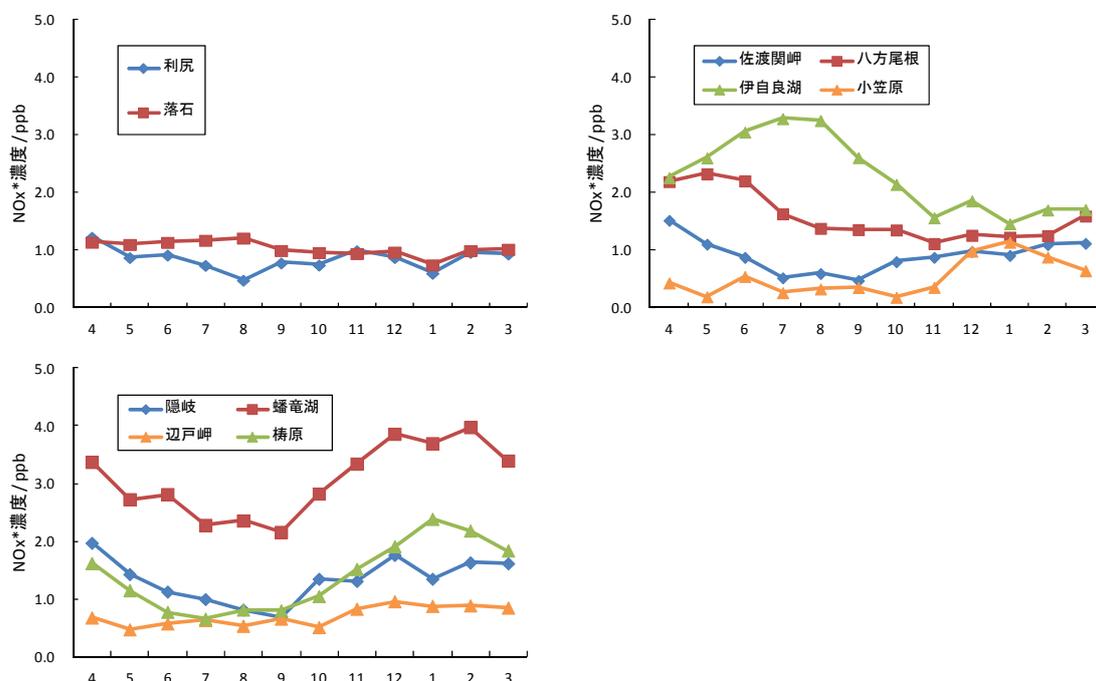


図3-1-6 NOx*濃度の季節変動(平成20~22年度平均)

※ 竜飛岬は期間を通じて欠測

図3-1-7に平成20年度から22年度におけるオゾンの月平均濃度を月ごとに3年間平均した経月変化を示す。オゾン濃度は全体的に冬季から春季にかけて最大となり、夏季には低い傾向がみられた。赤城で特に高い濃度が観測されたが、首都圏で生成されたオゾンの輸送の影響を強く受け、付近にオゾンと反応する大規模のNOx発生源が存在しないためであると考えられる。

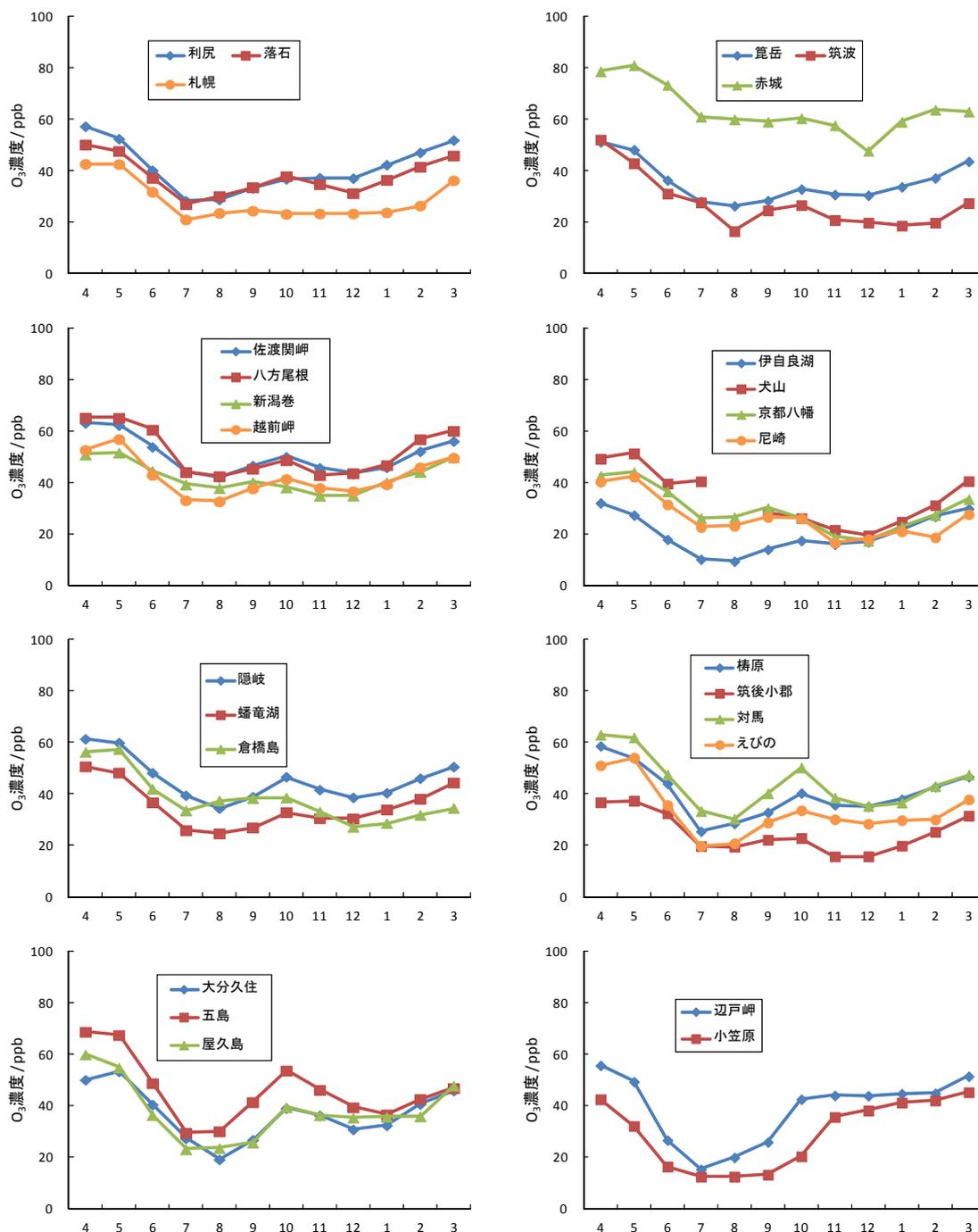


図3-1-7 オゾン濃度の季節変動(平成20~22年度平均)

※ 竜飛岬は期間を通じて欠測

図 3-1-8 に平成 20 年度から 22 年度における PM₁₀ 及び PM_{2.5} の月平均濃度を月ごとに 3 年間平均した経月変化を示す。PM₁₀ 濃度は全体的に春季に高くなる傾向がみられた。PM_{2.5} 濃度は PM₁₀ 濃度とほぼ同じ季節変動を示し、年間を通して同一地点の PM₁₀ 濃度よりも低い濃度で推移した。

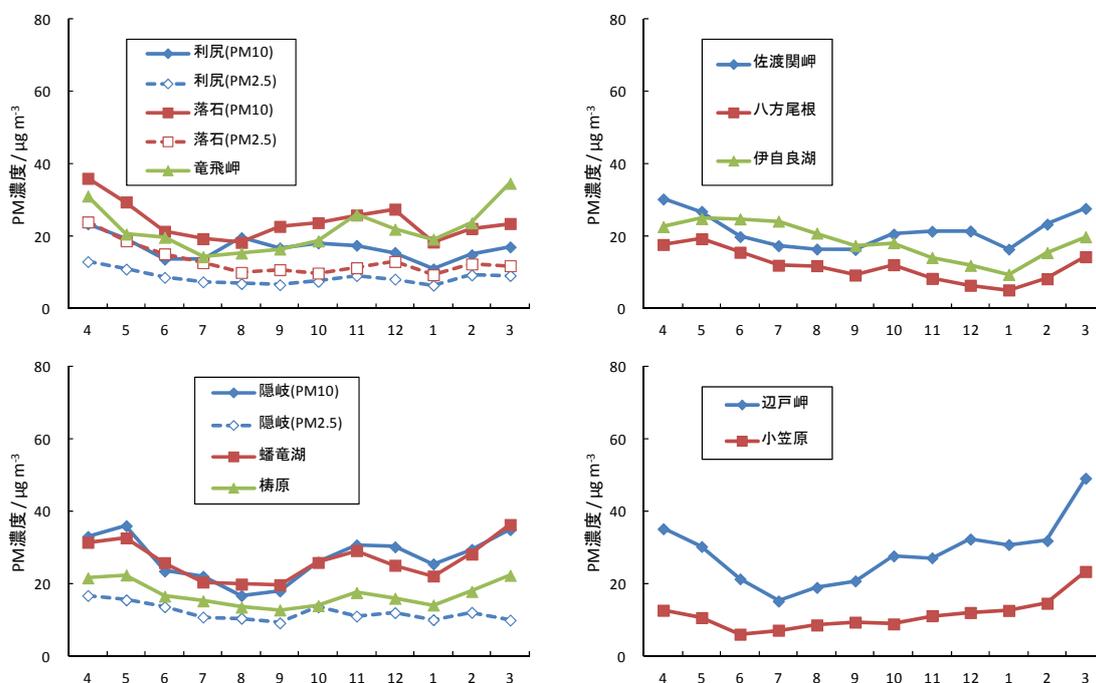
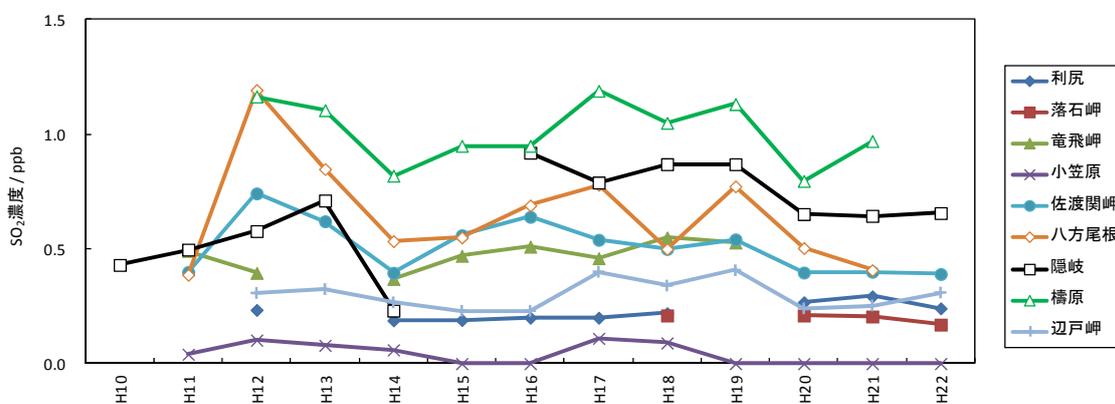


図 3-1-8 PM₁₀、PM_{2.5} 濃度の季節変動(平成 20~22 年度平均)

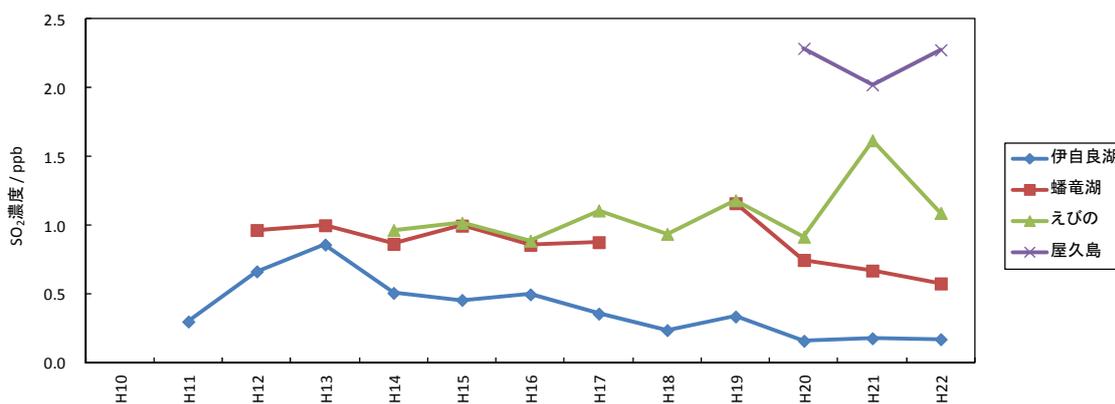
* 特に項目を指定しない地点は PM₁₀ 濃度のモニタリング結果

(2) 大気汚染物質濃度の長期的傾向

平成10年度から22年度における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、調査期間を通して禰原で濃度が高く、大陸から離れた小笠原において低い。また、日本海側の遠隔地域では、北寄りの風が強い冬季も通じて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伺われる。一方、えびの及び屋久島では調査期間を通して高濃度で推移した。これは、南九州や薩南諸島の火山群に近いことから、その影響を受けたためであると考えられる。非遠隔地域のうち、蟠竜湖は伊自良湖より高濃度であった。長期的傾向については、平成13年度を基準年として伊自良湖で-0.06 ppbv/yearの有意な減少傾向(p<0.05)を示したが、その他の地点で有意な傾向はみられなかった。



[a] : 遠隔地域

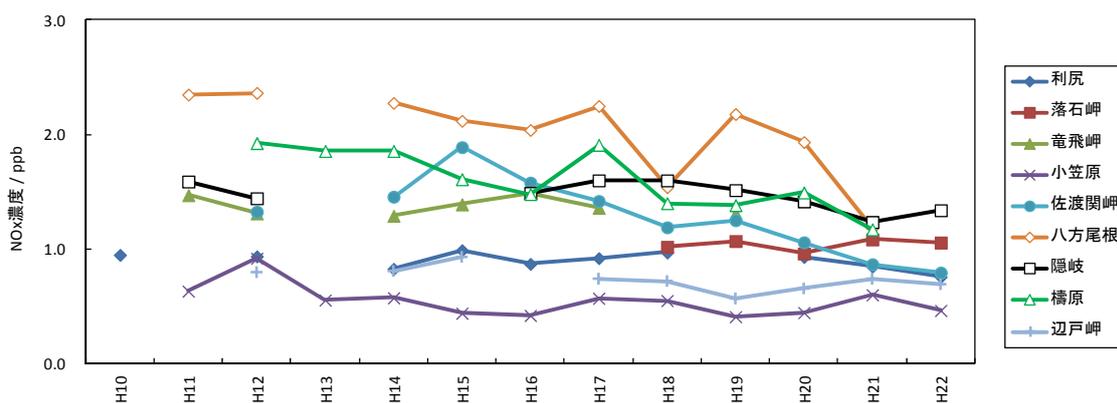


[b] : 非遠隔地域

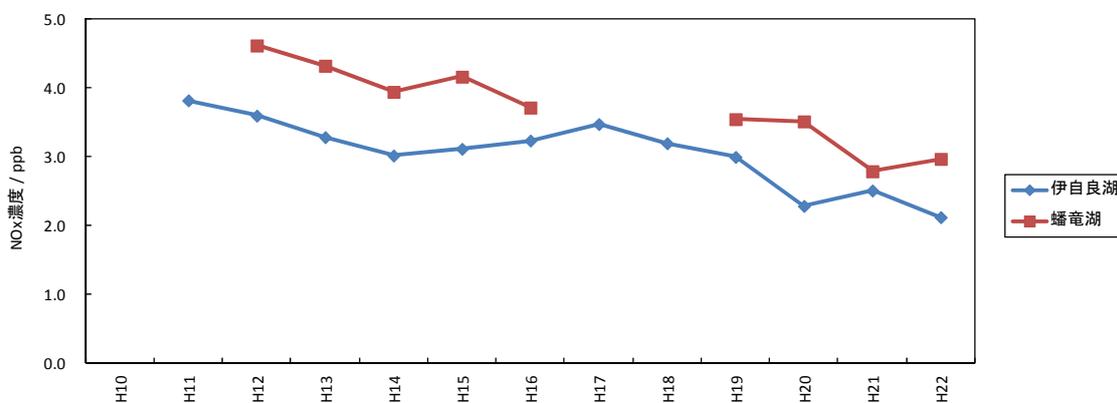
(桜島に近いえびの、屋久島を含む)

図3-1-9 SO₂濃度の経年変化

平成10年度から22年度における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、竜飛岬、八方尾根及び檮原で高かった。なお、長期的傾向については測定開始時（平成10～12年度）を基準年として、伊自良湖(-0.2 ppbv/year)、蟠竜湖(-0.1 ppbv/year)、八方尾根(-0.08 ppbv/year)、佐渡関岬(-0.08 ppbv/year)、檮原(-0.07 ppbv/year)で有意な減少傾向(p < 0.05)を示した。その他の地点で有意な傾向はみられなかった。



[a] : 遠隔地域



[b] : 非遠隔地域

図3-1-10 NO_x*濃度の経年変化

なお、オゾン、PM₁₀及びPM_{2.5}の長期的傾向については、第4章4.1 (1)、(2) で述べる。

3.1.3 越境大気汚染・酸性沈着に関する考察

以下では、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・酸性沈着に係わり、中間報告の時点で考察できた事項について紹介する。1つめは、これまで国内データが無かった乾性沈着量及び総沈着量の算出結果を、2つめは長年蓄積されたモニタリングデータを用いて、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つめは、長期モニタリングを行っている辺戸岬局のデータと、近傍で行われた集中観測データを統合し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

平成 17～21 年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 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。5 年平均値の結果を図 3-1-11、図 3-1-12 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推定法（Inferential 法）¹⁾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」²⁾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）にあわせて平均し、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 $2.1\text{-}22.2\text{ mmol m}^{-2}\text{ y}^{-1}$ 、 $6.7\text{-}43.3\text{ mmol m}^{-2}\text{ y}^{-1}$ であった。地域別に見ると西日本（隠岐、蟠竜湖、栲原）で高い傾向がみられ、竜飛岬で最大、伊自良湖及び小笠原で低かった。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伊自良湖では最大で 10 倍以上の差があった。同一の高度における平均風速は、竜飛岬が伊自良湖の約 14 倍であり、各サイトの立地の影響を強く受ける気象の違いによるものと考えられる。

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 の寄与の方が大きい特徴が見られた。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、全窒素沈着量に占める割合はそれぞれ 20-50% 及び 10-40% であった。

全沈着量に対する乾性沈着の寄与を考察するために、図 3-1-11、図 3-1-12 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。非海塩由来硫酸の湿性沈着量は、 $10.0\text{-}44.8\text{ mmol m}^{-2}\text{ y}^{-1}$ の範囲にあり、利尻、八方尾根、伊自良湖、蟠竜湖、小笠原では湿性沈着量が顕著に大きかったが、その他の地点については乾性沈着量と湿性沈着量が同程度であった。一方、窒素化合物の湿性沈着量は $13.1\text{-}108.7\text{ mmol m}^{-2}\text{ y}^{-1}$ の範囲にあり、多くの地点で全沈着量に対する湿性沈着

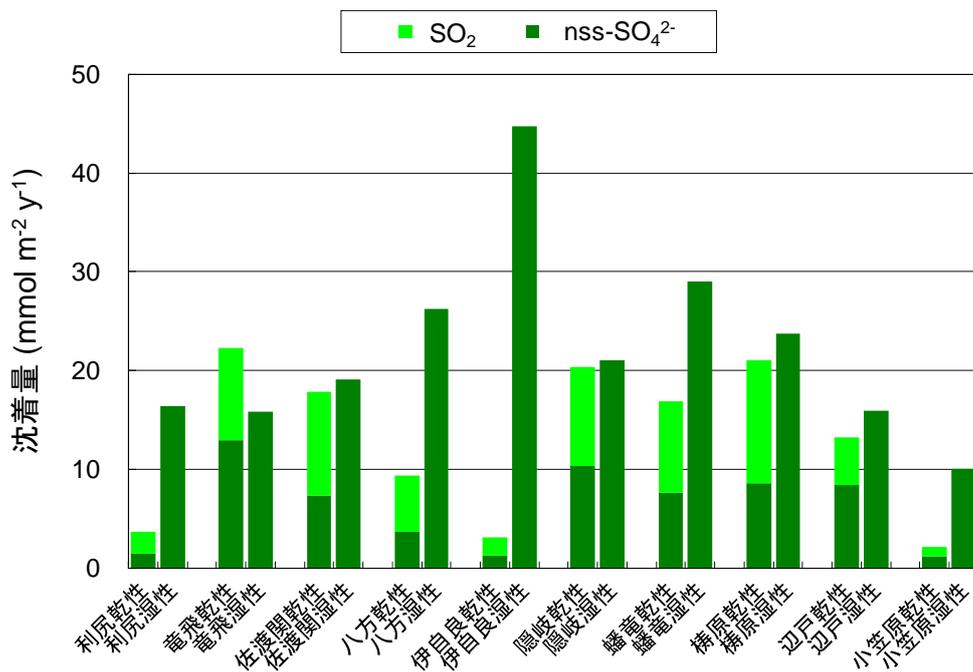


図3-1-11 平成17～21年の国内EANET局における硫黄化合物の乾性及び湿性沈着量の5年平均値
(年間完全度が湿性で80%、乾性で70%未満のデータを除く。)

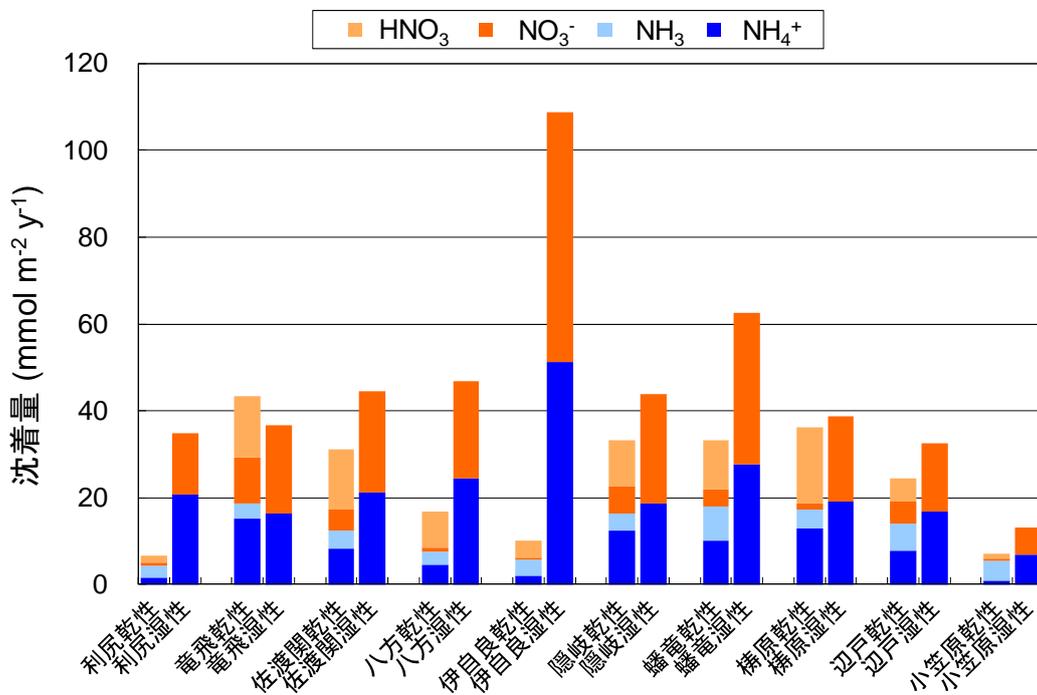


図3-1-12 平成17～21年の国内EANET局における窒素化合物の乾性及び湿性沈着量の5年平均値
(年間完全度が湿性で80%、乾性で70%未満のデータを除く。)

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等の乾性沈着量が算出された。

硫黄の総沈着量は、降水中の nss-SO_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-} の乾性沈着量の総計で、窒素の総沈着量は、降水中の NO_3^- と NH_4^+ の湿性沈着量、及びガス状物質 (HNO_3 、 NH_3) と粒子状物質 (NO_3^- 、 NH_4^+) の乾性沈着量の総計で評価した。硫黄の総沈着量の5年間平均値は、 $12.2\sim 47.9 \text{ mmol m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ 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、郊外地域に位置する、伊自良湖、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 $20.2\sim 118.8 \text{ mmol m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ の範囲であった。地域の特徴を見ると、都市地域、郊外地域に位置する伊自良湖及び蟠竜湖で高く、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小笠原や利尻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がみられなかった。

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、硫黄および窒素化合物の湿性、乾性沈着量の5年平均値(平成17~21年)を比較した結果を図3-3-13、図3-3-14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、非海塩由来硫酸と海塩由来硫酸に区別して示しているが、欧米では区別していない。なお、沈着速度のパラメタリゼーションは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 46.8 、 $70.5 \text{ mmol m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ 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 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いることから、一部は越境汚染の寄与、一部は火山性ガスの放出が大きい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 局の乾性沈着量は EMEP と同レベルであるが、湿性沈着量は CASTNET 及び EMEP における湿性沈着量と比べて大きく、降水量の多さが大きい沈着量の一因であると考えられる。

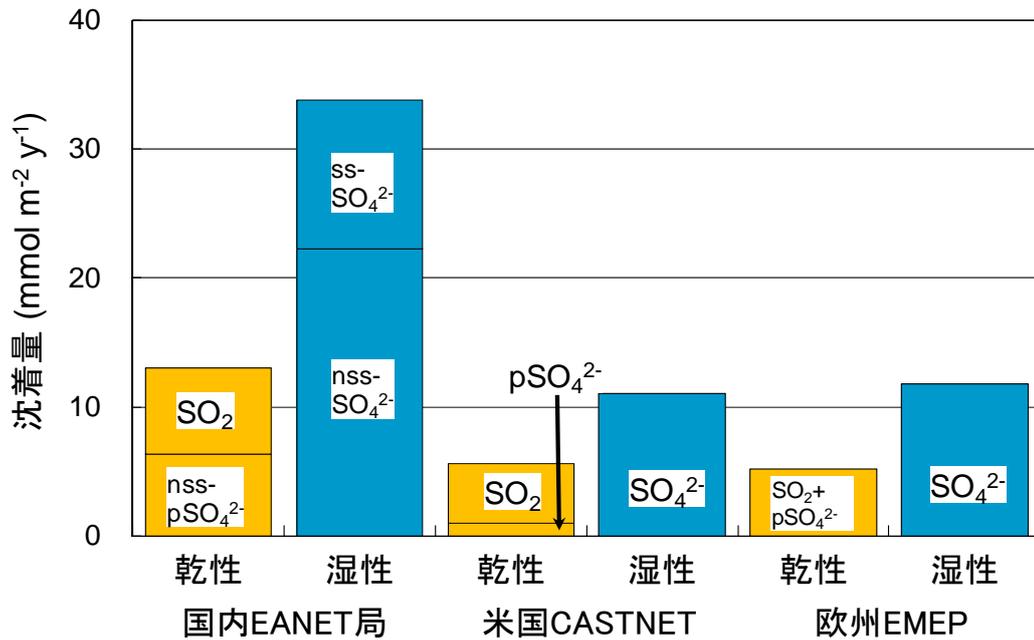


図3-1-13 国内EANET局、米国CASTNET、欧州EMEPにおける硫黄化合物の湿性、乾性沈着量の比較（平成17～21年の平均）

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。

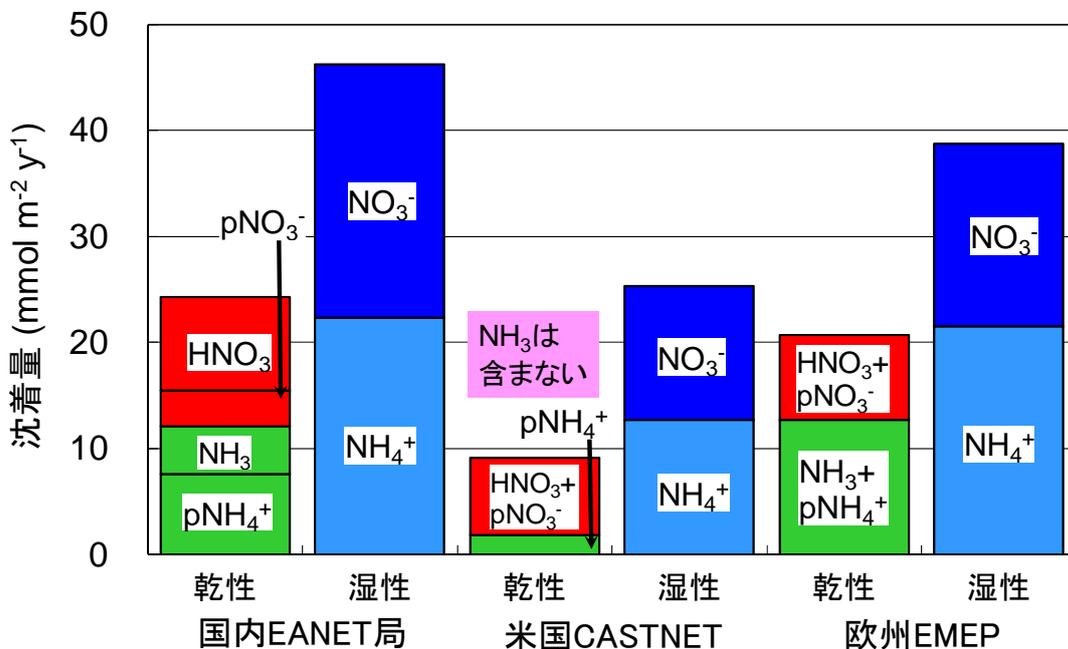


図3-1-14 国内EANET局、米国CASTNET、欧州EMEPにおける窒素化合物の湿性、乾性沈着量の比較（平成17～21年の平均）

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 15～21 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、佐渡関岬、八方尾根、越前岬、潮岬、隠岐、橈原、対馬、五島、えびの、辺戸岬、小笠原）の 11,704 試料について、pH の値に対するヒストグラムを図 3-1-15 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 pH4.75 であった。pH の出現範囲は 3.35～10.99 で、範囲幅は 7.64 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。pH4 未満の試料は 524 試料あり、全体の 4.5%を占めた。

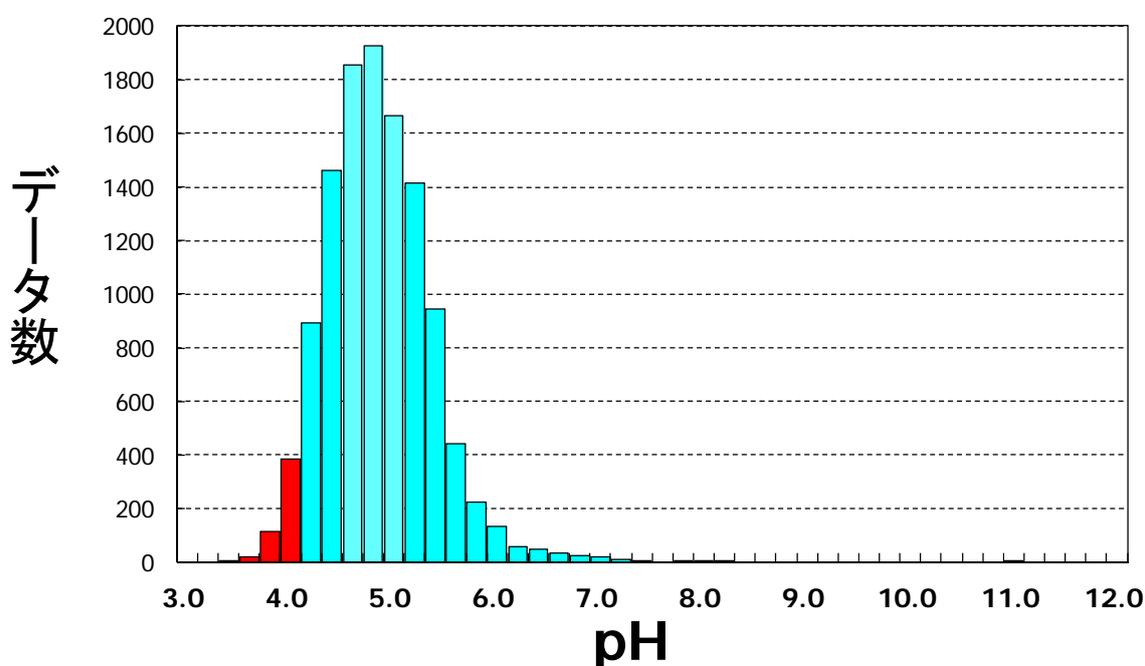


図 3-1-15 平成 15～21 年度における降水の pH 分布（全国 14 地点における日単位捕集）

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³⁾、発生源の情報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。本項では、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、降水中の硫酸イオンを例にして PMF 法の概念を説明する。これまでナトリウムイオンを利用して硫酸イオン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、硫酸という酸そのもの、硫酸アンモニウム、硫酸カルシウムなどの塩、そして海塩性の硫酸イオンなどに分類することができる（これら硫酸、硫酸アンモニウムなどを PMF 法では「因子」と呼ぶ）。さら

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12地点の2000~2009年の湿性沈着成分のデータセットを対象とし、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。

(1) 酸：硫酸と硝酸

この因子は、 H^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- が大きな寄与を占め、硫酸あるいは硝酸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。

(2) アンモニウム塩：硫酸アンモニウムと硝酸アンモニウム

NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- が大きな寄与を占め、硫酸アンモニウムや硝酸アンモニウム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。

(3) カルシウム塩：硫酸カルシウムと硝酸カルシウム

Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- が大きく寄与し、硫酸カルシウムあるいは硝酸カルシウム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、酸が炭酸カルシウム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。炭酸カルシウムは主に黄砂粒子に由来すると考えられる。

(4) 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ので、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3-1-16及び図3-1-17に、各地点における降水中硫酸イオン、硝酸イオン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、降水中硫酸イオン、硝酸イオンは酸由来、アンモニウム塩由来、カルシウム塩由来、海塩等由来のいずれかで説明することができる。

硫酸イオンについては、沿岸地点（利尻、落石岬、竜飛岬、佐渡関岬、隠岐、辺戸岬、小笠原）で海塩等由来の因子の寄与が大きく、すなわち海塩性硫酸イオンの寄与が大きいことが見いだされた。また、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、非海塩性硫酸イオンの半分程度は 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、東京と栲原においては、他の地点とは異なる酸由来の因子が抽出されたので、別の色で示した。

硝酸イオンについては、 HNO_3 そのものに由来する因子が小笠原を除けば30-60%を占めていた。なお、硝酸イオンについても、東京と栲原においては、他の地点とは異なる酸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、隠岐、幡竜湖では、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ため、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。

PMF法による統計解析が環境中で観測される成分の起源について有効な情報を常に提供するとは限らない。しかし、本項で示した国内EANET局の湿性沈着データに対する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顕著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をトレーサーとして評価されるが、それ以外の硫酸の由来を区別するのは困難である。

本項で記述した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事例が最近見られるようになってきた。この手法は硝酸イオンのような他のイオン種についても適応でき、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。

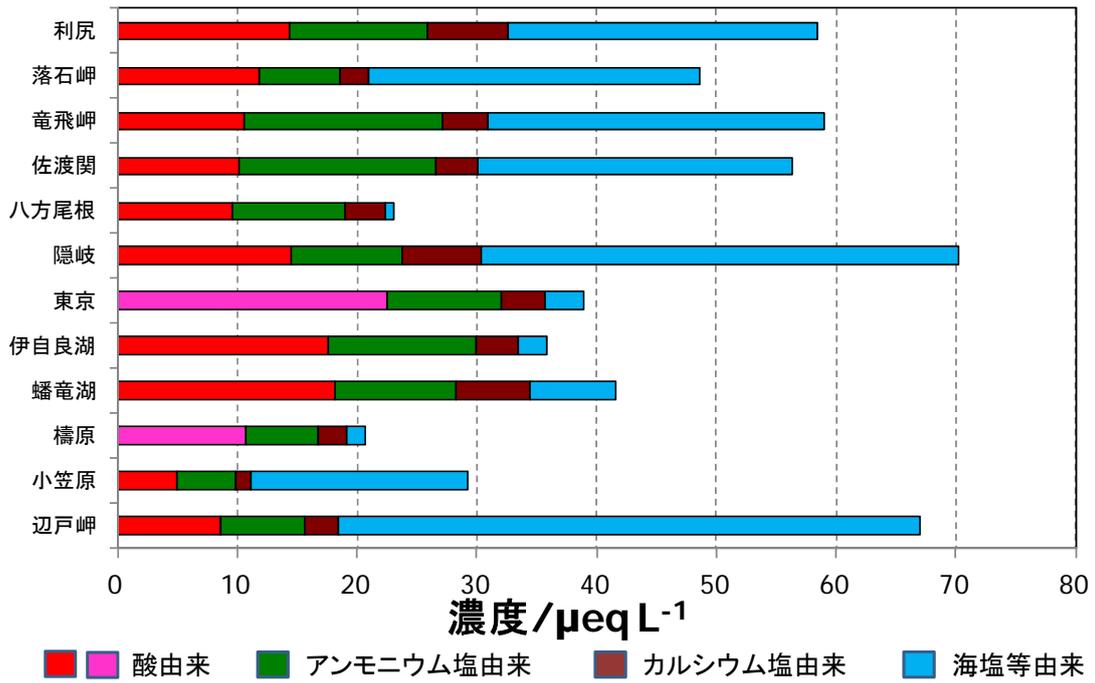


図 3-1-16 各地点における降水中硫酸イオンの各因子の寄与

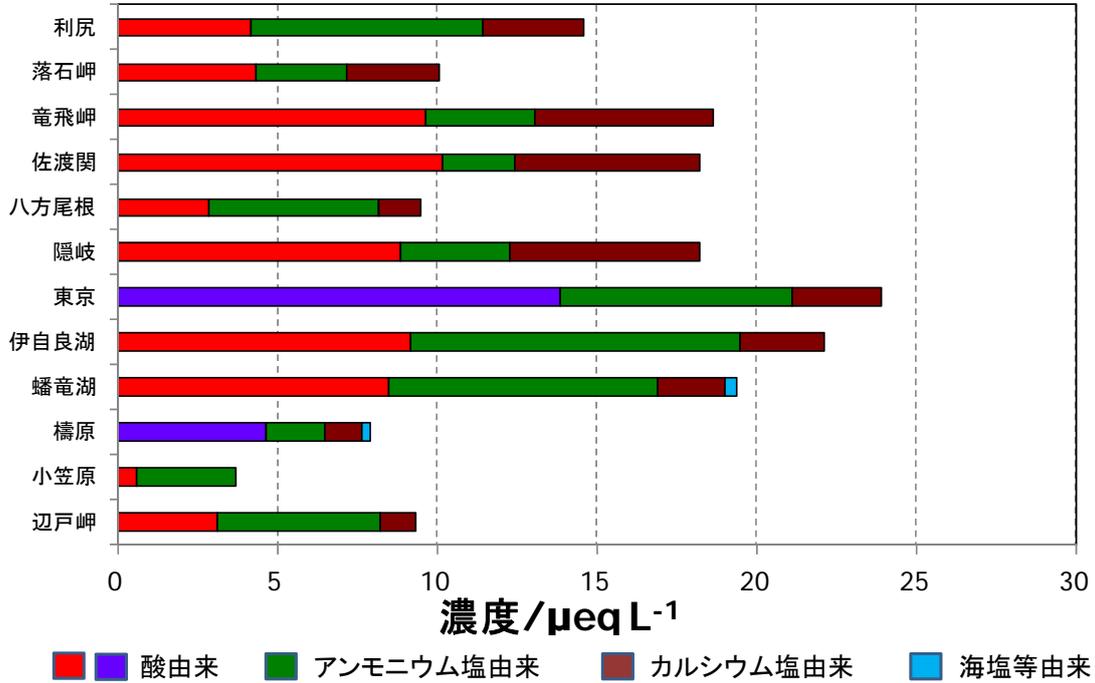


図 3-1-17 各地点における降水中硝酸イオンに対する各因子の寄与

(3) 辺戸岬におけるガス・粒子状アンモニア濃度変動の解析

①時間分解能の高い自動測定機によるNH₃、NH₄⁺の測定

EANETでは、ガス状アンモニア(NH₃)と粒子状物質に含まれるアンモニウムイオン(NH₄⁺)の濃度をフィルターパック法(FP法)とイオンクロマトグラフィーによる分析(IC分析)により測定し、平成12年以降のデータを蓄積している。EANETの測定手順では2週間に一度のフィルターパックの交換となっており、長期観測データとして十分な時間分解能であるが、オゾン、二酸化硫黄、気象などのデータや後方流跡線解析など1時間程度の時間分解能データを用いて大気汚染の詳細な解析を行うには、FP法の時間分解能2週間のデータでは濃度変動要因の詳細な検討は難しい。

OMNISENS社が開発した、光音響法を用いたNH₃の観測装置(TGM)は約20分の時間分解能を有する。またエアロダイン社が開発したエアロゾル質量分析計(AMS)は粒子状物質を約600℃で蒸発させ、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NH₄⁺を測定できる。国立環境研究所では、EANET局に隣接して設置されている「独立行政法人国立環境研究所 沖縄辺戸岬 大気・エアロゾル観測ステーション」において、平成20年3月から4月にかけて時間分解能の高い自動測定装置(TGM、AMS)を用いてNH₃、NH₄⁺を同時に測定した。測定データの解析からNH₃の濃度変動パターンやその変動要因及び長距離輸送の影響を検討した⁴⁾。

図3-1-18に観測期間中のNH₃、NH₄⁺、SO₄²⁻濃度を示す。SO₄²⁻濃度もAMSで測定した。NH₃、NH₄⁺、SO₄²⁻の平均濃度はそれぞれ0.56 ppbv、2.2 μgm⁻³、6.4 μgm⁻³であった。EANETのデータや誤差も考慮すると春季の沖縄辺戸岬におけるNH₃、NH₄⁺の平均的な濃度レベルはそれぞれ1 ppbv、2 μgm⁻³程度と考えられる。NH₃の濃度変動はNH₄⁺と異なっていたが、NH₄⁺とSO₄²⁻の濃度変動は類似していた。NH₄⁺、SO₄²⁻は、3月24日、4月1日、4月8日で大きなピークが見られたが、NH₃のピーク位置は3月23日、3月31日、4月7日、4月9日などであり、NH₄⁺やSO₄²⁻とピーク位置が異なっていた。

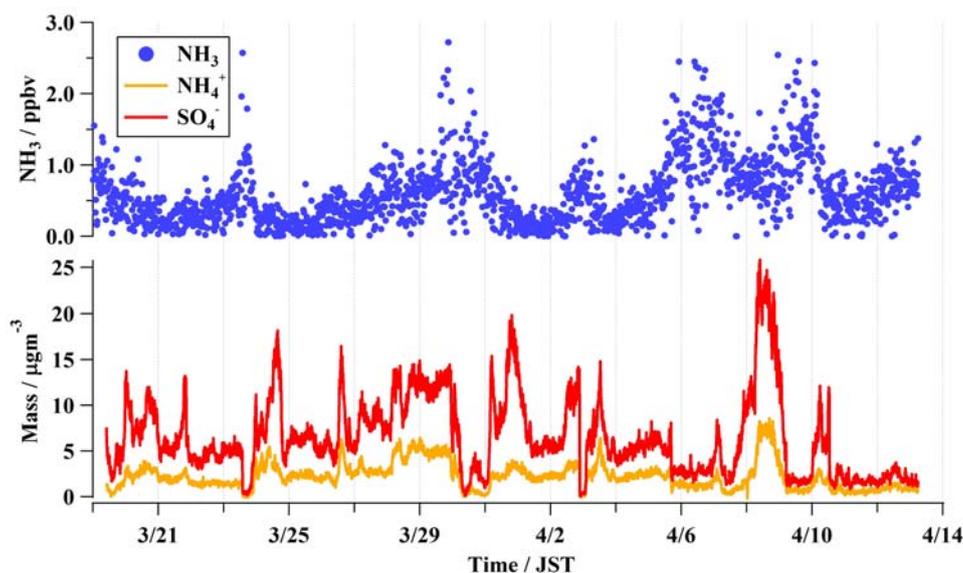


図3-1-18 辺戸岬におけるガス状NH₃、粒子状NH₄⁺、粒子状SO₄²⁻の時間変動(平成20年3~4月)

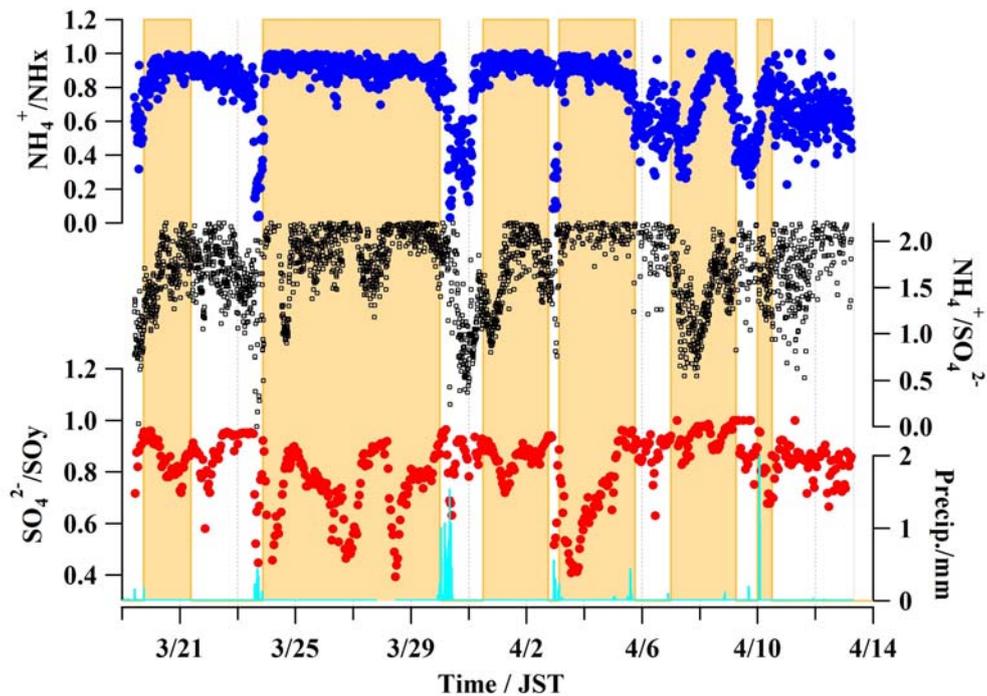


図3-1-19 辺戸岬における $\text{NH}_4^+ / (\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+)$ 、 $\text{NH}_4^+ / \text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_y (= \text{SO}_2 + \text{SO}_4^{2-})$ 、及び降水量の時間変動

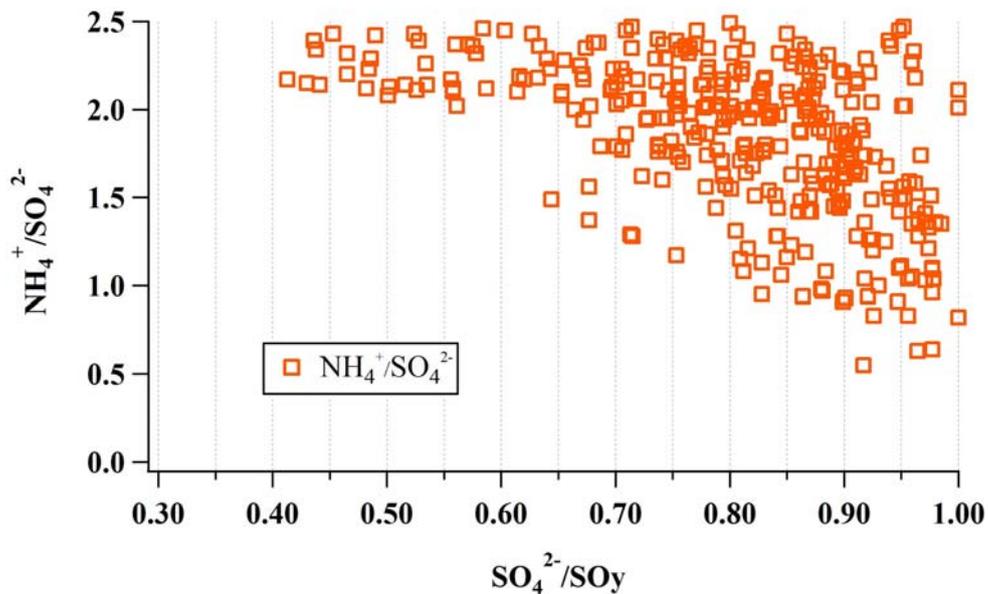


図3-1-20 辺戸岬における $\text{NH}_4^+ / \text{SO}_4^{2-}$ 比と $\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_y$ 比の相関プロット

NH_3 、および、 $1 \mu\text{m}$ 程度の微小粒子の乾性沈着速度は、それぞれ、 0.7 cm s^{-1} 、 0.1 cm s^{-1} と推定され⁵⁾、微小粒子に NH_4^+ として存在するほうが長距離輸送されやすいと考えられる。長距離輸送の実態解明の

ため、 $\text{NH}_4^+ / (\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+)$ と NH_4^+ の粒子化の相手である SO_4^{2-} の変動について解析した。

図3-1-19は辺戸岬における $\text{NH}_4^+ / (\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+)$ 、 $\text{NH}_4^+ / \text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_y (= \text{SO}_2 + \text{SO}_4^{2-})$ 、及び降水量の時間変動と示し、後方流跡線解析に基づき大陸方面から空気塊が飛来している期間を燈色のハッチで併せて示している。空気塊が大陸方面から飛来している場合には $\text{NH}_4^+ / (\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+)$ は、ほぼ、0.8から1の間であった。3月23日、3月30—31日、4月3日はこの比が低くなっているが、これは降雨による湿性沈着の影響である。沖縄辺戸岬では、 NH_4^+ が「全アンモニア ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$)」の80%以上を占め、主に越境輸送によってもたらされていることが明らかとなった。一方で NH_3 は粒子状物質と挙動が異なり、比較的ローカルな影響が大きいと考えられる。

図3-1-20は、 $\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_y (= \text{SO}_2 + \text{SO}_4^{2-})$ 比に対する $\text{NH}_4^+ / \text{SO}_4^{2-}$ の比(モル比)をプロットしている。 $\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_y$ が1に近づくにつれ $\text{NH}_4^+ / \text{SO}_4^{2-}$ の値が低いデータの割合が増えている。 $\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_y$ の値が1に近づくということは、 SO_2 、 NH_3 ガスから $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 粒子への粒子化が進んでいることに対応する。粒子化が進んだ空気塊では、本来 $\text{NH}_4^+ / \text{SO}_4^{2-}$ 比が2に近づくべきであるが、 $\text{NH}_4^+ / \text{SO}_4^{2-}$ の値も低下していることは、粒子化が進んだ空気塊中では粒子化されるべき NH_4^+ が不足していることを示している。

②FP法とMF法による NH_4^+ の測定値の差の検討

先述のとおりEANETではFP法を用いて NH_3 、 NH_4^+ を測定している。しかし、フィルターサンプリングにおいて、 NO_3^- や NH_4^+ を含む窒素化合物は、気温や湿度の変化によって気相と凝縮相(エアロゾル相)間の分配が変化することが指摘されており、それが測定不確かさの原因となる。

平成20年春季に、沖縄辺戸ステーションにおいて、国設辺戸岬局で観測されたFP法と、モニタリング現場での分析ができるマイクロフロー分析システム(MF法)を同じ期間並行して観測し、FP法とMF法による NH_4^+ の測定値の差を検討した⁹⁾。今回用いたFP法は粒子捕集を目的として3段に分級されており、ガス成分の捕集・分析はしていない。1日1回約23時間半程度の捕集を、約3週間を行った。MF法は、大気を液滴と接触させ大気に含まれる NH_3 、 NH_4^+ を液滴に吸収し、その溶液をICで分析する。大気導入口にガス状物質のみを採取できるデニューダーを取り付けて NH_3 を吸収するラインと、 NH_3 を吸収しないガラス管のみのラインとの差から、 NH_3 、 NH_4^+ の濃度を求める。

FP法とMF法による NH_4^+ の測定結果を図3-1-21に示す。この結果では NH_4^+ 測定値が良く一致していた。これは1日程度の測定頻度の NH_4^+ であればある程度、フィルターパック法のデータとの整合性が取れ、結果が信頼できることを示している。ただし、気温湿度によって気相と凝縮相の分配は変化するので、他の季節や、EANETのような2週間というFP交換頻度の場合にはさらなる検討を要する。

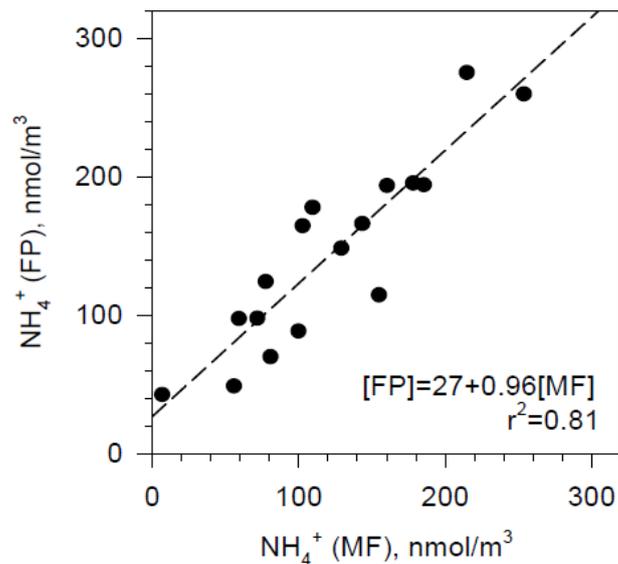


図3-1-21 辺戸岬局におけるフィルターパック（FP）のNH₄⁺測定値とマイクロフロー分析システム（MF）によるNH₄⁺測定値の相関プロット（平成20年春季）

(引用文献)

- 1) 松田 和秀 (2009) 入門講座 大気沈着 ー第1講 乾性沈着ー、大気環境学会誌, 44(4): A1-A7.
- 2) Network Center for EANET (2010) Technical Manual on Dry Deposition Flux Estimation in East Asia. Asia Center for Air Pollution Research, Niigata, Japan.
- 3) P. Paatero and U. Tapper (1994) Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values, *Environmetrics*, 5(2): 111-126.
- 4) 高見 昭憲、長田 和雄、定永 靖宗、坂東 博 (2010) 沖縄辺戸岬における大気中のアンモニア／アンモニウム濃度の変動と分配、*エアロゾル研究*, 26(1): 42-46.
- 5) 松田 和秀 (2008) 大気中硫黄および窒素化合物の乾性沈着推計：沈着速度推計法の更新、*大気環境学会誌* 43(6): 332-339.
- 6) K. Osada, S. Ueda, T. Egashira, A. Takami, N. Kaneyasu (2011) Measurements of Gaseous NH₃ and Particulate NH₄⁺ in the Atmosphere by Fluorescent Detection after Continuous Air-water Droplet Sampling, *Aerosol Air Qual. Res.*, 11(2): 170-178.