

東京農工大学博士論文

大気汚染物質の沈着量評価方法の確立

2011 年

野 口 泉

目次

I. 緒言

1. 大気沈着過程
2. 沈着量研究の経緯
3. 各沈着過程の測定および評価方法の変遷と課題
 3. 1 湿性沈着(wet deposition)
 3. 2 乾性沈着(dry deposition)
 3. 3 雲沈着(cloud deposition)
4. 沈着成分の種類
 4. 1 酸性成分
 4. 2 窒素成分
 4. 3 海塩成分
 4. 4 アルカリダスト成分
 4. 5 その他の成分
5. 本研究の目的と意義

II. 沈着量の評価方法の課題と対策

1. 湿性沈着
 1. 1 常時開放型と降水時開放型捕集装置および捕集周期の違い
 1. 2 降雪捕集法
 1. 3 積雪採取法
2. 乾性沈着
 2. 1 ガス・粒子成分濃度測定法
 2. 1. 1 フィルターパック法による亜硝酸ガス測定
 2. 1. 2 粒子状アンモニウム塩およびアンモニアの分別
 2. 2 乾性沈着速度評価
 2. 2. 1 インファレンシャル法について
 2. 2. 2 全環研乾性沈着速度推計プログラムファイル Ver4.1 におけるモデル
 2. 2. 3 全環研乾性沈着速度推計プログラムファイル Ver4.1 の構成
3. 雲沈着

III. 沈着量評価

1. 北海道における沈着量評価の経過と背景
 1. 1 気候と地象
 1. 2 関連する発生源
 1. 3 酸性雨問題の経過
 1. 3. 1 長期トレンド
 1. 3. 2 積雪成分の分布
2. 近年の観測結果による湿性および乾性沈着量評価
 2. 1 湿性沈着
 2. 2 乾性沈着
 2. 3 各沈着過程とその成分寄与
 2. 3. 1 窒素成分
 2. 3. 2 非海塩由来硫黄成分とアルカリダスト由来成分
 2. 3. 3 雲沈着の寄与
3. 本研究による沈着量評価の成果と今後の課題
 3. 1 湿性沈着
 3. 2 乾性沈着
 3. 3 雲沈着

IV. 結語

参考文献

謝辞

I. 緒言

21世紀に入り地球環境問題はますます重要な問題になってきた。地球環境は地域環境から成るがそれはその単なる集合体ではなく、個々の地域は、そこに生活する人間についてはもちろんのこと、原因物質の放出、輸送・変換、影響、そして対策の各点から大きな多様性をもつ存在である。したがってグローバルモデルのように地球環境を地球規模という単一のスケールで考えることは重要であるが、同時に、実際のフィールドでの現象解明が必要不可欠である。フィールド研究においては、地域と広域、さらには地球規模の問題を区別できる視点が必要である。すなわち、対象地域はもちろん、様々な地域についての知識を有し、観測された現象を対象地域特有のものと地球規模に繋がる広域的なものに区別し、実際に起こっている現象を解明することにより、地域や広域に対しても、さらには世界に対してもその研究成果が還元されることになる。

わが国では、地域環境を観測してきたのは地方自治体の試験研究機関である。これらの機関は、衛生研究所、公害研究所などと呼ばれた時代を経て環境研究所としてその任に当たっている。地方自治体の環境研究所としては、地域住民のため、地域の問題を解決するための対策、すなわち行政施策のための現象解明が研究所の大きな役割である。しかし、公害時代とは異なり、問題解決が地域の行政施策が及ぶ範囲を超える場合が増えている。前述したように地域と広域、さらには地球規模の問題を区別することが必要となる。例えば、北海道における硫酸ピッチの不法投棄問題は首都圏から運ばれてきたものであり、松花江の化学物質汚染事故は日本海沿岸部への影響が懸念される問題である。特に地球の大気は一つであり、大気環境では、ある地域の変化が遠くはなれた他の地域に与える影響は迅速かつ大きい。黄砂は数日で日本全土を覆い、ロシアの森林火災による微粒子により札幌でみられる太陽は黄色く染まり、三宅島雄山の噴火は北海道にも酸の雨を降らせる。ここに地方自治体の環境研究所が地球環境問題に関わる意義と必要性がある。

地域から広域への視点の変換、知識の取得のためには、各地域の専門家と連携することが必要となる。各地域の状況や現象がすべて論文化され、公表されているわけではないからである。酸性雨問題においては、70年代から広域の共同調査が行われ、90年代初めからは全国の地方自治体の環境研究所が共同で全国調査を行ってきた。その結果、近隣の地域は元より、近年ではインターネットの普及の恩恵もあり、遠く離れた地域同士の情報交換も容易となり、東京から離れた地域の共通点なども情報として共有できるようになっている。地球環境問題に対応すべく、地域の研究環境であっても世界的な規模となりつつあるのである。このことにより、一部の世界的研究者による研究成果だけが地球規模の環境問題を扱い、各国の代表者のみが対策を考えるのではなく、地域の取り組みが、連携する広域、国、大陸および世界での地球環境を論じるものとなりつつある。地方自治体の環境研究所であっても地球環境を見据えながら地域環境の問題に取り組み、得られた知見を科学的に整理、解析して研究として発信することは、地球環境の要素としての地域環境の科学的な記述でもあり、科学者の国際的な地球環境の調査研究に資することである。地域の問題が世界的に発信されることにより、世界中からも地域の問題に関心が寄せられる。例えば、北欧におけるスパイクタイヤによるアスファルト粉じん問題のように、時には国際的にも共通課題をもつ地域同士の情報交換や取り組みも生まれてくる。こうして地球の問題として扱われると、地域の問題としてまた地方自治体とその環境研究所に情報が戻り、さらに地域住民へのサービスとして還元されることとなる。

本論文は、著者が北海道という地域の地方自治体の環境研究所で、前述の観点から行ってきた大気汚染物質の沈着量観測により確立されてきた沈着量評価方法が中心である。これらの沈着量評価では、酸性雨などとしてアプローチしてきた雨、雪および雲（霧）など、あるいは大気汚染物質として観測を行ってきたガスおよび粒子など、各種の沈着プロセスあるいは相としての物理的な分類ごとに評価が行われる場合が多い。一方、汚染物質は、硫黄や窒素およびベースカチオンなどの構成元素や成分、あるいは酸、塩基および中性塩などの反応や影響を考慮した性質としての化学的分類も重要である。本論文では、これらの沈着プロセスなどの物理的分類を中心としながらも、常に化学的分類による関係性を視野に入れ、広く一般的に適応可能な環境試料の測定から沈着量評価までの方法を確立することを目的として行ったもので、以下の4つの章からなる。

第I章である本章では、酸性雨として発展してきた大気汚染物質の沈着量評価を大気化学の観点から整理し、本研究の位置を明確にする。また、物理的な分類としての湿性、乾性および雲沈着過程およびその研究の経過と課題を明確にし、化学的分類を定義し、本研究の意義を示す。

第II章では湿性、乾性および雲沈着過程における地域モニタリング、すなわち地域の連合となる測定網などにおける広域的モニタリングに適した観測および評価方法について検討し、必要に迫られて開発または改良した世界、あるいは国内で初めての方法を含む、科学的で適切なコストで対応可能な最新の方法による観測および評価方法を提示する。

第III章では、主たる研究フィールドである北海道におけるこれまでの沈着量評価の経過、背景および位置づけを示し、第II章の検討結果を踏まえた上で、北海道内において観測されてきた湿性および乾性沈着量、さらに札幌の山間部における雲沈着量をそれぞれ評価し、比較検討を行う。さらに、これらを合わせた沈着量に対する各成分寄与の違いなどを解析し、それぞれの沈着過程の時間的、空間的重要性を明らかにする。

第IV章では、本研究で得た結論に加え、期待される成果と発展性についてまとめる。

1. 大気沈着過程

大気中の二酸化硫黄（以下 SO_2 ）、二酸化窒素（以下 NO_2 ）といった大気汚染物質の環境基準は現在も健康影響を考慮した大気濃度である。これは人間の呼吸量から摂取量を算出し、決めたものである。この他に人間に沈着する大気汚染物質は皮膚や毛髪などへの乾性沈着もあるが、急性被害を起こすほどの高濃度の場合を除いては、その影響はあまり重要ではない。一方、生態系に取り込まれる沈着量の場合は土壌呼吸や植物の呼吸、光合成などによる取り込みの他に、表面沈着も重要となる。このような大気沈着物質が生態系に悪影響を及ぼすことはこれまでの酸性雨の歴史が証明している。しかし、これらの沈着量（Deposition）についての基準はまだなく、沈着量の評価方法もすべて確立されているわけではない。

酸性雨は1940年代に欧米で降水モニタリングが始められ、1950-60年代には森林の枯損、湖沼の酸性化などが各地で発生したことで、欧州や北米でも多くの調査研究がなされてきた(Brimblecombe, 1992; Kandler *et al.*, 1995; Cowling, 1982)。わが国では1970年代に関東地方を中心に人体影響で酸性雨問題が始まっている(玉置, 2007; 藤田, 2002; 原, 1996; 大喜多, 1987)。これら降水の酸性化については欧米では SO_2 排出量の削減などにより改善が行われ、また日本でも固定発生源対策や軽油の硫黄分削減などを行ってきたが、隣国である中国などでは現在でも大気汚染物質排出量は増加傾向にあり、東アジアではまだ重要な

環境問題のひとつである (Noguchi *et al.*, 2007a, 野口, 2006)。一方、酸性雨研究においては、重要視されてきた硫黄酸化物および窒素酸化物由来成分などの酸性成分に限らず、アンモニア (以下 NH_3) や炭酸カルシウム (以下 CaCO_3) 由来成分などの酸性化を抑制する塩基性物質の観測も行われてきたことから、その成果は栄養塩としての窒素収支、特に窒素飽和に関する研究や黄砂および砂漠化・乾燥化の指標ともなる塩基性物質である CaCO_3 の挙動に関する研究にも用いられている。例えば黄砂現象は大気中粒子の問題としてのみ捉えられがちであるが、上空を通過する場合に降水によって地表面へ運ばれ、降雨後に乾燥し、再飛散することによって黄砂粒子の高濃度現象が引き起こされる場合があり、降水とも密接に関連している。また、海塩成分の観測では、塩害などの植物影響だけでなく、雪に含まれる場合は、着雪を促進し、電線や建造物への被害を引き起こすことも懸念されている。このため、大気沈着成分の研究においては、酸性雨問題が軸とはなるが、近年の状況では栄養塩である窒素成分や黄砂などとも関連しており、より広義の物質循環の中の沈着現象として捉えるべきである。

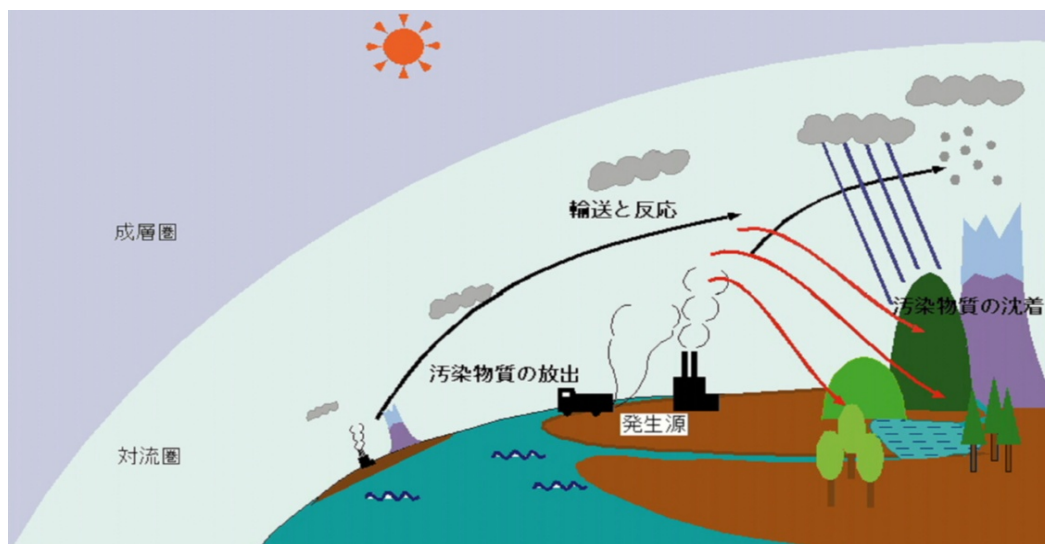


図 1-1-1 大気からの物質沈着

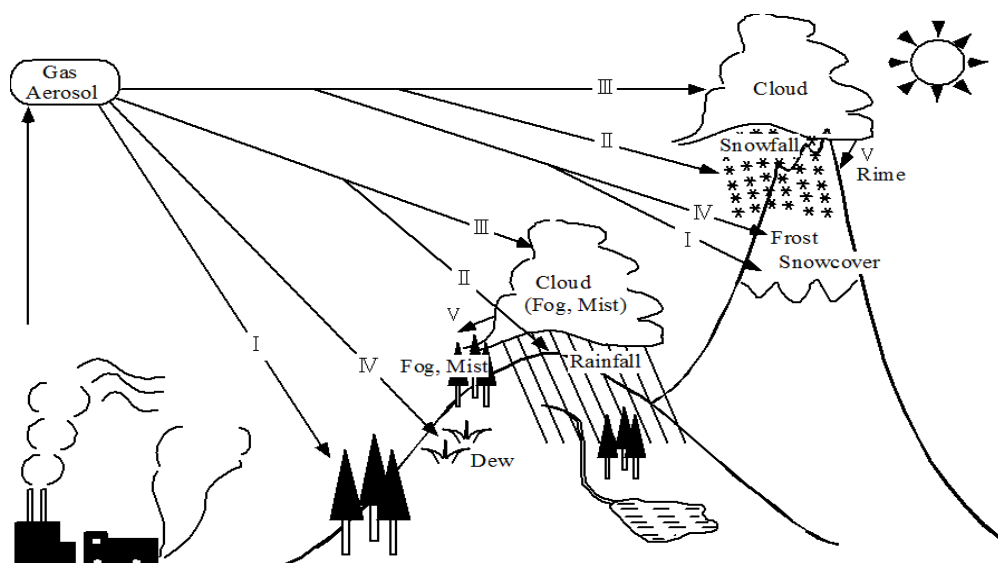


図 1-1-2 Deposition process (1)

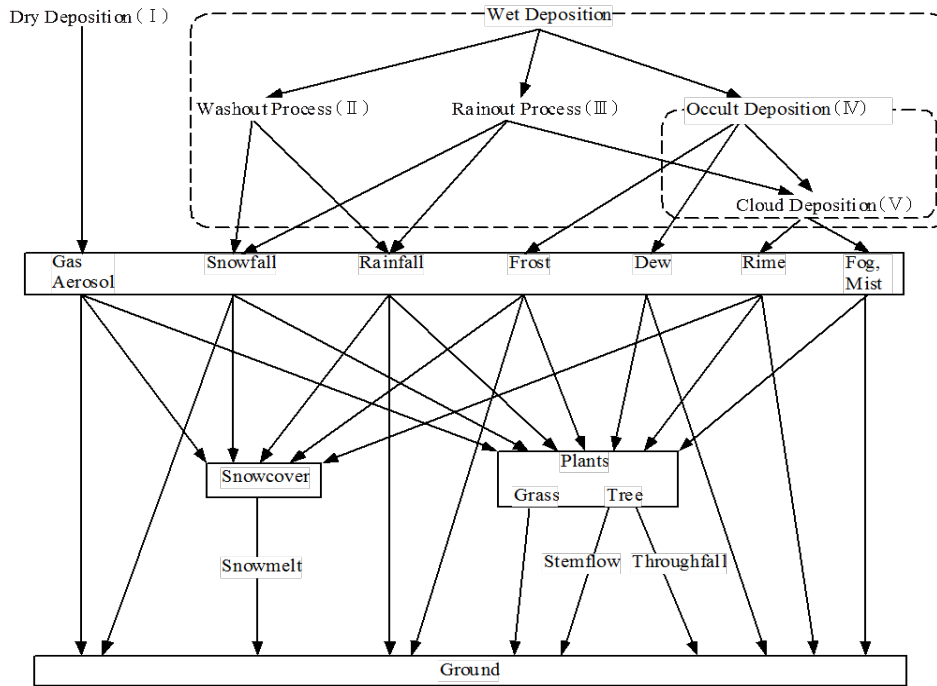


図 1-1-3 Deposition process (2)

降水成分は、大気中のガスや粒子成分が雲に取り込まれたものである。そのため、近年の酸性雨問題にはガス・粒子成分が直接沈着する乾性沈着現象も含める。しかし、ガス・粒子成分の形態は、時間とともに複雑に変化する。例えば一部のガス成分は粒子成分に変換した後に、再びガス成分に戻る場合がある。また雲水に取り込まれた後、水分の蒸発により、再びガスや粒子成分に戻る場合があるなど、その形態と沈着過程は密接に関連しており、明確に区分することは難しい。これらのことから、大気沈着成分の評価においては降水成分、ガス・粒子成分、さらに雲・霧成分など、総合的に評価を行うことが必要である。

大気汚染物質の沈着過程は図 1-1-1, 1-1-2 および 1-1-3 に示すように、降水による湿性沈着 (Wet deposition)、ガスや粒子成分が直接沈着する乾性沈着 (Dry deposition)、さらに雲 (霧) による雲沈着 (Cloud deposition)、露や霜などのオカルト沈着 (Occult deposition) に分けられる。雲沈着はしばしば湿性沈着、あるいはオカルト沈着に含まれて取り扱われる場合がある。これは霧雨の場合などは湿性沈着に近いこと、しかし、霜や露などのように一般の降水量計などではその沈着量が把握できないことからである (Graham, 1988)。しかし、雲・霧の沈着は、地域および季節によっては降水による沈着量以上を占める場合があることから (Fowler *et al.*, 1991; 小林ら, 1999), 英国では湿性、乾性および雲沈着に分けて評価されている (Forth Report of the Review Group on Acid Rain, 1997)。一方、露や霜の沈着は、雲沈着と同様に成分濃度は高いが、沈着する水の量は少ない。また、これらは大気中で露および霜として存在するのではなく、例えば葉の表面の露である場合、濡れた葉の表面へのガス・粒子成分の乾性沈着との区別は困難であり、乾性沈着現象としての評価ともみなされる。これらのことから、本研究においては湿性および乾性沈着の評価を主な目的とするが、雲沈着の評価についても検討する。

大気沈着物質の評価対象については、有害な重金属、さらには化学物質と呼ばれる有機化合物などについても対象とするべきである。しかし、本研究では沈着量評価方法の整理、確立が目的の一つであり、これまで多くの研究がなされてきた酸性雨関連の成分、すなわち降水中でイオンとなる主な化合物およびそ

の前駆物質を対象とする。

2. 沈着量研究の経緯

大気沈着成分は、降水中の窒素成分量や海塩成分濃度の把握など農業および地球化学的な降水成分の調査研究として、わが国でも古くから行われてきた（原，2007；藤田，1993）。しかし，20世紀後半には環境問題としての調査研究，すなわち酸性雨として数多くの研究がなされており，これらの過程に沿って，大気沈着の研究について整理を行い，その課題を検討する必要がある。なお，酸性雨研究については先行した欧米での研究は重要である（原，2007；藤田，2002；原，1996）。しかし，本研究で主に対象となるのは北海道であり，また本研究の成果を反映する対象としては主に日本を中心としたアジア地域と考えている。したがって，ここではわが国の沈着量研究の経緯を中心とした。

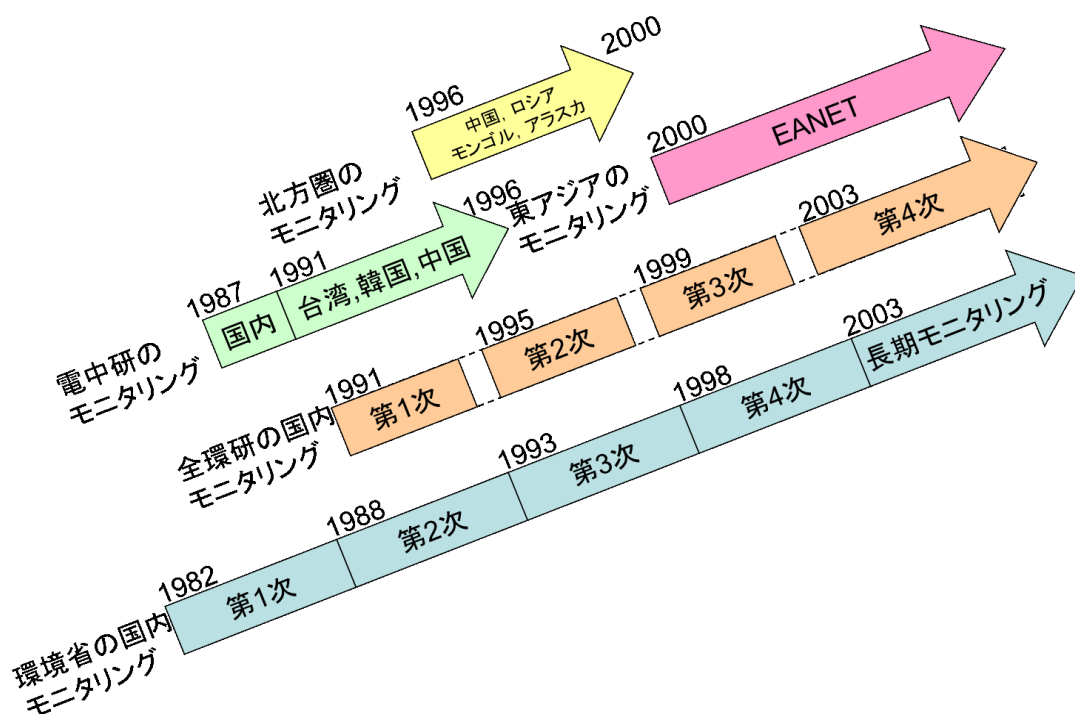


図 1-2-1 日本における主な酸性雨測定網

わが国の酸性雨研究は関東地方を中心に皮膚や目の痛みなどを訴える人が相次ぐなどの人体影響で始まった（玉置，2007；藤田，2002；原，1996；大喜多，1987）。光化学スモッグとは異なる形の大気汚染であるとして，当初は「湿性大気汚染」と呼ばれたが，先行する欧米の研究成果に合わせて「酸性雨」(Acid rain)として認識されるようになった。酸性雨問題は発生源から遠く離れた地域で発生することが広く知られるようになり，これ以降，図 1-2-1 に示すように全国で酸性雨調査が開始されている。この結果，全国的に欧米並みの酸性度の降水が降っていることが各地で確認された（環境庁，1990a；Hara，1993；1995；原，1997；玉置，1991；）。しかし，大気汚染状況の改善とともに大きな衝撃でもあった人体被害の報告は減少し，「湿性大気汚染」という言葉は消え，「酸性雨」として欧米と同様に湖沼などの陸水の酸性化，植物など生態系への影響が懸念される問題へと推移した。1980年代には関東地方のスギ枯れや日光の立ち枯れなど各地で酸性雨や酸性霧との因果関係が検討されてきた（関口ら，1985；村野，1994）。さらに90年代は越境大気汚

染として中国などの大気汚染物質排出量の影響が懸念され、図 1-2-1 に示すように近隣諸国を巻き込んだ酸性雨調査が始まった。しかし、急速に増加すると予想されていた中国の SO₂、窒素酸化物（以下 NO_x）排出量は、90 年代半ばに横ばい、またはやや減少したこと、桜島を中心とした火山からの SO₂ 排出量が減少したこと、加えて環境省（当時は環境庁）主導による軽油中の硫黄分削減の効果もあり、降水中硫酸イオン（以下 SO₄²⁻）は各地で減少するケースが多く、降水の pH に明らかな低下傾向は認められなかった（Seto *et al.*, 2002; 2004 環境省, 2004, Hayshi *et al.*, 2006; Noguchi *et al.*, 2007a)。その後、2000 年の三宅島雄山の噴火では、高濃度の SO₂ が関東・東海地域に流れ、同時に各地で降水の pH が一時的に低下したが（全国公害研協議会, 2002）、酸性雨による明らかな影響は報告されていない。このため、近年では「酸性雨」という言葉が新聞紙上を賑わす機会は減っている。しかし、2000 年には図 1-2-1 に示すように中国、韓国など 13 カ国が参加する東アジア酸性雨モニタリングネットワーク（EANET：1998 年 4 月から試行稼働）が本格稼働している。また国内では 2005 年度以降、全国各地で硫酸イオン（以下 SO₄²⁻）や硝酸イオン（以下 NO₃⁻）沈着量が増加する地点が多く（友寄ら, 2009a；野口ら, 2008a）、再び急増し始めた中国の SO₂、NO_x 排出量の影響が懸念される状況である（国家环境保护总局, 2007; Tian *et al.*, 2005）。

生態系への影響が検討され始めた 1980 年代以降は、酸である H⁺だけではなく、NH₃ による土壌の酸性化なども注目された。そのため、土壌の酸性化指標にアンモニウムイオン（以下 NH₄⁺）や NO₃⁻の影響を考慮した指標値などが用いられるようになり（環境省, 2004；環境庁, 1990a）、降水成分の評価方法も複雑化してきた。このころから、酸性雨は大気汚染物質の土壌圏、水圏および生物圏への物質移動として捉えられるようになり、近年では栄養塩である窒素成分の量と窒素過剰の影響についても研究が進められている。また、降水成分だけでなく、樹木の葉などに付着するガスや粒子も重要視されるようになった。この結果、1980 年代には「乾性降下物調査」（主にバケツなどに重力沈降する物質を対象）や林内雨－林外雨法によるガスおよび粒子成分の沈着量評価が行われ始めた。これにより、降水成分の捕集法もそれまでの簡易な常時開放型から世界標準である降水時開放型に移行が進んだ。しかし、降水試料自体が化学反応の場であり、捕集期間の違いによる試料の変化など、厳密な評価に際しては課題がある。また過去の常時開放型で得られたデータとの比較検討も困難である。しかし、他の沈着過程に比べれば世界的にも統一された方法が用いられるようになっており、これらの課題は評価対象地域の特性によるものと言える。

一方、ガスおよび粒子成分の沈着である乾性沈着の寄与は湿性沈着と同程度と考えられてきたが（原, 1991b）、湿性沈着に比べてそのモニタリングや評価は遅れていた。乾性沈着の調査としては、前述した林内雨－林外雨法は森林地域以外では対応できないこともあり、非降水時にバケツで捕集したものを「乾性降下物」としてデータが得られていた。環境省の測定網（JADS）における第 2 次から第 3 次まで（1988-1997 年度）の調査結果も「乾性降下物」であった。しかし、近年ではバケツによる方法では大きな粒子などしか捕集できないなどの問題があるため（Hicks, 1986）、測定例は少なくなった。最近では、乾性沈着評価方法としては、沈着フラックス法、すなわち大気中のガス・粒子成分濃度を測定し、それらの沈着しやすさを示す沈着速度を乗じて評価する方法が中心となってきた（EANET, 2000a；大喜多ら, 1987；酸性雨対策検討会, 1990；藤田ら, 1990；Wesely, 1989）。

大気中の粒子およびガス成分濃度を測定する方法としては、紫外線吸収法やパルス蛍光法など自動測定装置による方法の他、安価で簡便なフィルターパック法やパッシブ法などの捕集法が広く用いられているが、沈着速度が異なる粒子およびガス成分の分別など、その精度とともに検討すべき多くの課題がある（松

田ら, 2007; 村野, 2003; 野口, 2007a; 野口ら, 2007b)。また, 乾性沈着成分の沈着速度を求めるのに広く用いられつつあるインフェレンシャル法 (inferential method) は, 沈着しやすさを表す抵抗モデルから成り立っており, 各種気象データなどから計算される。このモデルの精度を高めることと複雑な計算を簡便化する必要があると考えられる (野口ら, 2007a; 2007b)。以上のように, かなり確立された湿性沈着に比べて乾性沈着量評価においては発展途上の課題が多い。

国内では雲 (霧) による沈着は霧沈着と呼ばれるのが一般的であり, 雲水の調査は大気汚染物質の挙動として, あるいは降水に至る前段階の研究が中心であった。しかし, 海外では Fowler *et al.* (1991) の英国での評価に代表されるように cloud deposition という表現が多く用いられている (Forth Report of the Review Group on Acid Rain, 1997)。そこで, 原ら(2003)は最初に国内で「雲沈着」という言葉を使い始めた。このことから本研究では霧による沈着を雲沈着 (cloud deposition) と呼ぶ。

酸性霧は汚染物質濃度も降水成分の数倍～数十倍の濃度を示し, その pH の値も 3.0 を切り 2 台を記録することが報告されている (野口ら, 1998a)。そのため, 1980 年代から神奈川の大山や栃木の日光の立ち枯れなどの植物影響については, 各地で酸性霧との因果関係が検討されてきた (村野, 1994)。また, 霧による沈着は地域によっては湿性および乾性沈着以上の沈着量があること (Fowler *et al.*, 1991; 小林ら, 1999), 霧水は窒素成分の割合が高いこと (野口ら, 1998a; 小林ら, 1999) などが報告されており, 特に窒素成分の沈着量把握においては霧による沈着の寄与がより重要となる (野口ら, 2007b)。しかし, 山間部の霧などは空間的な偏りが多く, その水量や成分組成などは一様ではないため, 広域における霧による沈着量評価は難しい。沈着モデルの研究も進められているが (大河内ら, 2010), 広く一般的に用いられるようなアプリケーションは未だ開発されていない。このように, 雲沈着の評価については課題というよりも, 評価を試みる段階にある。

3. 各沈着過程の測定および評価方法の変遷と課題

前章で湿性, 乾性および雲沈着の評価が始まった経緯について述べた。本章ではそれぞれの沈着過程ごとの評価方法の変遷とその課題について整理を行う。

3. 1 湿性沈着 (wet deposition)

広義では霧, 露および霜も湿性沈着に含まれるが, ここでは降水のみを湿性沈着として取り扱う (図 1-1-3 参照)。I-1 章で前述したように沈着形態は捕集方法によって定義されている一面があり, ここでは試料捕集法と併せて論じることとする。

(1) 降水成分

降水試料捕集法には常時開放型と降水時開放型の 2 種類に大別される。常時開放型はバルク型 (Bulk) と呼ばれ, バルク型で捕集された試料をバルク試料と呼ぶ。降水試料捕集法には常時開放型と降水時開放型の 2 種類に大別される。常時開放型はバルク型 (Bulk) と呼ばれ, バルク型で捕集された試料をバルク試料と呼ぶ。例として図 1-3-1 に環境省 (当時環境庁) の第 1 次酸性雨対策調査に用いられたろ過式採取装置を示す。バルク型は降雪を溶かす場合などを除いては電源を必要としない場合が多く, 山間部などの遠隔地域にも設置できる。このような常時開放型の装置としては, 他に降下ばいじん用のダストジャーなど

バケツを用いた方法があるが、捕集した試料の水面が直接大気に晒されているため、試料が蒸発しやすいこと、ガスを吸収しやすいことなどの問題点があり、現在は冬期降雪地域か、捕集期間が1日程度の短い場合にのみ用いられる。ろ過式採取装置は現在でも広く日本国内で用いられており、国内のデータの蓄積も多い。しかし、非降水時にも重力落下する直径数 $10\mu\text{m}$ の大きい粒子の乾性沈着物を捕集してしまうこと、またその寄与が一定でないことや日単位では担当

者の労力が大きいこと、1週間~1ヵ月の長期積算試料の場合、捕集期間中の変質などが問題となることがある。しかし、降雪試料など日単位で捕集されたバルク試料のみを用いた場合などは後述するウェットオンリー試料と同様に扱っている場合もある (EMEP, 2002)。またバルク型による調査は古くから行われており、長期トレンドなど、バルク試料でなければ得られない有用な情報も少なくない。

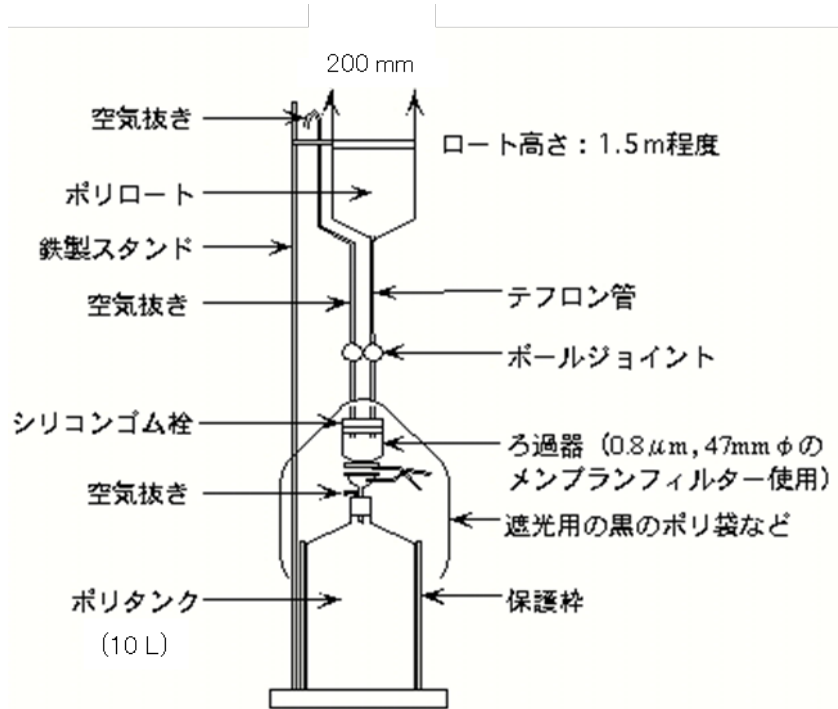


図 1-3-1 環境庁方式のろ過式採取装置網

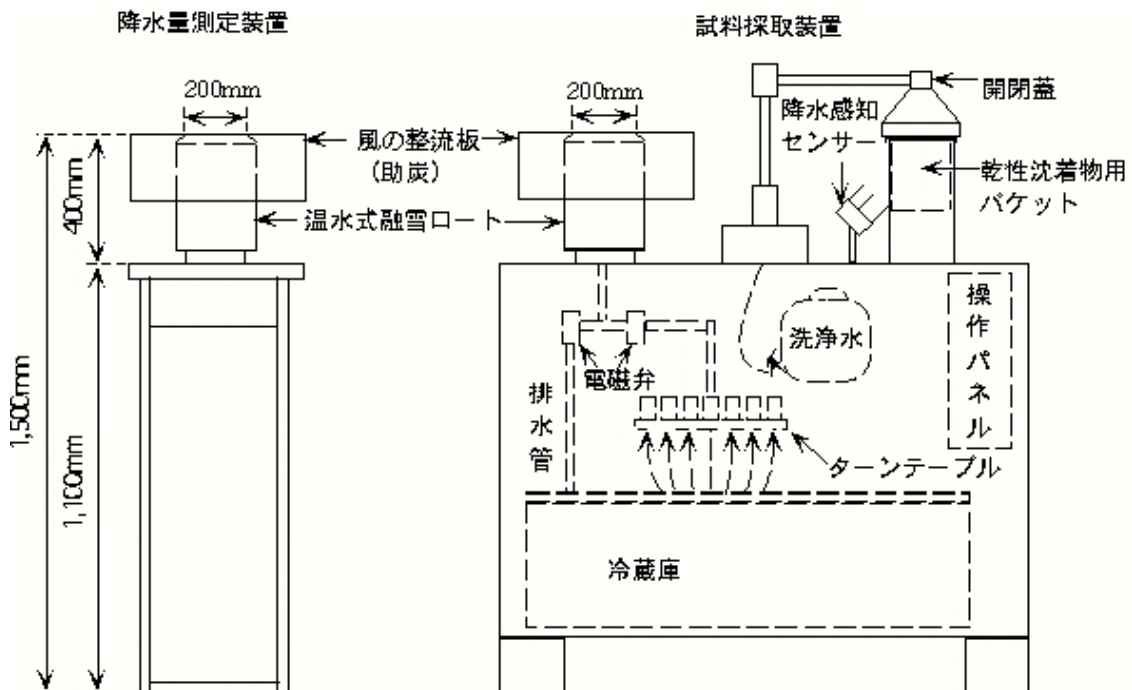


図 1-3-2 湿性沈着物捕集装置 (小笠原計器 US-420)

降水時開放型はウェットオンリー型 (wet only) と呼ばれ、ウェットオンリー型で捕集された試料をウェットオンリー試料と呼ぶ。例として図 1-3-2 に環境省 (当時環境庁) の第 3 次酸性雨対策調査以降に用いられた捕集装置を示す。この装置は、日単位で捕集した降水をターンテーブルなどによって冷蔵庫内に設置された 18 本のサンプル瓶に自動的に保存する構成になっている。このような装置は、降水センサーによって降水時と非降水時に回転式の蓋を開閉させる機構が装備されており、1 降水毎や 1 日単位毎に湿性沈着物が無人で捕集でき、さらには 1mm 毎の段階別捕集なども可能である。また、電源を用いることから、試料の保存に冷蔵庫等を利用できるなどの特長を有し、詳細なモニタリングには欠かせない。降水時開放型の中には pH や電気伝導率 (Λ)、さらには SO_4^{2-} や NO_3^- などを 1mm ごとなどの単位で自動測定する装置もあり、イオンクロマトグラフを装備した自動捕集分析装置も開発されている。しかし一方では、電源のない場所では使用できない機種が多く、装置が高価であること、野外で安定稼動が難しいことなどのため、現存機の普及および新機種の開発は進んでいない。また、晴天時にバケツで重力沈降する粒子などを捕集するもの (降雨時は蓋に覆われる) が装備されているものをウェット・アンド・ドライ (Wet/Dry) 捕集装置と呼ぶ場合もあるが、前章で示したように、この方法では実際の地表面における乾性沈着を評価することが困難であり (Hicks, 1986)、この方法による乾性成分測定例は少なくなってきた。このようなウェットオンリー型は、蓋の自動開閉機構の故障や寒冷地での降雪採取及び低温の対策が不十分な場合が報告されており (大気環境学会酸性雨分科会酸性雨研究会, 1996)、装置のさらなる安定化が進められてきたところである。

現在、世界標準として湿性沈着と呼ばれているものはウェットオンリー試料に基づくものである。欧州の国際測定網 (EMEP)、カナダの測定網 (CAPMoN) および EANET では日単位、世界気象機構の測定網 (WMO の Global Atmospheric Watch/GAW プログラム) および環境省の測定網 (JADS) では日単位～週単位、アメリカの測定網 (NADP) では週単位、全国環境研協議会の測定網では日単位～月単位で測定を行っている。捕集周期が長い方がランニングコストを低く抑えられるという利点があるが、森林火災、火山の噴火、台風や雷の影響などの把握や後方流跡線解析などに対応するデータとしては日単位が望ましい。加えて、精度の高いモデルであるほど、その検証のためには時間分解能の高いデータが望まれる。このような解析が十分行われた、あるいは他地点でカバーできる場合は、測定網の見直しを行い、一部は週～月単位などの捕集周期に変更し、長期モニタリングを行うことが理想的である。この際、目的成分に応じて試料の変質がないという条件を満足する必要がある、冷蔵庫やろ過機構を装備するなどの対策が重要となる。ただし、後述するように、試料の変質がなくとも捕集周期の変更によって、特に pH などのデータが偏ることが認められており (II-1 章)、厳密な長期トレンドの把握のためには、捕集周期の変更は望ましくない。

(2) 積雪成分

バルク型による調査方法のひとつの形態として、積雪調査がある。北海道は積雪寒冷地であり、酸性雨に対して酸性雪と呼ばれる問題がある。積雪試料は天然の冷蔵庫に自然の状態保持されている極めて良質なバルク試料とも見なせる。ここでは積雪試料の科学的位置づけについて示す。

積雪は地表面に降り積もった雪であり、常に大気に晒されている。北海道の場合、冬期の気温は概ね氷点下であり、また積雪内部にはしばしば氷板が形成されていることもあり、春先の融雪時まで地表面に流出することは少ない。そのため、積雪表面にシートを被せて、シート上に溜まった積雪を降雪試料として捕集する方法もある。しかし、積雪に含まれるものは降雪成分だけではなく、その表面にはガス・粒子成

分などが乾性沈着する(柴田ら, 1994; Johansson *et al.*, 1986; Barrie *et al.*, 1978; Dovland *et al.*, 1976)。また, 積雪表面には一晩で降水量換算にして 0.2mm 程度の霜が生成する場合があること(八久保ら, 1994), 霜中の成分濃度は降雪成分に比べて非海塩由来硫酸イオン(以下 nss-SO_4^{2-})で 2 倍程度, NO_3^- で 4 倍程度濃度が高いことが報告されている(Ferrier *et al.*, 1995)。このように, 積雪中には降雪に含まれていた物質の他, 積雪表面に乾性沈着した物質, 霜の生成中に大気中から取り込まれた物質など様々な過程により存在する物質の影響を受ける。しかし, 積雪試料は, 広域を簡便に, しかも精度高く把握するための試料であり, 大気汚染物質の沈着量の空間分布を把握するのに極めて有効である。なお, 長期に渡って堆積した南極などの雪のアイスコアでは, NO_3^- が大気中へ放出されるとの報告がある(Wagnon *et al.*, 1999; 中村ら, 1994)。また, 積雪から大気中に NO_2 , 硝酸(以下 HNO_3)および亜硝酸(HONO)などのガス状成分の放出があるとの報告がある(Beine *et al.*, 2008; Boxe *et al.*, 2005; Honrath *et al.*, 2002)。北海道における積雪コアは長くても 3 ヶ月程度の蓄積であるが, 日本の積雪寒冷地は比較的低緯度にあるため日射が強く, 積雪表面からのこれらガス状成分の放出の影響は重要な課題である。

3. 2 乾性沈着(dry deposition)

I-1 章で述べたように乾性沈着する物質の形態はガスおよび粒子である(図 1-1-3 参照)。

乾性沈着の調査・評価方法としては代理表面法, 林内雨-林外雨法, 沈着フラックス法などがある。降水成分測定網では, 1980-90 年代は, 代理表面法の一つであるバケツを用いた方法, すなわち非降水時にバケツで捕集したものを「乾性降下物」としてデータを得ており, 環境省の測定網(JADS)でも 2 次調査から 3 次調査の途中までは調査が行われていた。しかし, この方法では大きな粒子などしか捕集できないなどの問題があるため(Hicks, 1986), 測定例は少なくなっている。他に代理表面法では水溶液を満たしたシャーレ法や空気力学特性を考慮した改良バケツ法などがあるが, 測定網では用いられていない。代理表面法は, 係数を乗ずれば濃度に換算できるほどの安定した沈着表面抵抗を持っているのに対し, 実際の沈着表面は, 濡れ状態や植物自体が光合成や呼吸でガス成分を吸収していることなど複雑な表面抵抗の集合体であり, 大気中濃度が高くとも沈着量が多いとは限らない。このため, 大気中濃度が高ければ沈着量も多くなるという一定の傾向を示す代理表面法では実際の乾性沈着量を評価するのは困難となる。

森林影響の研究などに用いられてきた方法としては, 林内雨-林外雨法がある。これは葉の表面などに付着したガスおよび粒子成分が降水によって洗われることから, 林の中の降水である林内雨などが乾性沈着物質を含んでいること, 林の外の降水である林外雨はももとの降水成分であることからその差を乾性沈着量と評価する方法である。なお, 林内雨に加えて, 樹幹に付着した成分を含む樹幹流(樹幹を伝って流れる降水)も評価に含まれる。林内雨-林外雨法では, 樹木に沈着した成分は評価できるが, 樹木から流出する成分との区別が難しい場合があることや森林内の土壌に沈着したガス・粒子成分は評価できないことなどの問題がある。また, 草地や農地など, 森林以外の土地利用形態では乾性沈着量の評価はできない。

近年, よく用いられるようになってきているのは, 沈着フラックス法である。沈着フラックス法においては, 乱流変動法(渦相関法および渦集積法), 濃度勾配法, モデルを用いた方法(インファレンシャル法など)がある。この中で最も精密で, モデルの使用などの仮定を含まずに測定値から沈着量を求める方法としては乱流変動法であり, 渦相関法は 3 次元の風向・風速や温度・湿度などから大気の上方向の移動量を求

め、その時の濃度との積を積算することにより、上下方向の物質の移動量を求める方法である。二酸化炭素（以下 CO₂）の森林吸収フラックスの測定などの場合は、濃度測定装置の応答速度が早く、1秒間に数十回の測定結果が得られる。このような場合は渦相関法による測定が可能である。しかし、通常の大気汚染物質の場合は、自動測定装置でも最短で1分値などの場合が多く、適用できるのは渦集積法が限度である。渦集積法は濃度が得られる時間内の平均的な大気の上方向の移動量を求め、その積を積算することにより、上下方向の物質の移動量を求める方法である。渦相関法に比べると時間分解能が低くなる分、仮定が増える。

また、大気汚染物質の沈着量評価に古くから用いられてきた方法として、濃度勾配法がある。沈着による消失がある場合、沈着表面に近いほど濃度が低くなることを利用した方法である。高さ別に大気汚染物質濃度を測定し、高さとその濃度の差から濃度勾配を求め、その高さに応じた輸送係数を乗ずることにより大気成分の移動量を求める方法である。輸送係数の算出には風速、温度、湿度などの気象データが必要となる。

乱流変動法では高価な3次元風向風速計が、また濃度勾配法では高さ別の濃度勾配を得るための観測タワーなどが全ての地点で必要となる。そのため、多くの地点の結果を用いて広域の沈着量評価を行う場合は、これらの方法による観測・評価方法を用いることはできない。そこで考案されたのが、モデルを用いる方法である。よく用いられる Wesely（1989）によるインファレンシャル法においては、ガスや粒子成分の性質、気象データなどによる輸送因子および沈着表面の要素から沈着速度を求める方法であり、国内でも種々の報告がある（高橋ら、2002；Takahashi *et al.*, 2001;松田ら、2001；野口ら、2004a；林ら、2006a；野口、2006b；野口ら、2006c）。しかし、インファレンシャル法の計算は複雑であり、研究者によって計算方法の一部が異なるなどのため、専門の研究者以外が使用できるモデルの公開は少ないが、国内では筆者らが開発した北海道総合研究機構 環境科学研究センターのホームページで公開されているモデルがある（野口ら、2004a）。これらモデルについての研究はまだ不確定要素も多く、渦集積法や濃度勾配法との比較により、モデルの精緻化が必要であり、研究途上にある。

沈着フラックス法では、沈着量評価を行う前に大気中の粒子およびガス成分濃度を測定する必要がある。常時監視に用いられる自動測定装置によるデータの利用だけでは、粒子状成分や環境基準対象外のガス成分の測定は困難である。そのため、自動測定装置による方法の他、安価で簡便なフィルターパック法やパッシブ法などの捕集法が広く用いられているが、沈着速度が異なる粒子およびガス成分の分別など、その精度とともに検討すべき課題が残されている（松田ら、2007；村野、2003；野口、2007a；野口ら、2007a；2007b）。特に HONO の沈着量は窒素循環において重要な寄与を示すと報告されているが（Zimmermann, 2006；林ら、2006b; Hayashi *et al.*, 2007）、その簡便な調査方法は最近になって開発されたものである（野口ら、2007a）。

3. 3 雲沈着(cloud deposition)

英国の例では、全国平均で湿性沈着が約 55%、乾性沈着が約 40%、雲沈着が約 5%と見積もられている（Forth Report of the Review Group on Acid Rain, 1997）。しかし、Fowler *et al.*（1991）は湿地においては水の沈着量の 20%が、また森林においては水の沈着量の 30-50%が雲沈着による例を報告しており、霧水と降水の成分濃度比は 2-20 倍程度、平均で概ね 5 倍程度の濃度差があることから（Forth Report of the Review

Group on Acid Rain, 1997), 雲沈着量は, 湿性沈着量の 1-5 倍の割合を占める地域があると評価される。我が国でも小林ら (1999) は六甲山の森林にて霧による水の沈着量が年降水量の 0.9-1.8 倍もあること, NH_4^+ , H^+ , NO_3^- および SO_4^{2-} の霧水による雲沈着量は全湿性沈着量 (降水+霧水) の 85-92% をも占めることを報告している。また, 前述したように霧水と降水成分の濃度比は他の成分より窒素成分で高く (野口ら, 1998a ; 小林ら, 1999), 窒素成分沈着量把握においては雲沈着の寄与が重要となるため, 早急にその評価方法を確立する必要がある。さらに, 雲沈着は降水成分と異なるトレンドを示す場合が Schemenauer *et al.* (1995) によって報告されており, カナダでは冬の雲沈着の増加による森林への急性影響が懸念されている。雲沈着は, 当然のことながら雲量によって変化するが, 近年の温暖化の影響により, 雲量の増加の可能性が指摘されており (蒲生, 1995), 今後の沈着量が増加する可能性もあるなど, 雲沈着は極めて重要な喫緊の課題である。しかし, 雲水量や成分組成などは一様ではなく, 時間的, 空間的なばらつきも大きく, 観測のみによる広域的な評価は極めて難しく, 沈着量としての評価のために霧水量や霧水成分濃度の推定など, 様々なモデルの導入が必要となっている。沈着モデルの研究も進められているが (大河内ら, 2010), 一般に用いられるアプリケーションは開発途上である。そのため, その沈着量評価例は少ない (藍川, 2008)。

雲水調査手法としては, 霧粒を糸状物体 (ストリングス) に衝突させて捕集する方法が用いられる。このストリングスを板状, 円筒状, あるいは円錐状に張った捕集部を持つ捕集装置により霧の捕集が行われる。なお, 霧粒をストリングスに衝突させる方法として, ファンなどで集めるアクティブサンプラーと屋根根を付けて自然のままの風により捕集するパッシブサンプラーに分けられる。これらサンプラーの違いによる測定データの違いについての評価もまだ充分とは言えない。

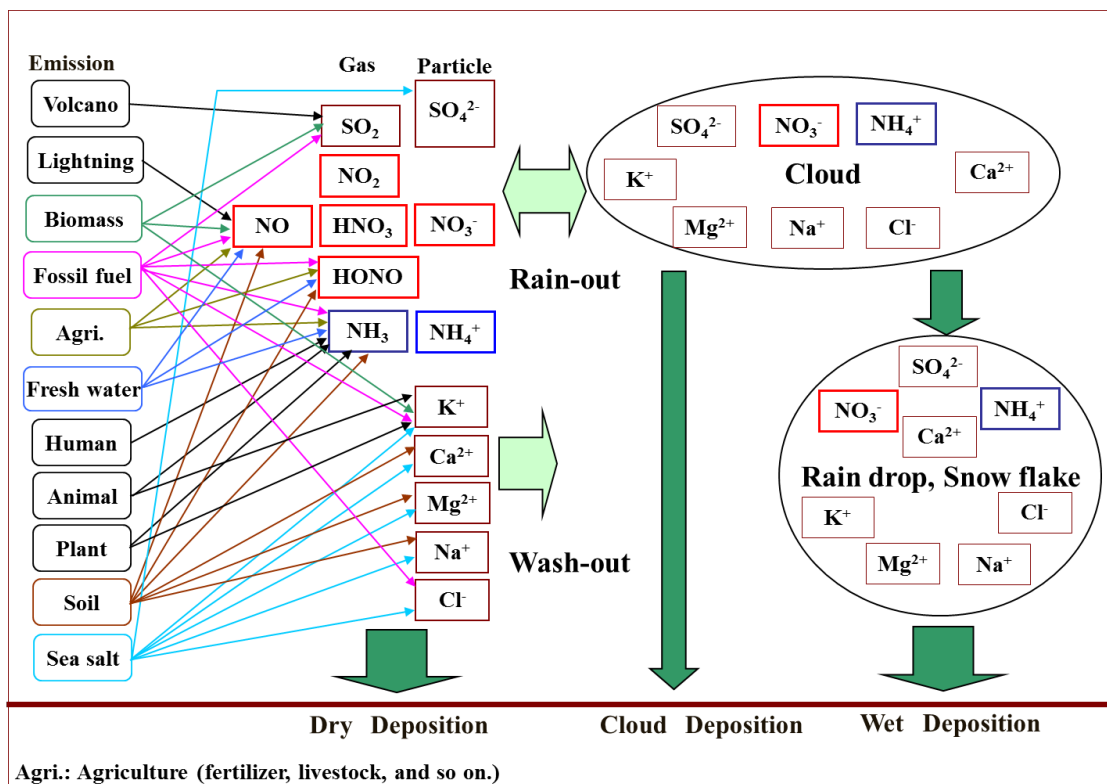


図 1-4-1 主な沈着成分の分類と沈着形態

4. 沈着成分の種類

I-1章で示したように本研究では降水中でイオンとなる主な成分（微量の重金属などを除く）およびその前駆物質を対象としている。図 1-4-1 に示すように、これらの成分には、湿性、乾性および雲沈着のように沈着過程は異なるが、共通、あるいは深く関連する成分がある。例えば降水中の SO_4^{2-} は海塩由来の粒子や化石燃料の燃焼に由来するガス成分の SO_2 、あるいはそれらが粒子化した粒子状 SO_4^{2-} として取り込まれたものなどが考えられる。大気中のガスおよび粒子状成分は乾性沈着成分であり、雲に取り込まれれば雲水成分となり、再びガスや粒子に戻る場合もある。さらに、ガスから粒子に変換する場合には塩としての形態、すなわち陰イオン成分であれば対になる陽イオンがあり、例えば図 1-4-2 に示すように粒子状 SO_4^{2-} の場合は粒子状 NH_4^+ が対イオンとなる場合が多いことなどが分かっている。このように各成分は様々な発生源から大気中に放出され、「反応」および「相の変化」を経て、「分解」あるいは「沈着」として大気から除去される。大気中硫黄成分を図 1-4-3 に、大気中窒素成分の挙動を図 1-4-4 に示す。また「沈着」は生態系における物質の流入であり、生態系への影響評価においても重要な過程である。このような沈着現象全体を把握するには、様々に関係する同種成分はもちろんのこと、しばしば関連する異種成分についてもその挙動を把握する必要がある。本章ではこれら沈着成分の種類を分類し、定義するとともにその主な関連性について整理を行った。なお、沈着成分の「反応」および「相の変化」の過程においては、中間生成物が存在し、また大気中に存在する状況においては同じ成分でもそれぞれ気相、液相および固相に属して平衡状態を示す場合があるなど、極めて複雑であり、ここではそれらの過程における区別については省略している。また、例えばメタンスルホン酸（MSA）など、一部で降水成分や粒子成分として検出、定量されているが、微量で沈着量全体に大きく寄与していない成分については除外している。

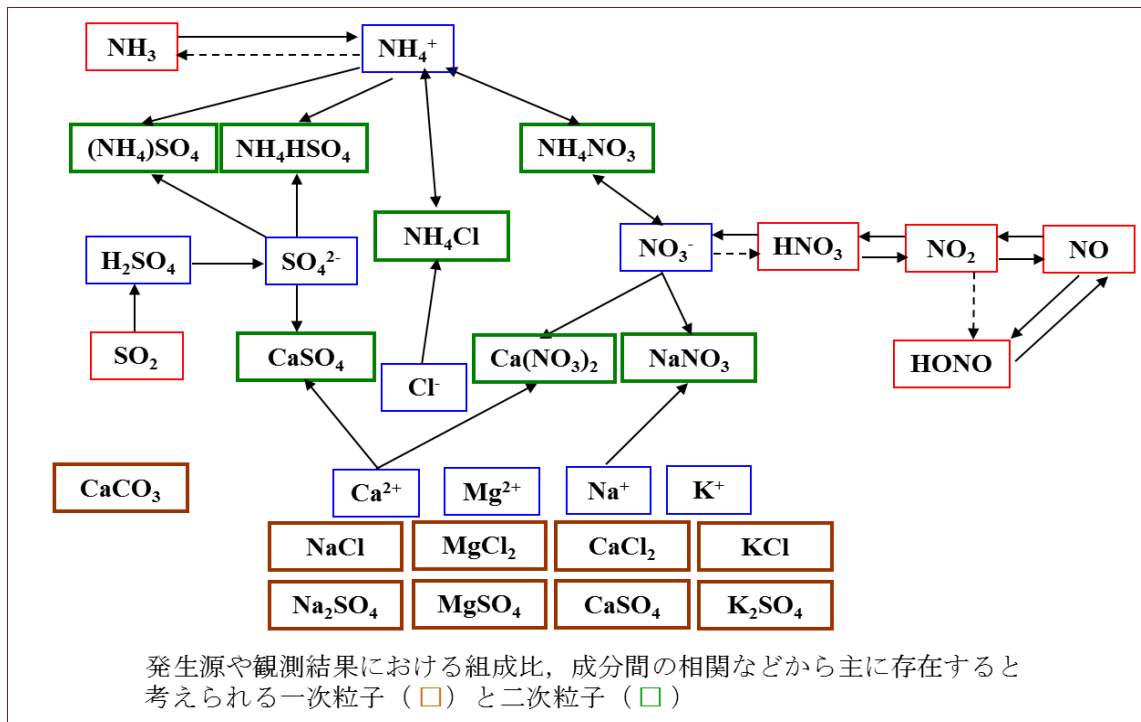


図 1-4-2 主な成分間の変換の組み合わせ

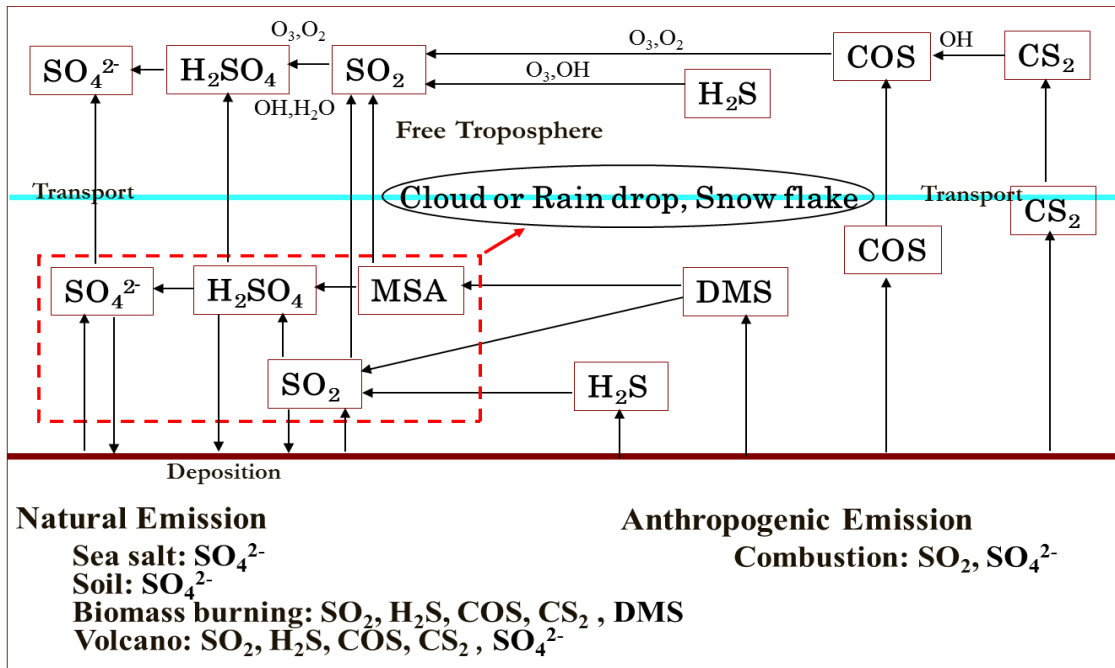


図 1-4-3 大気中硫黄成分の動態

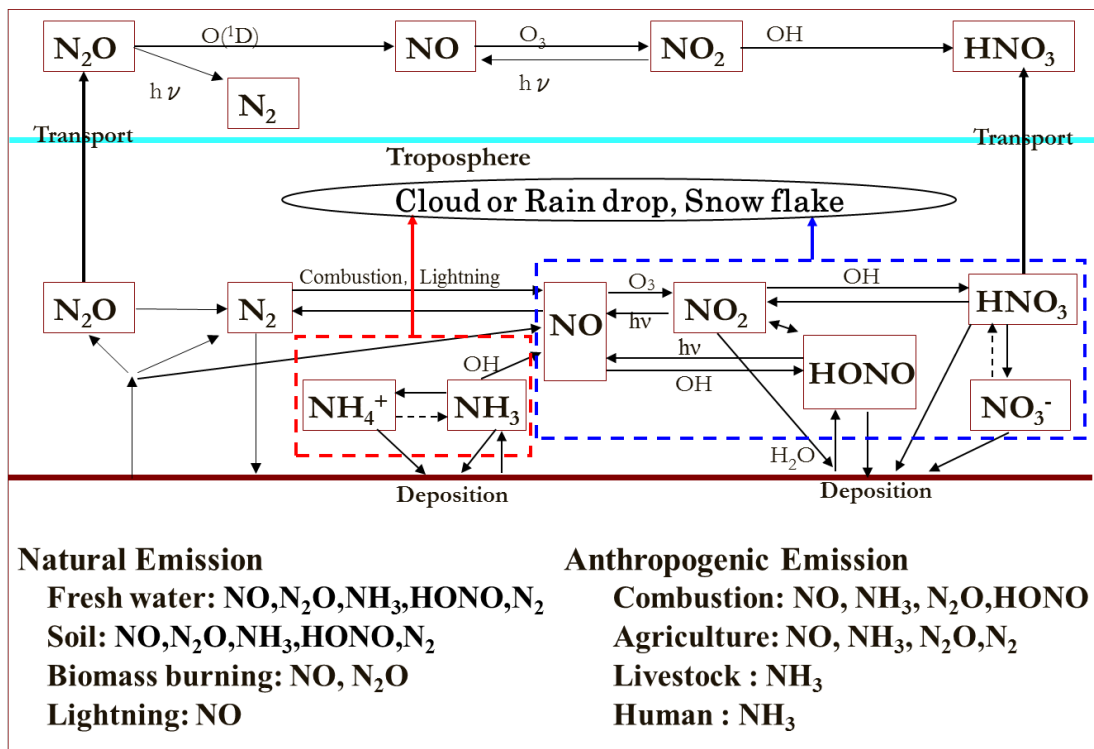


図 1-4-4 大気中窒素成分の動態

4. 1 酸性成分

酸性雨における酸は特殊な場合を除けば、化石燃料の燃焼などに由来する SO_2 および NO_x が硫酸、硝酸などの酸となり、沈着する現象である。このことから、本研究では酸 (H^+) とその対イオンである NSS-SO_4^{2-}

および NO_3^- とそれらの前駆物質に関する成分を酸性成分と呼ぶ。また、降水中、雲水中およびガス・粒子状を問わず、 SO_2 を起源とする成分を SO_y と、 NO および NO_2 を起源とする成分を NO_y と呼ぶ。

▲降水中（雲水中）水素イオン (H^+)

降水中（雲水中） H^+ は pH として測定される。酸性雨において pH は最も有名な指標であるが、一方で取り込まれた酸と塩基のバランスで決定されることから、少しのバランスの違いに大きく左右される場合もある。特に後述する nss-Ca^{2+} および HCO_3^- との関係も含めて、捕集方法、捕集周期などの違いにより、同じ地点で同じ降水を捕集しても pH は異なる場合がしばしばみられる。 H^+ 濃度、沈着量はいずれも降水の酸性化、土壌や陸水の酸性化に関する重要な指標である。

●二酸化硫黄 (SO_2)

SO_2 は、微生物活動によって排出される硫化水素などに由来するもの、火山から放出されるもの、化石燃料の燃焼に由来するものなどがある。かなり水に溶解易く、降水や雲水にも取り込まれる。冬に高濃度となる場合が多いが、暖房などによる排出量の増加と大気が安定状態になりやすいことによる。乾性沈着では SO_4^{2-} よりも沈着量が多い傾向にある。

■粒子状硫酸イオン (粒子状 SO_4^{2-})

粒子状硫酸イオン (SO_4^{2-}) は、海塩由来のもの、土壌粒子中に含まれるもの、火山から放出されるものの他に、 SO_2 の酸化によって生成されるものがある。海塩由来の SO_4^{2-} においては、 Na^+ などが対イオンとなるため、中性塩であり、酸性化には寄与しないことから、非海塩由来成分 (non-sea salt: nss-) として nss-SO_4^{2-} が用いられる場合もある。

微量ながら MSA も夏に観測されるが、 SO_4^{2-} に比べて無視できる程度である。 SO_4^{2-} は NH_4^+ との塩として主に夏に生成されやすい。 SO_2 の酸化などによって生成される二次粒子は微小粒径域にあり、 NO_3^- に比べて微小粒径の割合は多い。

▲降水中（雲水中）非海塩由来硫酸イオン (nss-SO_4^{2-})

海塩由来の SO_4^{2-} においては、 Na^+ などが対イオンとなるため、中性塩であり、酸性化には寄与しないことから、非海塩由来成分 (non-sea salt: nss-) として nss-SO_4^{2-} が酸性成分となる。降水中（雲水中）の nss-SO_4^{2-} 濃度や沈着量は、降水の酸性化、土壌や陸水の酸性化に関する重要な指標である。

●一酸化窒素 (NO)

一酸化窒素（以下 NO ）は、化石燃料の燃焼、雷による大気中窒素 (N_2) と酸素 (O_2) からの生成、土壌、農業活動、 N_2O や NH_3 からの酸化などを起源とする成分である。生成物である NO_2 や HONO から再度、 NO となる場合もある。 NO_x および NO_y の基本的物質であるが、水には溶けにくく、降水や雲水にも直接はほとんど取り込まれず、乾性沈着における沈着量もかなり小さい。

●二酸化窒素 (NO_2)

NO_2 は、 NO からの酸化により生成される。また生成物である HNO_3 などの光分解により再度 NO_2 となる場合もある。 NO より水に溶解易く、降水や雲水にも一部取り込まれる。乾性沈着では HNO_3 に次いで沈着量が多く、 HNO_3 が夏に濃度が高く、沈着量が多いのに対し、冬に濃度が高く、沈着量が多い傾向にある。

●亜硝酸ガス (HONO)

HONO は、化石燃料の燃焼や NO_2 の土壌などへの乾性沈着時に水との反応で間接的に放出されることが報告されている。また NO からの生成もある。かなり水に溶解易く、降水や雲水にも取り込まれる。乾性

沈着では HNO_3 および NO_2 に次いで沈着量が多いと見積もられるが、 NO_2 の沈着時に間接的にその 1/2 が放出されることも報告されており、実質の寄与は評価が難しい。太陽光により NO と OH に分解され易く、従来中間性生物と見なされていたため、その濃度や沈着量に対する報告は少ない。 NO_2 と同様に、冬に濃度が高く、沈着量が多い傾向にある。

●硝酸ガス (HNO_3)

HNO_3 は、 OH ラジカルなどにより NO_2 から生成される。また硝酸アンモニウムなどの塩になった場合は、再度 HNO_3 となる場合もある。極めて水に溶解易く、降水や雲水にも取り込まれる。乾性沈着では最も沈着量が多い傾向にあり、夏に濃度が高く、沈着量が多い。寒冷地では夏も気温が低い場合が多く、 NO_x 濃度は高くとも年間を通して HNO_3 濃度が低い場合も見られる。気温の上昇によって大気中の存在比が増え、沈着量も増加することから温暖化などの影響を受けることが予想される。

■粒子状硝酸イオン (粒子状 NO_3^-)

粒子状硝酸イオン (以下粒子状 NO_3^-) は NH_3 や NaCl 、 CaCO_3 と HNO_3 の反応で塩として生成される。その粒径は微小粒径側および粗大粒径側の双方にピークを持つ二山型の分布を示す場合が多い。これは対イオンの元の粒子の粒径に左右されるためであり、ガス成分同士で生成される NH_4NO_3 の場合は微小粒径側の、海塩粒子や土壌粒子などとの反応で生成される NaNO_3 や $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ の場合は粗大粒径側の寄与が大きい。

▲降水中 (雲水中) 硝酸イオン (NO_3^-)

降水中 (雲水中) の NO_3^- は、 nss-SO_4^{2-} とともに酸の定量的な指標である。 $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 比は降水より雲水 (特に雲底) での比が大きい傾向にある。一方、土壌中では、微生物の活動に使われる際に土壌の酸性化を抑制する働きをする場合がある。また陸水では、湖沼の富栄養化の原因となる栄養塩で、その濃度や沈着量は、 H^+ 、 nss-SO_4^{2-} と同様に降水の酸性化、土壌や陸水の酸性化などに関する重要な指標として用いられる。降水と雲水の比較では、 nss-SO_4^{2-} に比べて、より雲水中の濃度が高い (より濃縮されている) 傾向がみられる。

4. 2 窒素成分

窒素成分は、酸性化だけでなく、栄養塩としても重要であり、特に通常施肥が行われない森林に対する影響は大きく、窒素過剰による窒素飽和が今後の重要な問題となることが指摘されている (伊豆田, 2006)。また、窒素は陸水に対しては富栄養化の原因となる成分であり、窒素制限の湖沼などでは窒素流入量の増加による藻類の大発生を引き起こすことも考えられる。さらに、乳児への健康影響を中心に問題となっている地下水の高濃度硝酸性窒素問題では、施肥の過剰が主な原因であり、降水成分の寄与は 1 割程度とみられているが、乾性沈着及び雲沈着を含めた窒素成分沈着量の十分な検討はなされておらず、施肥の過剰を抑制する上でも大気からの窒素成分の沈着量評価は不可欠である。

大気中の窒素成分としては大気組成の約 78% を占める窒素ガス (N_2) が最も量が多く、窒素循環の中でもその寄与は無視できない。しかし、 N_2 を利用できる窒素固定能力を持ったシアノバクテリアやマメ科の植物の共生菌などの一部の生物を除いては、生物が栄養素として利用できるのは無機の酸化態窒素とアンモニア態窒素であり、これらの大気沈着量の評価が極めて重要となる (Galloway *et al.*, 2004; Shepon *et al.*, 2008; Shepon *et al.*, 2007)。

これら窒素成分は、前述したように中国では NO_x 排出量が増大しており (Tian *et al.*, 2005) , さらに施肥に伴う NH_3 の負荷量の増大も報告されている (林, 2003) 。さらに、窒素成分沈着量における HNO_3 の寄与は大きく、また HNO_3 濃度は気温の上昇によって増大することから、今後の温暖化傾向による大気組成の変化、沈着形態の変化についても検討する必要があると考えられる。これらのことから、大気中の窒素成分の挙動および沈着量把握は重要なテーマとなっている。中でも、 HONO は窒素成分として大気中濃度、沈着量ともに無視できない寄与を示すと考えられるが (Cape *et al.*, 1992) , これまでモニタリングネットワークに対応した簡易な方法はなかったため評価例は少なく、今後の重要なモニタリング課題ともなっている。なお、前述の SO_y および NO_y と同様に、降水中、雲水中およびガス・粒子状を問わず、 NH_3 を起源とする成分を NH_y と呼ぶ。

●一酸化窒素 (NO)

前述

●二酸化窒素 (NO_2)

前述

●亜硝酸ガス (HONO)

前述

●硝酸ガス (HNO_3)

前述

■粒子状硝酸イオン (粒子状 NO_3^-)

前述

▲降水中 (雲水中) 硝酸イオン (NO_3^-)

前述

●アンモニアガス (NH_3)

NH_3 は、農業で使われる肥料や酪農の家畜の糞尿、化石燃料の燃焼などに由来する成分であり、さらに施肥していない土壌や陸水、湿地などからの放出もある。また HNO_3 、 HCl との反応で生成す NH_4NO_3 、 NH_4Cl などの粒子がガス化して再度 NH_3 となる場合がある。水に溶解易く、降水や雲水にも取り込まれる。乾性沈着では NH_4^+ より沈着量が多い傾向にあり、夏に濃度が高く、沈着量が多い。

■粒子状アンモニウムイオン (粒子状 NH_4^+)

粒子状アンモニウムイオン (以下粒子状 NH_4^+) は、 NH_3 と HNO_3 、 HCl 、 H_2SO_4 などとの反応で NH_4NO_3 、 NH_4Cl 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ といった塩として存在する。ガス成分から粒子成分になる二次粒子であり、いずれも粒径が小さい。気温の上昇などにより、ガスに変換され易い。

▲降水中 (雲水中) アンモニウムイオン (NH_4^+)

降水中 (雲水中) NH_4^+ は、酸を中和するアルカリ成分であるが、土壌に沈着した後は微生物の活動に使われる際などに土壌の酸性化を促進する働きをすることが知られている。また NO_3^- と同様に、陸水では湖沼の富栄養化の原因となる栄養塩で、その濃度や沈着量は H^+ 、 NO_3^- と共に土壌の酸性化などの重要な指標である。降水と雲水の比較では、 nss-SO_4^{2-} に比べて、より雲水中の濃度が高い (より濃縮されている) 傾向がみられる。

4. 3 海塩成分

海塩由来成分には、 Na^+ 、 Cl^- 、 Mg^{2+} の他、 ss-SO_4^{2-} 、 ss-Ca^{2+} 、 ss-K^+ などがあるが（ss：sea saltの略）、ss成分は計算値であり、海塩成分の指標となるわけではないことから、ここでは分類から除外した。

■塩化物イオン（粒子状 Cl^- ）、▲降水中（雲水中）塩化物イオン（ Cl^- ）

塩化物イオン（以下 Cl^- ）は、主に海塩由来の成分であるが、ごみ焼却場から排出される、あるいは火山から放出される塩化水素（以下 HCl ）などが降水を酸性化する場合もあり、酸性成分として重要となる場合がある。なお、土壌や陸水では海塩由来成分の指標として用いられる場合もある。

■ナトリウムイオン（粒子状 Na^+ ）、▲降水中（雲水中）ナトリウムイオン（ Na^+ ）

ナトリウムイオン（以下 Na^+ ）は、海塩が輸送されにくいモンゴルや中国内陸部などでは土壌由来の寄与も無視できないが、主に海塩由来の成分と考えられている。特に海に囲まれた日本ではほぼ全てが海塩由来とされる場合が多い。降水中（雲水中）の SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} などの海塩由来の割合を算出するのに用いられ、非海塩由来成分（non-sea salt: nss-）は、海塩組成比から Na^+ を基準に海塩由来の SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} を算出し、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} から差し引いた残りを nss-SO_4^{2-} 、 nss-Ca^{2+} と表す。

■マグネシウムイオン（粒子状 Mg^{2+} ）、▲降水中（雲水中）マグネシウムイオン（ Mg^{2+} ）

マグネシウムイオン（以下 Mg^{2+} ）は Na^+ と同様に、主に海塩由来の成分である。 Na^+ が海塩由来成分であることをチェックする場合に、 Na^+ と Mg^{2+} の比がチェックされる。 Na^+ より濃度が低いため、非海塩由来成分の算出にはあまり用いられないが、 Na^+ が他の発生源の影響を受ける場合など、海塩の重要な指標となる。

4. 4 アルカリダスト成分

■カルシウムイオン（粒子状 Ca^{2+} ）、▲降水中（雲水中）非海塩由来カルシウムイオン（ nss-Ca^{2+} ）

カルシウムイオン（以下 Ca^{2+} ）は、海塩、土壌粒子（黄砂などを含む）、道路ダスト等に由来する成分である。海塩由来成分は中性塩であり、酸性化や中和には寄与しない。そこで酸を中和するアルカリとして降水に含まれる成分を考え、非海塩由来成分（non-sea salt: nss-）として非海塩由来カルシウムイオン（以下 nss-Ca^{2+} ）が用いられる。土壌や道路ダストでは CaCO_3 として存在するが、 SO_2 濃度が高い場合などは CaSO_4 として塩を形成している場合もある。黄砂などでは CaCO_3 として存在する場合が多く、降水中（雲水中）に取り込まれた場合は、後述する HCO_3^- が中和反応を引き起こすため、 HCO_3^- とともに nss-Ca^{2+} 濃度、沈着量の減少は、 H^+ 濃度および沈着量の増加、すなわち酸性化を引き起こす原因となる場合があり、降水の酸性化に関する重要な指標である。

▲降水中（雲水中）炭酸水素イオン（ HCO_3^- ）

炭酸水素イオン（以下 HCO_3^- ）は、pHが6以上の場合などに大気中の CO_2 が溶け込んだものと土壌や道路ダストに含まれる CaCO_3 が降水などに取り込まれることによってイオン化したものがある。前者は化学平衡式により、容易にその濃度が推測されるが、後者による HCO_3^- 濃度の把握は難しく、測定あるいは対イオンである nss-Ca^{2+} 濃度からの推定などが検討されている。 H^+ と反応し、中和するため、降水の捕集周期内に HCO_3^- 濃度の高い降水の他に複数の降水が合った場合のpHは、個別に捕集した場合の平均pHより高くなる傾向にある。また通常はあまり測定されない成分であり、データの精度管理に用いられるイオンバランス（R1）、電気伝導率バランス（R2）には考慮されない場合も多く、結果としてR1、R2が基準外

となるなどの原因となる場合も多い。nss-Ca²⁺ とともに HCO₃⁻濃度、沈着量の減少は、H⁺濃度および沈着量の増加、すなわち酸性化を引き起こす原因となる場合があり、降水の酸性化に関する重要な指標である。

4.5 その他の成分

■カリウムイオン（粒子状 K⁺）、▲降水中（雲水中）カリウムイオン（K⁺）

K⁺は、海塩や化石燃料、あるいはバイオマスの燃焼にも由来するが、降水試料が植物の種子や葉、鳥の糞尿や吐しゃ物などに汚染された場合にも高濃度となることから、試料の汚染などに対しては重要な指標となる。

▲降水中リン酸イオン（PO₄³⁻）

PO₄³⁻は、降水試料が虫の混入や鳥の糞尿の混入などによって汚染された場合にも高濃度となることから、試料の汚染などに対しては重要な指標となる。

●ガス状有機酸、▲降水中有機酸

有機酸の濃度や沈着量は、国内での観測例はあまり多くはない。有機酸で主要なものはギ酸や酢酸であり、発生源は人為発生源と森林である。しかし、降水試料の場合は試料ボトル内に蟻が混入すると検出される場合があるので、注意が必要である。

●ガス状フッ素化合物、■粒子状フッ素化合物、▲降水中フッ化物イオン

フッ化物イオンは、海塩成分でもあるが、臭素イオン（Br⁻）と同様に、Cl⁻や SO₄²⁻に比べるとその存在量は少ない。海塩以外の主要な発生源はアルミ精錬工場、フッ化物製品工場、レンガ工場などが挙げられるが、一般的にはフッ素化合物の濃度や沈着量はあまり観測されない。

以上のように、大気沈着成分は酸性成分、窒素成分、海塩成分、アルカリダスト成分およびその他の成分について整理を行ってきたが、本研究では人為発生源に由来し、一般的に環境問題として重要度の高い成分、すなわち、酸性雨として重要視された SO_x および NO_x、さらに NH₃ 由来の NH₄⁺などを加えた栄養塩として重要な窒素成分、また黄砂および砂漠化・乾燥化の指標ともなる酸を中和する塩基性物質である CaCO₃ 由来の Ca²⁺などが対象である。

5. 本研究の目的と意義

大気沈着過程として、降水などによる湿性沈着、その前駆物質であるガス・粒子状成分が直接沈着する乾性沈着、さらにオカルトデポジションの中でも沈着量が無視できない報告がある雲沈着の3つの沈着過程が重要であることを示した。一方、このような沈着プロセスあるいは相としての物理的な分類だけではなく、硫黄や窒素およびベースカチオンなどの構成元素や成分、あるいは酸、塩基および中性塩などの反応や影響を考慮した性質としての化学的分類も重要であることも示した。本論文では、表 1-5-1 に示すようにこれらの沈着プロセスなどの物理的分類を中心としながらも、常に化学的分類による関係性を視野に入れ、広く一般的に適応可能な環境試料の測定から沈着量評価までの方法を確立することを目的として行うこととした。以下にさらに具体的内容について示す。

表 1-5-1 大気沈着の物理的および化学的分類

			化学的分類						
			酸			塩基		中性塩 海塩	
			水素	硫黄	窒素		土壌		
H ⁺	SO _y	硝酸態 NO _y		アンモニア態 NH _y	Ca	Na, Cl, Mg			
物理的分類	乾性沈着	Dry	Gas	SO ₂	NO, NO ₂ , HONO, HNO ₃		NH ₃		
			Particle	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻		NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Na ⁺ , Cl ⁻ , Mg ²⁺
	雲沈着	Cloud		H ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Na ⁺ , Cl ⁻ , Mg ²⁺
	湿性沈着	Wet		H ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Na ⁺ , Cl ⁻ , Mg ²⁺

- (1) これまでの沈着量研究の経緯では湿性沈着に近い降水成分の研究が 1980 年代まで進められてきた後、降水時開放型と呼ばれる捕集法によって得られる降水成分データを湿性沈着と定義してきたことを示した。しかし、一方でそれまでの常時開放型により得られた「降水成分」との区別やデータ比較の違いについては、科学的な根拠から明確に整理が行われてきておらず、比較が困難である場合が多いことは明らかにされてきていない。また、捕集期間が異なる場合などの違いについても十分明らかにされてきたとは言えない状況にあることが認められた。
- (2) 乾性沈着においては、「湿性降下物」、「乾性降下物」と呼ばれる原因ともなった 1990 年代前半のバケットを用いた代理表面法の時代から、2000 年代には沈着速度と大気中濃度の積から沈着量を求めるフラックス法が中心となってきたことを示した。しかし同時に、観測網におけるガス・粒子状成分の測定方法で用いられているフィルターパック法などにはまだ課題があること、さらに評価方法である沈着速度の算出にも課題があることは明らかである。加えて、雲沈着は評価例さえ少なく、ようやく沈着量研究が始まった段階にあることが認められた。
- (3) 本研究では、人為発生源に由来し、一般的に環境問題として重要度の高い酸性成分、窒素成分、アルカリダスト成分を対象に、前述した大気汚染物質の沈着量評価を体系的に整理し、観測方法および評価方法について、これまでの研究成果を踏まえ、観測現場の見地からその問題点を明確にした。その上で、改良、新手法の開発、あるいは開発のための予備的研究を行い、現時点での湿性、乾性および雲沈着評価方法を示し、さらに、その方法を用いて、著者の研究フィールドである北海道の大気沈着評価結果から改良成果を示すとともに未だ残された課題を明らかにすることを目的とした。
- (4) 本研究には、HONO の測定方法などの世界で唯一の研究成果も含まれており、まとめられた様々な観測網や地域モニタリングのための最新の沈着量評価方法は、国内および東アジアの観測網だけでなく、欧米の観測網への反映も期待されるものである。

II 沈着量の評価方法の課題と対策

湿性沈着のように観測結果を直接評価に用いることが出来る場合と乾性沈着のように、大気中のガス・粒子成分濃度を測定し、それに気象条件などから算出された沈着速度を乗じて、乾性沈着量を評価する過程が必要な場合がある。しかし、いずれも評価を行うにあたっては、観測がまず優先される。

沈着量の観測に関しては①目的、②地点の選定、③捕集装置、捕集単位の選択、④捕集装置の管理、現地操作及び試料保存、⑤測定・分析、⑥データの取扱いと精度の評価が項目として挙げられる。本研究では I 章で示したように、測定網や地域モニタリングとしての観測であり、観測目的は広域の、あるいは他の地域の観測結果と比較可能な方法で、かつ安価で長期継続可能なモニタリングをまず目標としている。また、観測地点の選定については、都市部の状況を把握する都市域、広域的な状況を把握する、あるいは長距離輸送汚染物質の状況を把握するための田園地域および遠隔地域、生態系影響を観測するための山間部などの地域があり、近隣の発生源からの距離などの条件設定がある。いずれも、具体的な目的に応じて選定が行われる。その上で目的物質以外（砂塵、昆虫、植物の葉や種子）の混入がなく、局地的な気象条件、発生源の影響を受けないよう、大きな広場の中心などに設置することなどの選定条件も求められる。これらについては、酸性雨等調査マニュアルなどでも示されており（環境庁、1988；1990b；1993；1998；環境省、2001；EANET, 2000b；NADP, 1999; 2009；EMEP, 2002；WMO, 2005）、本研究で用いている沈着量データもこれらのマニュアルなどに従って得られた観測結果である。

本章では、沈着過程の種類別に、共通する③～⑥の観測における課題、また乾性沈着評価において必要な沈着速度の算出における課題、さらには雲沈着評価における課題について検討を行い、その対策として行ってきた調査研究成果を示すことを目的とする。なお、測定・分析における、分析精度の管理、評価を行う上でのイオンバランス、電気伝導率バランス、また非海塩由来成分の算出などについては、共通する課題であり、以下に示す。

(1) イオンバランスおよび電気伝導率バランス

湿性沈着や雲沈着試料においては、その分析結果の精度保障に主に用いられるのが、イオンバランス（以下 R1）と電気伝導率バランス（以下 R2）である。R1 は電気的中性の原理に基づき陽イオンによる電荷と陰イオンによる電荷が水溶液中では同量であること、加えて経験的に主な成分だけでバランスが取れることから指標となっている。一方、各イオンは種類によって電気伝導率への寄与が異なり、かつその濃度に比例する。そこで、主なイオン成分濃度を把握し、それぞれの電気伝導率への寄与を合計することによって計算上の電気伝導率が算出できることから、R2 はこの算出値と実測値が対応することから指標となっている。これらの指標値が基準外の場合は、再測定が行われる。この際、測定値の再確認だけでなく、R1 および R2 が基準外となっている原因を明らかにすることも大切であり、イオンクロマトグラフによる未測定成分の存在の確認も必要である。pH が高い場合など、通常未測定のもの HCO_3^- の存在が考えられる場合などは別に濃度測定を行い、R1 および R2 の再評価が望ましい。

R1 および R2 の算出および評価は、時代とともに変遷してきた経緯がある。環境省（当時環境庁）の第 1 次～第 3 次調査と同様に、1997 年度までは酸性雨等調査マニュアルなど（環境庁、1988；1990b; 1993）に従って以下のように R1 および R2 を算出し、測定データの精度管理を行ってきた。

$$R1 = C/A$$

$$R2 = \Lambda_{cal} / \Lambda_{meas}$$

R1 あるいは R2 が 0.8 から 1.2 の範囲外の場合は再分析を行うこととなっている。

(C:陽イオンの合計, A:陰イオンの合計, Λ_{cal} : 成分濃度から算出される電気伝導率, Λ_{meas} : 実測された電気伝導率)

しかし、1998 年度以降は、低濃度と高濃度では分析精度が異なることから、低濃度ではより広い許容範囲を、高濃度ではより厳しい基準となるよう基準の変更が行われ、湿性沈着モニタリング手引書など（環境庁、1998；環境省、2001；EANET、2000b、原、1991c）では、以下のように R1 および R2 を算出しているようになっている。

$$R1 = (C-A) / (C+A)$$

$$R2 = (\Lambda_{cal} - \Lambda_{meas}) / (\Lambda_{cal} + \Lambda_{meas})$$

ここで、R1 および R2 の評価方法は以下のとおりである。

R1 の場合

- ① (C+A)が $50 \mu\text{eq L}^{-1}$ 未満の場合、R1 は±30%を基準内とする
- ② (C+A)が $50 \sim 100 \mu\text{eq L}^{-1}$ の範囲の場合、R1 は±15%を基準内とする
- ③ (C+A)が、 $100 \mu\text{eq L}^{-1}$ を超える場合、R1 は±8%を基準内とする。

R2 の場合

- ① Λ_{meas} が 0.5 mS m^{-1} 未満の場合、R2 は±20%を基準内とする。
- ② Λ_{meas} が $0.5 \sim 3 \text{ mS m}^{-1}$ の範囲の場合、R2 は±13%を基準内とする。
- ③ Λ_{meas} が 3 mS m^{-1} を超える場合、R2 は±9%を基準内とする。

R1 および R2 のいずれかが基準外の試料は再分析を行う。

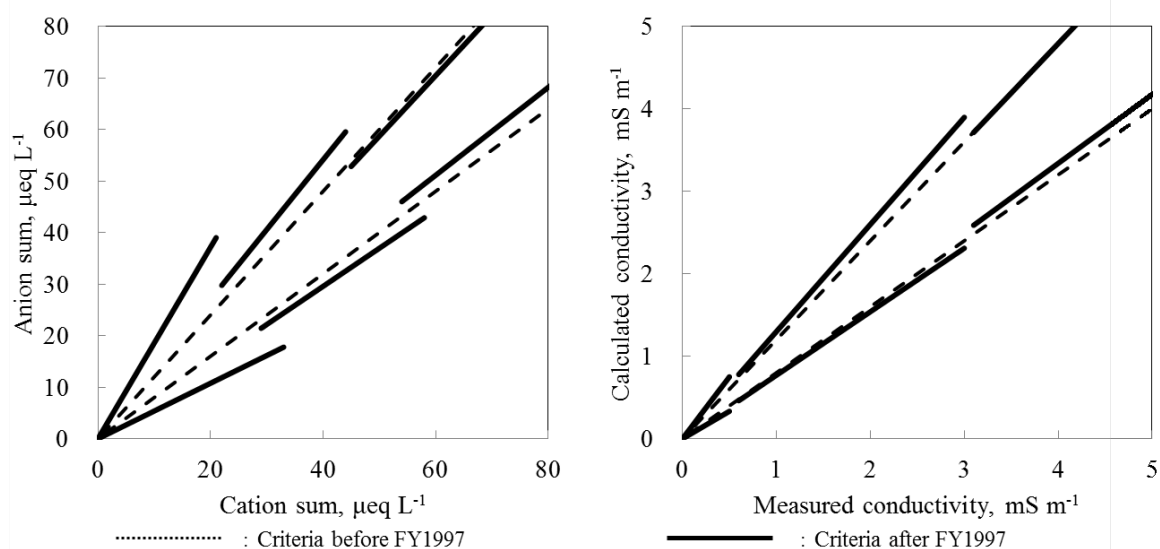


図 2-1-1 イオンバランスおよび電気伝導率バランスの従来基準と現在の基準

これらの基準においては、図 2-1-1 に示すように、以前の基準では問題なくても新しい基準では問題となる場合、またその逆の場合もあり、一律に同じ精度管理状況とは判断できない。しかし、分析精度管理上、

その相違はわずかであり、同レベルの精度管理が行われてきたと判断されることから、1987年度以前とそれ以降のデータも同様に扱って解析が可能と判断される。

本研究では、湿性沈着および雲沈着試料はもちろん、乾性沈着試料における粒子成分と主に HNO₃ 捕集に用いられるナイロンフィルター（ポリアミドフィルターとも呼ばれる）については R1 および R2 にて分析精度の確認を行っている。

これら分析精度の管理においては、同じ試料を複数の機関で相互に測定・分析した結果を比較する分析精度の機関間比較（inter laboratory comparison）も精度保証を行う上で有効である。このような精度管理調査では人工的に作成された試料を用いて行われる。これまでの精度管理調査は、湿性沈着は 90 年代から、乾性沈着成分調査では 2005 年からフィルターパック法について行われてきた (Noguchi *et al.*, 1995b; EANET, 2004; 2005; 2006; 2007; 2008)。また、パッシブサンプラーについても全国環境研協議会北海道東北支部などでは 2003～2005 年度に精度管理調査が行われている(全国環境研協議会 北海道・東北支部 酸性雨調査専門部会, 2006; 2007; 2008)。

(2) 非海塩由来成分の算出

降水中の物質および粒子物質においては、海塩成分の比は、測定結果のチェックだけではなく、非海塩成分（non-sea salt: nss-を接頭語とする）の算出のためにも重要である。非海塩成分の算出にあたっては、Na⁺、Cl⁻及び Mg²⁺成分の相関が高く、その比が海塩組成比に近いことを確認することが必要である。その上で Na⁺がすべて海塩由来成分であると仮定し、海塩組成比の割合で SO₄²⁻や Ca²⁺の海塩由来分を算出し、残りを非海塩由来(non-sea salt: nss-)とする。大気において Na⁺を海塩由来成分の指標として用いるのは Cl⁻はごみ焼却場などからの HCl など海塩以外の発生源の影響が大きい場合があること、また酸性ガスとの反応で HCl ガスに変換される場合があること、Mg²⁺は濃度が低く分析誤差の影響が大きいことなどのためである。

海塩成分の組成を表 2-1-1 に示す（野口, 2000b）。全体的な海塩成分の組成は海底堆積物との物質収支により、殆ど変化しないと考えられているが、山形沖や利尻沖などの局地的な表面海水の海塩組成比は、よく用いられる海洋観測指針などの比とやや異なっている場合がみられ、ローカルな地域での物質収支を検討する場合には注意する必要がある。また発生源が海水の場合、Na⁺に比べて

表 2-1-1 海塩組成比

	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Mg ²⁺	Ca ²⁺	K ⁺
	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L
Lyman & Fleming (1941) ^a	456.4	535.1	54.9	106.3	20.6	9.8
Sverdrup et. al (1941) ^a	459.0	535.4	55.2	104.7	20.1	9.7
Goldberg, Sugawara (1957) ^b	456.5	536.0	56.3	107.0	20.1	9.7
標準海水 ^b	465.6	545.6	56.0	108.4	21.0	9.9
環境科学大事典(1981) ^c	456.5	536.0	55.3	111.1	20.0	9.7
環境科学事典(1986) ^d	468.3	546.0	56.5	106.2	20.6	10.2
海洋観測指針(1990) ^e	459.1	535.4	55.2	104.5	20.0	9.7
北野 康(1990) ^f	463.0	535.4	55.2	104.5	20.0	9.7
半谷ら ^g	459.2	535.4	55.2	104.7	20.0	9.7
飯田(山形沖) ^g	500.0	602.5	42.9	103.2	14.7	10.1
野口(利尻沖) ^h	467.4	536.1	50.6	112.7	20.7	11.5
	Na比(当量)					
	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Mg ²⁺	Ca ²⁺	K ⁺
	%	%	%	%	%	%
Lyman & Fleming (1941) ^a	100.0	117.2	12.0	23.3	4.5	2.2
Sverdrup et. al (1941) ^a	100.0	116.7	12.0	22.8	4.4	2.1
Goldberg, Sugawara (1957) ^b	100.0	117.4	12.3	23.4	4.4	2.1
標準海水 ^b	100.0	117.2	12.0	23.3	4.5	2.1
環境科学大事典(1981) ^c	100.0	117.4	12.1	24.3	4.4	2.1
環境科学事典(1986) ^d	100.0	116.6	12.1	22.7	4.4	2.2
海洋観測指針(1990) ^e	100.0	116.6	12.0	22.8	4.4	2.1
北野 康(1990) ^f	100.0	115.6	11.9	22.6	4.3	2.1
半谷ら ^g	100.0	116.6	12.0	22.8	4.3	2.1
飯田(山形沖) ^g	100.0	120.5	8.6	20.6	2.9	2.0
野口(利尻沖) ^h	100.0	114.7	10.8	24.1	4.4	2.5

a) 日本塩学会, 1961 b) 共立出版, 1940 c) 講談社, 1980 d) 東京化学同人, 1985 e) 酸性雨調査研究会, 1993 f) 北野, 1990 g) 飯田, 1993 h) 野口, 2000b

SO₄²⁻は飛散しにくい場合があるため、nss-SO₄²⁻を過小評価してしまう例が報告されており（Wolff and S. Martin, 1998）、非海塩由来成分のより正確な算出は、今後さらに検討する必要がある。

1. 湿性沈着

湿性沈着量は、降水成分濃度と降水量の積であり、降水試料の質と量の把握により沈着量評価が可能である。乾性および雲沈着のように試料の量や質の把握の他に沈着速度などを検討する必要はない。そのため、試料捕集法の検討がそのまま沈着量評価の検討となる。

湿性沈着捕集法は降水時に蓋が開く降水時開放型捕集法（ウェットオンリー型）が世界標準となっているが、電源のない山間部などバルク型による試料捕集もまだ広く用いられている。降水試料の捕集方法は大きく分けて、このバルク型とウェットオンリー型による捕集法である（大気環境学会 酸性分科会、酸性雨研究会、1996）。これらの違いはI章に示したように非降水時における乾性沈着成分の影響の違いが主である。そのため、乾性および雲沈着量との比較などを行う場合はウェットオンリー型による捕集を行う必要がある。しかし、バルク型による捕集は歴史が長く、長期的トレンドを評価するには有効であり、現在も調査が継続されている地点は重要である。また、日単位の捕集など、降水時の試料のみを用いる場合は乾性沈着の寄与が小さく、バルク型であってもウェットオンリー型と同様に扱われる場合もある（EMEP, 2002）。さらに、海外との共同調査の場合などは、電源の確保が困難なことや高価なウェットオンリー型の装置設置が困難なことからバルク型による調査方法を用いられる場合がある（北方圏フォーラム、1998；1999；2002；野口ら、2000a, Noguchi, 1999）。

バルク型による調査結果からウェットオンリー型による湿性沈着量を評価できれば、長期的なトレンドを検討する上で有効であり、かつ捕集方法の異なる地点間の比較も可能となる。しかし、乾性沈着成分の構成、気象条件などの条件が異なることから、バルク型による調査結果をウェットオンリー型による湿性沈着量に換算できるとは限らない。また、バルク試料同士、ウェットオンリー試料同士であっても捕集周期が異なる場合など、そのまま比較できる保証はない。さらに、北海道では降雪および積雪としての試料があり、これらの捕集または採取方法とその評価についても検討が必要である。

1. 1 常時開放型と降水時開放型捕集装置および捕集周期の違い

バルク型とウェットオンリー型など異なる捕集方法による調査結果を比較する際には、測定結果の違いが捕集方法の違いによるものではないことを示す必要がある、それぞれの特性を理解した上で解析しなければならない。また、捕集方法だけではなく、捕集周期による違いも考慮する必要がある。さらに、それによって降水の平均pHなども異なる場合があり、注意が必要である。

表 2-1-2 測定項目における比（Weekly Bulk を 100 とした場合）

	Number of data	Precipitation amounts	Cond.	H ⁺	nss-SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	nss-Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺
		mm	μS m ⁻¹	μeq L ⁻¹								
Weekly Bulk	-	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Weekly Wet	223	109	63	109	66	62	53	79	51	29	53	46
Semi-monthly Wet	35	87	63	48	-	83	53	-	54	52	-	-
- : correlation coefficient ≤ 0.5												

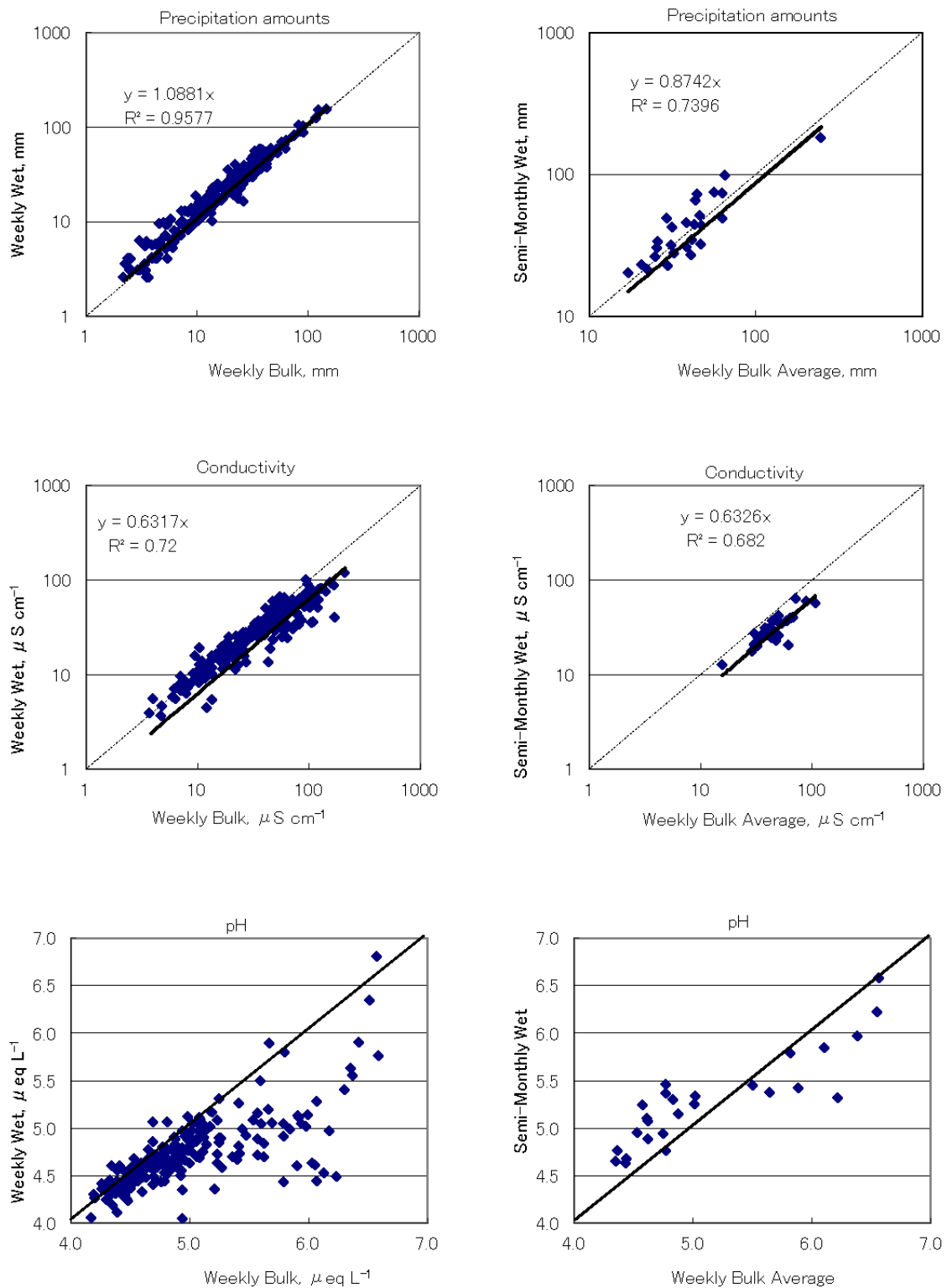


図 2-1-2 (1) 降水量, 電気伝導率および pH の比較

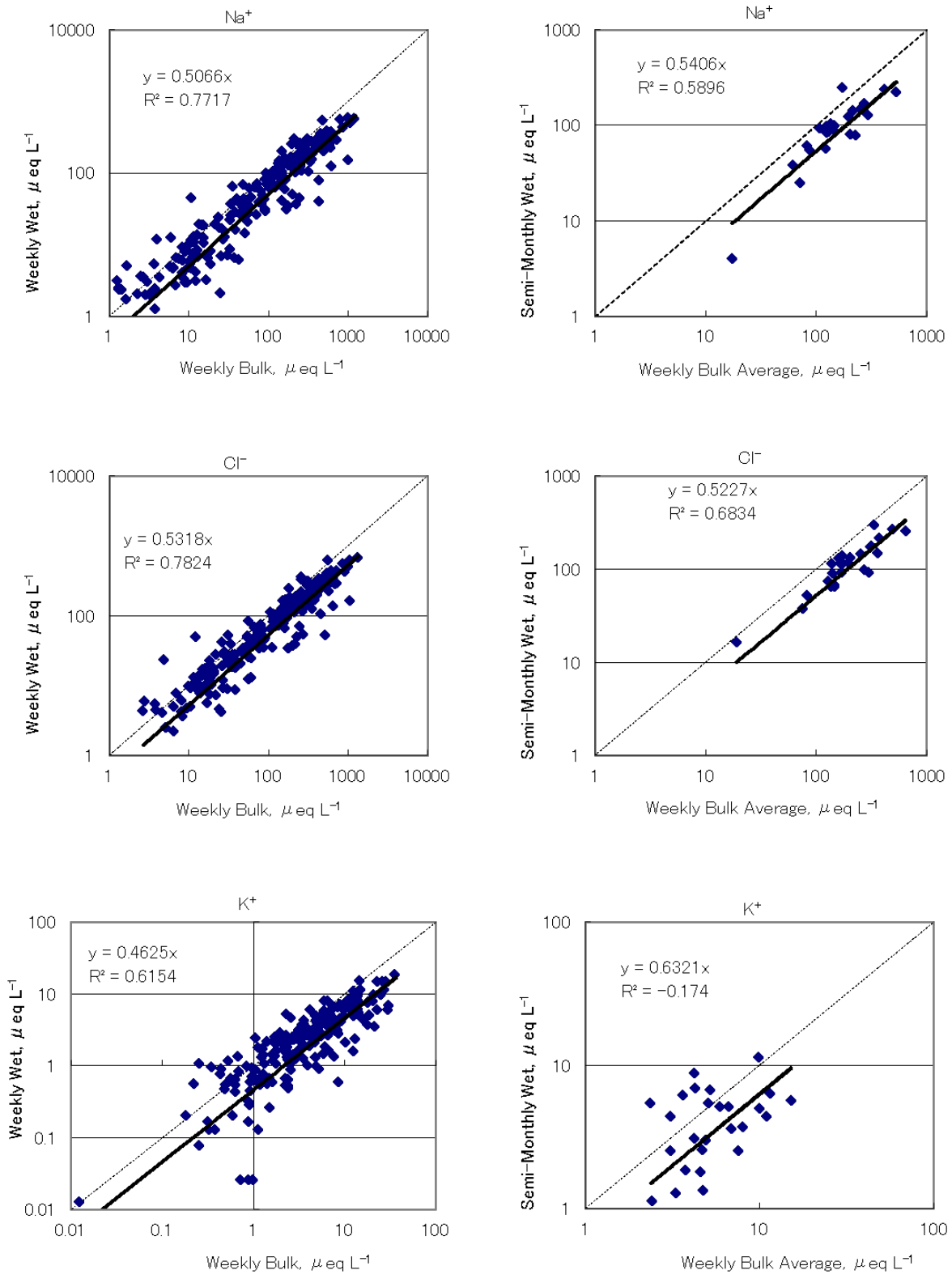


図 2-1-2 (2) Na⁺, Cl⁻および K⁺濃度の比較

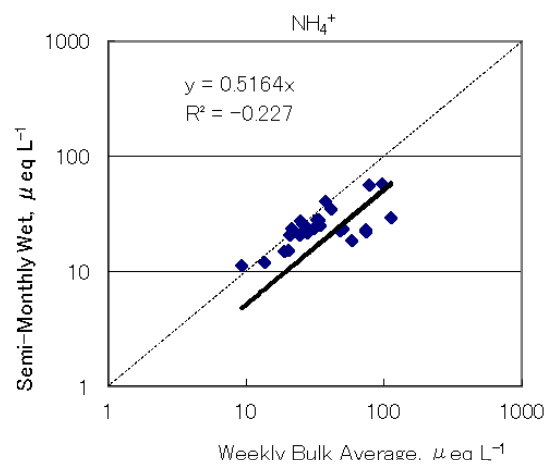
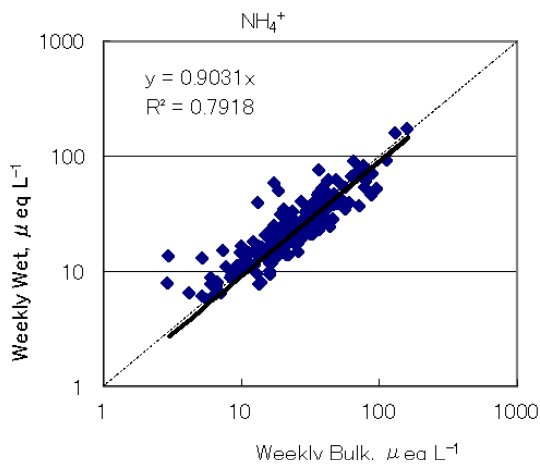
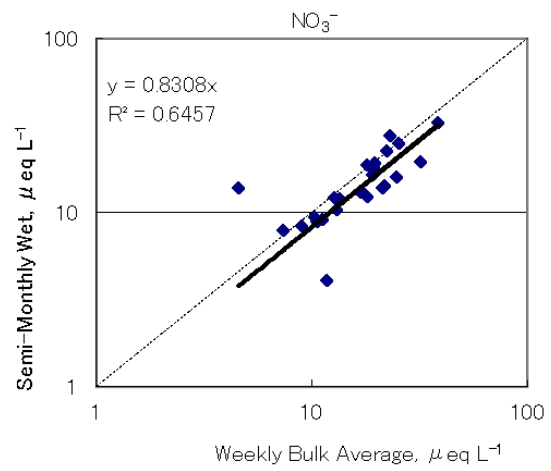
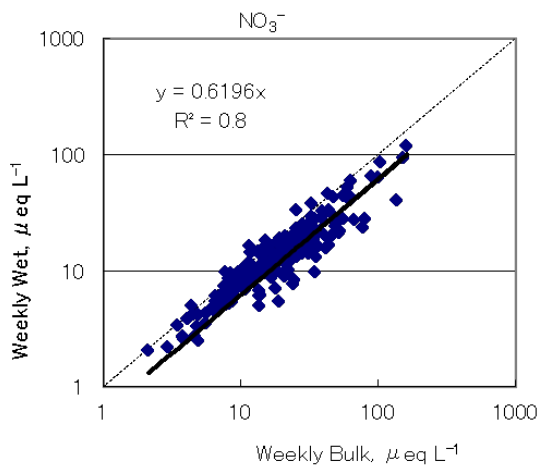
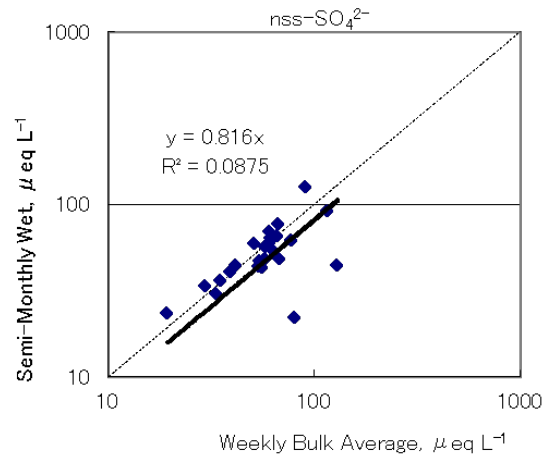
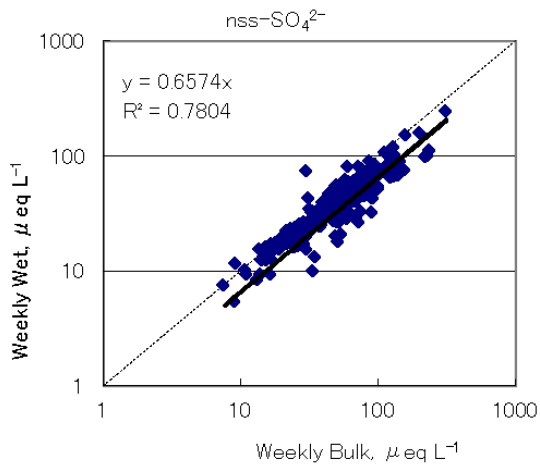


図 2-1-2 (3) nss-SO₄²⁻, NO₃および NH₄⁺濃度の比較

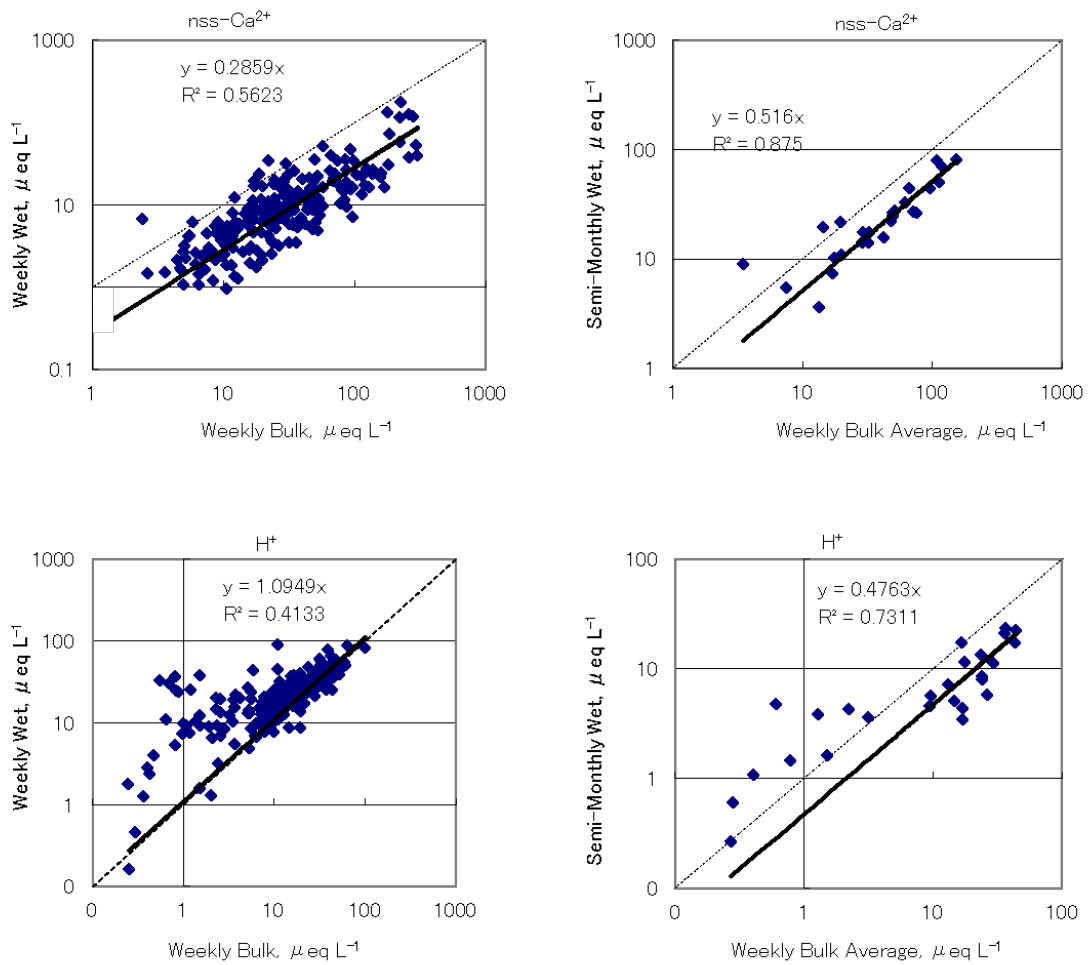


図 2-1-2 (4) nss-Ca²⁺および H⁺濃度の比較

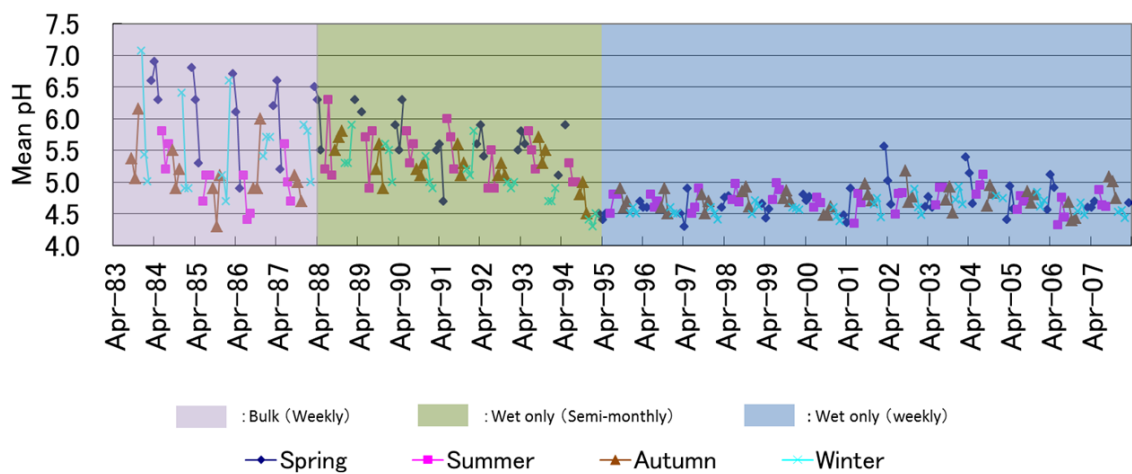


図 2-1-3 札幌における pH の変動

図 2-1-2 および表 2-1-2 は、札幌にて週単位で捕集されたバルクとウエットオンリー試料、週単位で捕集されたバルク試料の半月単位に合わせた降水量の重み付け平均値と半月単位（2週単位を含む）で捕集されたウエットオンリー試料の比較である。週単位のバルクとウエットオンリー試料の比較では H^+ 濃度を除いて、いずれもバルク試料における降水成分濃度がより高く、 $nss-Ca^{2+}$ で顕著である。一方 pH では、バルク試料はウエットオンリー試料と同程度か、より高い傾向にある。これは土壌や道路ダストなどに含まれる $CaCO_3$ による中和が大きく影響したと考えられた（野口ら, 2003c）。このことは、図 2-1-3 に示す札幌における採取方法の変更が pH に及ぼす影響でも確認できる。

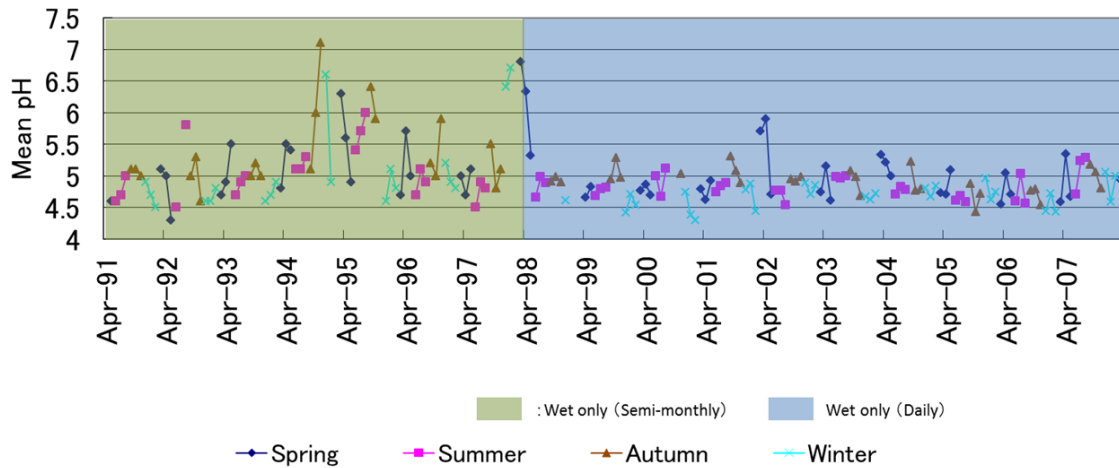


図 2-1-4 利尻における pH の変動

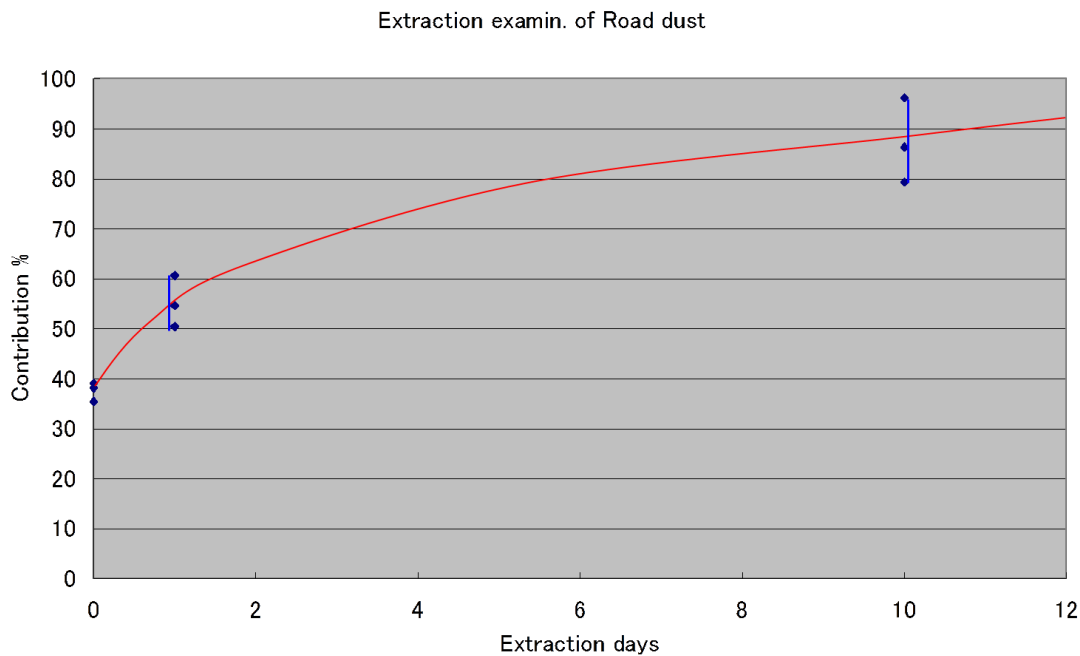


図 2-1-5 アスファルト粉塵中水溶性 Ca^{2+} 抽出量と抽出時間

また図 2-1-3 および図 2-1-4 に示す札幌および利尻における採取周期の変更が pH に及ぼす影響をみると、半月単位のウエットオンリー試料との比較では低 pH 試料ではウエットオンリー試料の pH がより低いですが、

高 pH 試料ではバルク試料の pH が低かった。また、利尻のように同じウェットオンリー試料でも半月単位から日単位に捕集周期が変更されると pH は低くなる傾向がみられた。また、これは降水に土壌や道路ダストなどが含まれた場合、ろ過式ではろ過器で分離されるのに対し、ウェットオンリー試料ではダストも試料タンク内に取り込まれた上、長い場合には半月も試料タンク内で CaCO₃ の抽出が続くことなどによる影響も考えられた。また、図 2-1-5 に示すようにアスファルト粉じんの場合などは抽出に十数日かかることがあるからである(野口, 2000b)。このように、バルク型とウェットオンリー型だけではなく、捕集周期の違いも降水成分調査結果に大きく影響を及ぼす。札幌の場合は nss-Ca²⁺ と pH における影響以外は捕集周期の違いによる影響は明確には認められなかったが、nss-Ca²⁺ の例から捕集周期が長くなるにつれて H⁺ を除く成分濃度は増加する可能性がある。

表 2-1-3 平均による pH の上昇

Start date	Finish date	Precipi.	pH	Cond.	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
		mm		mS/cm				mg/L				
2002/4/1	2002/4/29	29.8	5.03	40.15	4.48	2.58	2.68	0.89	1.35	0.21	1.75	0.29
2002/4/1	2002/4/29	29.8	5.93	14.15	4.48	2.58	2.68	0.89	1.35	0.21	1.75	0.29
2002/4/1	2002/4/8	1.5	6.30	49.70	8.35	4.33	2.48	2.00	1.55	2.55	0.37	0.38
2002/4/8	2002/4/15	1.7	5.77	36.70	5.76	3.09	1.88	0.62	1.14	2.72	0.33	0.25
2002/4/15	2002/4/22	4.8	6.17	35.00	4.28	2.12	3.22	0.73	1.86	1.93	0.36	0.25
2002/4/22	2002/4/29	21.8	4.91	13.49	1.10	0.76	0.81	0.27	0.32	0.38	0.07	0.04
Start date	Finish date	Precipi.	HCO ₃ ⁻	H ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
		mm						μeq/L				
2002/4/1	2002/4/29	29.8	8.91	9.24	46.64	20.83	37.80	24.78	29.30	22.33	7.33	8.51
2002/4/1	2002/4/29	29.8	0.84	1.17	46.64	20.83	37.80	24.78	29.30	22.33	7.33	8.51
2002/4/1	2002/4/8	1.5	33.22	0.50	174.02	69.85	70.10	110.94	67.49	65.13	18.48	31.42
2002/4/8	2002/4/15	1.7	13.69	1.70	120.01	49.81	53.08	34.18	49.44	69.53	16.39	20.45
2002/4/15	2002/4/22	4.8	40.37	0.68	89.14	34.25	90.93	40.51	81.06	49.47	18.04	20.93
2002/4/22	2002/4/29	21.8	0.00	12.30	22.94	12.29	22.77	14.79	13.80	9.75	3.51	3.30

Blue: Normal volume weighted average
 Red: Volume weighted average considering a reaction of hydrogen ion and hydrogen carbonate ion

表 2-1-3 は 2002 年 4 月に札幌で捕集された週単位のバルク試料における月平均 pH および成分濃度の算出値である。通常の降水と CaCO₃ を多く含んだ高 pH 降水が混在している。1 段目(青字)は通常の降水量の重み付け平均値、2 段目(赤字)は HCO₃⁻ による H⁺ の消費を考慮した降水量の重み付け平均値である。このように H⁺ の消費を考慮した場合は大きく平均 pH が変化する。また、このことは同じ週単位であっても交換日の違いによっては、CaCO₃ を多く含んだ高 pH 降水が混ざるか、あるいは分けられて捕集されるかによって月平均 pH が大きく変わる可能性も示唆される。このことから、現在評価されている平均 pH では、捕集周期が短いほど平均 pH は低くなりやすい傾向にあると考えられる(野口, 2000b)。平均 pH の評価においては、これまで議論され、現在、標準法となっている降水量の重み付け平均が認知されてきた(玉置, 1986a; 1986b; 原, 1991a)。ここで指摘した問題はこれまでの議論とは異なり、平均 pH の評価方法を問うものではなく、試料捕集に伴う誤差というべき問題であり、平均 pH の評価においては他の成分に比べてより誤差を伴うものであることを示している。

平均 pH にも大きく影響を及ぼす HCO₃⁻ だが、より重要な問題として通常の降水成分分析で用いられるイオンクロマトグラフ法などにおいては定量ができない場合がまだ多い。結果、未測定成分として R1 および R2 に影響を及ぼす。EANET のマニュアルでは、降水の pH と大気中の CO₂ 濃度とのバランスによる HCO₃⁻ 計算値を用いて補正を行う方法が示されているが(EANET, 2000b), Noguchi *et al.*(2004a)は固体の CaCO₃ などを含んだ場合(高 pH および高濃度 Ca²⁺ などの条件を満たす場合)は、降水中の HCO₃⁻ は EANET の補正

式以上の濃度となることを報告している。また同時に、このことによってモンゴルなどの降水成分濃度データは R1 および R2 の基準から外れた精度の低いデータとの誤解を受ける可能性があることなどを指摘している。わが国においても黄砂時の降水成分データでは同様に R1 および R2 の基準を外れた試料が見られ、見かけ上、黄砂の多い年は降水成分データの精度が低い結果となっている。

本研究で対象地域としている北海道においても、黄砂の影響を受けた降水試料や 1980 年代後半までのアスファルト粉じん（ CaCO_3 を多く含む）の影響を受けた降水試料では R1 および R2 が基準外の場合がある。しかし、筆者らはこのような CaCO_3 を多く含む降水試料の挙動について詳細に検討し、通常未測定 of HCO_3^- の重要性を考慮し、イオンクロマトグラフ法で測定できない場合の滴定によるアルカリ度法などの HCO_3^- の測定法の確立にも取り組んできている（Noguchi *et al.*, 2004a）。

1. 2 降雪捕集法

北海道においては降雨のみならず、1 年のうち半分以上の期間で降雪が捕集される。降雪の捕集は環境省（当時環境庁）の第 1 次酸性雨対策調査では図 2-1-6 に示す雪採取器を用いており、北海道においても 1992 年度までは同じ雪捕集装置を用いていたが、1991-1992 年度の並行試験結果を経て 1993 年度からは図 2-1-7 に示す融雪ろ過式捕集装置（助炭付）を用いている。ここでは、降雪捕集法の並行試験結果について示し、降雪捕集法の違いによる影響を示す。

1980 年代から 1990 年代前半は、安価で簡便なるろ過式採取装置による調査が全国各地で行われており、寒冷な北海道や降雪量の多い日本海側の地域などではろ過式採取装置が使えない冬季は環境庁方式の雪採取器が用いられていた。しかし、この雪採取器は大きなバケツのような常時開放型捕集方法であり、直接大気と接触している面積も大きく、特に初冬や初春には雪試料が融けた水面と大気とのガス交換などが、また

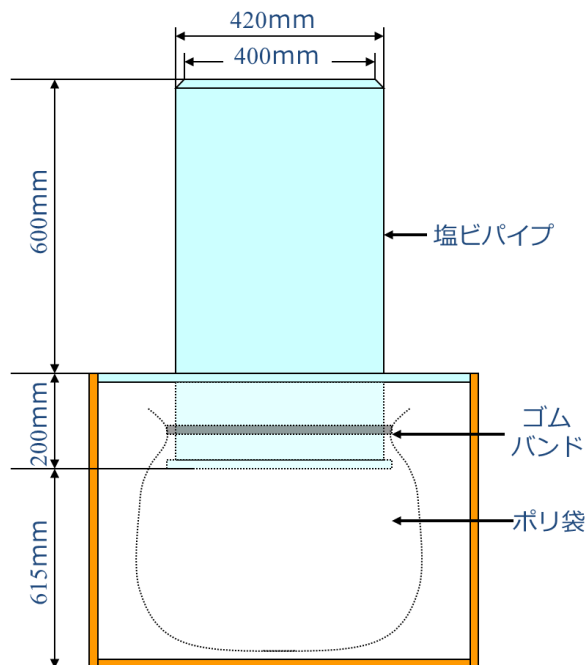


図 2-1-6 環境庁方式の雪採取器

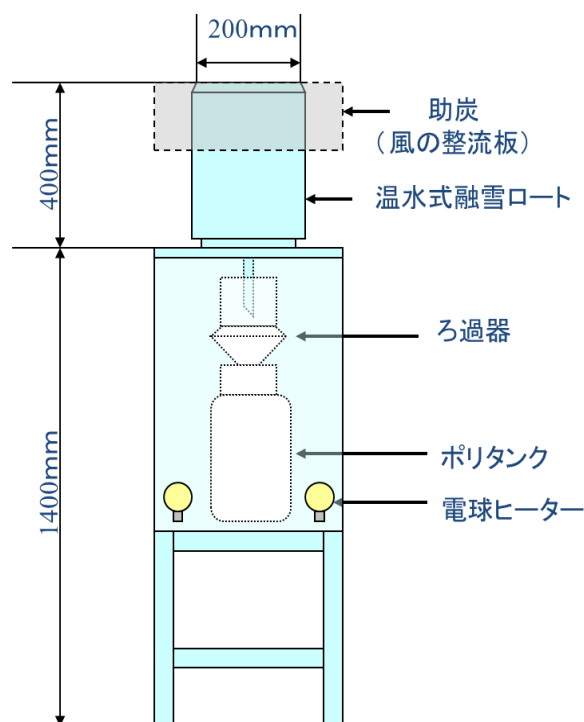


図 2-1-7 融雪ろ過式捕集装置

厳冬期には霜の影響が考えられた（八久保ら，1994；Ferrier *et al.*, 1995）。そこで，1991-1992 年度に環境庁方式の雪採取器と融雪ろ過式捕集装置（助炭なし）の並行比較試験が行われた。

捕集された試料量では，環境庁方式の雪採取器は，融雪ろ過式捕集装置より 20%ほど多かった。この原因は，環境庁方式の雪採取器は捕集部の深さがあり，再飛散が防げること，融雪ろ過式捕集装置は融雪時に蒸発損失があることなどが原因と考えられた。すなわち，気象庁の降水量データに比べ，環境庁方式の雪採取器およびそれに準じた方式の降雪捕集方法から算出される降水量は大きくなる傾向にあると判断された（野口，1994b）。しかし，融雪ろ過式捕集装置の形状は降水量計およびウェットオンリー型捕集装置と同じものを用いており，気象データとの整合性を考慮した場合，捕集量が多いが環境庁方式の雪採取器が有用であるとは言えないことも報告されている。

捕集方法の違いによる成分濃度への影響としては， NH_4^+ で環境庁方式の雪採取器による濃度が高い傾向にあり，これは大気とのガス交換の影響が大きいと考えられた。また，pH では環境庁方式の雪採取器の場合がより低い傾向にあり，融かして捕集した場合は捕集してから室温で融かした場合に比べて pH が高くなる傾向が認められた（野口，1994b）。この傾向はろ過式採取装置と融雪ろ過式捕集装置の比較を行った大泉（1993）も同様の報告をしているが，原因は不明である。以上のことから，環境庁方式の雪採取器は降水量が多く， H^+ および NH_4^+ 沈着量が多めに評価される傾向にあることが認められた。

降雪の捕集においては，風による再飛散を防ぎ，捕集効率を高めるための風の整流板の設置も重要となる。北海道の場合は気温が低く，降雪は湿り気の少ない粉雪が多い。降雪の捕集には，気象庁の降水量計に用いられている助炭と呼ばれる風の整流板を用いる対策が考えられる（環境庁，1993）。札幌で 1993 年度に行った助炭の効果を確認するための並行試験結果では，明確な降水量の捕集効率の上昇は認められなかったが，これには融雪ヒーターの蒸発量の違いなども影響した可能性があり，助炭の効果を否定するものではなかった。また，成分では，粗大粒子成分である Ca^{2+} などでより捕集効率が高くなるなどの効果が見られた（野口，1994b）。降雪の捕集に際しては，正確な測定のためには大掛かりな整流板の設置が必要なこと，しかし助炭などの簡易な整流板でも効果をあげることなどが報告されている（横山ら，2003；大気環境学会 酸性分科会，酸性雨研究会，1996；日本雪氷学会北海道支部，1991）。これらのことから，降雪量の多い寒冷地では，気象庁の降水量計に準じた風の整流板が必要と考えられる。なお，1993 年度以降は本研究の対象となる北海道の地点ではいずれも助炭およびそれに準じた風の整流版が装備されている。

1. 3 積雪採取法

バルク型捕集と同様の雪試料を得る方法として積雪採取法がある。北海道などの場合，冬期の積雪は融解せずに，天然の冷蔵庫に保存されている状況となる。積雪の調査は空間分解能の高い調査が可能であり，空間的な特徴を把握するのに有効である。ただし，積雪に含まれているのは降雪試料のみならず，乾性沈着の寄与もあり，また蒸発もあることに注意が必要であり，長期バルク試料とみなされる（Dovland *et al.*, 1976; Barrie *et al.*, 1978; Johansson *et al.*, 1986; 柴田ら，1994）。

降雪が個々の，あるいは少量の雪片の集合体として落下するのに対し，積雪は雪の粒が結合している。密度 0.1g/m^3 程度の新雪が，降雪の多い地域では，こしまり雪（密度 $0.2-0.3\text{g/m}^3$ 程度），しまり雪（密度 $0.2-0.5\text{g/m}^3$ 程度）となる。これらは，主に圧密による変化であり，北海道の西側などで観測される。一方，降雪の少ない地域ではしまり雪からさらに，こしもざらめ雪（密度 $0.2-0.4\text{g/m}^3$ 程度），しもざらめ雪（密度 $0.3-0.4$

g/m³程度)となる。これらの変化は、降雪間隔が長く、積雪の温度勾配が強いため起こる水蒸気の移動によるものであり、北海道の東側などで観測される。この他に表面が融解するとざらめ雪(密度 0.3-0.5 g/m³程度)となり、濡れているざらめ雪はぬれざらめ雪、再凍結したざらめ雪は乾きざらめ雪と呼ばれる。採取に当たってはしもざらめ雪などの場合は、サンプラーから抜け落ちやすい場合があり、注意する必要がある。

積雪試料ではコアサンプリングによる方法が用いられるが(Noguchi *et al.*, 2001a; 野口ら, 2005a; 日本雪氷学会北海道支部, 1991; 全国公害研協議会 北海道・東北支部 酸性雨調査専門部会, 1997; 1998; 1999; 2000; 全国環境研協議会 北海道・東北支部 酸性雨調査専門部会, 2001; 2002), サンプリング時には積雪の下層は見えないため、動物の糞尿や植物の葉が混入する場合がある。さらに、積雪初期に車が通るなどして層の形成にゆがみがある場合やササなどにより、積雪層に空隙がある場合など様々な状況が起こりえる。そのため、コアサンプリング機材によっては積雪を掘らずに試料採取が可能な機材もあるが(野口, 1997), 必ず地表面まで掘り、垂直の積雪断面を調査し、汚れや層の形成にゆがみなどが無いことを確認することが必要である。また、抜け落ちやすいざらめ雪などの場合はフィンランドで用いられているサンプラーのように、雪の密度を高めて捕集する方法を用いる方法も有効である(野口, 1997)。

積雪試料は降雪試料の代替としての役目だけではない。前述したように大気と積雪間には乾性沈着としての物質移動がある。一方で、極地方における観測結果では、紫外線による積雪中の NO₃⁻の分解および大気へのガス状 NO_z(NO_y)の放出が報告されており(例えば, Beine *et al.*, 2008; Boxe *et al.*, 2005; Honrath *et al.*, 2002; Wagon *et al.*, 1999; 中村ら, 1994 など), 北海道を含む日本の積雪寒冷地は比較的緯度にあるため日射が強く、積雪表面からの NO_yの放出は今後の重要な検討課題となることが考えられる。なお、北海道および北海道東北地域で用いられている積雪試料採取方法は野口(2000b)に示されている。

降雪採取においては、日単位の捕集など、降水時の試料のみを用いる場合は乾性沈着の寄与も小さく、バルク試料であってもウェットオンリー試料と同様に取り扱うことも可能であるとの報告がある(EMEP, 2002)。しかし、乾性および雲沈着量との比較などにおいては、バルク試料から換算して湿性沈着量の評価を行うのは困難と認められた。この原因は、乾性沈着の寄与が地点や時期によって異なることである。そのため、湿性沈着の把握には基本的にはウェットオンリー型による捕集方法を用いる必要がある。なお、バルク型による捕集は歴史が長く、長期的変動傾向を把握するには有効であり、今後も並行で調査が継続されるべきと考えられる。

一方、バルク型、ウェットオンリー型の両方法とも捕集周期の違いが捕集成分濃度など、特に pH と Ca²⁺濃度に影響を与えることがあり、同じウェットオンリー試料同士であっても捕集周期が異なると単純比較できない場合が認められた。そのため、これらの成分についての比較検討においては注意が必要である。

また北海道などの積雪寒冷地で採取できる積雪試料は空間分解能に優れており、地域の特徴を把握するには有効であるが、冬期の積雪試料は長期バルク試料と同様と考えられ、湿性沈着試料との比較や乾性沈着成分の挙動とも合わせた解析を行った上で活用されるのが望ましいと考えられた。

2. 乾性沈着

I章で示したとおり、近年、大気汚染物質の乾性沈着量評価においては、フラックス法が中心となっており、中でもインファレンシャル法が広く用いられている。本方法は、観測により得られた大気中ガスおよび粒子成分濃度と、気象データや各種沈着抵抗値により構成されるモデルを用いて算出された沈着速度の積から乾性沈着量を求める方法である。本章では大気成分濃度の測定法および沈着速度算出方法について論じる。

2.1 ガス・粒子成分濃度測定法

一般大気環境中におけるガス・粒子成分濃度の測定方法には、表 2-2-1 に示したように自動測定装置を用いた方法（以下機器測定法）と拡散デニューダ（以下 AD）法、フィルターパック（以下 FP）法およびパッシブ（以下 PS）法などの目的成分を捕集、抽出後、分析し定量する方法がある。SO₂、NO、NO₂およびオゾン（以下 O₃）は機器測定法も広く用いられているが、一般環境中の粒子成分全般、HCl、HNO₃、HONO および NH₃ などの測定においては市販で長期モニタリングに適した機器測定法はまだ普及しておらず、AD 法や FP 法などが用いられる。以下では、AD 法、FP 法および PS 法を中心に示す。

表 2-2-1 対象成分とモニタリング方法

測定項目	自動測定装置を用いた方法(機器測定法)	捕集法(捕集後、成分分析を行う方法)
SO ₂	●湿式法(溶液導電率法) ●紫外線蛍光法 ●非分散型赤外線式 ・拡散スクラバー法	●AD法 ●FP法 ●パッシブ法
NO _x	●湿式法(ザルツマン吸光光度法) ●紫外線蛍光法 ●非分散型赤外線式 ●化学発光法	●パッシブ法 ●NaI吸収法
NH ₃	●光音響式 ●分離-導電率法 ・拡散スクラバー法	●AD法 ●FP法 ●パッシブ法
HONO	・拡散スクラバー法	●AD法 ・FP法
HNO ₃	・拡散スクラバー法	●AD法 ●FP法 ・パッシブ法
HCl	●双イオン電極法 ・拡散スクラバー法	●AD法 ●FP法
O ₃ (O ₃)	●湿式法(中性ヨウ化カリウム吸収液) ●紫外線蛍光法	●パッシブ法
SO ₄ ²⁻	●加熱-SO ₂ 変換法(Total-SOX)	●AD法 ●FP法
NO ₃ ⁻	●加熱-NO _x 変換法(Total-NOX)	●AD法 ●FP法
NH ₄ ⁺		●AD法 ●FP法
その他粒子状成分		●AD法 ●FP法

●：市販、・：研究開発済 AD法：拡散デニューダ法、FP法：フィルターパック法

以下の機器などは研究用などで通常の一般環境モニタリングにはあまり使用しないので省略した。

DOAS: Differential optical absorption spectroscopy (長光路差分吸収法) 対象成分: O₃, NO₂, SO₂, HNO₃, HONOなど

LIF: Laser Induced Fluorescence Spectroscopy(レーザー誘起蛍光分光法) 対象成分: NO₂, HONOなど

FTIR: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (フーリエ変換赤外分光法) 対象成分: O₃, HNO₃, NO₂, NO, HCl, HONO, SO₂など

(1) AD 法

AD 法は、粒子とガス（SO₂、HNO₃、HONO、HCl および NH₃ など）の同時捕集法であり、図 2-2-1 に示すように先にガスを捕集するデニューダ管と後段の粒子を捕集するフィルター捕集部から構成されている（EPA, 1999; Perrino *et al.*, 1990; EMEP, 2002）。

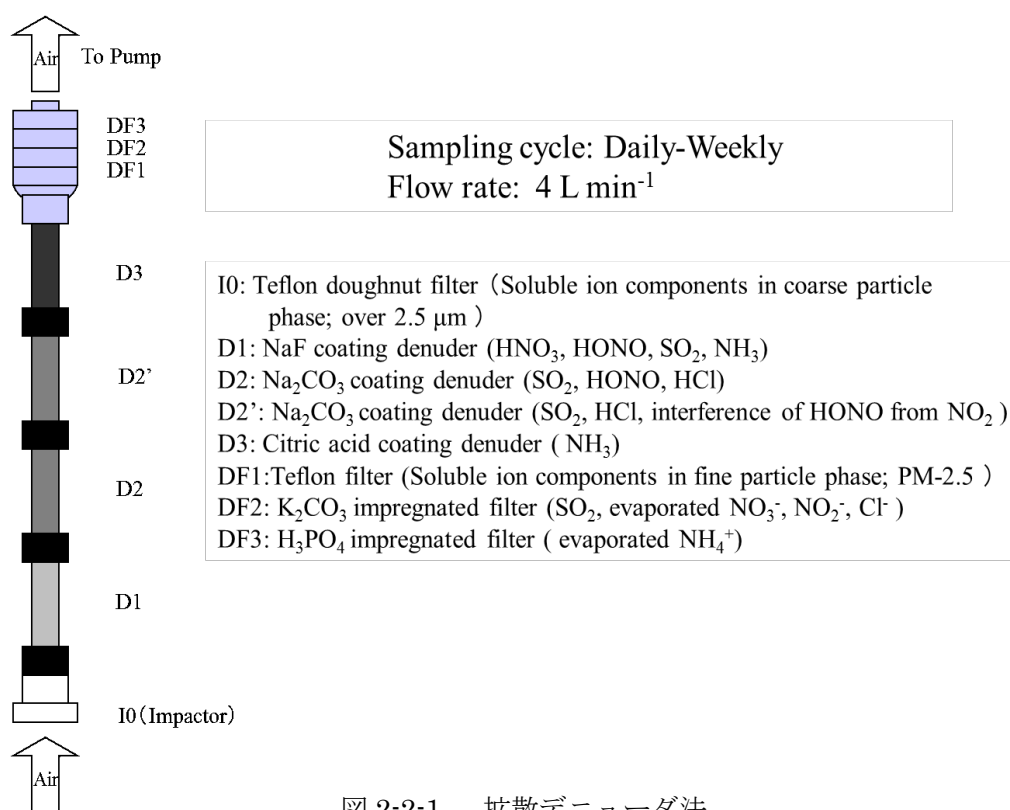


図 2-2-1 拡散デニューダ法

粒子捕集部は揮散する成分も捕まえるため、FP法と同様の構成になっている。粗大粒子はデニューダ管内で捕まってしまうため、先にサイクロンで除去あるいはインパクトで捕集するが、微小粒子はデニューダ管で捕まることなく、後段のフィルター捕集部に到達する。これはデニューダ管内部の空気の流れが層流となっていることと、微小粒子とガスの拡散係数が違うため (Tsai *et al.*, 2008), ガスのみが試薬を塗布されたデニューダ管内部のシリンダー状のガラス管内壁に捕集されるためである。

表 2-2-2 AD法およびFP法の構成

AD		FP	
	Coarse & Fine particle	Coarse & Fine particle	Not separate
I0	Impactor: NL-4-2.5 (Tokyo dylec Co.,Ltd), Teflon Binder filter: T60A20-	I0	-
D1	URG-2000-30*150-3CSS (URG) coated by 1%NaF & 2%glycerol in 10%		
D2	URG-2000-30*150-3CSS (URG) coated by 1%Na ₂ CO ₃ +2%glycerol in 50%	F0	Teflon filter: ADVANTEC T080A047A
D2'	Methnol reagent	F1	Polyamid (Nylon) filter : PALL ULTIPOR N66-NX047100 0.45μm
D3	URG-2000-30*150-3CSS (URG) coated by 1%Citric acid+2%glycerol in 100%	F2	ADVANTEC No.51A impregnated by 6%
DF1	Teflon filter: ADVANTEC T080A047A	F2'	K ₂ CO ₃ +2%glycerol in pure water reagent
DF2	ADVANTEC No.51A impregnated by 6%K ₂ CO ₃ +2%glycerol in pure water	F3	ADVANTEC No.51A impregnated by 5% H ₃ PO ₄ +2%glycerol in pure water reagent
DF3	ADVANTEC No.51A impregnated by 5%H ₃ PO ₄ +2%glycerol in pure water		

AD法の最大の特徴は、ガスを先に捕集するため、ガスと粒子がろ紙上で反応するなどのアーティファクトの影響がないことである。また、捕集された粒子状NO₃⁻やNH₄⁺などの成分が揮散した場合はフィルター捕集部後段の試薬含浸ろ紙に捕集されるが、ここには大気中でガスとして存在していたHNO₃やNH₃などは到達しないため、ガスと粒子の分別捕集に優れている。そのため、各種の機器測定法の開発時には比較対照として採用されることの多い捕集法である。ただし、厳密にはガス捕集部であるデニューダ管内部に微小粒子が数パーセント捕集されることや (EMEP, 2002), サイクロンやインパクトでの捕集誤差なども報告されており (Li-Jones *et al.*, 2001, Spindler *et al.*, 2003), 低濃度の物質の測定時などにおいては注意しな

ればならない場合がある。

また AD 法は多くの捕集部で構成されるため、試薬の塗布、捕集試料の回収および抽出には煩雑な操作が求められる。加えて市販のデニューダ管およびフィルター捕集部 (URG, 東京ダイレック) はいずれも 10 万円程度と高価であり、内部がガラスのデニューダ管はしばしば破損することから、交換用機材も含めて考えるとそのランニングコストもかなり高価となる。これらのことから、AD 法をマニュアルに記述しているモニタリング網もあるが (EMEP, 2002), 多くのモニタリング網では FP 法による調査が主体となっており、AD 法は厳密な測定を行う研究のための調査に用いられることが多い。EPA のマニュアル (EPA, 1999) をベースにした AD 法によるガスおよび粒子成分の大気濃度測定のための調査方法は、大泉ら (2011) に示されている。

(2) FP 法

FP 法は先に粒子を捕集し、後段の試薬含浸ろ紙にてガスを捕集する方法である。構成例を図 2-2-2 に示す。粒子の捕集に際してはインパクトを用いて粒径の大きな粗大粒子を分取することもある。粒子捕集後の試薬含浸ろ紙はアルカリ含浸ろ紙で SO_2 , HNO_3 , HCl , HONO などの酸性ガスを、酸含浸ろ紙で NH_3 を捕集するのが基本の方法である。またナイロンフィルター、あるいは複数のアルカリ含浸ろ紙を用いて目的物質の分取を行なう方法がある。

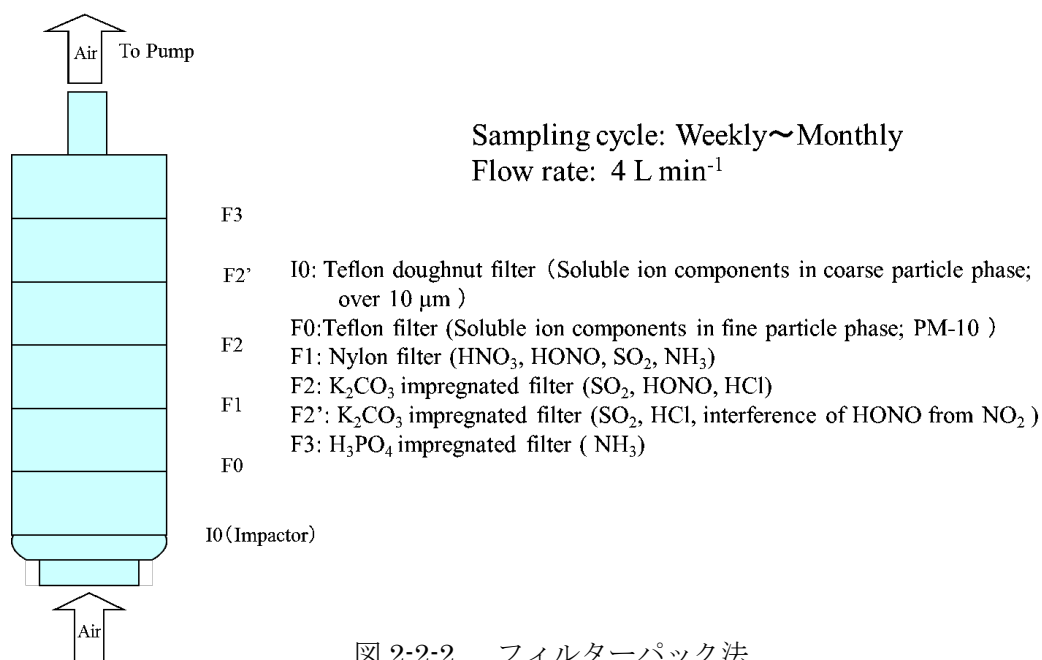


図 2-2-2 フィルターパック法

FP 法は、AD 法に比べて捕集部は少なく、簡便であるが、粒子状成分を捕集するろ紙上でガス成分が粒子化する、あるいは粒子の成分がガス化し、後段にガスとして捕集されるなどのアーティファクトの問題がある (松田ら, 2007; 村野, 2003; 野口, 2007a; 野口ら, 2007b)。しかし、捕集部のフィルターホルダーで 3~5 万円程度であり、AD 法に比べれば安価であり、破損も少ないことからランニングコストも小さい。そのため、多くの測定網でも採用されている (環境省, 2001; EANET, 2000a; NADP, 1999; 2009; EMEP, 2002; WMO, 2005)。対象物質の濃度、吸引量のコントロールなどによって時間分解能は異なるが、数時間~月単位までの幅広い調査に対応可能である。全国環境研協議会の全国調査における方法に HONO 捕集法を加えたフィルターパック法の調査方法は野口ら (2007a) に示されている。

(3) PS 法

PS 法は、粒子についても報告があるが(齋藤ら, 2003), その精度はまだ十分ではない。一般に広く用いられている PS 法は、ガス捕集に用いられるものである。その原理としては、ガスの拡散を利用し、ガスが細孔を通過し、ろ紙などに捕集されるシステムである。ガス成分濃度は捕集量と拡散条件から算出する。ここでは他の国際的な測定網などでも用いられている The Ogawa Passive Sampler を例として図 2-2-3 に示す。

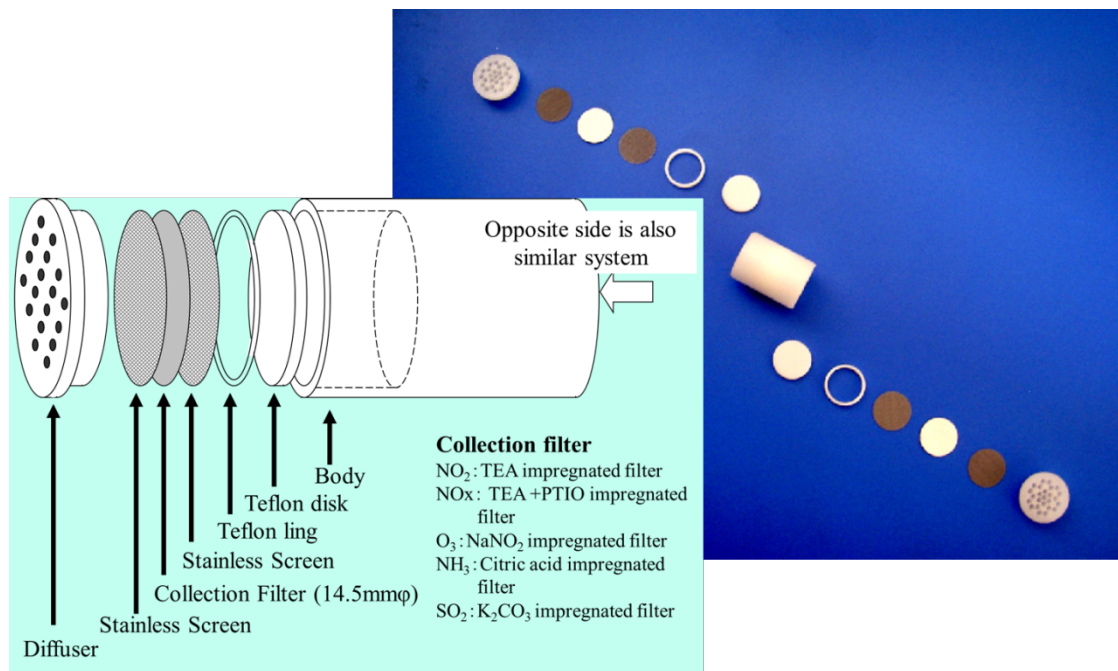


図 2-2-3 パッシブサンプラー法

PS 法は、ポンプの代わりにガスの拡散運動を用いているとも言えるが、AD 法や FP 法に比べ捕集される絶対量が少ないため、時間分解能が低いことが多い。また、拡散速度、すなわちサンプリング速度は気温などの影響を受け、昼夜の違いなど、サンプリング速度と同時に濃度も偏りがある場合には代表性が小さくなる。しかし、電源を必要としないことから場所を選ばず、より多くの地点で用いることができ、空間分解能は優れていると評価できる。また観測現場での操作は手軽で専門知識がない場合も対応できるなどの利点がある。また、捕集部は 3,800 円 (2010 年 4 月) と安価であり、ランニングコストも安い。サンプラーの数を増やすことによって、捕集量を増やすことも可能であり、週～月単位の調査に対応可能である。

世界では様々なパッシブサンプラーが用いられているが (EPA, 1998; Carmichael, 2003; 佐瀬ら, 2005), 国内で市販されている The Ogawa Passive Sampler は、国際的な測定網などでも用いられており、欧州では ICP-forest, 北米では CAPMoN や EPA, アジアでは EANET 関連 (モンゴルやタイなど), 国内では全国環境研協議会の全国調査などで用いられてきており、NH₃ についても米国での測定例やその精度などが報告されている (Roadman *et al.*, 2003)。The Ogawa Passive Sampler を用いている全国環境研協議会の調査における方法は大泉ら (2011) に示されている。

環境省の酸性雨測定網 (JADS) においては、SO₂, NO, NO₂ および O₃ は自動測定装置にて 1 時間毎、また粒子状成分、SO₂, HCl, HNO₃ および NH₃ は FP 法により週～2 週単位で測定を行っている。また全国環境研協議会の全国調査 (第 4 次) においては、自動測定装置による方法と FP 法の他に PS 法による SO₂,

NO, NO_x, HNO₃, NH₃, O₃ の測定を月単位で行っている。このように国内の通年モニタリングで AD 法が用いられていないのは前述したとおり、高価で操作が煩雑なことが大きな要因である。一方、FP 法は世界でも広く用いられており、比較可能なデータも多い。しかし、FP 法では、前述したアーティファクトや粒子およびガス成分の分別など、その精度とともに検討すべき課題が残されている。特に、HONO は窒素成分として大気中濃度、沈着量ともに無視できない寄与を示す(Cape *et al.*, 1992)。これまでモニタリングネットワークに対応した簡易な方法はなかったため HONO の評価例は少なく、今後の重要なモニタリング課題である。また、NH₃ については粒子がガス化するなどの影響が大きく(野口, 2007a)、粒子成分とガス成分の分別も今後の課題である。以下ではこれらの課題について検討した結果を述べる。

2. 1. 1 フィルターパック法による亜硝酸ガス測定

札幌の評価事例では、大気中濃度は NO および NO₂ のいわゆる NO_x 濃度が圧倒的に高く、次いで HONO 濃度が高い。沈着量では最も濃度の低かった HNO₃ の沈着量が最も多く、次いで NO₂, HONO の順に多いことが報告されている(野口ら, 2007a; 2007b; 2010a)。このように、HONO 濃度の測定は沈着量評価において重要となっている。しかし、わが国では一般環境中の HONO 濃度については、他にも Matsumoto *et al.* (1998), 廣井ら(2004), 岡(2004, 2005), 林ら(2005) および野口ら(2002b, 2003b, 2005b, 2006 d, 2006f) が報告しているが、まだそのデータは少ない。特に、沈着量評価にとっては短期的な濃度変動だけでなく、季節的な濃度変動やその存在割合を評価する必要がある、通年で広域的な挙動を評価した例は見当たらない。

HONO の濃度測定では、多くの研究者によって自動測定装置の開発が進められている(Appel *et al.*, 1990; 寺田ら, 2001; 澤田ら, 2002; 廣井ら, 2004; 田中ら, 2006)。また AD 法は自動測定装置開発時に比較対象法とされるなど、信頼性の高い方法である(Perrino *et al.*, 1990; Sickles, *et al.*, 1999; EPA, 1999 など)。しかし、いずれも、機材が高価なことなどのため、長期的、広域的に多くの測定データを得るには不向きである。そこで、野口ら(2007a)は、ガスや粒子の多成分同時測定法として確立されている FP 法による HONO 測定法を開発した。FP 法は、大気中成分濃度の測定方法として乾性沈着調査などにも広く用いられ、国内だけでなく、欧米や東アジアでも多くの測定実績があり(玉置ら, 2001; 全国環境研協議会酸性雨調査研究部会, 2006; 2007; 2008; 2009; EMEP, 2002; EPA, 1999; Network Center for EANET, 2005 など)、野口ら(2007a)の方法は、HONO 濃度の測定結果を飛躍的に増やす可能性が示唆されており、今後の普及に期待されるものである。本章では比較対象となる AD 法と新たに開発された 5 段 FP 法の HONO 濃度測定結果の比較を示す。

HONO 濃度測定比較試験に用いた捕集方法を以下に示す。

(1) 拡散デニューダ (AD) 法

AD 法では前述した図 2-2-1 および表 2-2-2 に示すとおり構成である。I0 のインパクトで 2.5 μm 以上の粒子状成分を捕集し、D1, D2, D2' および D3 でガス成分を捕集後、PM2.5 の成分を DF1, DF2 および DF3 で捕集する。なお、HNO₃ の捕集に D1 の NaF 塗布デニューダを用いるに当たっては、Perrino *et al.* (1990) を参考にした。フィールド調査における流量は、4 L min⁻¹ で、取り入れ口は下部で垂直に設置したサンプリングケースに入れて用いた。試料交換は原則として 1 週間毎であり、FP 法と同様である。本調査の対象物質である HONO およびそれに関わる測定成分としては文献に準じ、D2 および D2' から抽出された NO₂,

NO₃⁻であり、大気中の HONO 濃度算出には以下の①式を用いた (Perrino *et al.*, 1990 ; Sickles *et al.*, 1999)。

$$\text{HONO} = \text{NO}_2^-(\text{D1}) + \text{NO}_2^-(\text{D2}) + \text{NO}_3^-(\text{D2}) - \text{NO}_2^-(\text{D2}') - \text{NO}_3^-(\text{D2}') \cdots \textcircled{1}$$

なお、SO₂ が高濃度で共存する場合は NO₂ の妨害をより受けることが報告されているが (Febo *et al.*, 1993 ; Spindler *et al.*, 2003), 今回の札幌における SO₂ の濃度は 1.3-8.8 ppb (平均 3.3 ppb) と都市部ではあるが、十分低いことから補正は行っていない。また、PAN の影響は PAN 濃度の 5%以下と報告されており (Allegrini *et al.*, 1987 ; Sickles *et al.*, 1999), 札幌における PAN 濃度は年間を通じて概ね 0.1-0.4 ppb 程度であることから (津崎, 2000), その影響は小さい。

(2) フィルターパック法 (FP 法)

FP 法は、前述した図 2-2-2 および表 2-2-2 に示す構成である。I0 のインパクトで 10 μm 以上の粒子状成分を捕集する。F0 で PM10 の粒子状成分を捕集後、F1, F2, F2' および F3 でガス成分を捕集する。フィールド調査における流量は 4 L min⁻¹ で、下向きに垂直に設置し、遮光のため捕集口以外はアルミホイルで巻いて調査を行った。試料交換は原則として 1 週間毎である。また、本調査の対象物質である HONO およびそれに関わる測定成分としては F1, F2 および F2' から抽出された NO₂⁻, NO₃⁻ であり、大気中の HONO 濃度算出には以下の②式を用いた。

$$\text{HONO} = \text{NO}_2^-(\text{F1}) + \text{NO}_2^-(\text{F2}) + \text{NO}_3^-(\text{F2}) - \text{NO}_2^-(\text{F2}') - \text{NO}_3^-(\text{F2}') \cdots \textcircled{2}$$

なお、流量が少ない場合は、HONO が F1 に捕まりやすいこと、捕まった HONO は NO₃⁻ に変化し、HONO の過小評価および HNO₃ の過大評価の原因となることが報告されており (野口ら, 2010c), 流量が低い場合は注意が必要であるが、本試験における流量では影響が小さいことが確認されている。また、HONO 濃度の算出に関する成分としては F2 の NO₃⁻ および NO₂⁻ が支配的であり、札幌では F1 における NO₂⁻ の割合は HONO 濃度の 0-3% (平均で 0.5%) であり、F1 において捕集された NO₂⁻ の影響は小さかった。

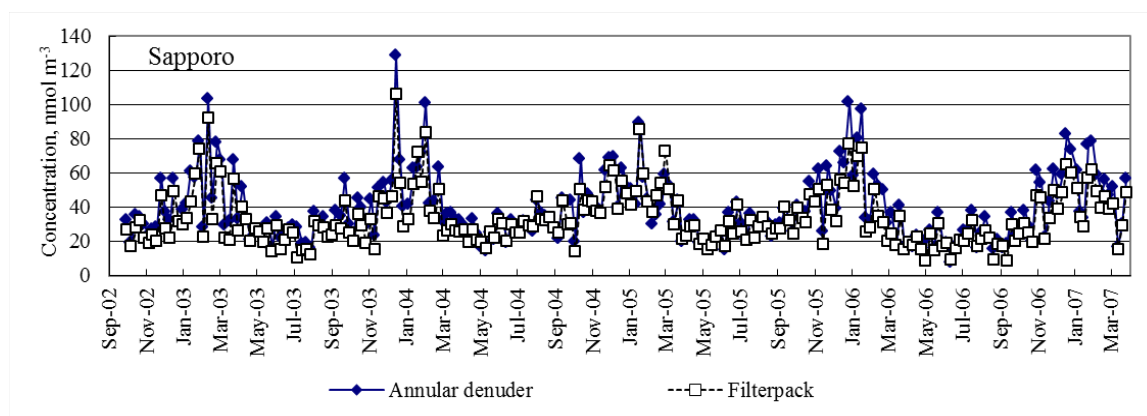


図 2-2-4 札幌における HONO 濃度測定並行試験結果

HONO 濃度測定の前行試験は、北海道環境科学研究センター屋上（札幌市北区北 19 条西 12 丁目、緯度：43° 04.9′，経度 141° 20.0′，標高：12 m，地上高：9 m）にて行った。期間は 2002 年 10 月から 2006 年 3 月までの 3 年半である。比較対象データは、それぞれポンプの故障などがあった週（4 週分）を除いて 180 週分である。変動解析の比較に用いた NO および NO₂ 濃度は湿式窒素酸化物自動測定装置（DKK, GPH-104）による。

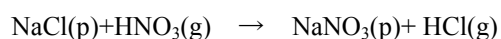
HONO 濃度は、図 2-2-4 に示すように毎年冬季にピークを示し、高い時には 100 nmol m⁻³ を超え、最高値は FP 法および AD 法とも 2003 年 12 月 8 日～15 日の週に観測された（FP 法：106 nmol m⁻³，AD 法：129 nmol m⁻³）。両方法による HONO 濃度の変動はかなり良く似た挙動を示し（図 2-2-5）、その相関係数は 0.950 と高く、近似式の傾きは 1.09 と 1 に近く、切片は 2.28 と小さく、わずかながら AD 法による測定値が高かったが、1：1 に近かった。

以上のように、5 段 FP 法による HONO 濃度測定法は、アルカリ含浸ろ紙を 2 段とすることにより、2 段目に捕集された NO₂+NO₃ 捕集量から NO₂ の妨害量を推定するという AD 法の場合とほぼ同様の測定原理により測定できることが分かった。また、札幌におけるフィールド試験結果から、これまで HONO 濃度測定に用いられてきた AD 法とほぼ 1：1 の対応をすることなどが認められ、FP を用いた本方法が有効であることが示された。

FP 法は長期的および広域的モニタリング方法として広く用いられている。例えば現在 4 段式 FP 法（F0, F1, F2 および F3）にて測定している場合には、アルカリ含浸ろ紙を 1 段増やすことと、イオンクロマトグラフの標準液に NO₂ を加えることにより、直ちに HONO 濃度のレベルや季節変動を把握することが可能と考えられる。このことから、既存のモニタリングネットワークへの適用により、飛躍的に HONO に関するより多くの知見が得られることが期待される。

2. 1. 2 粒子状アンモニウム塩およびアンモニアの分別

FP 法と AD 法の違いはコストとアーティファクトの問題にある。FP 法の場合、コストは低いが、粒子を捕集するろ紙上で発生するアーティファクトが無視できない場合がある。アーティファクトとしては、以下に示すとおり粒子とガス成分の反応が起こることや粒子成分として捕集されたが気温などの影響によりガスとして揮散することが挙げられ、結果として捕集後の成分組成が大気中と異なることとなる。すなわち、FP 法のみでは大気中成分濃度の正確な把握が困難となる場合がある（野口ら、2007 b）。



(p)：粒子，(g)：ガス

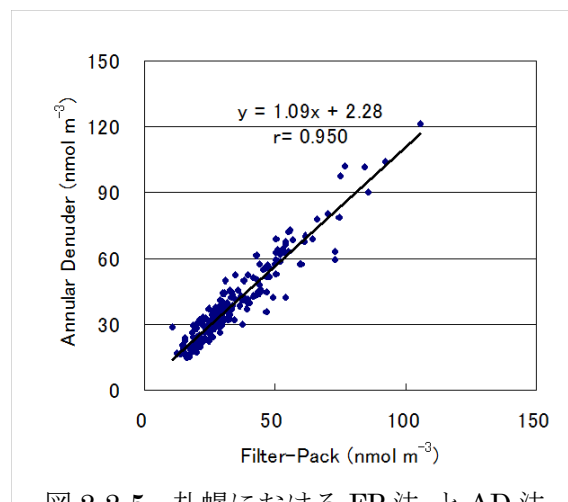


図 2-2-5 札幌における FP 法 と AD 法による HONO 濃度

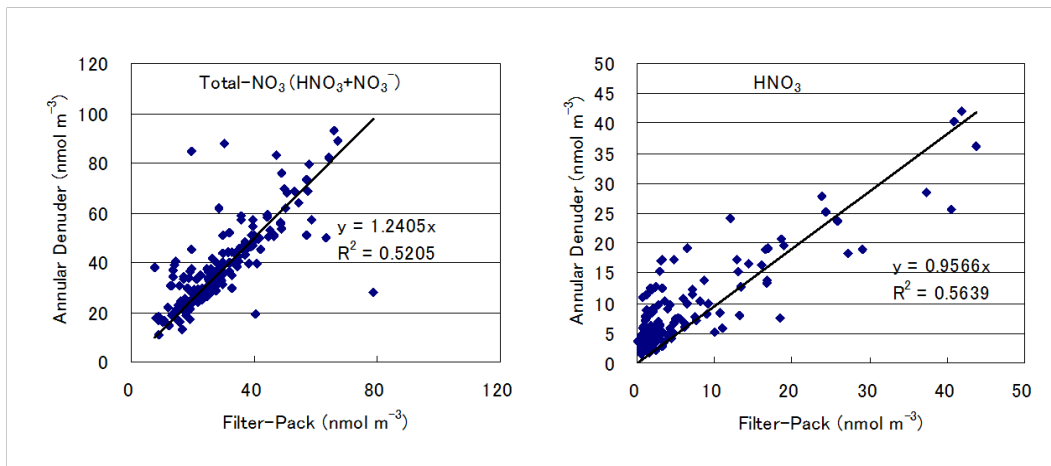


図 2-2-6 札幌における FP 法 と AD 法による HNO₃ および総硝酸濃度の比較

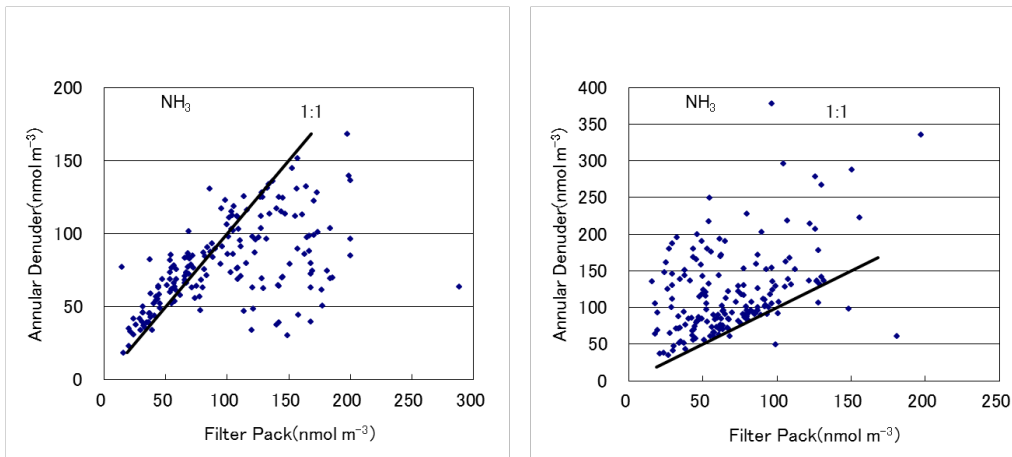


図 2-2-7 札幌における FP 法 AD 法による NH₃ および粒子状 NH₄⁺濃度の比

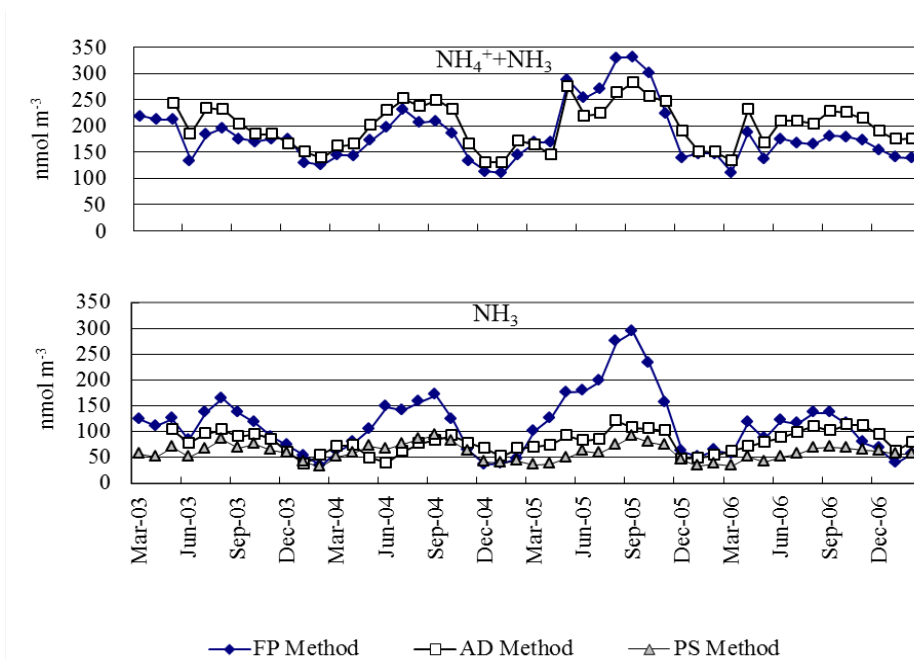


図 2-2-8 札幌における NH₃ および粒子状アンモニウム濃度の変動

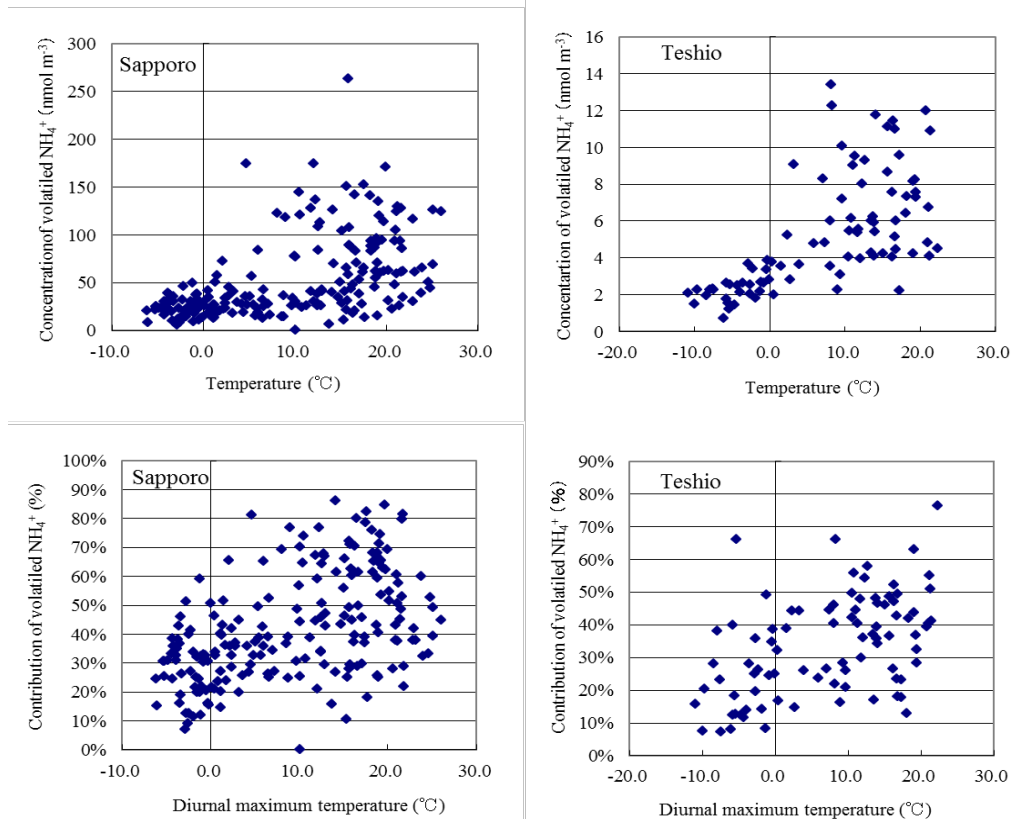


図 2-2-9 札幌における NH_3 および粒子状アンモニウム濃度の変動

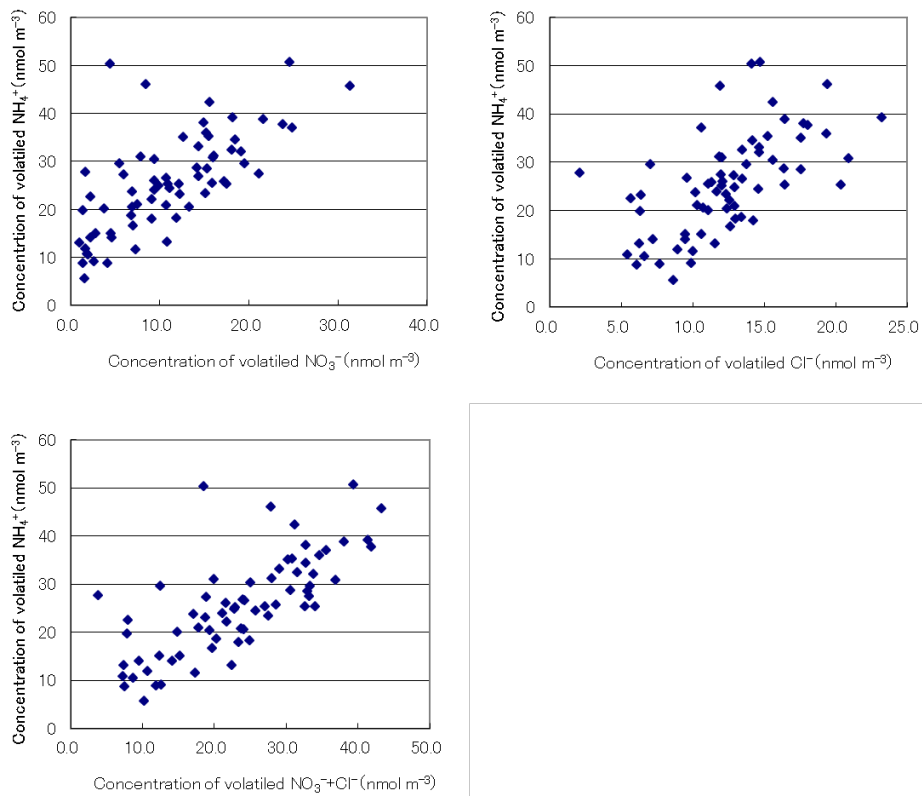


図 2-2-10 札幌における揮散した NH_4^+ の対イオン (12-3 月分)

FP法とAD法の比較の結果、 HNO_3 の粒子化については、図2-2-6に示すように、アーティファクトの影響は比較的小さいと思われた。しかし、図2-2-7に示すように NH_3 および NH_4^+ では、アーティファクトの影響が大きく、FP法では NH_3 濃度は過大評価、 NH_4^+ 濃度は過小評価となっており、 NH_4^+ の揮散が原因である(野口ら、2007b)。

NH_3 の捕集測定にはAD法、FP法の他にPS法がある。図2-2-8にFP法、AD法およびO式パッシブ法を用いた札幌における $\text{NH}_4^++\text{NH}_3$ および NH_3 濃度並行測定結果を示す。FP法およびAD法による $\text{NH}_4^++\text{NH}_3$ 濃度測定結果は良く合致していたが、 NH_3 濃度においては夏期にフィルターパックによる濃度が高い傾向を示していた。これは、前述したアーティファクト、すなわち NH_4^+ が揮散したことによる。また、ばらつきは大きい、O式パッシブ法による NH_3 濃度はAD法のそれに近い結果が得られている。O式パッシブ法の精度の問題は、基本的にO式パッシブ法の捕集量が少ないため分析試料が低濃度であることの影響が大きいと考えられた。

NH_4^+ 揮散量については、AD法における後段の粒子捕集部のDF4測定結果で評価できる(図2-2-1参照)。暖候期に多かった NH_4^+ 揮散の量は湿度とは有意な相関はみられなかったが、気温とは危険率5%で有意な相関が得られ、図2-2-9に示すように平均気温が高くなると揮散量が大きくなる傾向が見られた。この傾向は、 NH_4^+ が高濃度である札幌だけではなく、バックグラウンド地域である天塩においても同様であった。しかし、平均気温だけでは NH_4^+ 揮散量の推定は困難と考えられた。このことは、全 NH_4^+ に対する揮散量の割合においても同様であった。この原因は、気温以外の要素の影響も考えられるが、週単位で捕集していることから、捕集と同時に再揮散も発生しており、初めに捕集された NH_4^+ と試料回収直前に捕集された NH_4^+ では揮散の割合が異なるなどのタイムラグによる影響も大きいと考えられた。また、 NH_4^+ の揮散の対イオンとしては、図2-2-10に示すように揮散量の少ない寒候期(12-3月)は $\text{NO}_3^-+\text{Cl}^-$ と有意な相関がみられ、その対応もほぼ1:1であった(Hara *et al.*, 1989)。一方、 NO_3^- と Cl^- の割合は同程度であったが、暖候期は NH_4NO_3 や NH_4Cl だけでは説明ができない揮散量を示し、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ と CaCO_3 の反応などの影響を考えねばならない。

より精度の高い観測のためにはAD法を用いることが望ましいが、装置が高価であることなどのため、ルーチンワークとしての観測には不向きである。一方、FP法はアーティファクトの影響が無視できないが、安価であり、 $(\text{NH}_4^++\text{NH}_3)$ 濃度においては精度よく測定できた。O式パッシブ法は、分析試料の濃度を高くする(①暴露時間を長くする、②捕集ろ紙を大きくするまたは枚数を増やす、③抽出液量を少なくするなど)ことが必要となるが、 NH_3 のみの捕集測定に優れた能力を発揮するものと考えられた。以上から、 NH_3 および粒子状 NH_4^+ の捕集測定法として、 $(\text{NH}_4^++\text{NH}_3)$ はFP法、 NH_3 濃度はパッシブ法にて同時に測定を行うことによりAD法に匹敵する精度の結果が安価で得られる可能性が示された。

ガス・粒子成分濃度の測定法としては、モニタリング目的が予測不可能なイベント的な現象を把握すること、また注意報や警報を発令するためのものならば、時間分解能の高い自動測定装置による方法が必要不可欠である。また自動測定装置による方法は、時々刻々と変化する沈着条件にもより適応しているが、比較的普及の進んでいる装置(SO_2 、 NO 、 NO_2 、 O_3 など)を除いては、その装置は高価であり、普及は進まず、長期的および広域的モニタリングには適していない。また比較的普及の進んでいる装置も都市部の高濃度大気汚染モニタリングを目的としたものが多く、田園部や遠隔地域にはまだ普及していない。

ガス成分を捕集するPS法とガスおよび粒子成分を測定するAD法およびFP法などの捕集法は、時間分

解能は劣るが、積算された成分を捕集するため、精度においては自動測定装置による方法を凌駕する場合も少なくない。またモニタリング目的が長期的および積算的な影響を評価するためのものであるならば、これらの捕集法がコスト的にも優れている。

PS法はより時間分解能が劣っているものの、他の方法では捕集できないNO_x成分やO₃などが測定できるという有利性がある。AD法およびFP法では、分取できる成分が多く、流量を大きくすることで短時間サンプリングにもある程度対応できる。アーティファクトも小さいAD法が優れているが、その装置は自動測定装置に匹敵するほど高価である(多成分を同時に捕集できるので、項目数を考えるとコストは低い)。一方でFP法はより安価なため、世界でも広く用いられており、国内外の測定網でも採用されている。しかし、分取できる成分に限界があり、アーティファクトも無視できない。特にこれまでは①HONOの捕集、②NH₄⁺およびNH₃の区別などの課題があった。しかし、近年の研究によりFP法によるHONO捕集法が開発され、PS法の共用によるNH₄⁺およびNH₃の区別が試みられているなどの状況から、今後は精度およびコストを考慮した上でFP法を中心としてシステム構成、成分の種類、測定値の相互補完などの条件を考慮したガス・粒子成分測定法が普及するものと考えられる。

2. 2 乾性沈着速度評価

I章で示したように、大気汚染物質の乾性沈着量評価においては、大気中ガス・粒子成分濃度とそれらの沈着速度の積で沈着量を求めるフラックス法の中のインファレンシャル法が広く用いられている。本方法は気象データや各種沈着抵抗値により構成されるモデルを用いて沈着速度を算出しており、モデルの精度を高めることと複雑な計算を簡便化する必要がある(野口ら, 2004a)。

2. 2. 1 インファレンシャル法について

インファレンシャル法は、ガスや粒子成分の性質(ガス成分の分子拡散係数、溶解度や粒子成分の粒径など)、気象データなどによる輸送因子(気温、湿度、風速及び大気安定度など)及び沈着表面の要素(表面粗度、土地利用形態及び植物の活性など)から沈着速度を求める方法であり、国内でも詳細な方法が報告されている(高橋ら, 2002; Takahashi *et al.*, 2001; 松田, 2001; 林ら, 2006a; 松田, 2008)。しかし、インファレンシャル法の計算は複雑であり、研究者によって計算方法の一部が異なるなどのため、地方自治体などによる乾性沈着量の評価及び比較検討はほとんどなされていない。特に地方自治体などにおける大気沈着の負荷評価およびその比較を行うことを目的に全国環境研協議会・酸性雨調査研究部会では、統一されたモデルにより、第3次全国酸性雨調査結果における乾性沈着量の推定を行うこと及びその方法としてインファレンシャル法の周知、普及を目指すこととなった(全国環境研協議会・酸性雨調査研究部会, 2003)。そこで開発されたのが、全環研乾性沈着速度推計プログラムファイルである(野口ら, 2004a)。本プログラムファイルは2003年度以降に実施された全国環境研協議会・酸性雨調査研究部会による酸性雨全国調査の解析に用いられており(全国環境研協議会・酸性雨調査研究部会, 2005など)、現在のVersionは4.1である(http://www.ies.hro.or.jp/seisakuka/acid_rain/kanseichinchaku/kanseichinchaku.htm)。

2. 2. 2 全環研乾性沈着速度推計プログラムファイル Ver4.1 におけるモデル

本研究で用いたモデルは松田ら(2001)のモデルをベースに、高橋ら(2002)及びWesely(1989)のバ

ラメータなどを一部用いている。また、松田（2008）におけるバージョンアップも行っており、表面の濡れ率などの一部の条件は異なるが、Ver4.1 のモデルは環境省の報告書（環境省，2009）で用いられたモデルと同じである。

本モデルの乾性沈着速度評価の対象は、SO₂、HNO₃、O₃、NH₃、NO₂、NO、HONO 及び微小粒子成分であるが、森林については粗大粒子成分の評価も可能である。また、対象とする土地利用形態は森林、農地、草地、市街地、水面および雪面である。なお、雪面は冬期の 10 cm 以上の積雪がある場合の農地、草地を対象としている。

以下に乾性沈着速度推計モデルの概要を示す。乾性沈着量は下記の式で表される。

$$F=V_d \times C$$

F：沈着面への沈着物質のフラックス（沈着量）， V_d:沈着速度

ここで V_d が決定されれば，大気中の物質濃度から乾性沈着量が求められることとなる。

(1) ガス状物質

ガス状物質の沈着速度 V_d は，大気中から沈着表面までの 3 つの沈着過程（①乱流境界層内の輸送過程，②層流境界層内の輸送過程，③表面での捕捉過程）における沈着抵抗の和の逆数として算出される。

$$V_d(z) = (R_a(z) + R_b + R_c)^{-1}$$

R_a：高度 z における空気力学的抵抗，R_b:準層流層抵抗，R_c：表面抵抗

これらの各沈着抵抗は，以下の式から算出される。

① 空気力学的抵抗 (R_a)

R_a(z) は大気中の物質が乱流境界層を輸送される過程での抵抗であり，大気安定度（Pasquill の分類）は気象条件により算出される。なお，R_a(z) の算出においては，松田ら（2008）に従って，ゼロ面変位の要素を取り入れている。

$$R_a(z) = (ku^*)^{-1} [\ln((z-d)/z_0) - \Psi_h((z-d)/L) + \Psi_h(z_0/L)]$$

k： von Karman 定数 (0.41)，u*： 摩擦速度(m s⁻¹)，z： 計算高度 (m)，z₀: 空気力学的表面粗度 (m)，d： ゼロ面変位 (m)，L： Monin-obukhov 長(m)： 1/L=sign(安定度)× (0.216586×ln(1.2+10/Z₀))²×10^{(-4/(1+1.3*abs(安定度)^{0.85}))}，Ψ_h： 気温 (熱) の積分安定度関数

摩擦速度 u*および u(z)： 高度 z の風速は以下の式により求めた。

$$u^* = ku(z) [\ln((z-d)/z_0) - \Psi_m((z-d)/L) + \Psi_m(z_0/L)]^{-1}$$

また，高度 z の風速 u(z)は以下の式により求めた。

$$u(z) = u(z/z_0)^y$$

u(z)： 高度 z の風速(m s⁻¹)，Ψ_m： 風速 (運動量) の積分安定度関数，u(z)： 高度 z の風速(m s⁻¹)，y： 風速のべき乗数

ただし，風速のべき乗数は以下の 4 つのカテゴリーに分けた。

安定度分類 A： y = 0.10

安定度分類 B： y = 0.15

安定度分類 C : $y = 0.20$

安定度分類 D~G : $y = 0.25$ とした。

また、 Ψ_h : 気温 (熱) の積分安定度関数および、 Ψ_m : 風速 (運動量) の積分安定度関数は以下の式により求めた。なお、 $x = [1 - 16(z-d)/L]^{0.25}$ である。

安定度 < 0 (大気安定度が不安定, 安定度分類 A~CD) の場合

$$\Psi_m((z-d)/L) = \Psi_h((z-d)/L) = -5.2(z-d)/L$$

安定度 ≥ 0 (大気安定度が中立または安定, 安定度分類 D~G) の場合

$$\Psi_m((z-d)/L) = 2\ln((1+x)/2) + \ln((1+x^2)/2) - 2\arctan(x) + \pi/2$$

$$\Psi_h((z-d)/L) = 2\ln((1+x^2)/2)$$

ここで、 $x = [1 - 16(z-d)/L]^{0.25}$ である。

ただし、計算基準高度は環境省 (2009) と同様に 20m を基準としている。ゼロ面変位は松田ら (2008) に従って、それぞれキャノピー高さの 70% とし、キャノピー高さは、森林 10m, 農地 1m, 草地 2m を標準とした。

② 準層流層抵抗 (R_b)

R_b はガス状物質が沈着表面近傍の層流境界層を輸送される過程での抵抗であり、主に分子拡散係数などの沈着物質の性質に支配され、次式により算出される。

$$R_b = (2/ku^*)(Sc/Pr)^{2/3}$$

Sc : Schmidt 数 (SO_2 の場合は 1.25, 空気の動粘性係数 $0.15s/m^2$ を目的ガスの分子拡散係数で除したもの), Pr: Prandtl 数 (0.72)

③ 表面抵抗 (R_c)

R_c はガス状物質が沈着表面で捕捉される過程で生じる相互作用により決定され、次式により算出される。

$$R_c = (1/(R_{st} + R_m) + 1/R_{cut} + 1/R_{lc} + 1/R_{gr})^{-1}$$

$$R_{st} + R_m = R_i(1 + (200/(G + 0.1))^2(400/T_s(40 - T_s))(D_{H_2O}/D_i) + 1/(3.3 \times 10^{-4}H_i + 100f_{O_i}))$$

$$R_{cut} = R_{lu}(10^{-5}H_i + f_{O_i})^{-1}$$

$$R_{lc} = 100(1 + 1000/(G + 10))/(1 + 1000\theta) + (10^{-5}H_i/R_{cls} + f_{O_i}/R_{clo})^{-1}$$

$$R_{gr} = R_{ac} + (10^{-5}H_i/R_{gss} + f_{O_i}/R_{gso})^{-1}$$

R_{st} : 気孔抵抗 ($s m^{-1}$), R_m : 葉肉抵抗 ($s m^{-1}$), R_{cut} : クチクラ抵抗 ($s m^{-1}$), R_{lc} : 下層キャノピー抵抗 ($s m^{-1}$), R_{gr} : 地表抵抗 ($s m^{-1}$),

R_i : 水蒸気の気孔抵抗*, G : 日射量 (W/m^2 : $60 * 1.433/1000/23.89 MJ m^{-2}$), T_s : 地表気温 ($^{\circ}C$), D_{H_2O} : 水蒸気の分子拡散係数*, D_i :

目的ガス i の分子拡散係数*, H_i : 目的ガス i のヘンリー一定数*, F_{O_i} : 目的ガス i の規格化反応ファクター*, R_{lu} : 上部キャノピーの表面抵抗 ($s m^{-1}$)*, θ : 地表面斜度 (0 として地表面は水平と仮定), R_{cls} : SO_2 の暴露表面抵抗 ($s m^{-1}$)*, R_{clo} : O_3 の暴露表面抵抗 ($s m^{-1}$)*,

R_{ac} : 土壌の抵抗 ($s m^{-1}$)*, R_{gss} : SO_2 の土壌表面の取り込み抵抗 ($s m^{-1}$)*, R_{gso} : O_3 の土壌表面の取り込み抵抗 ($s m^{-1}$)*

なお、 SO_2 の場合、クチクラ抵抗 R_{cut} は次式で求めた。

$T < -5^{\circ}C$ の場合, $R_{cut} = 500$

$-5^{\circ}C \leq T < -1^{\circ}C$ の場合, $R_{cut} = 200$

$T \geq -1^\circ\text{C}$ および $\text{RH} \geq 85\%$ の場合, $R_{\text{cut}}=1$

ただし, $\text{RH} \geq 85\%$ の場合を沈着表面が濡れている場合とした (高橋ら, 2002)。

$T \geq -1^\circ\text{C}$ で $\text{RH} \geq 81.3\%$ の場合, $R_{\text{cut}}=0.58 \cdot 10^{12} \exp[-0.278\text{RH}]$

$T \geq -1^\circ\text{C}$ で $\text{RH} < 81.3\%$ の場合, $R_{\text{cut}}=25000 \exp[-0.0693\text{RH}]$

RH: 相対湿度(%)

また, NH_3 の場合, クチクラ抵抗 R_{cut} は次式で求めた。

$T \leq -5^\circ\text{C}$ の場合, $R_{\text{cut}}=1000$

$-5^\circ\text{C} < T \leq 0^\circ\text{C}$ の場合, $R_{\text{cut}}=200$

$0^\circ\text{C} < T$ の場合, $R_{\text{cut}}=10^{\log(T+2)} \exp[(100-\text{RH})/7]$

また, 水面の場合の R_c は以下の式により算出した。

$$R_c = 2.54 \times 10^4 / H_1 T_s u^*$$

各抵抗や係数など (*印) は Wesely (1989) のパラメータ (土地利用区分及び季節区分別) に従った。これは挙動が判別しやすい SO_2 及び O_3 の表面沈着抵抗を基に, 他のガスの表面沈着抵抗を推定する方法である。

(2) 粒子状物質

粒子状物質の沈着速度 V_d は, 乱層境界層内の輸送過程と表面での捕捉過程で支配されると考えられ, 以下の式で示される。

$$V_d(z) = (R_a(z) + V_{\text{ds}}^{-1})^{-1}$$

R_a : 高度 z における空気力学的抵抗, V_{ds} : 表面沈着速度 (m s^{-1})

表 2-2-3 森林における V_{ds} 算出のための E 値 (Erisman *et al.*, 1997)

Compound	Wet surface			Dry surface		
	$\text{RH} \leq 80$		$\text{RH} > 80$	$\text{RH} \leq 80$		$\text{RH} > 80$
NH_4^+	$0.066u^{*0.41}$	$0.066u^{*0.41}$	$[1+0.37 \exp\{(RH-80)/20\}]$	$0.05u^{*0.23}$	$0.05u^{*0.23}$	$[1+0.18 \exp\{(RH-80)/20\}]$
SO_4^{2-}	$0.08u^{*0.45}$	$0.08u^{*0.45}$	$[1+0.37 \exp\{(RH-80)/20\}]$	$0.05u^{*0.28}$	$0.05u^{*0.28}$	$[1+0.18 \exp\{(RH-80)/20\}]$
NO_3^-	$0.10u^{*0.43}$	$0.10u^{*0.43}$	$[1+0.37 \exp\{(RH-80)/20\}]$	$0.063u^{*0.25}$	$0.063u^{*0.25}$	$[1+0.18 \exp\{(RH-80)/20\}]$
Na^+	$0.679u^{*0.56}$	$0.679u^{*0.56}$	$[1+0.37 \exp\{(RH-80)/20\}]$	$0.14u^{*0.12}$	$0.14u^{*0.12}$	$[1-0.09 \exp\{(RH-80)/20\}]$

ここで, 森林における表面沈着速度 V_{ds} は, 以下の推定式が得られている (Erisman *et al.*, 1997)。

$$V_{\text{ds}} = (u^{*2}/u_h)E$$

なお, E 値については表 2-2-3 に示す。ここで, Erisman *et al.* (1997) に従い, Cl^- , Ca^{2+} および Mg^{2+} の V_{ds} については Na^+ の V_{ds} を, K^+ については Na^+ の V_{ds} の半値を用いた。

また, 草地における表面沈着速度 V_{ds} は, 以下の推定式が得られている (Wesely *et al.*, 1985)。

安定度 < 0 (大気安定度が不安定, 安定度分類 A~CD) の場合

$$V_{\text{ds}} = u^*/500 [1 + (300/(-L))^{2/3}]$$

安定度 ≥ 0 （大気安定度が中立または安定，安定度分類 D~G）の場合

$$V_{ds}=u^*/500$$

さらに，他の土地利用における表面沈着速度 V_{ds} は，前述の草地の場合と同様の算出式を用いるが，表面沈着速度 V_{ds} の最大値が決められている（Walcek *et al.*, 1986）。なお， V_{ds} の最大値については表 2-2-4 に示す。

表 2-2-4 表面沈着速度 V_{ds} の最大値 (V_{ds-max}) (Walcek *et al.*, 1986)

Land type	Season					m s ⁻¹
	Spring	Summer	Early Autumn	late Autumn	Winter	
Urban	10	10	10	10	10	10
Agriculture	100	100	100	100	100	100
Range	100	100	100	100	100	100
Deciduous forest	100	100	10	10	10	10
Coniferous forest	100	100	80	80	80	80
Forest/swamp	100	100	40	40	40	40
Water	100	100	100	100	100	100
Swamp	100	100	100	100	100	100
Agriculture/range	100	100	100	100	100	100

2. 2. 3 全環研乾性沈着速度推計プログラムファイル Ver4.1 の構成

SO₂, HNO₃, O₃, NH₃, NO₂, NO, HONO 及び粒子成分の乾性沈着速度を算出するためにプログラムファイルを開発した。開発においては，明星大学の松田和秀助教授の指導を受け，全国環境研協議会酸性雨調査研究部会のメンバーにより，様々な実証検定を行っている。プログラムファイルは表計算ソフトである MS Excel のファイルであり，以下に示す 14 のワークシートから構成されている。

- (1) 説明 (シート)
- (2) 基礎パラメータ (シート)
- (3) 観測点パラメータ (シート)
- (4) 気象データ (シート)
- (5) R_a&R_b (計算シート)
- (6) SO₂ (用 V_d 計算シート)
- (7) HNO₃ (用 V_d 計算シート)
- (8) O₃ (用 V_d 計算シート)
- (9) NH₃ (用 V_d 計算シート)
- (10) NO₂ (用 V_d 計算シート)
- (11) NO (用 V_d 計算シート)
- (12) HONO (用 V_d 計算シート)
- (13) 粒子 (用 V_d 計算シート)
- (14) WI (計算) シート

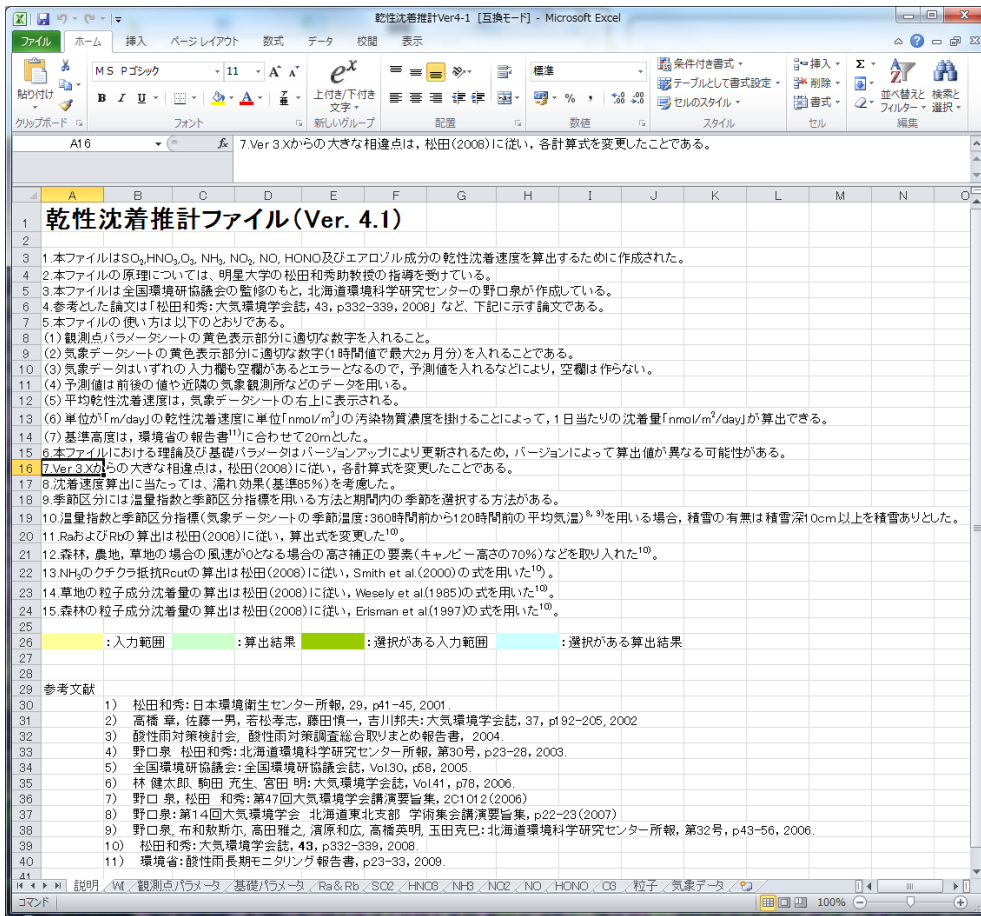


図 2-2-11 説明シート

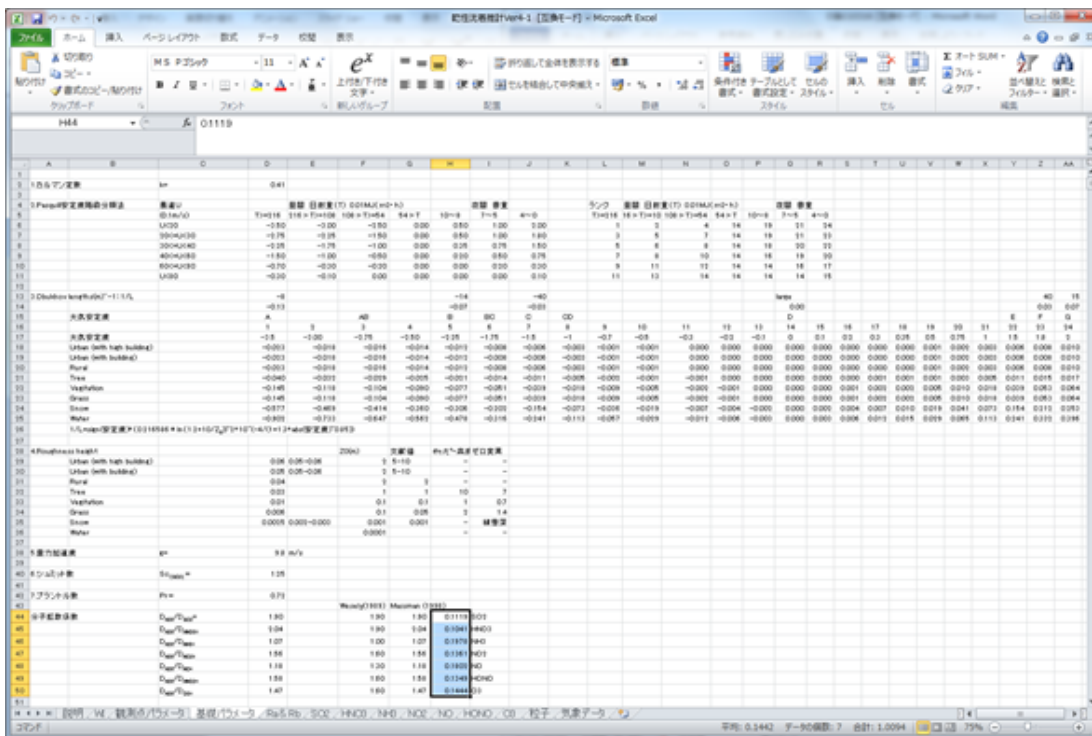


図 2-2-12 基礎パラメータシート (1)

乾性沈着推計Ver4-1 [互換モード] - Microsoft Excel

ファイル ホーム 挿入 ページレイアウト 数式 データ 校閲 表示

標準 ページレイアウト 表示 スーム 新しいウィンドウを開く 整列 ウィンドウ枠の固定 ウィンドウ 作業状態の保存 ウィンドウの切り替え マクロ

G56

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
52	ハザード係数	H _{az} =		100000									
53		H _{azcc}		1E+14									
54		H _{azc}		20000									
55		H _{azgc}		0.01									
56		H _{azc}		0.002									
57		H _{azgc}		100000									
58		H _{azc}		0.01									
59													
60	規格化粒径ファクター	F _{sp} =		0									
61		F _{spcc}		0									
62		F _{spc}		0									
63		F _{spgc}		0.1									
64		F _{spc}		0									
65		F _{spgc}		0.1									
66		F _{spc}		1									
67													
68													
69	Input resistance	9999Rc=0											
70	R			Autumn	Winter (no Snow)	Winter (Snow)	Spring	Summer					
71		Urban (with high building)		9999	9999	9999	9999	9999					
72		Urban (with building)		9999	9999	9999	9999	9999					
73		Rural		9999	9999	9999	9999	9999					
74		Tree		500	500	500	100	100					
75		Vegetation		9999	9999	9999	120	60					
76		Grass		9999	9999	9999	240	120					
77		Snow		9999	9999	9999	9999	9999					
78		Water		9999	9999	9999	9999	9999					
79													
80	R _h			Autumn	Winter (no Snow)	Winter (Snow)	Spring	Summer					
81		Urban (with high building)		9999	9999	9999	9999	9999					
82		Urban (with building)		9999	9999	9999	9999	9999					
83		Rural		9999	9999	9999	9999	9999					
84		Tree		3000	3000	3000	3000	2000					
85		Vegetation		3000	9999	9999	4000	2000					
86		Grass		3000	3000	9999	4000	2000					
87		Snow		9999	9999	9999	9999	9999					
88		Water		9999	9999	9999	9999	9999					
89													
90	R _{ac}			Autumn	Winter (no Snow)	Winter (Snow)	Spring	Summer					
91		Urban (with high building)		100	100	100	100	100					
92		Urban (with building)		100	100	100	100	100					
93		Rural		100	100	100	100	100					
94		Tree		1700	1500	1500	1500	2000					
95		Vegetation		150	10	10	50	200					
96		Grass		100	100	10	30	100					
97		Snow		0	0	0	0	0					
98		Water		0	0	0	0	0					
99													
100	R _{ps}			Autumn	Winter (no Snow)	Winter (Snow)	Spring	Summer					
101		Urban (with high building)		400	400	100	500	400					
102		Urban (with building)		400	400	100	500	400					
103		Rural		400	400	100	500	400					
104		Tree		100	200	100	200	100					
105		Vegetation		200	150	100	150	150					
106		Grass		350	350	100	350	350					
107		Snow		0	0	0	0	0					
108		Water		0	0	0	0	0					
109													
110	R _{pc}			Autumn	Winter (no Snow)	Winter (Snow)	Spring	Summer					
111		Urban (with high building)		300	300	600	300	300					
112		Urban (with building)		300	300	600	300	300					
113		Rural		300	300	600	300	300					
114		Tree		300	300	3500	300	300					
115		Vegetation		150	150	3500	150	150					
116		Grass		200	200	3500	200	200					
117		Snow		2000	2000	2000	2000	2000					
118		Water		2000	2000	2000	2000	2000					
119													
120	R _{cb}			Autumn	Winter (no Snow)	Winter (Snow)	Spring	Summer					
121		Urban (with high building)		9999	9999	9999	9999	9999					
122		Urban (with building)		9999	9999	9999	9999	9999					
123		Rural		9999	9999	9999	9999	9999					
124		Tree		4000	5000	400	3000	2000					
125		Vegetation		3000	9999	9999	4000	2000					
126		Grass		3000	3000	9999	4000	2000					
127		Snow		9999	9999	9999	9999	9999					
128		Water		9999	9999	9999	9999	9999					
129													
130	R _{cb}			Autumn	Winter (no Snow)	Winter (Snow)	Spring	Summer					
131		Urban (with high building)		9999	9999	9999	9999	9999					
132		Urban (with building)		9999	9999	9999	9999	9999					
133		Rural		9999	9999	9999	9999	9999					
134		Tree		600	600	600	700	1000					
135		Vegetation		400	1000	1000	1000	1000					
136		Grass		4000	400	1000	500	1000					
137		Snow		9999	9999	9999	9999	9999					
138		Water		9999	9999	9999	9999	9999					
139													

コマンド 50%

図 2-2-13 基礎パラメータシート (2)

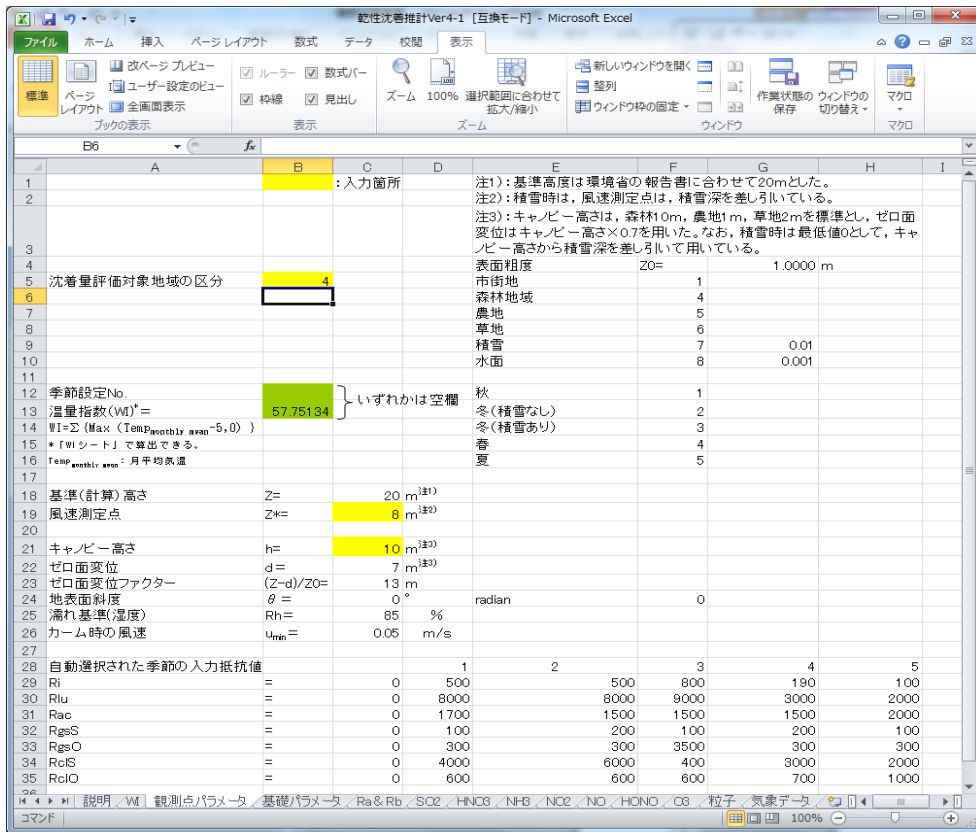


図 2-2-14 観測点パラメータシート

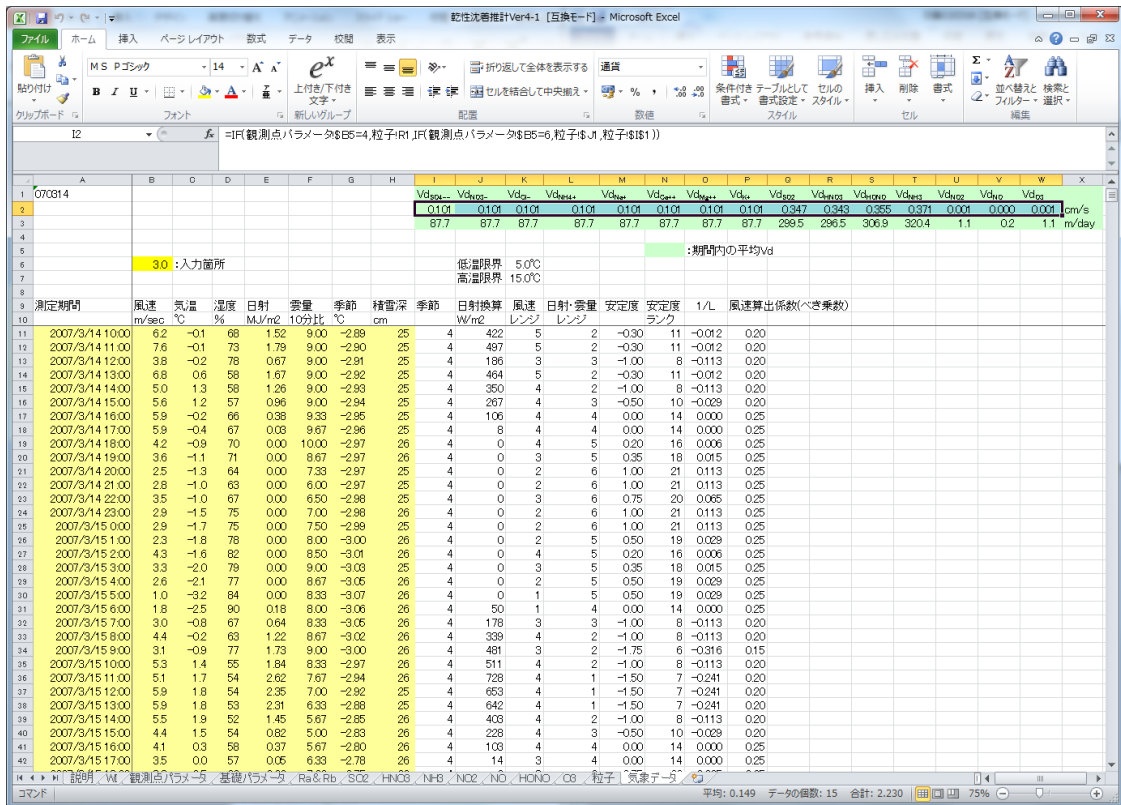


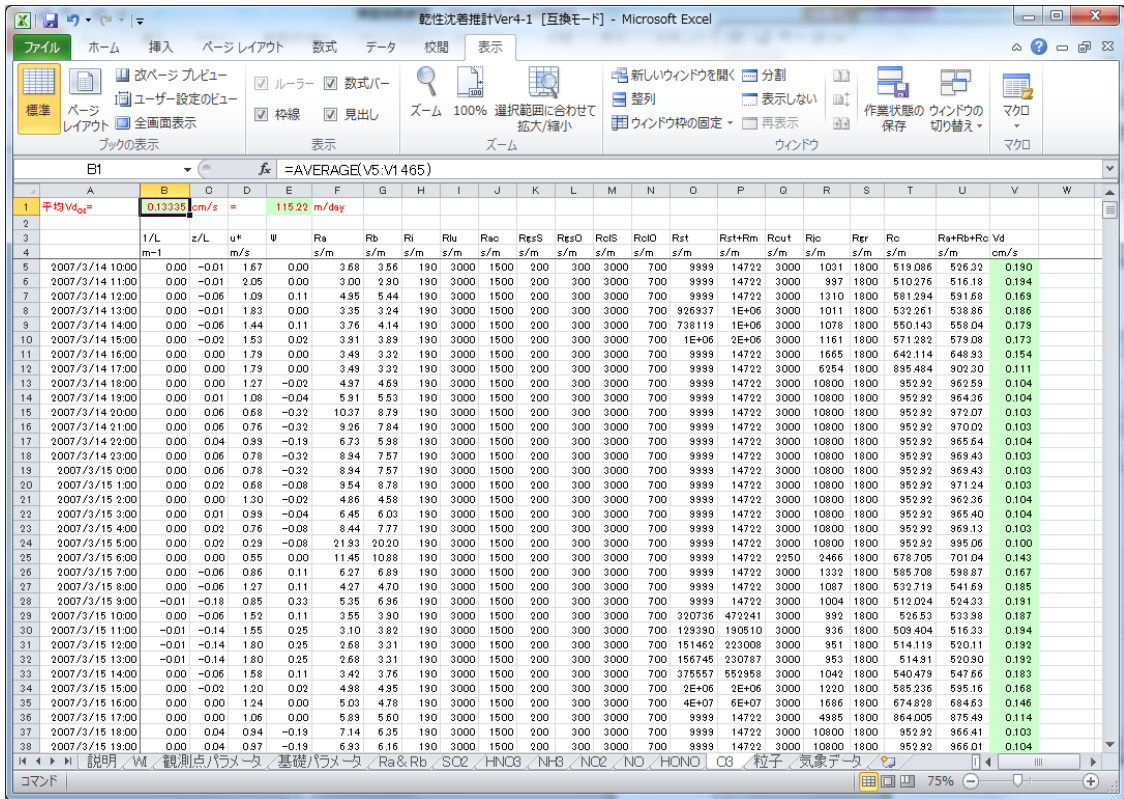
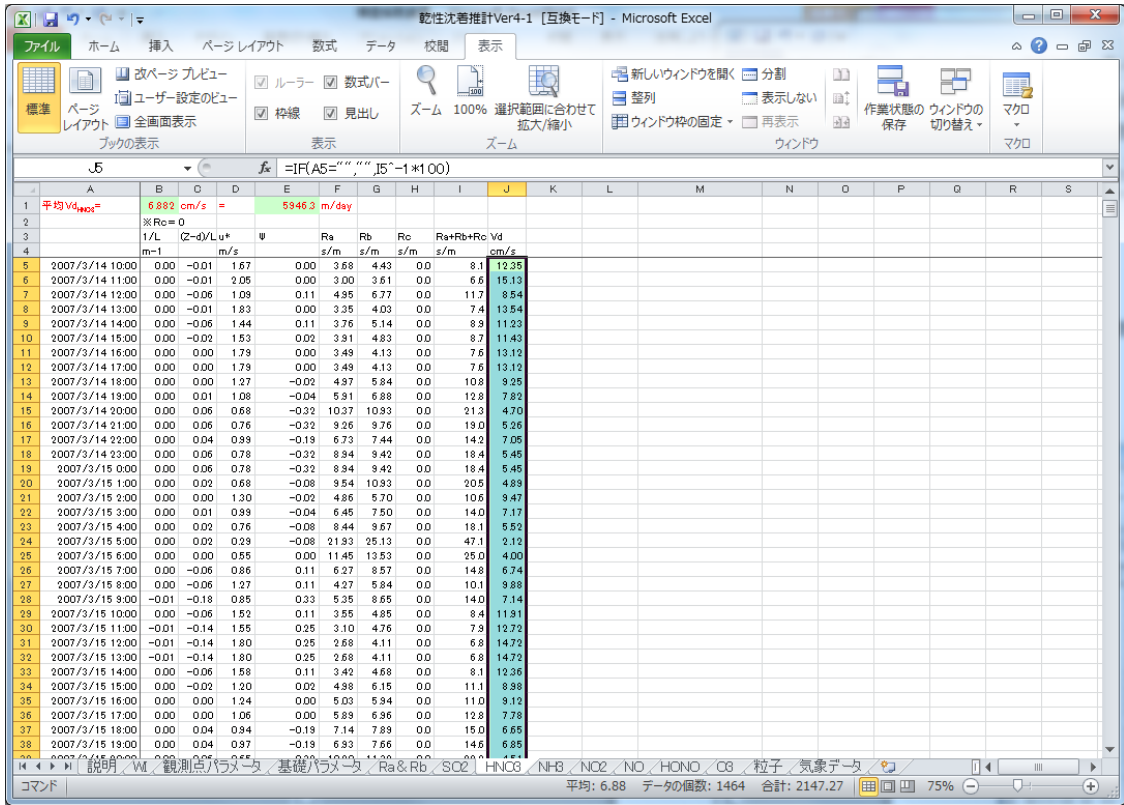
図 2-2-15 気象データシート

Figure 2-2-16 is a screenshot of an Excel spreadsheet titled "観測点パラメータ Ra & Rb シート". The spreadsheet displays data for various dates and times, with columns for parameters such as u, v, w, x, y, z, and wind speed components. The data is organized in a grid format, with rows representing individual observations and columns representing different variables. The spreadsheet includes a menu bar at the top and a status bar at the bottom.

図 2-2-16 Ra&Rb シート

Figure 2-2-17 is a screenshot of an Excel spreadsheet titled "観測点パラメータ SO2 シート". The spreadsheet displays data for various dates and times, with columns for parameters such as u, v, w, x, y, z, and SO2 concentration. The data is organized in a grid format, with rows representing individual observations and columns representing different variables. The spreadsheet includes a menu bar at the top and a status bar at the bottom.

図 2-2-17 SO₂ シート



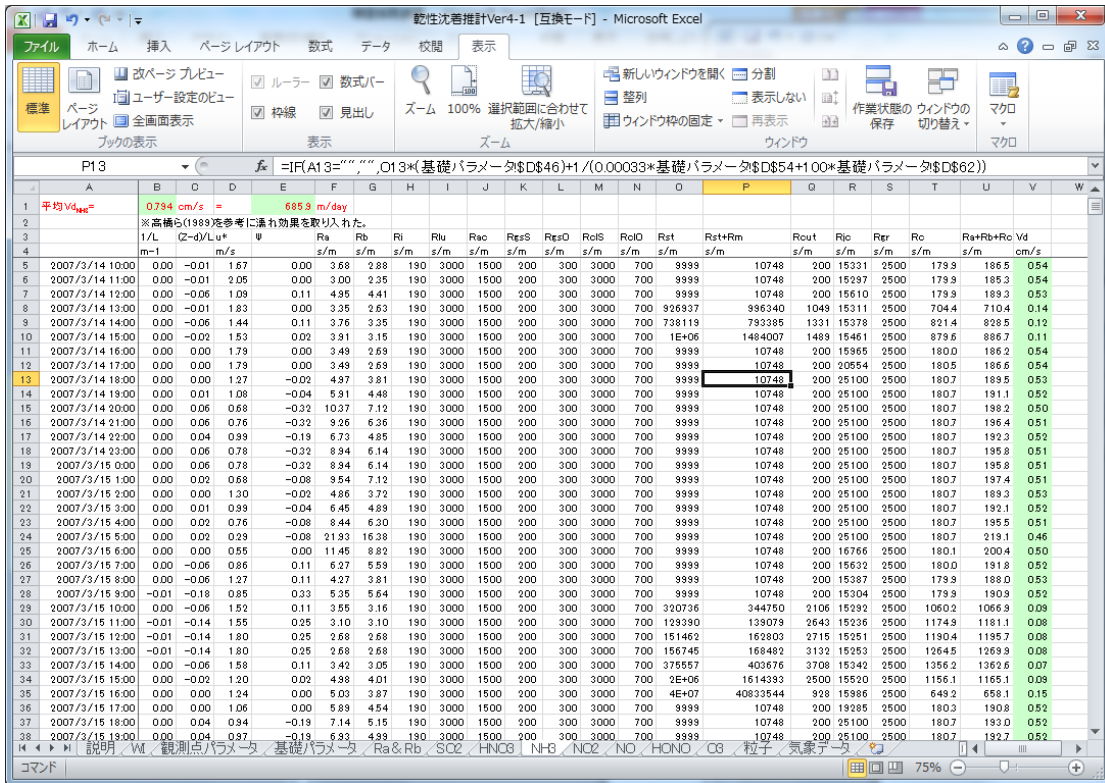


図 2-2-20 NH₃シート

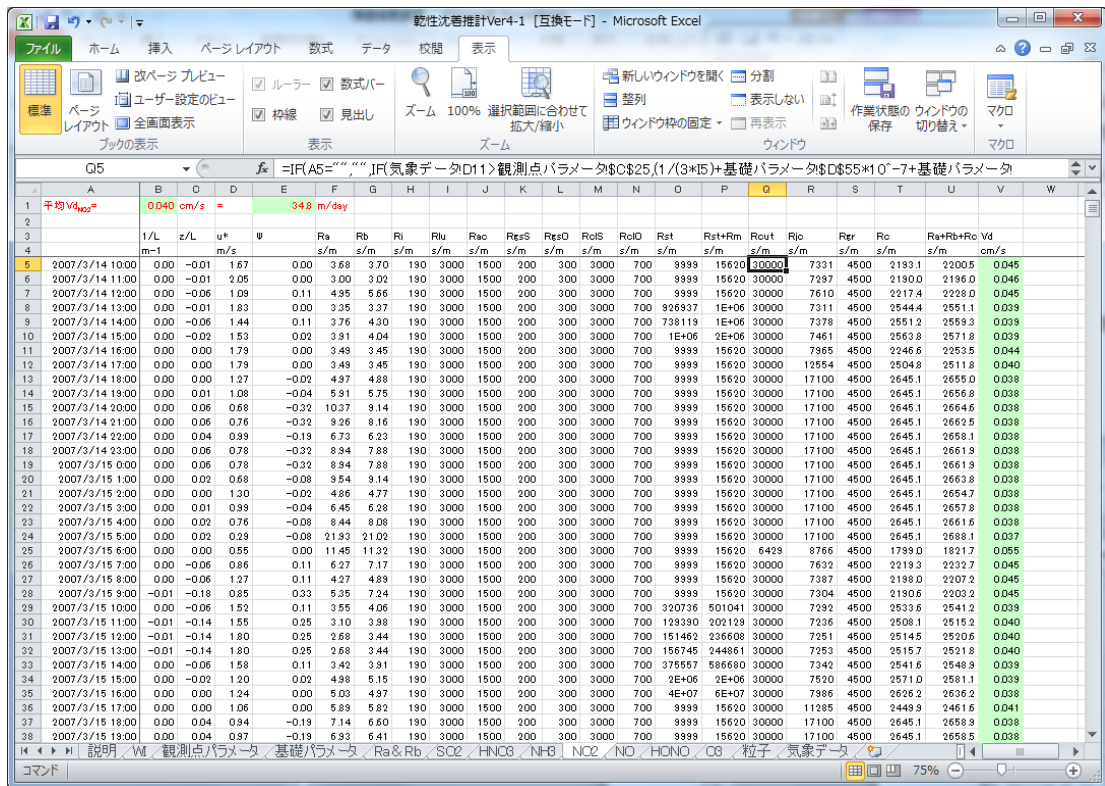


図 2-2-21 NO₂シート

図 2-2-22 NO シート

この図は、Microsoft Excel のスクリーンショットで、"回転沈着推計Ver4-1 [互換モード] - Microsoft Excel" というタイトルのワークブックを開いている様子を示しています。ワークシートは "NO" シートであり、セル B1 に "=AVERAGE(V5:V1965)" という数式が入力されています。表の列は、時間、流速パラメータ (1/L, z/L, u*, ψ), 各種抵抗係数 (Ra, Rb, Ri, Rlu, Rac, ResS, ResD, RclS, RclD, Rst, Rst+Rm, Rout, Rco, Rrr, Rr), および速度 (Vd) などを示しています。表の行は、2007年3月14日10:00から2007年3月15日18:00までの時間刻々のデータが記載されています。

図 2-2-22 NO シート

図 2-2-23 HONO シート

この図は、Microsoft Excel のスクリーンショットで、"回転沈着推計Ver4-1 [互換モード] - Microsoft Excel" というタイトルのワークブックを開いている様子を示しています。ワークシートは "HONO" シートであり、セル B1 に "=AVERAGE(V5:V1965)" という数式が入力されています。表の列は、時間、流速パラメータ (1/L, z/L, u*, ψ), 各種抵抗係数 (Ra, Rb, Ri, Rlu, Rac, ResS, ResD, RclS, RclD, Rst, Rst+Rm, Rout, Rco, Rrr, Rr), および速度 (Vd) などを示しています。表の行は、2007年3月14日10:00から2007年3月15日18:00までの時間刻々のデータが記載されています。

図 2-2-23 HONO シート

This screenshot shows a detailed spreadsheet with columns labeled A through Z. The data includes various numerical values and units such as m/s, cm/s, and m/s². The spreadsheet is organized into rows representing different time periods or locations, with a formula bar at the top showing a complex calculation involving cell references like R5 and R6.

図 2-2-24 粒子シート

This screenshot shows a table with the following data:

	A	B	C	D	E	F	G
1							
2							
3							
4		湿度指数 =	186				
5							
6	1	月平均気温 =	14.4 °C		9.4		
7	2	月平均気温 =	14.2 °C		9.2		
8	3	月平均気温 =	16.4 °C		11.4		
9	4	月平均気温 =	18.8 °C		13.8		
10	5	月平均気温 =	21.4 °C		16.4		
11	6	月平均気温 =	24.6 °C		19.6		
12	7	月平均気温 =	26.6 °C		21.6		
13	8	月平均気温 =	26.2 °C		21.2		
14	9	月平均気温 =	25.1 °C		20.1		
15	10	月平均気温 =	22.6 °C		17.6		
16	11	月平均気温 =	19.6 °C		14.6		
17	12	月平均気温 =	16.1 °C		11.1		
18							
19							
20							
21							
22							

図 2-2-25 WI シート

基準高度は、環境省の報告書（2009）に合わせて 20m とした。なお、バージョン 3 からの大きな相違点は、松田（2008）に従い、各計算式を変更したことである。また、沈着速度算出に当たっては、濡れ効果について湿度を基準に（85%）考慮している。

季節区分には温量指数 (Warm Index: WI) と季節区分指標を用いる方法 (野口ら, 2006a ; 野口, 2007b) と期間内の季節を選択する方法がある。前者の場合, 温量指数と季節区分指標 (気象データシートの温度 : 360 時間前から 120 時間前の移動平均気温) を用いる。なお, 積雪の有無は積雪深 10 cm 以上を積雪ありとした。

沈着量評価対象地域の区分 (土地利用区分) においては, 森林, 農地, 草地の場合の風速が 0 となる場合の高さ補正の要素 (キャノピー高さの 70%) などを取り入れた。また NH₃ のクチクラ抵抗 R_{cut} の算出は松田 (2008) に従い, Smith *et al.* (2000) の式を用いた。さらに, 草地の粒子成分沈着量の算出は松田 (2008) に従い, Wesely *et al.* (1985) の式を用いた。森林の粒子成分沈着量の算出は松田 (2008) に従い, Erisman *et al.* (1997) の式を用いた。

(1) 説明シート

本シートは, 図 2-2-11 に示すように目的, 基本モデルの説明などの他, データの入力方法及び出力形態などについての説明のためのシートである。すべてのシートで, データの入力セルは黄色で, 選択入力セルは濃い緑で示し, 出力される値のセルは青色で, また選択出力される値のセルは薄緑で示していることなどが示されている。また, 用いている参考文献の一覧なども示されている。

(2) 基礎パラメータシート

本シートには, 図 2-2-12 および 13 に示すように用いられる主要な基礎パラメータであるカルマン定数, Pasquill 安定度階級分類, Obukhov lengths (オブコフ長), Roughness height (表面粗度), 重力加速度, シュミット数, プラントル数, 各種ガスの分子拡散係数・ヘンリー定数, Wesely (1989) の規格化反応ファクター及び季節別入力抵抗値 (R_i, R_{lu}, R_{ac}, R_{gsS}, R_{gsO}, R_{clS} 及び R_{clO}) が表示されている。これらパラメータは, 観測点パラメータシート, あるいは気象データシートで入力された条件によって自動的に選択されることとなる。

(3) 観測点パラメータシート

本シートは, 図 2-2-14 に示すように観測点の情報を入力するシートである。観測点パラメータシートの入力セル (黄色), 選択入力セル (濃い緑) に適切な数字を入力することによって, 計算条件が決定する。

沈着量評価対象地域の区分 (土地利用区分), 季節区分 (温量指数と季節区分指標から自動算出する場合と右の表から選択する場合がある), 基準高さ, 風速の観測点高さ, キャノピー高さ, ゼロ面変異, 地表面斜度, 濡れ基準 (湿度) およびカーム時の風速基準は単位に応じた数字をそれぞれ入力セルに入れる。また, 自動的に選択された Wesely (1989) ⁴⁾ の季節別入力抵抗値や表面粗度が下方に示される。

土地利用区分は市街地, 森林, 農地, 草地, 積雪, 水面に分けられ, 積雪以外は国土地理院による土地利用区分に応じて分類されている。このため, 森林は針葉樹, 広葉樹の区別がなく, Wesely (1989) の季節別入力抵抗値は針広混交林の抵抗値を採用しているが, 基礎パラメータシートには広葉樹, 針葉樹を区別した抵抗値も示してあるので, 高度の利用も可能である。また積雪は農地, 草地が積雪に覆われている場合に用いることとし, 積雪深 10cm 以上を積雪ありとした。これは, 農地および草地では 10cm 以上の積雪時には植生が枯れていることから雪面となっていると考えられたからである。

キャノピー高さは, 森林 10 m, 草地 2 m および農地 1 m を原則として自動入力されるように設定して

あるが、草地は笹や荒地のブッシュなどを想定したものであり、実情に合わせて、キャノピー高さを変更すべきである。

(4) 気象データシート

本シートは、図 2-2-15 に示すように V_d を算出するための気象データを入力するシートである。気象データシートの入力セルにデータ（1 時間値で最大 2 ヶ月分）を入れる。入力データは、日時の他、風速 (m s^{-1})、気温 ($^{\circ}\text{C}$)、湿度 (%)、日射 (MJ m^{-2})、雲量(10 分比)、季節区分指標 ($^{\circ}\text{C}$) および積雪深 (cm) である。季節区分指標 ($^{\circ}\text{C}$) は 360 時間前から 120 時間前の移動平均気温であり、前もって算出してから入力しなければならない。日射は日中の、雲量は夜間の大気安定度を算出するのに必要とされる。気象データはいずれの入力欄も空欄があるとエラーとなるので、欠側などがある場合には、補間値を入れる必要がある。補間値は前後の値や近隣の気象観測所などのデータを用いる。特に雲量は 3 時間ごと、あるいは 6 時間ごとのデータしか得られない場合が多く、その間の 1 時間値は前後の値及びその変化量を用いた補間値を入力することとなる。

本シートは、 V_d を算出するための気象データを入力するシートである。気象データシートの黄色表示部分に適切な数字（1 時間値で最大 2 ヶ月分）を入れる必要がある。なお、気象データシートの右上には対象期間の各 V_d 値の平均が自動計算で表示される。沈着速度の単位は「 m day^{-1} 」の場合、「 nmol m^{-3} 」の汚染物質濃度を乗ずることによって、1 日当たりの沈着量「 $\text{nmol m}^{-2} \text{day}^{-1}$ 」が算出できる。これにより、観測点パラメータシートの入力後は、気象データ入力部分をコピー&ペーストで入力すれば、気象データシートの右上の対象期間の各 V_d 値の平均値をコピー&ペーストで別の MS Excel のファイルなどに出力することが出来、マクロプログラムの活用も可能となる。

(5) R_a & R_b 計算シート

本シートは図 2-2-16 に示すように R_a 及び R_b の算出結果を示すシートである。 R_a は全成分共通であるが、 R_b はガス成分のみであり、各成分によって異なる。

(6) SO_2 用 V_d 計算シート

本シートは図 2-2-17 に示すように SO_2 の V_d 算出結果を示すシートである。 V_d の算出過程において、どの項目が支配的となるかを示すため、2 章で示した項目 ($1/L$, z/L , u^* , Ψ , R_a , R_b , R_i , R_{1u} , R_{ac} , R_{gss} , R_{gs0} , R_{c1s} , R_{c10} , R_{st} , R_{st+R_m} , R_{cut} , R_{1c} , R_{gr} , R_c 及び $R_a+R_b+R_c$) を示してある。また期間平均の乾性沈着速度は 1 行目に示される。

(7) その他のガス成分 (HNO_3 , O_3 , NH_3 , NO_2 , NO 及び HONO) の V_d 計算シート

これらのシートは図 2-2-18~2-2-23 に示すように SO_2 用 V_d 計算シートと同様に対象成分の V_d を算出するシートである。表示項目や算出された V_d についても SO_2 用 V_d 計算シートと同様である。

(8) 粒子成分のシート

これらのシートは図 2-2-24 に示すように粒子成分の V_d を算出するシートであるが、沈着量評価対象地域の区分（土地利用区分）によって出力範囲が異なるので、選択して出力する必要がある。

(9) WI シート

WI シートは、図 2-2-25 に示すように各月平均気温を入力し、WI を算出するシートである。WI は、各月の平均気温から 5°C を差し引いた値（ただし、 5°C 以下の場合は 0 とする）の年積算値である。

$$WI = \sum \{ \text{Max} (\text{Temp}_{\text{月平均}} - 5, 0) \}$$

算出された WI から、野口ら (2006a) に従い、季節区分指標 (°C : 360 時間前から 120 時間前の移動平均気温) が以下の区分における温度以上となった時に夏と、また植物がほぼ休眠状態となる気温 5°C を用い、5°C 以下となった時に冬と判定し、それ以外の季節区分指標の場合は 1-7 月を春と、8-12 月を秋と判定し、Wesely (1989) の季節別入力抵抗値を用いる基準としている。

WI ≤ 70 : 15°C

70 < WI ≤ 85 : 22°C

85 < WI ≤ 100 : 24°C

100 < WI : 26°C

本プログラムファイルは北海道立総合研究機構 環境科学研究センターホームページ (2010) からダウンロードが可能である (http://www.ies.hro.or.jp/seisakuka/acid_rain/kanseichinchaku/kanseichinchaku.htm)。

3. 雲沈着

第 I 章で示したとおり、英国全体では雲沈着量の割合は大きくはないが (Forth Report of the Review Group on Acid Rain, 1997)、山間部や霧に覆われやすい地域では湿性、乾性と比べて雲沈着が大きく寄与する場合は報告されている (Fowler *et al.*, 1991 ; 小林ら, 1999)。また雲水 (霧水) は窒素成分の割合が多く、特に窒素成分沈着量に大きく寄与することが懸念される (野口ら, 1998a ; 小林ら, 1999)。

雲沈着量評価方法としては、雲沈着発生時間 (霧発生時間)、雲水成分濃度および単位空気量当たりの雲水量を求め、雲水粒子の沈着速度を乗じて算出する方法がある (Fowler *et al.*, 1991 ; 大河内ら, 2010)。また森林などを対象に霧水沈着が多い場合には林内雨が林外雨を上回ることからその差を霧水沈着量と評価する方法もある (小林ら, 1999)。いずれも乾性沈着量評価方法の応用であり、前者はインフレーション法、後者は物質収支法に相当する。森林以外の土地利用でも用いることが可能な前者の方法は汎用性が高く、本論文では前者の方法を採用した。

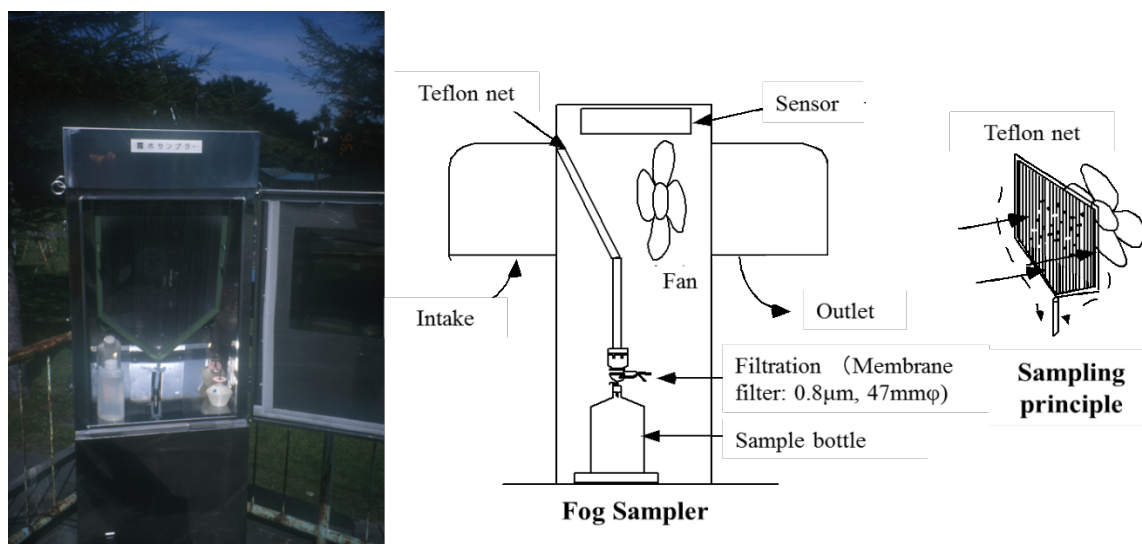


図 2-3-1 札幌藻岩山で用いたアクティブサンプラー

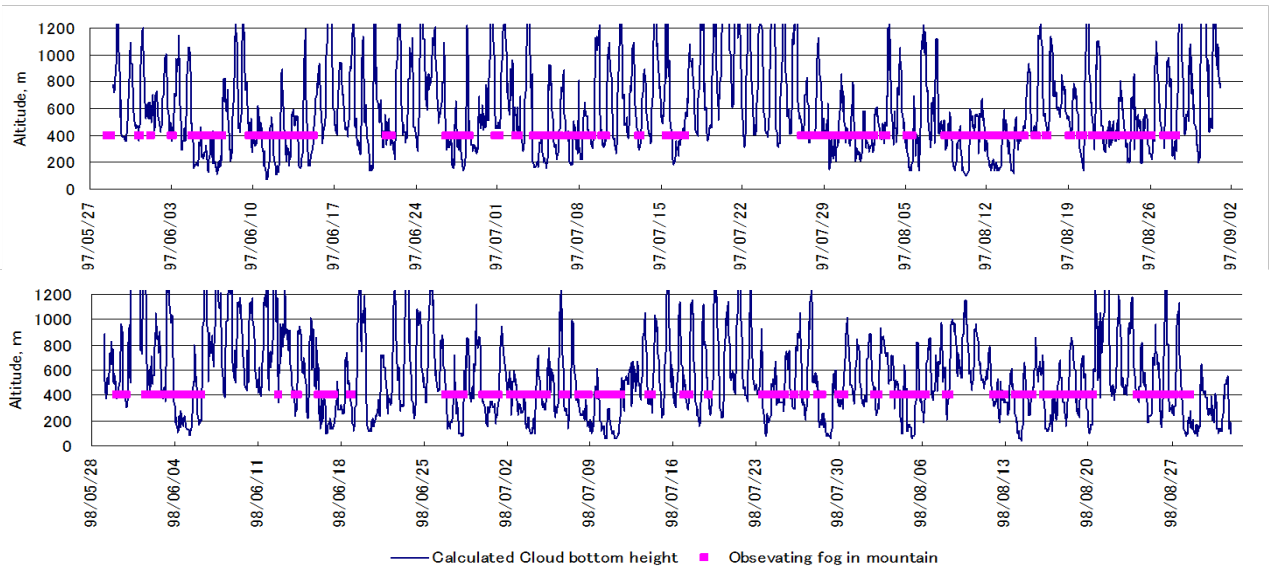


図 2-3-2 札幌における算出雲低高度及び札幌藻岩山における雲沈着発生の関係

雲沈着発生時間、雲水量および成分濃度の把握のためには、図 2-3-1 に示すようなサンプラーで試料捕集を行う必要がある。しかし、雲水量および成分濃度は雲粒密度によって短時間に大きく変化するし、その分布も一様ではなく、水平方向および鉛直方向でも異なる。そのため、雲水の全体量を把握するには多くの地点で調査を行わなければならないが、そのような観測はコストや労力の面からも困難である。そこで、モデルを開発することによって、広い範囲の評価を行う方法が考えられる。

(1) 雲沈着発生時間の推定

雲沈着の発生は地表面に雲が接している状況で発生する。雲底高度は持ち上げ凝結高度から推定が可能であり、雲底高度より高い標高では雲沈着が発生していることになる。そこで、持ち上げ凝結高度から推定される雲底高度を用い、札幌藻岩山山頂 (400 m) で観測された霧発生時間との比較を行なった (原ら, 2003 ; 野口ら, 2004b)。その結果、図 2-3-2 および図 2-3-3 に示すとおり、霧発生が観測された時には雲底高度推定値は 400 m 以下となっている場合が多く、両者は良い対応を示していた。このことから、霧発生時間については持ち上げ凝結高度から求められる雲底高度推定値が利用可能と考えられた。

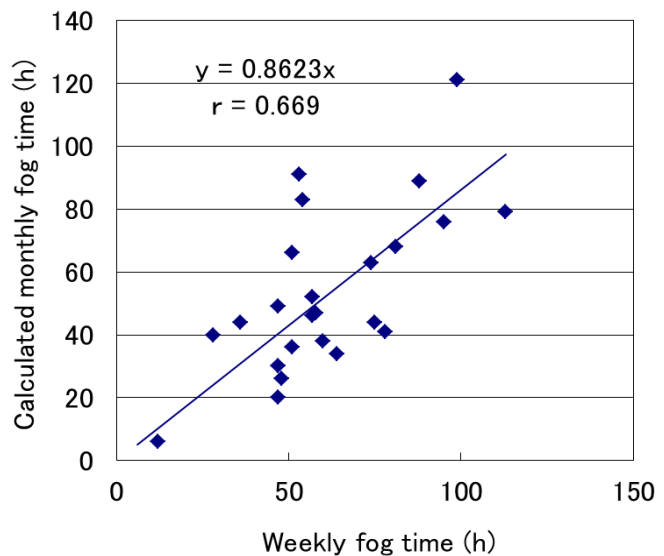


図 2-3-3 雲沈着発生時間に関する推定値と観測値の比較 (札幌藻岩山, 1997 および 1998 年度の 6-8 月)

(2) 雲水量の推定

雲水量は、単位空気量当たりの水分量が凝結して霧粒となった量であり、絶対湿度の差が凝結した量となる。また、霧の発生が長いほど濃い霧になる傾向があることから、絶対湿度と発生時間を指標として以下の雲水量評価指標を作成した（野口ら，2004b；2005c）。

$$\text{雲水量の指標 (g} \cdot \text{h)} = [\text{AH}_{\text{CBH}} - \text{AH}_{\text{Site}}] (\text{g}) \times \text{Time}(\text{h})$$

AH_{CBH} ：近隣の気象観測データから推定される持ち上げ凝結高度での露点温度の絶対湿度

AH_{Site} ：調査地点の露点温度（の絶対湿度），Time:霧発生時間(h)

雲水量評価指標は、**図 2-3-4**

に示すとおり、雲水量と有意な相関を示し、本指標によって雲水量の推定を行うこととした。なお、雲水量評価指標は札幌だけでなく、**図 2-3-5**に示すとおり兵庫県の六甲山、群馬県の赤城山でも有意な相関を示した。しかし、雲水量評価指標の傾きは地点によって異なり、地点毎にその特性を評価する必要が認められ、現段階では雲水量評価指標の一般的なモデル化は困難であり、雲水量評価のためには地域に応じた関係式が必要となる。

(3) 雲水成分濃度の推定

雲水成分濃度の推定には降水成分との比から推定する英国の方法があるが（Forth Report of the Review Group on Acid Rain, 1997）、またガスや粒子成分濃度から推定される方法も考えられる。いずれも、地域の大气汚染状況を反映している関係から推測する方法である。当然のことながら**図 2-3-6**に示すとおり、イベント的には大きくばらつくが、平均期間が長ければ

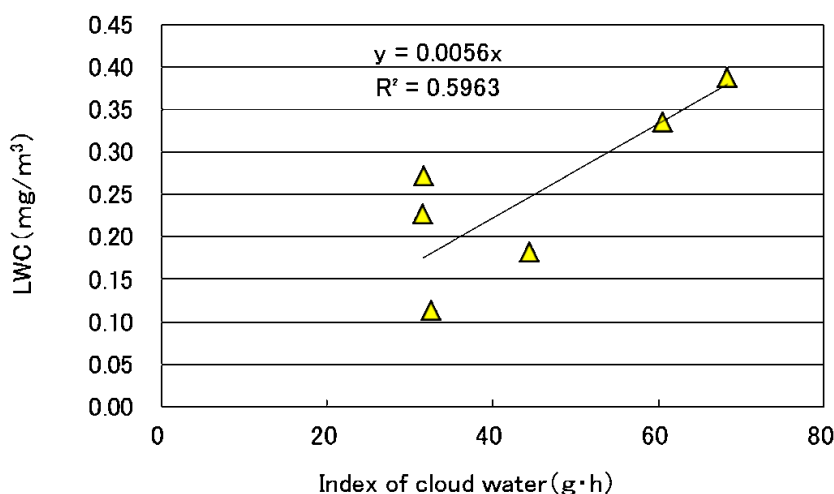


図 2-3-4 雲水量密度と雲水量指標値との相関
(札幌藻岩山, 1997 および 1998 年度の 6-8 月)

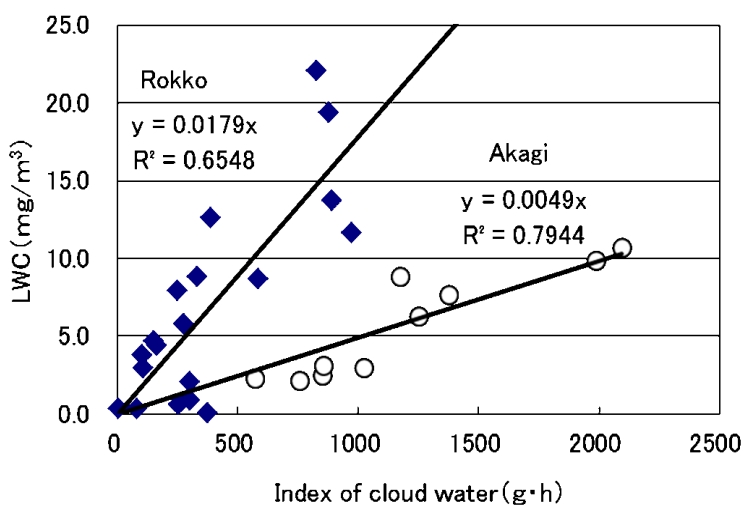


図 2-3-5 雲水量密度と雲水量指標値との相関
(六甲および赤城山, FY1999)

地域の大気汚染状況が大きく変化しない限り、これらの値は雲水量と安定した関係を示す。このことは、Möller (1996) も報告しており、図 2-3-7 に示すとおり、札幌の年平均 LWC は各成分の年平均濃度の対数値と直線関係が認められる。このことを利用すれば、イベント的な評価にはさらに検討が必要であるが、年平均濃度などの変動としては用いることができ、雲沈着量の概要を評価することが可能と考えられた。

以上のことから、札幌における雲沈着発生時間、雲水量および雲水成分濃度を気象データから推定するモデルを作成し、雲沈着量の評価を行うこととした。

なお、雲水粒子の沈着速度は文献値による値 ($20\text{--}40\text{ cm s}^{-1}$) から (Lovett, 1984 ; Fowler *et al.*, 1991), 20 cm s^{-1} を用いることとした。なお、理論上は霧水量が多い場合は極めて低濃度に、また霧水量が少ない場合には極めて高濃度になるが、本研究においては実際に観測される範囲に近い状況として、 $40\text{--}80\text{ mg m}^{-3}$ の範囲で変動することとし、 40 mg m^{-3} 以下は 40 mg m^{-3} の時の成分濃度を、 80 mg m^{-3} 以上の時は 80 mg m^{-3} の時の成分濃度を用い、低濃度域および高濃度域の濃度は一定として推定を行った。

このような、雲水量および雲水成分組成比のモデルによる推定は広域的評価方法にも応用できる可能性があるが、現在は地域に応じたモデルに限定されることなどから、本論文では湿性および乾性沈着量との沈着量レベルの比較を行なうことに留める。

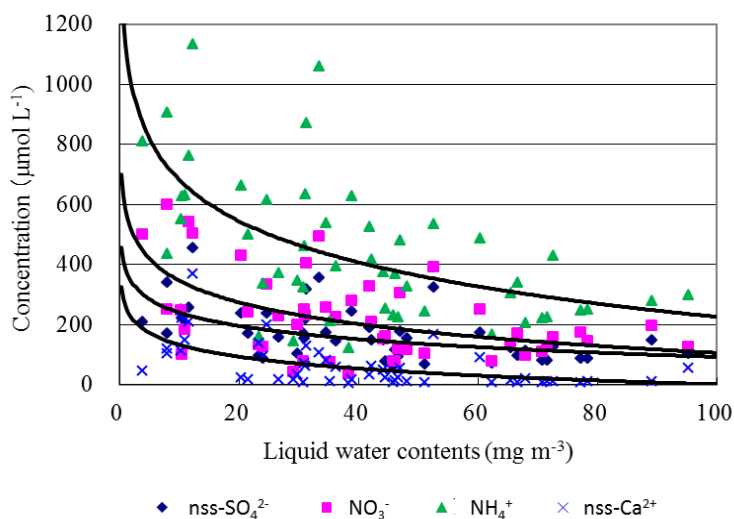


図 2-3-6 札幌における雲水成分濃度と霧水量の関係

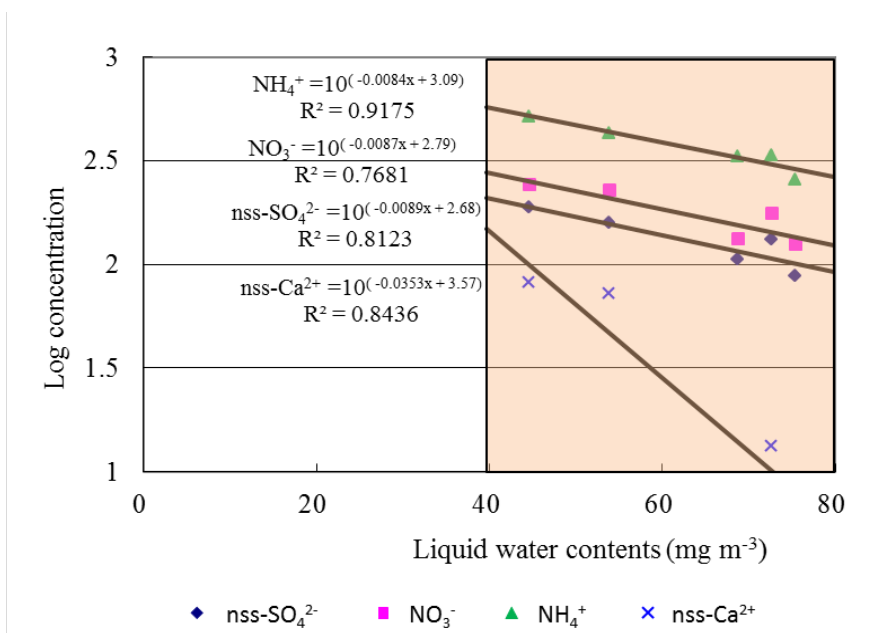


図 2-3-7 札幌における年平均の雲水成分濃度と霧水量の関係

III. 沈着量評価

総沈着量を評価するには湿性沈着と乾性沈着に分け、時には雲沈着量についても評価を行う必要があることはII章で示したとおりである。本章では、I章で示した沈着量評価の定義、II章で示した評価方法の問題点を踏まえ、かつ改良された評価方法を用い、主たる研究フィールドである北海道内の観測結果を用いて沈着量評価を行った。なお、本論文の目的は沈着量評価方法の確立であり、本章の主たる目的は、地域および季節に応じて重要となる沈着量成分を明らかにすること、また同時に評価方法の改良成果を示すことである。そのため、フラックス法を対象とした乾性沈着調査期間、特にII章で課題として示したHONOの調査開始に併せた2003年度以降の湿性および乾性沈着調査を中心に評価を行う。しかし、環境試料は時間的および空間的に切り出したものであり、それらの評価は、時間的および空間的にどのような状況にあったのかという情報が付随することによって全体的評価に繋がるものである。また、調査対象地域の気候と地象、さらに発生源などの情報も評価には必要となる。そこで、本章では最初にこれら北海道の大気沈着に関わる情報や評価対象とした沈着調査の期間や地点についての傾向を示した上で、湿性および乾性沈着量の評価を行うこととした。

1. 北海道における沈着量評価の経過と背景

本研究における主な評価対象事例となるのは、著者の研究フィールドである北海道である。このことから、北海道における大気沈着現象を評価する上で、その気候、風土、発生源状況、さらには汚染物質の移流についての知見を整理する。

1. 1 気候と地象

北海道はわが国の約20%の面積を占め、日本海、太平洋側およびオホーツク海の3つの海に囲まれている。気候は道南の温帯地域を除けば亜寒帯に属し、湿度は低く、梅雨もなく、冬には一部を除いて凍土となり、1年の半分近くは雪が降り積もるなど北欧のそれに良く似ていると言われる。一般的に前線を伴う低気圧は北海道を南西から北東へ通過し、雨雲もそれに伴って移動していく。北海道の降水量は、平均で1,300 mm前後と全国平均(1,800 mm前後)より少なく、概ね800 mmから1800 mmの範囲に分布し、地域的には西部で多く、東部で少ない。また、霧は夏に室蘭-苫小牧-日高、釧路-根室にかけての太平洋沿岸地域で海霧が、冬に内陸部旭川で川霧が、さらに各地の峠でも霧がよく発生する。

自然環境では、土壌はポドソル土、褐色森林土が主体であるが、日高山脈(岩屑土)、室蘭-苫小牧、宗谷地方、釧路周辺(以上火山性未熟土)などでは塩基飽和度が低く、緩衝能の弱い土壌が分布している。また北海道には大小240の天然湖があり、これらの緩衝能は欧米に比べて高いが、この他に196のダム湖があり、これらは岩盤に作られる場合が多く、集水域の土壌の緩衝能が弱いときには、沈着する酸性物質の影響を受けやすいと考えられる。また、北海道は積雪地域であり、春先の融雪時期には積雪中の汚染物質が濃縮されて低pHの融雪水が流出するアシッドショック(pHショック)の可能性があり、これらは土壌の緩衝をあまり受けないため、直接的に河川および湖沼水に影響を及ぼすことが懸念されている(Noguchi *et al.*, 2001a)。

土地利用割合では、森林が 68%、農地が 19%（水田は 3%）、市街地が 3%、陸水面が 2.5%および荒地を含むその他が 7.5%であり、森林以外では農地が多い。水田以外の農地が多いが、その内半分以上は牧草地である。また農地の内、水田は札幌北東部の石狩平野や上川盆地に多く、畑は十勝と根釧台地（概ね牧草地）に多い。約 7 割を占める森林の面積は 558 万 ha と人口 1 人当たり約 1 万 ha あり、そのうち天然林は 65%、人工林は 27%であるが、天然林にもなんらかの形で人の手が入っている場合が多く、厳密な意味での原始林は非常に少ない。天然林としてはトドマツ、エゾマツ主体の針葉樹とカンバ、ナラ、シナノキなどの広葉樹があげられる。一方、人工林の中には本来の気候、風土と合わない外国樹種もあり、中には大気汚染物質などの影響を受けて衰退した可能性が指摘された例がある。

1. 2 関連する発生源

北海道の人口は平成 18 年度の統計では、560 万人と全国の 4.4%であり、人口密度は低く、その内 3 割が札幌、4 割がその周辺に集中している。事業所も同様で 24 万事業所数の内、3 割が札幌にある。産業別従業員数では農林水産業が 2%以下、鉱工業が 10%でその他、第 3 次産業は 9 割弱を占める。製造業の内、2 割が札幌、3 割がその周辺に集中し、函館、旭川、室蘭、苫小牧がそれぞれ 5%前後を占めている。工業出荷額では札幌、苫小牧、室蘭、旭川が多い。大気汚染物質の発生源としては、電気使用量の増加に伴い、発電所の電力量の内、火力の割合が 7 割と多く、微増傾向にある。一方、風力および地熱発電は 3%であるが、今後の増加が期待されている。自動車台数は人口の 66%、370 万台を超え、人口と同様にその内の 3 割が札幌に集中している。また貨物や普通乗用は横ばいかやや減少しているが、軽自動車の伸びが大きく、全体的に微増傾向となっている。エネルギー供給でみると、漸減傾向であるが、冬季の暖房の影響もあり、以前石油系（石炭を含む）で 80%を超え、石油依存度が高い。最終エネルギー使用量としては、産業で 4 割、民生および運輸で 3 割と全国に比べて産業の割合がやや少なく、民生の割合が大きい。このように、全国に比べ第 2 次産業の割合が少なく、エネルギー消費は札幌近郊や苫小牧などの道央圏に集中しており、北海道北部の日本海側では、域内の人為発生源の寄与は極めて小さい地域と考えられる。

北海道は温泉も多く、火山活動が認められ、全国の火山からの SO₂ 放出量の 14%は北海道の火山から放出されているとされる。しかし、桜島や三宅島の場合のように近隣での高濃度現象や広域の汚染などの報告はなく、1988 年 12 月の十勝岳噴火では帯広での降水成分への寄与は認められず、1989~1991 年度に行われた阿寒湖畔での降水調査でも雌阿寒岳による影響は認められなかった（北海道、1990；1991；1992）。また 2000 年 3 月末の有珠山噴火でも苫小牧や札幌での降水成分への寄与は認められず、むしろ 2000 年秋期の三宅島噴火の影響が大きかったことが確認されている（北海道、2001）。これらのことから、近隣に降下する火山灰などを除き、北海道の火山から放出された SO₂ はその多くが風下に当たる太平洋およびオホーツク海側に抜けてしまう可能性が高いものと考えられる。一方で冬期積雪成分分布調査では降水量の多い日本海側で濃度は高いなど、域外からの発生源寄与の影響が大きいことが指摘されている（Noguchi *et al.*, 2001a）。

1. 3 酸性雨問題の経過

北海道の酸性雨問題としては、前述したように過去に苫小牧のストロームマツの枯損問題が疑われた。また近年では日本海側の小湖沼で融雪時にアルカリ度が低下するなどの影響がみられている（Aga *et al.*,

2001)。しかし、沈着する酸性物質によると確定された被害はまだ認められてはいない。一方、降水成分状況では、20年以上の長期にわたるバルク型調査結果から以下のことが報告されている。

1.3.1 長期トレンド

北海道では長期バルク型調査を札幌（1984～2006年度）、苫小牧東部および苫小牧（1987～2004年度）において行ってきた。各調査地点の位置および地点情報を表 3-1-1、図 3-1-1 に示す。また調査結果を表 3-1-2～3、図 3-1-2～4 に示す。なお、前述したように冬期の調査は1992年までは環境庁方式のろ過式および雪採取器を用い、1993年以降は助炭付融雪ろ過式捕集装置による。また、捕集周期による違いでは、札幌は概ね週単位であるが、1988年のみ半月単位で、苫小牧東部は全て半月単位で、苫小牧は半月単位であったが、1998年以降は月単位での調査となっている。

時間的変動で注目すべき点は①1990年代前半の $nss-Ca^{2+}$ 濃度、沈着量の急速な減少、②2000年秋の H^+ および $nss-SO_4^{2-}$ 沈着量の増加、③札幌における2005～2006年度の H^+ 、 $nss-SO_4^{2-}$ 、 NO_3^- および NH_4^+ 沈着量の増加の3点である。

表 3-1-1 長期トレンド調査地点

地点	施設名および住所	緯度 経度	標高 海岸からの距離	捕集方法および捕集装置	捕集単位	土地利用 区分
札幌 (1984- 2007FY)	北海道立総合研究機構 環境科学研究センター屋上 地上高8m, サンプラー高さ1.8m (札幌市北区北19条西12丁目)	43度04分54秒 141度20分01秒	12m 13km	バルク ろ過式雨水採取装置及び雪採取装置(1992年度まで) 助炭付融雪ろ過式降水採取装置(1993年度以降)	1週間毎 (昭和63年度 のみ半月毎)	住居 (市街地)
苫小牧東部 (1988- 2004FY)	苫小牧地方環境監視センター屋上 地上高8m, サンプラー高さ1.8m (苫小牧市静川173-3)	42度38分50秒 141度47分25秒	25m 4km	バルク ろ過式雨水採取装置及び雪採取装置(1992年度まで) 助炭付融雪ろ過式降水採取装置(1993年度以降)	半月毎	未指定 (原野)
苫小牧 (1988- 2004FY)	苫小牧市環境センター屋上 地上高約2m, サンプラー高さ1.8m (苫小牧市旭町2丁目9番地)	42度37分54秒 141度36分23秒	7m 0.5km	バルク ろ過式雨水採取装置及び雪採取装置(1992年度まで) 助炭付融雪ろ過式降水採取装置(1993年度以降)	1997年度まで は半月毎, 1998年度以降 は1月毎	商業 (市街地)

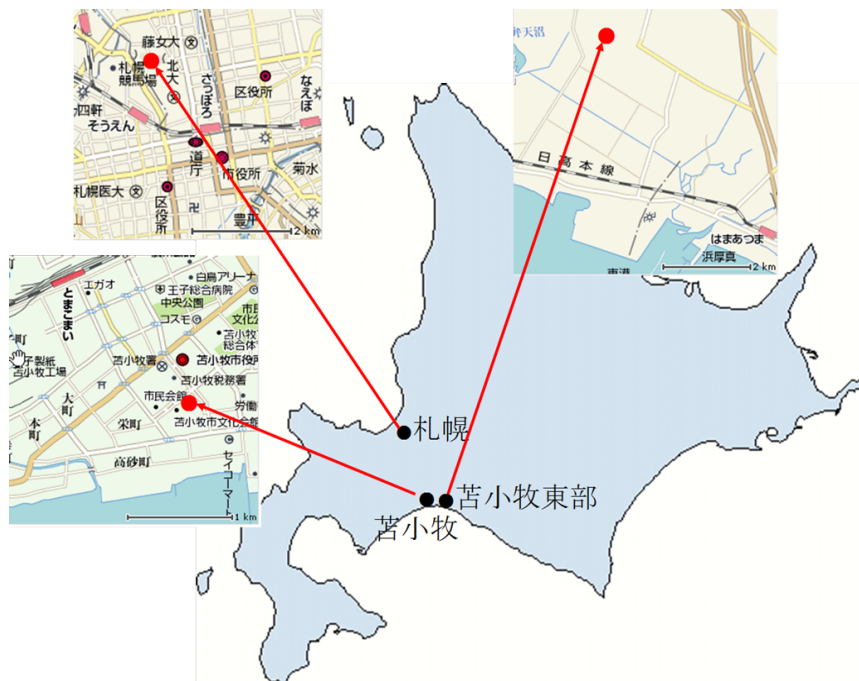


図 3-1-1 長期トレンド調査地点

表 3-1-2 長期トレンド調査結果 (1)

札幌 年度	降水量 mm	pH範囲		平均pH	pH5.6以下の割合		pH5.0以下の割合		pH4.5以下の割合		H ⁺ μeq/l	nssSO ₄ ²⁻ μeq/l	NO ₃ ⁻ μeq/l	NH ₄ ⁺ μeq/l	nssCa ²⁺ μeq/l	nssSO ₄ ²⁻ /NO ₃ ⁻	Cl ⁻ /Na ⁺	未中和度pH決定因子 注2)	非海塩由来 (nss) NO ₃ ⁻ nssSO ₄ ²⁻	成分中の割合 NH ₄ ⁺ nssCa ²⁺		
		最低値	最高値		全期	降雪期	全期	降雪期	全期	降雪期											全期	降雪期
1984	767	4.5	7.6	5.2	28%	22%	18%	0%	0%	0%	6.5	74.2	17.2	19.4	145.2	4.32	1.19	-73.2	2%	28%	7%	55%
1985	1201	4.2	7.1	4.8	58%	43%	38%	8%	8%	0%	15.5	66.2	12.6	20.0	83.3	5.24	1.18	-24.5	8%	33%	6%	42%
1986	1229	4.0	6.6	5.0	53%	30%	33%	5%	16%	0%	10.7	54.1	10.7	17.2	60.2	5.04	1.23	-12.6	7%	35%	7%	39%
1987	1119	4.5	7.1	5.1	51%	25%	27%	0%	0%	0%	7.9	61.6	11.3	26.3	73.2	5.46	1.39	-26.6	4%	34%	6%	41%
1988	1290	4.70	7.24	5.93	14%	13%	4%	0%	0%	0%	1.2	80.6	17.0	34.3	190.2	4.74	1.32	-126.9	0%	25%	5%	59%
1989	1191	4.14	7.07	4.98	61%	67%	33%	17%	22%	0%	10.5	58.8	16.2	31.2	103.9	3.62	1.35	-60.1	7%	27%	7%	47%
1990	1091	4.21	6.63	4.91	70%	80%	39%	4%	4%	10%	12.3	48.9	16.2	43.5	43.4	3.03	1.39	-21.9	7%	30%	10%	26%
1991	770	4.29	6.59	4.83	65%	90%	37%	55%	16%	25%	14.8	64.4	20.8	55.5	71.0	3.09	1.57	-41.3	7%	28%	9%	31%
1992	1066	4.27	6.80	4.84	75%	74%	52%	63%	11%	16%	14.5	49.6	14.9	29.0	28.0	3.34	1.30	7.5	11%	36%	11%	21%
1993	1098	4.30	6.73	4.76	51%	81%	45%	81%	15%	29%	17.4	43.3	13.8	21.7	30.6	3.14	1.21	4.8	14%	34%	11%	24%
1994	930	4.13	6.48	4.81	67%	90%	44%	86%	25%	52%	15.5	36.8	13.5	18.9	27.8	2.73	1.20	3.6	14%	33%	12%	25%
1995	1019	4.34	6.33	4.73	91%	90%	67%	75%	11%	15%	18.6	44.2	15.6	21.1	19.5	2.83	1.22	19.2	16%	37%	13%	18%
1996	750	4.32	6.95	4.74	69%	65%	51%	50%	16%	20%	18.2	49.9	19.2	23.7	44.4	2.60	1.09	1.0	12%	32%	12%	29%
1997	927	4.18	6.60	4.73	84%	100%	75%	84%	27%	37%	18.8	41.3	17.7	24.9	25.9	2.33	1.26	8.2	15%	32%	14%	19%
1998	1080	4.20	6.10	4.78	75%	92%	47%	64%	20%	36%	16.6	37.7	15.0	22.1	22.9	2.51	1.27	7.8	15%	33%	13%	19%
1999	858	4.35	6.38	4.82	85%	89%	56%	74%	13%	11%	15.2	41.4	16.4	24.2	26.1	2.52	1.20	7.5	12%	34%	13%	20%
2000	925	3.99	6.58	4.67	75%	83%	58%	63%	13%	17%	21.5	46.7	17.4	25.4	23.8	2.69	1.19	14.9	16%	35%	13%	19%
2001	833	4.05	6.52	4.81	68%	80%	38%	44%	9%	8%	15.3	35.9	15.5	19.1	26.6	2.32	1.19	5.8	14%	32%	14%	24%
2002	789	4.06	6.51	4.86	75%	96%	47%	62%	8%	12%	13.7	38.5	17.6	23.8	24.0	2.18	1.14	8.3	12%	33%	15%	20%
2003	768	4.27	6.28	4.87	77%	83%	45%	54%	5%	8%	13.4	45.4	21.9	25.5	31.0	2.07	1.15	10.8	10%	33%	16%	23%
2004	863	4.15	6.10	4.83	78%	88%	43%	58%	8%	12%	14.7	43.1	20.5	25.1	23.2	2.10	1.16	15.3	12%	34%	16%	20%
2005	863	4.21	6.30	4.86	78%	76%	45%	56%	7%	4%	13.8	41.0	17.4	23.5	24.4	2.35	1.17	10.5	11%	34%	15%	20%
2006	902	3.85	6.18	4.59	79%	88%	60%	73%	21%	19%	25.6	54.7	24.5	29.7	23.8	2.23	1.15	25.7	16%	35%	15%	19%
2007	902	3.85	6.18	4.59	88%	88%	60%	73%	21%	19%	25.6	54.7	24.5	29.7	23.8	2.23	1.15	25.7	16%	35%	15%	19%
Max	863	4.18	6.33	4.78	78%	88%	51%	63%	13%	15%	16.6	43.1	17.6	24.2	24.0	2.33	1.17	10.5	14%	34%	14%	19%
Min	1290	4.70	7.60	5.93	91%	100%	75%	80%	27%	52%	25.6	80.6	24.5	55.5	190.2	5.46	1.57	25.7	16%	37%	16%	26%
	750	3.85	6.10	4.59	14%	13%	4%	0%	0%	0%	1.2	35.9	10.7	17.2	19.5	2.07	1.09	-126.9	0%	25%	5%	15%

注1) 降雪期は11~3月とする。

注2) 未中和度はH⁺/(nssSO₄²⁻+NO₃⁻)により算出。

注3) pH決定因子は(nssSO₄²⁻+NO₃⁻)-(NH₄⁺+nssCa²⁺)により算出、単位はμeq/l。

注4) 平年値は過去10年の中央値。

注5) 月に一度の洗浄水(200ml)に含まれる成分は沈着量にのみ加算されている。

表 3-1-3 長期トレンド調査結果 (2)

苫小牧東部 年度	降水量 mm	pH範囲		平均pH	pH5.0以下の割合		pH4.5以下の割合		H ⁺ μeq/l	nssSO ₄ ²⁻ μeq/l	NO ₃ μeq/l	NH ₄ ⁺ μeq/l	nssCa ²⁺ μeq/l	nssSO ₄ ²⁻ /NO ₃ ⁻	Cl ⁻ /Na ⁺	未中和pH決定因子		非海塩由来 (nss)		成分中の割合			
		最低値	最高値		全期	降雪期	全期	降雪期								H ⁺	nssSO ₄ ²⁻	H ⁺	nssSO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	nssCa ²⁺		
1988	875	4.10	6.20	4.86	78%	33%	0%	13.8	45.1	18.9	21.1	33.6	2.39	1.28	22%	10%	34%	14%	16%	25%			
1989	1003	4.45	6.02	4.82	100%	75%	4%	15.1	38.1	16.3	21.4	19.7	2.34	1.26	28%	13.3	14%	34%	15%	19%	18%		
1990	1030	4.05	6.53	4.67	80%	67%	21%	10%	35.8	16.8	18.2	35.4	2.13	1.42	41%	-1.1	17%	28%	13%	14%	28%		
1991	769	3.63	6.70	4.72	89%	67%	26%	3%	19.1	38.3	16.0	16.8	24.3	2.40	1.15	35%	13.2	17%	33%	14%	15%	21%	
1992	743	4.32	6.63	4.91	70%	43%	4%	0%	12.3	41.2	21.9	18.0	32.2	1.88	1.11	19%	12.9	10%	30%	17%	14%	26%	
1993	660	4.54	6.48	5.15	83%	33%	0%	7.1	73.1	20.4	29.1	23.1	3.59	0.76	8%	41.4	5%	48%	13%	19%	15%		
1994	758	4.41	6.53	4.91	90%	62%	0%	12.3	32.9	18.5	16.4	16.4	1.78	0.92	24%	19.1	13%	34%	19%	17%	17%		
1995	1039	4.37	5.67	5.00	100%	56%	11%	3%	10.0	31.4	18.9	15.1	15.1	1.66	1.18	20%	20.1	11%	35%	21%	17%	17%	
1996	803	4.45	5.26	4.75	100%	70%	9%	20%	17.8	36.4	21.3	23.9	9.5	1.71	0.86	31%	24.3	16%	33%	20%	22%	9%	
1997	987	4.08	6.63	4.88	56%	56%	26%	0%	13.1	32.9	18.0	25.0	29.5	1.83	0.90	26%	-3.6	11%	28%	15%	21%	25%	
1998	929	4.37	7.09	4.91	88%	46%	8%	10%	12.3	25.1	16.9	22.0	10.5	1.49	1.04	29%	9.4	14%	29%	19%	25%	12%	
1999	830	4.47	5.56	4.99	100%	36%	56%	1%	10.1	25.3	17.4	18.8	11.9	1.45	1.04	24%	12.0	12%	30%	21%	22%	14%	
2000	888	4.20	6.92	4.79	89%	57%	44%	17%	11%	16.2	40.0	19.9	21.9	29.8	2.02	1.09	27%	8.2	13%	31%	16%	17%	23%
2001	837	4.29	6.64	4.85	67%	57%	44%	17%	11%	14.2	34.1	18.2	18.3	15.5	1.88	1.03	27%	18.5	14%	34%	18%	18%	15%
2002	666	4.33	6.40	5.00	86%	29%	9%	14%	9.9	43.0	23.0	32.7	16.4	1.87	0.98	15%	16.9	8%	34%	18%	26%	13%	
2003	810	4.40	6.06	4.91	76%	35%	3%	8%	12.2	35.7	20.7	31.1	14.3	1.72	1.11	22%	11.0	11%	31%	18%	27%	13%	
2004	907	4.27	6.46	4.84	79%	29%	31%	6%	14.3	48.3	28.2	31.5	27.4	1.71	1.15	19%	17.6	10%	32%	19%	21%	18%	
平年値	863	4.35	6.43	4.90	89%	51%	44%	9%	12.7	34.9	19.4	23.0	15.3	1.72	1.04	25%	14.4	12%	32%	19%	22%	15%	
Max	1039	4.54	7.09	5.15	100%	78%	100%	26%	33%	21.4	73.1	28.2	32.7	35.4	3.59	1.42	41%	41.4	17%	48%	21%	27%	28%
Min	660	3.63	5.26	4.67	29%	26%	0%	0%	7.1	25.1	16.0	15.1	9.5	1.45	0.76	8%	-3.6	5%	28%	13%	14%	9%	

苫小牧 年度	降水量 mm	pH範囲		平均pH	pH5.0以下の割合		pH4.5以下の割合		H ⁺ μeq/l	nssSO ₄ ²⁻ μeq/l	NO ₃ μeq/l	NH ₄ ⁺ μeq/l	nssCa ²⁺ μeq/l	nssSO ₄ ²⁻ /NO ₃ ⁻	Cl ⁻ /Na ⁺	未中和pH決定因子		非海塩由来 (nss)		成分中の割合		
		最低値	最高値		全期	降雪期	全期	降雪期								H ⁺	nssSO ₄ ²⁻	H ⁺	nssSO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	nssCa ²⁺	
1988	1147	4.35	8.02	4.91	50%	32%	0%	12.3	62.0	19.6	19.8	106.1	3.16	1.28	15%	-44.3	6%	28%	9%	9%	48%	
1989	1328	4.18	6.96	4.74	58%	46%	20%	13%	18.2	50.3	17.9	19.6	66.5	2.81	1.16	27%	-17.9	11%	29%	10%	11%	39%
1990	1356	4.14	6.81	4.92	46%	0%	29%	0%	12.0	50.0	14.4	19.0	75.4	3.47	1.24	19%	-30.1	7%	29%	8%	11%	44%
1991	815	4.32	7.13	5.09	50%	29%	20%	8%	8.1	65.2	21.4	27.6	110.3	3.04	1.16	9%	-51.3	3%	28%	9%	12%	47%
1992	1051	4.22	7.20	4.69	58%	22%	53%	32%	20.4	63.6	19.6	20.2	51.6	3.24	1.11	25%	11.3	12%	36%	11%	12%	29%
1993	834	4.34	6.27	4.81	88%	67%	56%	11%	15.5	63.2	25.1	24.2	40.0	2.44	1.22	18%	22.0	9%	37%	15%	15%	24%
1994	966	4.44	6.29	4.78	77%	60%	62%	8%	16.6	53.3	22.7	24.1	32.5	2.35	1.22	22%	19.4	11%	36%	15%	16%	22%
1995	1125	4.32	5.06	4.53	100%	92%	80%	42%	29.5	49.3	21.7	18.5	22.8	2.27	1.18	42%	29.7	21%	35%	15%	13%	16%
1996	1000	4.36	5.73	4.72	92%	83%	60%	8%	17.1	48.0	24.0	24.4	21.8	2.00	1.17	24%	29.5	11%	37%	16%	19%	17%
1997	1220	4.30	5.29	4.77	100%	75%	40%	8%	22.0	46.0	24.2	22.7	22.8	2.25	1.22	21%	25.8	13%	35%	18%	16%	16%
1998	961	4.12	5.90	4.66	92%	83%	60%	8%	11.5	49.9	22.2	25.8	20.2	2.25	1.20	16%	26.1	9%	39%	17%	20%	16%
1999	1011	4.63	5.84	4.94	83%	67%	80%	0%	20.7	58.7	25.3	35.8	20.0	2.32	1.27	25%	28.1	13%	37%	16%	22%	12%
2000	1125	4.44	5.50	4.68	100%	75%	80%	8%	11.3	48.9	24.5	36.5	20.3	1.99	1.25	18%	16.6	9%	34%	17%	25%	14%
2001	942	4.36	6.14	4.87	68%	23%	22%	9%	13.0	58.4	24.8	40.4	28.1	2.35	1.16	16%	14.7	8%	35%	15%	25%	17%
2002	965	4.31	6.66	4.89	61%	17%	22%	4%	8.2	40.7	19.3	25.2	15.1	2.10	1.20	14%	19.7	8%	37%	18%	23%	14%
2003	978	4.56	6.08	5.09	83%	17%	30%	0%	20.7	60.1	26.3	31.6	18.5	2.29	1.25	24%	36.3	13%	38%	17%	20%	12%
2004	997	4.44	6.44	4.68	86%	45%	25%	5%	18.1	49.6	24.4	28.7	21.1	2.25	1.20	22%	25.9	12%	36%	17%	20%	16%
平年値	998	4.36	5.87	4.74	89%	50%	8%	0%	20.8	65.2	28.1	40.4	110.3	3.47	1.28	42%	36.3	21%	39%	18%	25%	48%
Max	1356	4.63	8.02	5.09	100%	92%	80%	42%	29.5	65.2	28.1	40.4	110.3	3.47	1.28	42%	36.3	21%	39%	18%	25%	48%
Min	815	4.12	5.06	4.53	46%	17%	0%	0%	8.1	40.7	14.4	18.5	15.1	1.90	1.11	9%	-51.3	3%	28%	8%	9%	12%

注1) 降雪期は11~3月とする。
 注2) 未中和度はH⁺/(nssSO₄²⁻+NO₃⁻)により算出。
 注3) pH決定因子は(nssSO₄²⁻+NO₃⁻)-(NH₄⁺+nssCa²⁺)により算出、単位はμeq/l。
 注4) 平年値は過去10年の中央値。
 注5) 月に含まれる成分は沈着量にのみ加算されている。

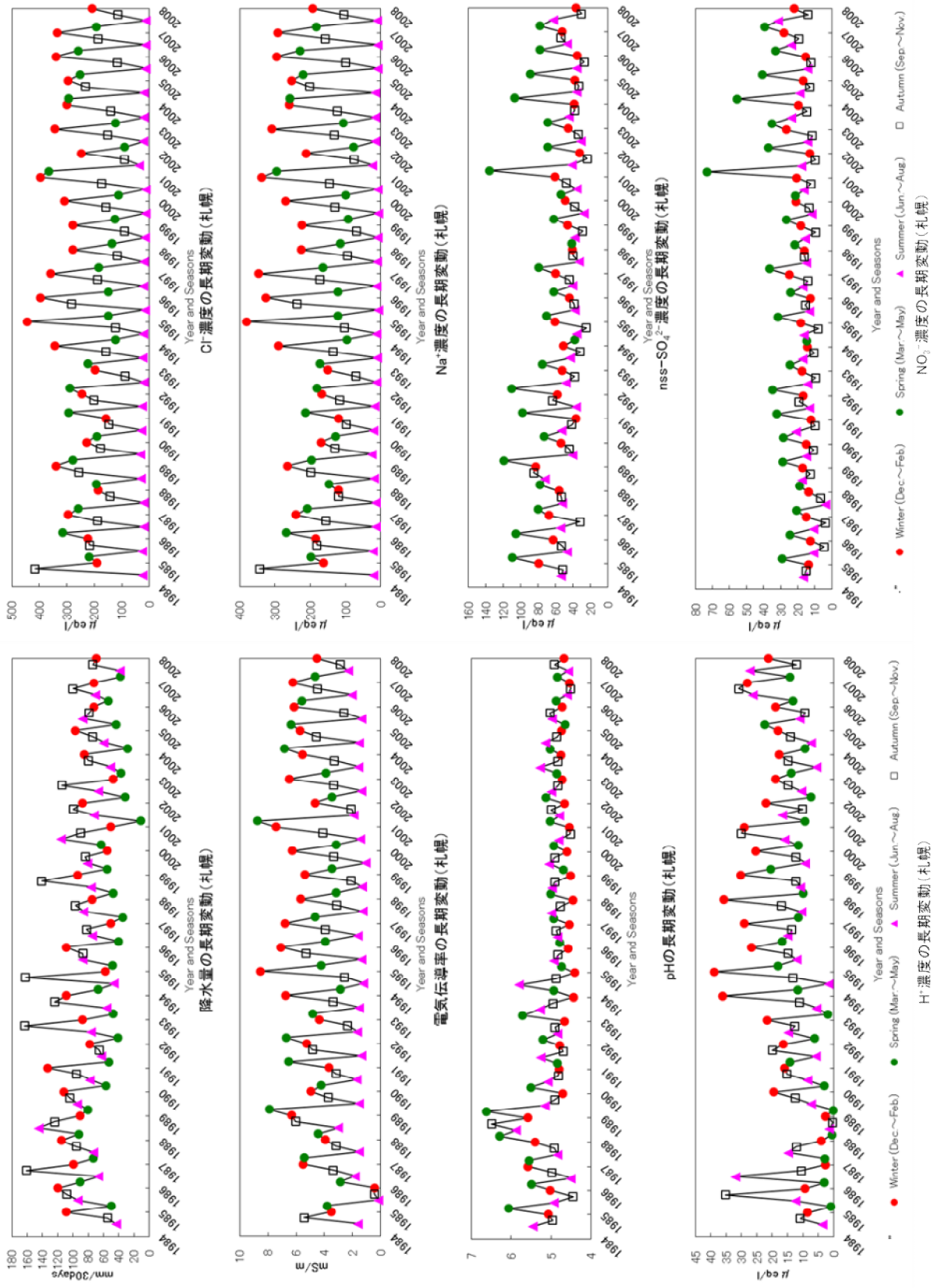


図 3-1-2 (1) 降水量, pH, 電気伝導率, 成分濃度および成分沈着量の長期変動 (札幌)

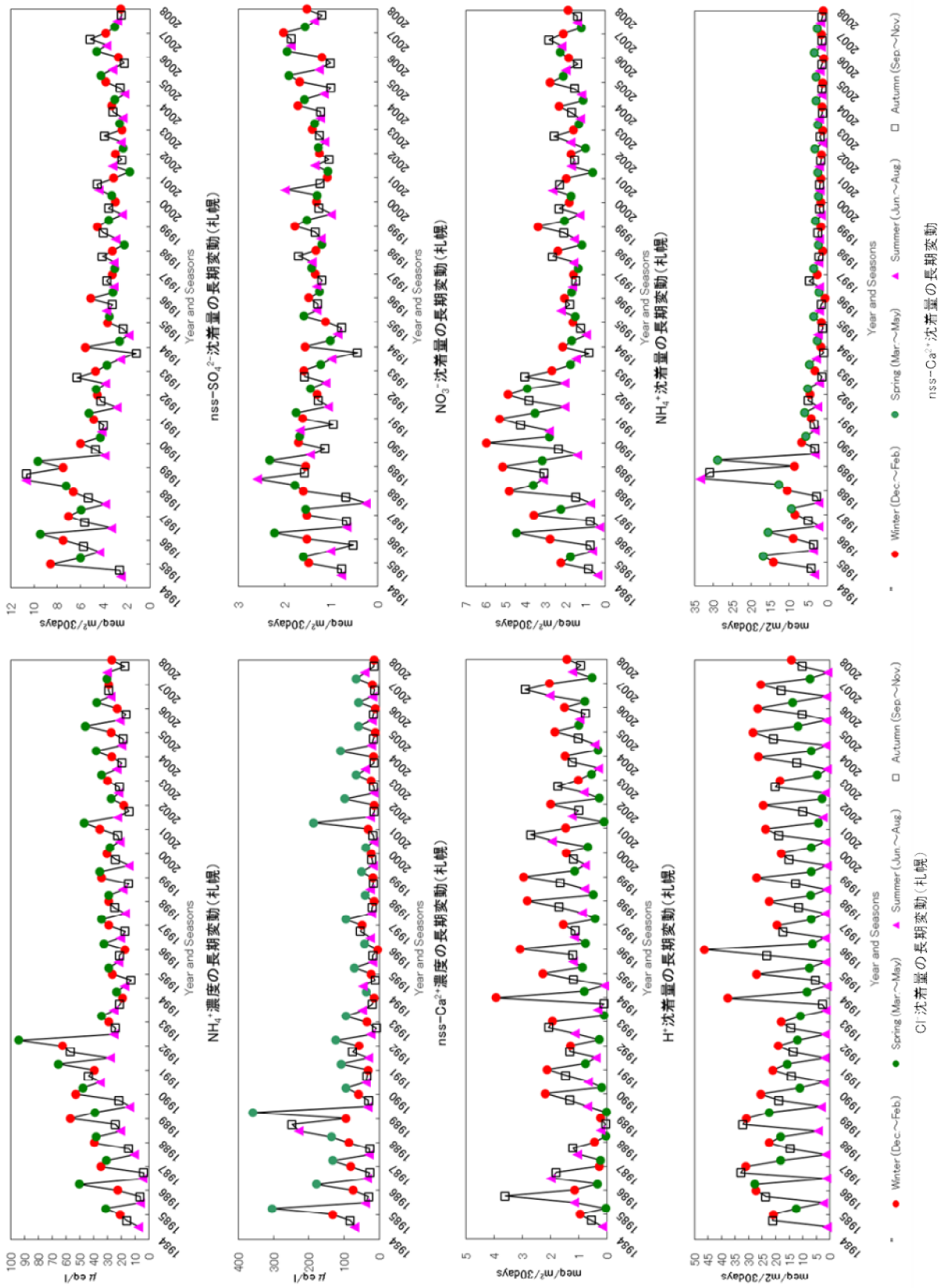


図 3-1-2 (2) 降水量, pH, 電気伝導率, 成分濃度および成分沈着量の長期変動 (札幌)

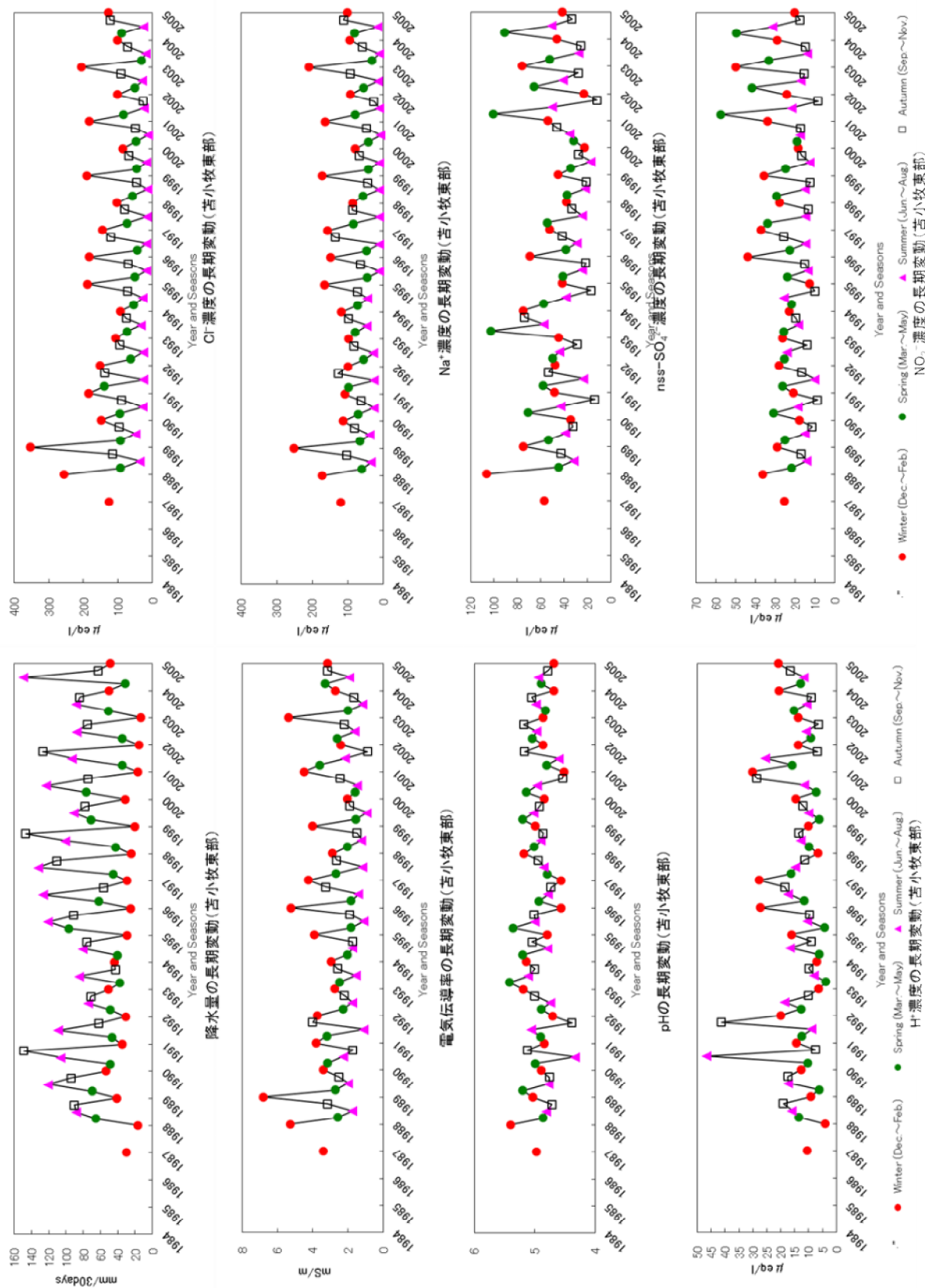


図 3-1-3 (1) 降水量, pH, 電気伝導率, 成分沈着量の長期変動 (苦小牧東部)

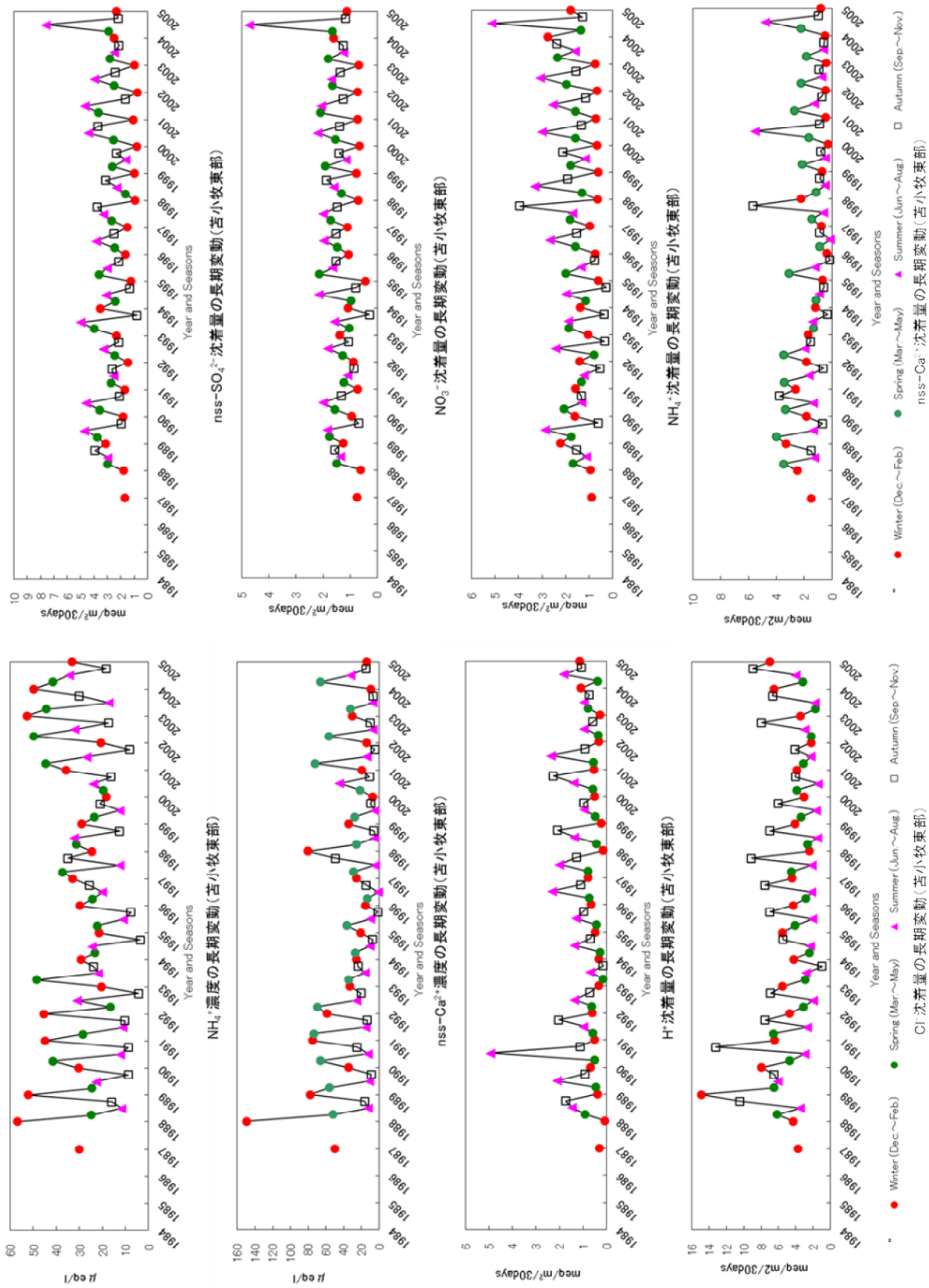


図 3-1-3 (2) 降水量, pH, 電気伝導率, 成分沈着量および成分沈着量の長期変動 (吉小牧東部)

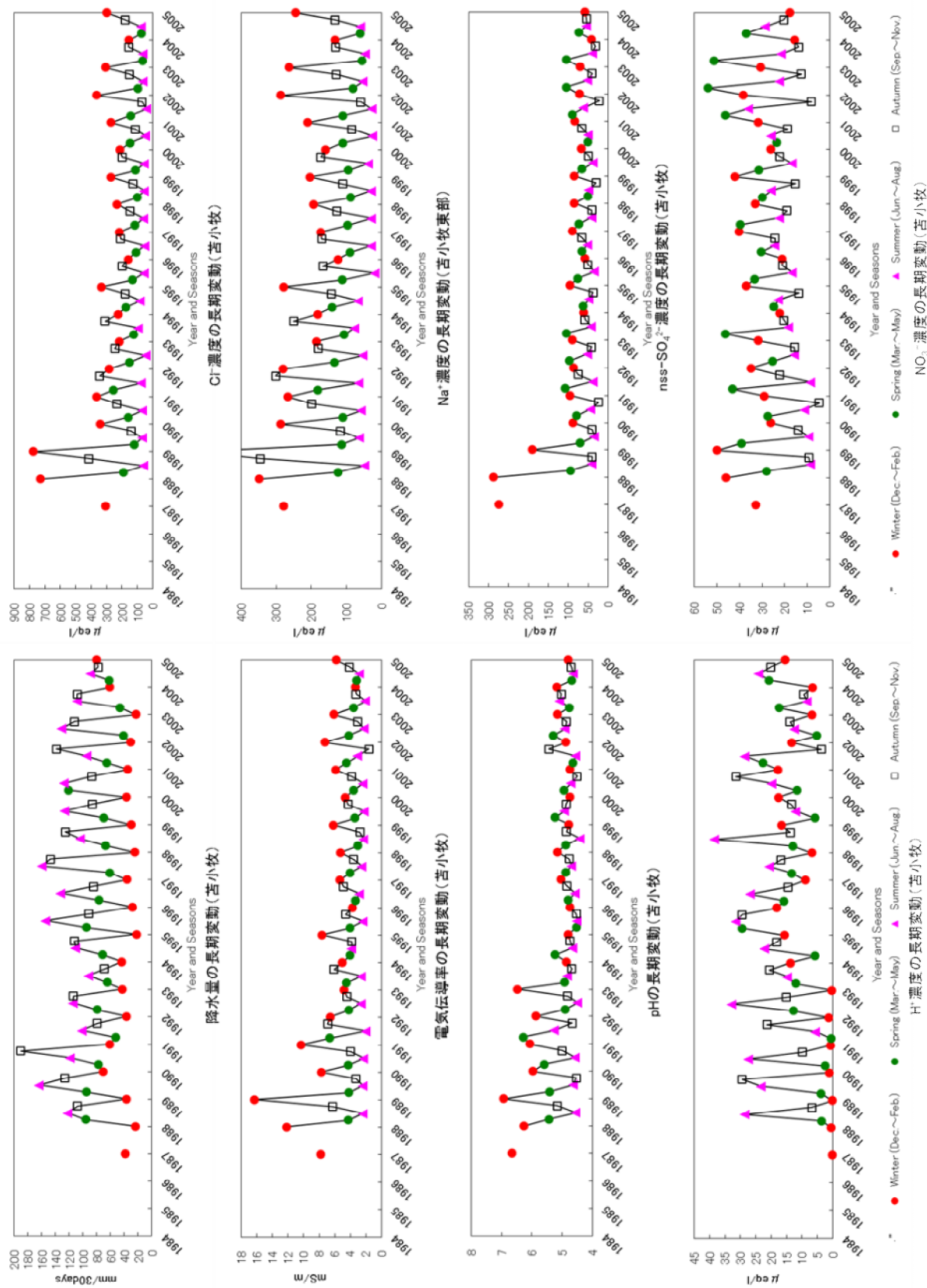


図 3-1-4 (1) 降水量, pH, 電気伝導率, 成分濃度および成分沈着量の長期変動 (吉小牧)

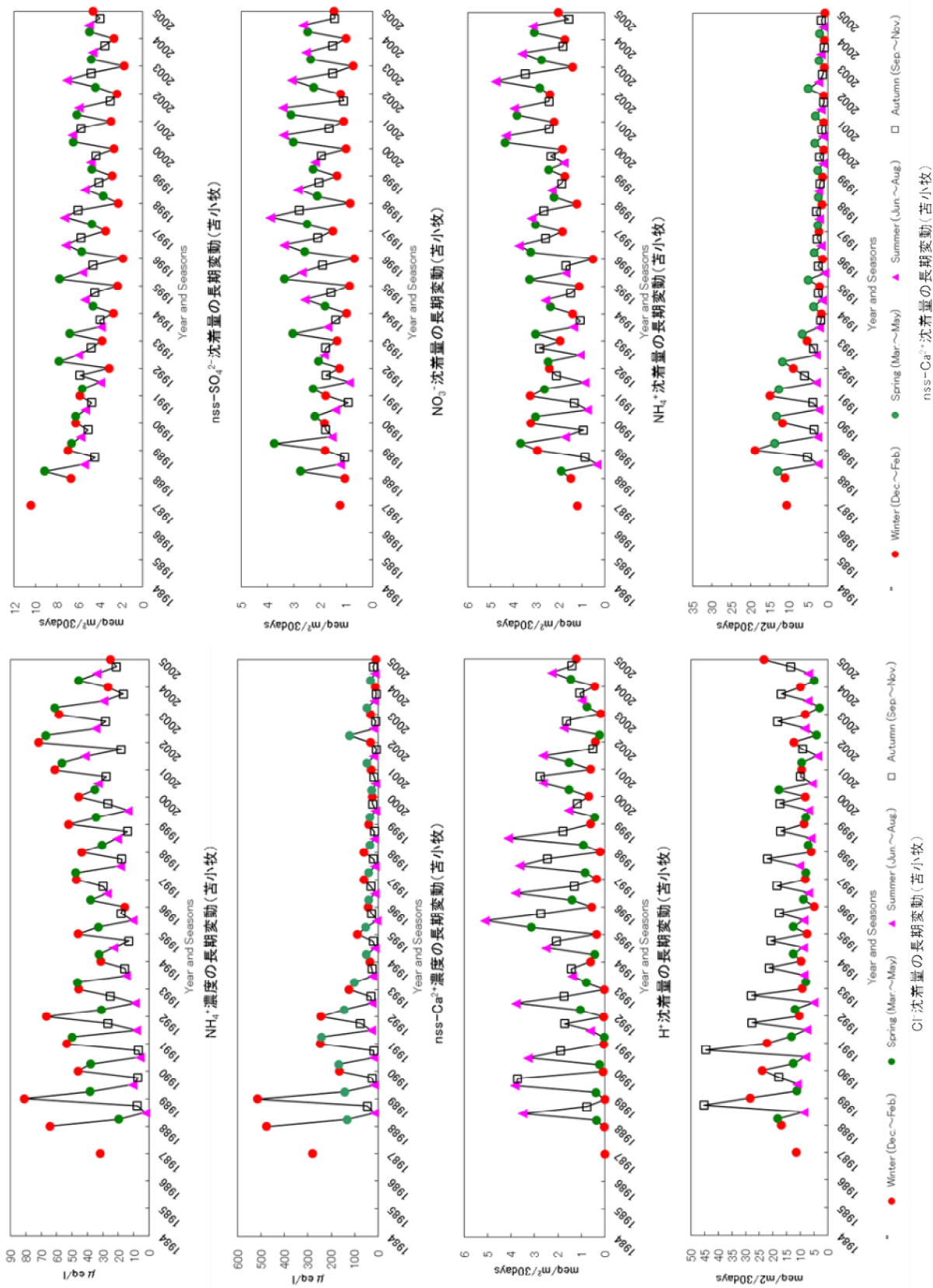


図 3-1-4 (2) 降水量, pH, 電気伝導率, 成分濃度および成分沈着量の長期変動 (苦小牧)

1980年代は、半月単位の捕集周期であった1988年度を除いても nss-Ca^{2+} 濃度が高く、沈着量も多かったが、1990年代に急速に減少した。この原因はスパイクタイヤ使用禁止に伴うアスファルト粉じんの減少である (Noguchi *et al.*, 1995a)。加藤ら (1986) が1984年度に札幌で調査した結果では、全粉じん中のアスファルト粉じんの寄与率は、冬期には90%を超え、最も寄与率が低下する秋期においてさえ30%を示し、年間を通じてアスファルト粉じんが環境中に滞留していたことを報告している。また、アスファルト舗装には路材としての鉱物(砂利など)の他に11%の石灰が混ぜられており、Noguchi *et al.* (1995a) は道路端で採取されたアスファルト粉じんの溶出試験から3%の溶解性 CaCO_3 が含まれていたこと、降水成分では nss-Ca^{2+} と HCO_3^- の影響がみられることを報告している。また同時にアスファルト粉じんの減少とともに H^+ 沈着量が増加したことで、この現象が北海道だけではなく、同様にスパイクタイヤの使用が禁止された東北地方でも観測されたことを報告している。1990年は環境省の第2次酸性雨対策調査の時期であり、アスファルト粉じんの影響については第1次酸性雨対策調査の報告書(環境庁 酸性雨対策検討会, 1989)でも触れられているが、明確な解析は行われていない。これはII-1章で示したとおり、捕集方法の変更による影響が大きかったことによる。なお、札幌ではアスファルト粉じんの減少とともに nss-SO_4^{2-} および NH_4^+ 沈着量の減少も確認されているが、これについては同じく1990年以降に進められた軽油中のS分削減の影響が大きい (Noguchi *et al.*, 2007a)。

2000年秋の H^+ および nss-SO_4^{2-} 沈着量の増加については、図3-1-5に示すように9月の沈着量がそれ以前に比べてかなり多かったことに起因している。これは三宅島雄山の噴火の影響である(野口ら, 2003a)。三宅島雄山は2000年の噴火により当時は1日に2-3万トンもの SO_2 を放出してきた(風早ら, 2002)。また関東、東海北陸及び近畿などで、大気中 SO_2 濃度及び粒子状 SO_4^{2-} 濃度に対する影響が9月中旬に観測されたことなどが報告されている(全国環境研協議会, 2002)。野口ら (2003a) は図3-1-6に示すように H^+ および nss-SO_4^{2-} 沈着量の増加は2000年9月中旬の降水によることを報告している。

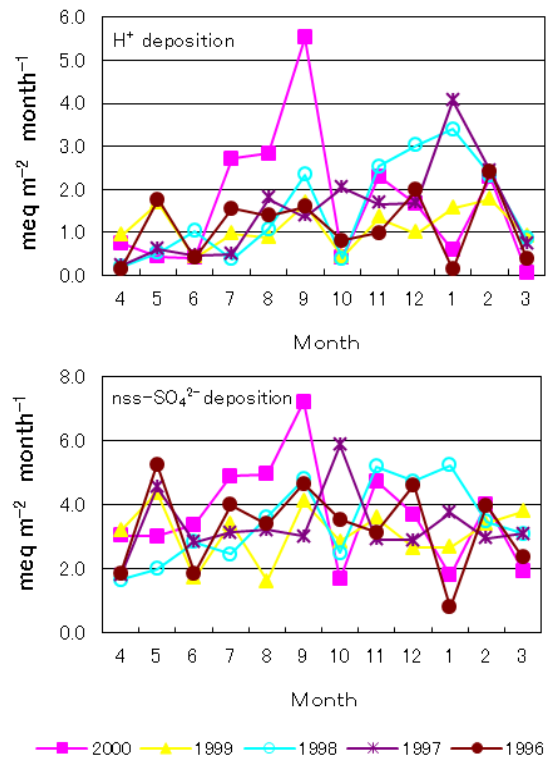


図3-1-5 札幌における2000年秋の H^+ および nss-SO_4^{2-} 沈着量の増加

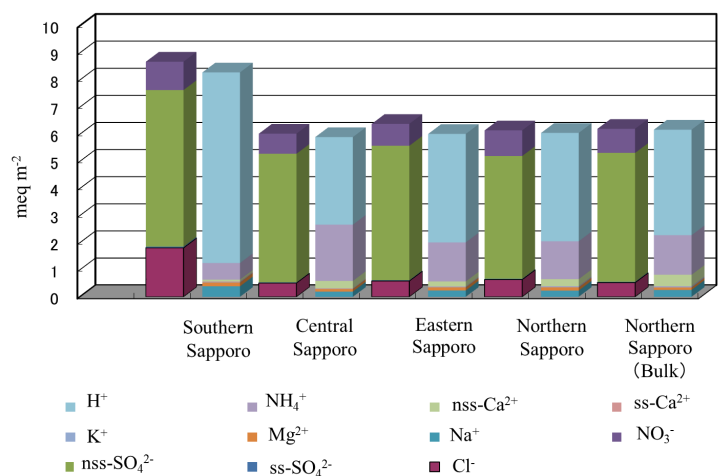


図3-1-6 2000年9月中旬における降水成分の週沈着量

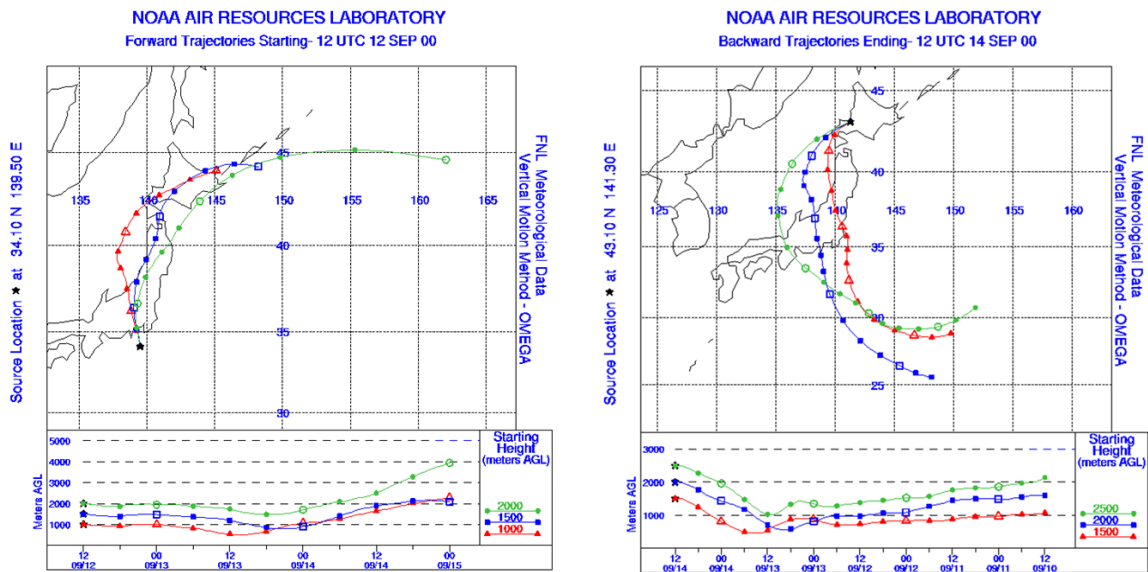


図 3-1-7 2000 年 9 月中旬における後方流跡線 (右) と前方流跡線 (左)
 HYSPLIT - Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model
 (<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>)

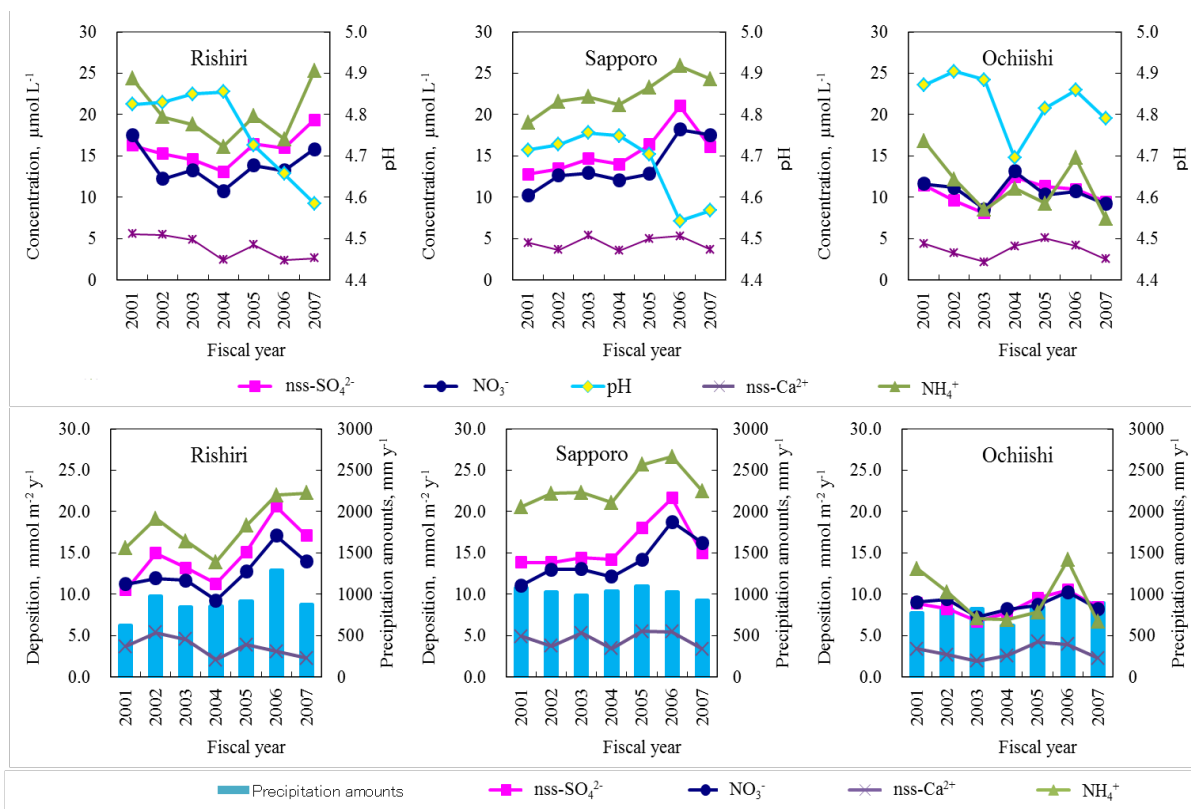


図 3-1-8 北海道における、非海塩由来湿性沈着量の経年変動 (環境省調査結果より)

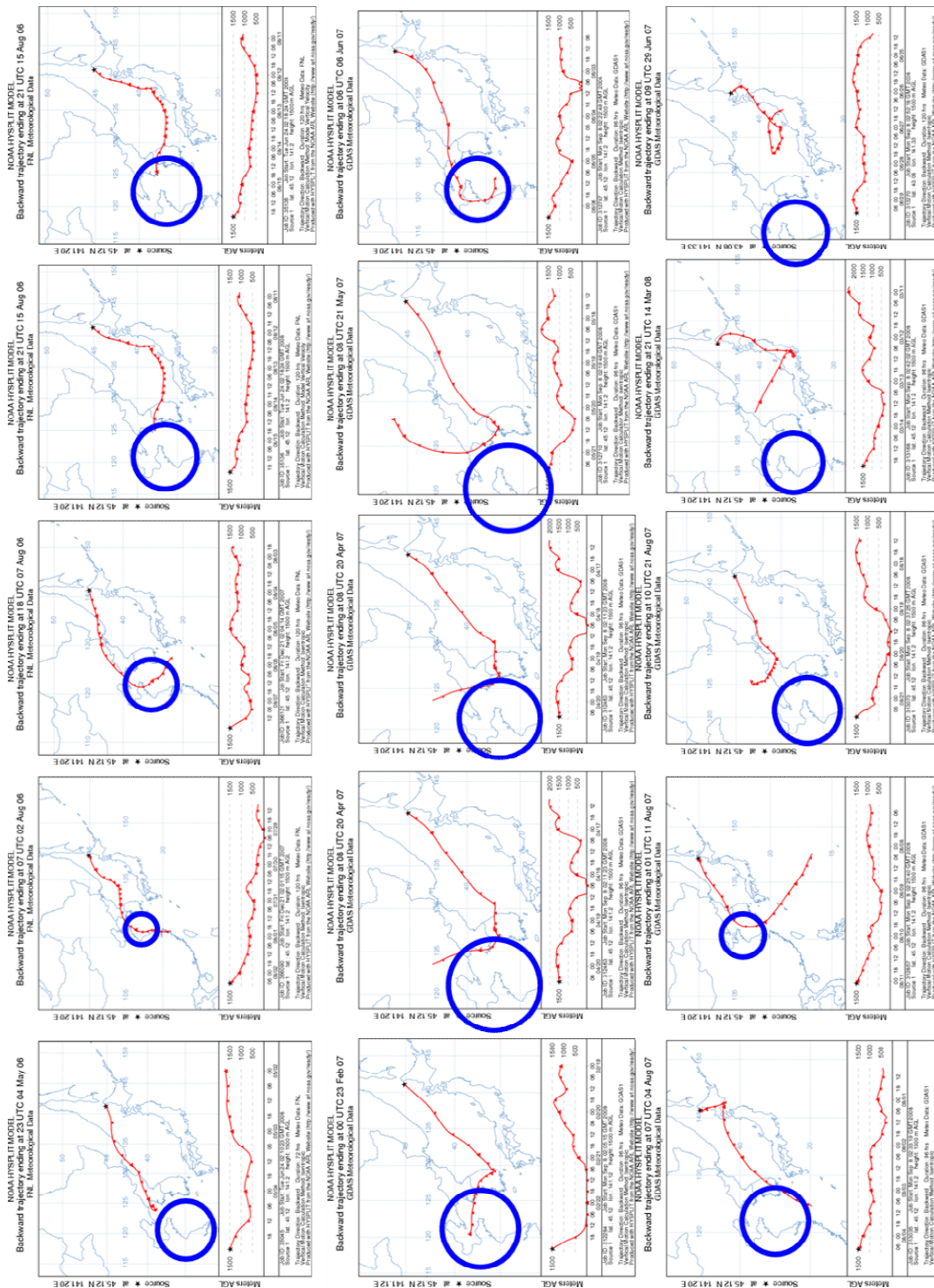


図 3-1-9 2006-07 年度の札幌および札幌における pH4.2 以下の降水の後方流跡線解析結果

さらに図 3-1-7 に示すようにこの時の流跡線解析 (<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>) から三宅島上空の気塊が流入していたこと、また札幌ではこのときの 1 降雨による H^+ 沈着量は年沈着量の約 20%にも相当し、2000 年の H^+ 年沈着量はそれまでの最大となったことを報告している。また同時に、このことは、通常は発生源、発生地域の特定は困難であるが、三宅島だけでなく関東や近畿の工業地帯から排出される汚染物質が道内の降水成分への影響を示唆している。

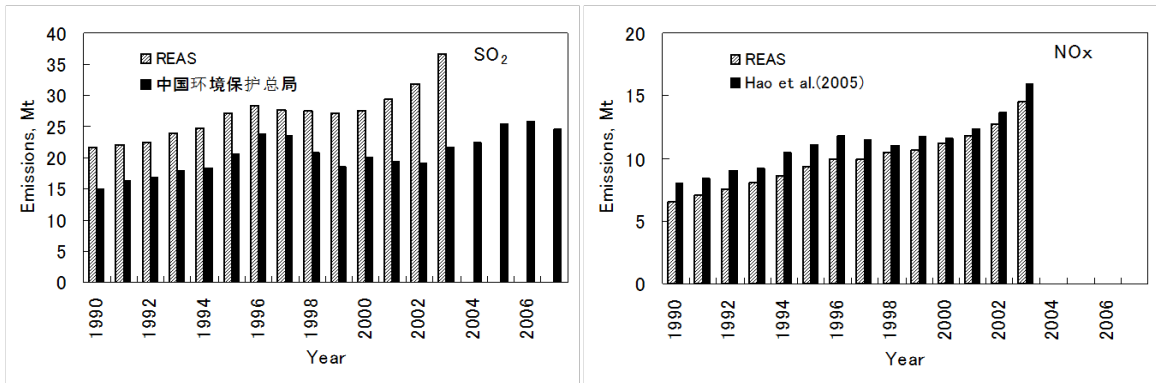


図 3-1-10 中国における SO₂ および NO_x 排出量の変動傾向

表 3-1-4 北海道における大気汚染物質沈着量寄与

		対象年	China	SE Asia	S Korea	N Korea	Taiwan	Japan	Volcano	Other	%
硫酸酸化物由来成分											
北海道	井上ら(2005)	1995	63	1	10		0	15	9	3	
	池田ら(1997)	1990	30		6	3	0	36	24		
		4-6月	26		9	1.6	1.0	16	47		
		7-9月	1		3	0.1	0.3	20	76		
		10-12月	27		11	1.6	0.2	23	37		
		1-3月	48		16	1.9	2.0	17	15		
	Arndt <i>et al.</i> (1998)	1990	13		6	3		13	65		
Noguchi <i>et al.</i> (2007)	2002	39		6	2	2	17	15			
他地域	井上ら(2005)	1995	41-56	1-3	6-17		0.4-1.2	13-36	8-21	1-3	
	池田ら(1997)	1990	17-37		4-11	1.3-3.7	0.1-0.9	19-57	15-45		
窒素酸化物由来成分											
北海道	池田ら(1997)	1990	21		7	3	0.2	69			
		4-6月	20		15	1.8	3.0	60			
		7-9月	1		8	0.3	1.0	90			
		10-12月	24		17	2.4	0.5	56			
	1-3月	32		26	2.9	2.3	37				
他地域	池田ら(1997)	1990	7-20		3-17	0.9-2.5	0.2-1.6	59-89			

札

幌の

2006 年度は三宅島雄山の噴火の影響を受けた 2000 年度以上の H⁺年沈着量が観測され、nss-SO₄²⁻沈着量のみならず、NO₃⁻および NH₄⁺沈着量も多かった。2007 年度は H⁺、nss-SO₄²⁻および NH₄⁺沈着量はやや減少したが、NO₃⁻沈着量は最高値を示した。苫小牧の 2 地点が 2004 年度で調査を終了したため、これだけでは札幌のみの傾向である可能性が考えられるが、図 3-1-8 に示すようにウェットオンリー型による調査において、日本海側の利尻および札幌で nss-SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺沈着量の増加、pH の低下が認められる。太平洋側の落石では pH の低下などは明確ではないが、H⁺沈着量は増加傾向が認められる。これらの原因として、低 pH 降水の起源について検討を行った。図 3-1-9 に示すように 2006 および 2007 年度に札幌および利尻で観測された pH4.2 以下の降水について流跡線解析 (<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>) を行った結果、中国の山東半島付近に遡る事例が多くみられた。このことから、2004 年度以降の pH 低下、H⁺、nss-SO₄²⁻、NO₃⁻および NH₄⁺沈着量の増加は中国の発生源の影響による可能性が高いと判断される。このことは、中国の SO₂ および NO_x 排出量は図 3-1-10 に示すように 2003 年以降急速に増加する傾向にあること (国家环境保护总局, 2007; Tian *et al.*, 2005; Regional Emission inventory in Asia (REAS), 2007, http://www.jamstec.go.jp/frsgc/research/d4/reas_c.html), 特に山東半島付近の中国東部は中国国内でも排出量が多い地域であり (片山ら, 2004), 表 3-1-4 に示すように井上ら (2005) は北海道の SO₄²⁻沈着量の内、28% は中国東部に起因すると算出していることとも合致する。

1. 3. 2 積雪成分の分布

北海道における SO_2 , NO_x 由来成分の沈着シミュレーション結果では、火山を除く日本国内の発生源の寄与よりも中国の発生源の寄与が大きい場合や、特に冬期はその寄与が極めて大きくなることなどが報告されている（池田ら, 1997; Arndt *et al.*, 1998; 井上ら, 2005; Noguchi *et al.*, 2007a)。すなわち、北海道における越境大気汚染の影響を把握するには冬期の沈着量評価が有効であり、なおかつ、北海道の冬期はほぼ全面的に積雪で覆われることから、空間的傾向を把握するには天然の冷蔵庫に保管された積雪試料を採取し、評価を行う方法が効率的である。そこで、野口ら(2005a)は 1988 から 4 年毎に積雪成分の分布調査を行ってきた。本論文では、1988, 1992, 1996, 2000 および 2004 年の調査結果から越境大気汚染として重要な非海塩由来成分 (H^+ , NO_3^- , nss-SO_4^{2-} , NH_4^+ および nss-Ca^{2+}) について示す。融雪が始まる直前に試料採取ができるよう調査地域の気候に合わせ、調査は 2 月から 3 月初めに実施している。調査地点は図 3-1-11 に示す全道 60-70 地点であり、広域分布に偏りをもたらず可能性の高い都市部を除き、田園地域、都市後背地などを選択している。

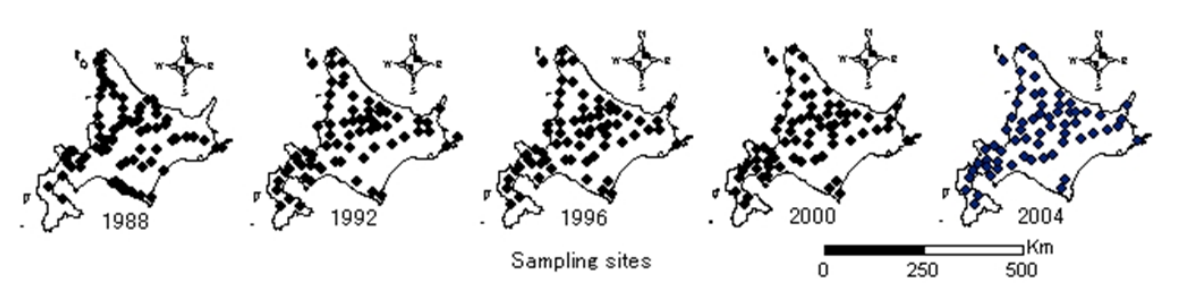


図 3-1-11 積雪中イオン成分調査地点

各年における積雪水量及び積雪中非海塩由来成分の濃度分布をそれぞれ図 3-1-12 に、積雪成分蓄積量及び濃度の地域別変動傾向を表 3-1-5 に示す。一般に降水成分濃度は、降水量の多い場合は低いが、本調査では、いずれの年においても積雪水量の多い日本海側の地域で、 H^+ , nss-SO_4^{2-} 濃度が高く、蓄積量が多かった。さらに 2000 及び 2004 年には NO_3^- 及び NH_4^+ も日本海側の地域で濃度が高く、蓄積量が多い傾向がみられた。これらの地域では汚染物質排出量が少ない地域にもかかわらず、成分濃度が高く、蓄積量が多いこと、また、図 3-1-13 に示すように冬期の主風向は北西であるため内陸の他地域からの発生源の影響を受けにくいことなどから、長距離輸送された大気汚染物質の影響が考えられた。このことは、北村 (1991)、藤田 (1996) 及び Noguchi *et al.* (1996) も同様の結論を導いている。

成分濃度及び蓄積量の長期的変動傾向をみると、1992 年以降は 1988 年に比べて H^+ 濃度及び蓄積量はいずれも増加している。一方、 nss-Ca^{2+} 濃度及び蓄積量はかなり減少しており、その減少割合は地域、年によって異なるが、日本海側及び内陸部よりオホーツク海側及び太平洋側で大きかった。積雪中の nss-Ca^{2+} 濃度及び沈着量の減少と H^+ 濃度及び沈着量の増加は、スパイクタイヤの使用禁止によって大気中のアスファルト粉じん（アルカリダスト）が減少したことに起因していると考えられる。1990 年以前は、北海道ではほぼ 100% の割合でスパイクタイヤが使用され、高濃度のアスファルト粉じんが観測されていた。アスファルト舗装には約 11% の石灰 (CaO) が添加されており、この石灰は道路表面では大気中の CO_2 により CaCO_3 に変わる。道路近傍のアスファルト粉じんは、3% 程度の CaCO_3 を含んでおり、II-1 章で示したように溶出試験によるカルシウムの水溶性成分の 90~96% は CaCO_3 である。そのため、札幌などでは 1988 年当時はアスファルト粉じんによる降水中の酸性物質の中和が起こっていたが、スパイクタイヤの使用が

規制され始めた 1990 年以降、特に冬季に降雪の nss-Ca²⁺濃度の減少及び pH の低下が進行していることを Noguchi *et al.* (1995a) は報告している。

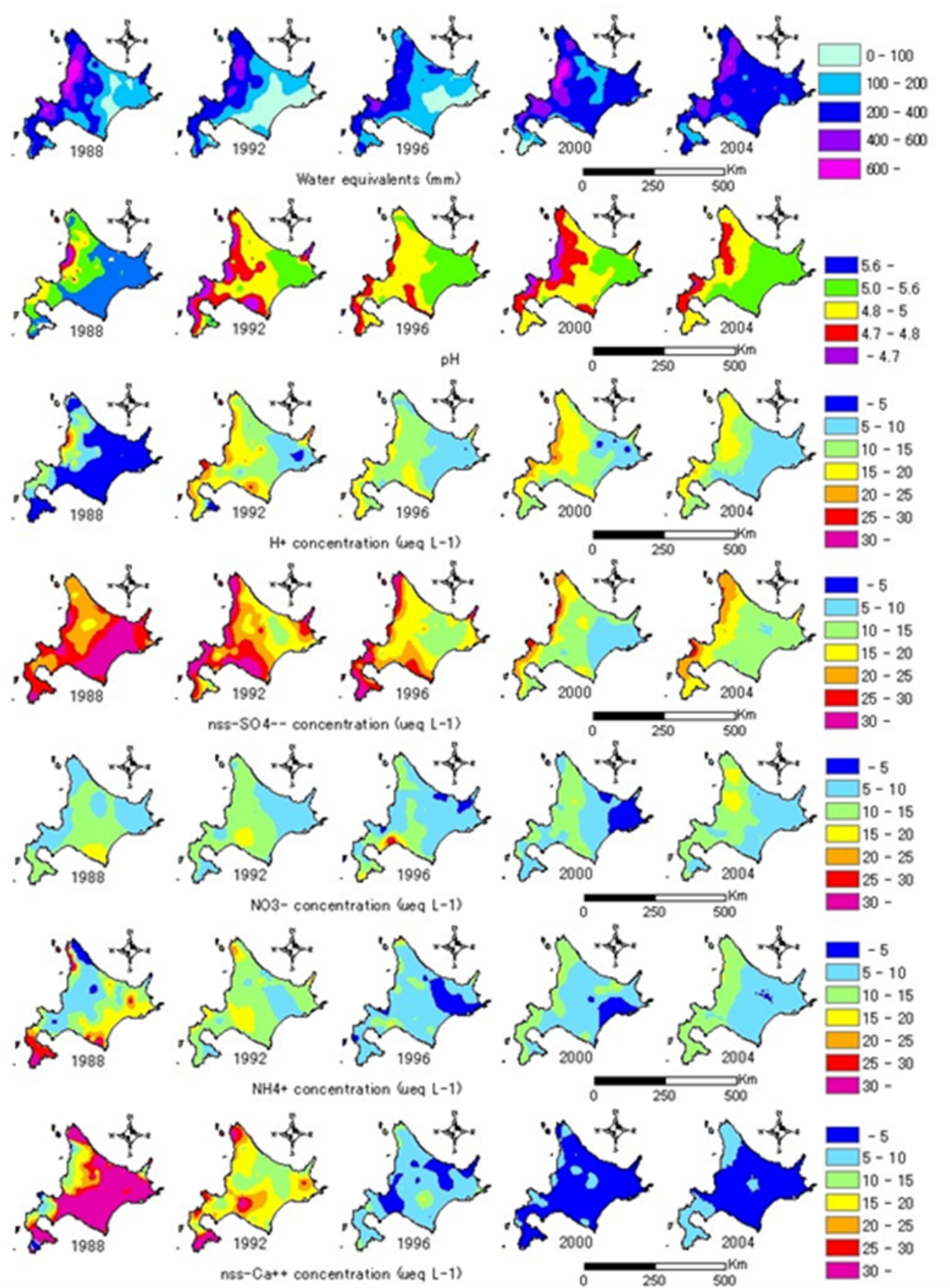


図 3-1-12 積雪水量及び積雪中非海塩由来成分の濃度分布

またアスファルト粉じんは $10\mu\text{m}$ 以上の粗大粒子の割合が多いが、スパイクタイヤの使用規制後に浮遊粒子状物質濃度が大きく減少したことから分かるように、微小粒径側においてもその寄与は大きかった (Noguchi *et al.*, 1995a)。一般的に、粗大粒子に比べ微小粒子は大気中での滞留時間が長いため、粉じんの発生が顕著な都市部だけでなく、都市郊外にも輸送されていたと考えられ、その影響によりアスファルト粉じんが発生していた 1988 年、及びアスファルト粉じんが残留していた 1992 年には、自動車台数が多い道央部や内陸部の風下側で積雪の nss-Ca^{2+} 濃度が高い傾向がみられたと考えられた。

さらに日本海側及び内陸部に比べて、オホーツク海側及び太平洋側で nss-Ca^{2+} 濃度及び蓄積量が大きく減少した。これは、これらの地域が主風向の風下側の地域に位置しており、近隣の発生源だけでなく、他の道内地域から運ばれた粒子の影響を少なからず受けていたため、道内の発生源の変動による影響 (減少) が顕著に現れたものと考えられた。

一方、 nss-SO_4^{2-} は 1988, 1992, 1996 年と減少傾向にあったが、2000 及び 2004 年は横ばいから微増傾向となった。これは 1990 年代に進められた軽油中の S 分削減 (2%~0.5%~0.05%) による効果及びその後の使用量の増加の影響と考えられた。この軽油中の S 分削減効果は、北海道のみならず、日本全体で観測されており、日本全国の降水成分の変動については Noguchi *et al.* (2001a) が報告している。また 1990 年代における nss-SO_4^{2-} の減少は、日本海側より他の地域、特に

表 3-1-5 成分蓄積量及び濃度の地域別変動傾向

Year	Accumulated amounts: meq/m ² /winter, Concentration: neq/ml																			
	H ⁻				nss-Ca ²⁺				nss-SO ₄ ²⁻				NH ₄ ⁺				NO ₃ ⁻			
	IL	PO	OH	JS	IL	PO	OH	JS	IL	PO	OH	JS	IL	PO	OH	JS	IL	PO	OH	JS
1988	3.72 (9.70)	0.39 (2.29)	0.71 (3.55)	4.87 (12.36)	9.10 (23.75)	10.11 (58.64)	8.89 (44.43)	7.89 (20.04)	9.02 (23.54)	5.51 (31.96)	5.04 (25.21)	10.77 (27.35)	3.28 (8.55)	3.03 (17.61)	1.85 (9.27)	5.66 (14.38)	3.91 (10.20)	2.04 (11.85)	1.84 (9.22)	3.56 (9.04)
1992	4.43 (15.63)	1.31 (13.86)	1.91 (12.50)	5.98 (20.44)	4.80 (16.94)	1.97 (20.89)	2.70 (17.74)	5.92 (20.24)	6.55 (23.12)	2.26 (23.93)	3.43 (22.50)	9.27 (31.67)	3.61 (12.74)	1.11 (11.75)	1.94 (12.75)	4.08 (13.93)	3.47 (12.24)	1.02 (10.84)	1.33 (8.73)	3.28 (11.21)
1996	3.12 (12.94)	1.47 (11.63)	1.38 (9.24)	4.59 (15.47)	1.48 (6.14)	0.96 (7.61)	0.95 (6.34)	2.05 (6.91)	4.49 (18.61)	2.59 (20.48)	2.70 (18.09)	7.65 (25.77)	2.05 (8.49)	0.96 (7.58)	1.08 (7.23)	2.40 (8.09)	2.32 (9.61)	1.35 (10.66)	1.09 (7.28)	2.87 (9.67)
2000	6.49 (17.63)	2.99 (11.93)	2.82 (11.18)	7.41 (19.43)	1.51 (4.10)	0.79 (3.16)	0.72 (2.87)	1.85 (4.85)	5.18 (14.07)	2.52 (10.06)	3.22 (12.77)	7.86 (20.61)	3.30 (8.96)	1.65 (6.58)	2.31 (9.15)	4.57 (11.98)	4.15 (11.27)	1.88 (7.50)	1.69 (6.70)	4.03 (10.56)
2004	5.04 (14.42)	2.31 (8.98)	3.01 (9.97)	5.43 (16.19)	1.44 (4.10)	0.91 (3.53)	1.08 (3.59)	1.78 (5.31)	5.73 (16.37)	3.39 (13.17)	4.40 (14.57)	7.16 (21.36)	3.79 (10.84)	2.04 (7.93)	2.62 (8.69)	4.18 (12.46)	4.82 (13.78)	2.29 (8.88)	2.57 (8.51)	4.13 (12.32)

IL: Inland, PO: Pacific Ocean, OH: Okhotsk, JS: Japan Sea. (): concentration.

太平洋側で著しかった。これは、日本海側では長距離輸送された割合が多く、結果的に道内の発生源の寄与が小さかったのに対し、主風向の風下側の地域では、道内の発生源による影響がより大きく、発生量の減少が顕著に観測されたためと考えられた。

積雪水量はいずれの年も日本海側で多く、 H^+ 及び $nss-SO_4^{2-}$ も日本海側で濃度が高く、蓄積量が多かった。2000、2004 年は NO_3 及び NH_4^+ も日本海側で濃度が高く、蓄積量が多かった。これらの成分は地域の発生源状況、冬期の主風向などから長距離輸送された汚染物質の影響によるものと考えられた。また、

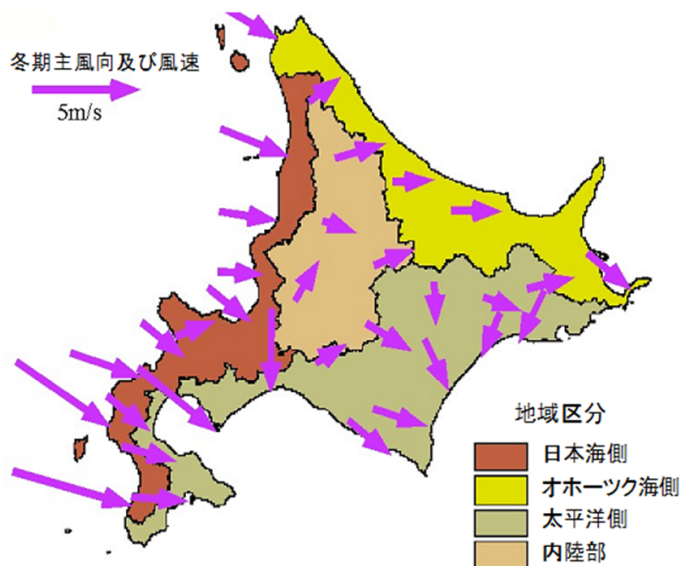


図 3-1-13 地域区分と冬期の主風向及び平均風速向

スパイクタイヤの使用禁止以降のアスファルト粉じん（アルカリダスト）の減少により、pH の分布では pH 5.0 以下の地域が 1988 年に 20%であったのが、1992、1996、2000 及び 2004 年は 50-80%となったことが認められた。さらに、 $nss-SO_4^{2-}$ 濃度は 1988、1992、1996 年と減少してきたが、2000、2004 年では横ばいあるいは微増となったこと、この現象が日本海側を除く地域で顕著だったことから、軽油中の S 分削減の効果及びその後の使用量の増加の影響と考えられた。

以上のことから、これまでの北海道における沈着量の長期変動傾向の主な点を以下に示す。

- ① スパイクタイヤ使用禁止に伴うアスファルト粉じんの減少に伴う 1990 年代の $nss-Ca^{2+}$ 濃度および沈着量の減少 (Noguchi *et al.*, 1995a)
- ② 1990 年以降に進められた軽油中の S 分削減の影響による 1990 年代の $nss-SO_4^{2-}$ 濃度および沈着量の減少 (Noguchi *et al.*, 2007a)。
- ③ 2000 年秋の三宅島雄山の噴火の影響による 2000 年代前半の $nss-SO_4^{2-}$ 濃度および沈着量の一時的増加 (野口ら, 2003a)
- ④ 2003 年以降の中国の SO_2 および NO_x 排出量増加の影響による $nss-SO_4^{2-}$ 、 NH_4^+ および NO_3 濃度および沈着量の増加と pH の低下 (野口ら, 2008a)

越境大気汚染の影響の大きい冬期の地域的な特徴としては、積雪成分調査から冬期日本海側では降水量（降雪量）が多く、 $nss-SO_4^{2-}$ および NO_3 濃度は高く、pH も低い傾向が明らかとなった。冬期は西風が卓越していることから、中国など大陸の発生源から輸送されてきた汚染物質の影響が顕著に見られると報告されている (Noguchi *et al.*, 2001a)。

すなわち、北海道は域内の発生源も少なく、札幌を中心とした道央圏を除けば、長距離輸送汚染物質の寄与が大きく、特に日本海側、次いで内陸部でその影響は大きい。2003 年以降は中国の SO_2 および NO_x 排出量増加の影響が認められた。また、以前に見られたアスファルト粉塵の影響は大きく減少し、2000 年代は黄砂が $nss-Ca^{2+}$ に対する最も大きな影響を及ぼすと考えられた。

2. 近年の観測結果による湿性および乾性沈着量評価

湿性および乾性沈着評価を行った道内の地点は、図 3-2-1 および表 3-2-1～7 に示す利尻、母子里および札幌の 2 地点である。評価対象期間は乾性沈着の観測時期に合わせている。

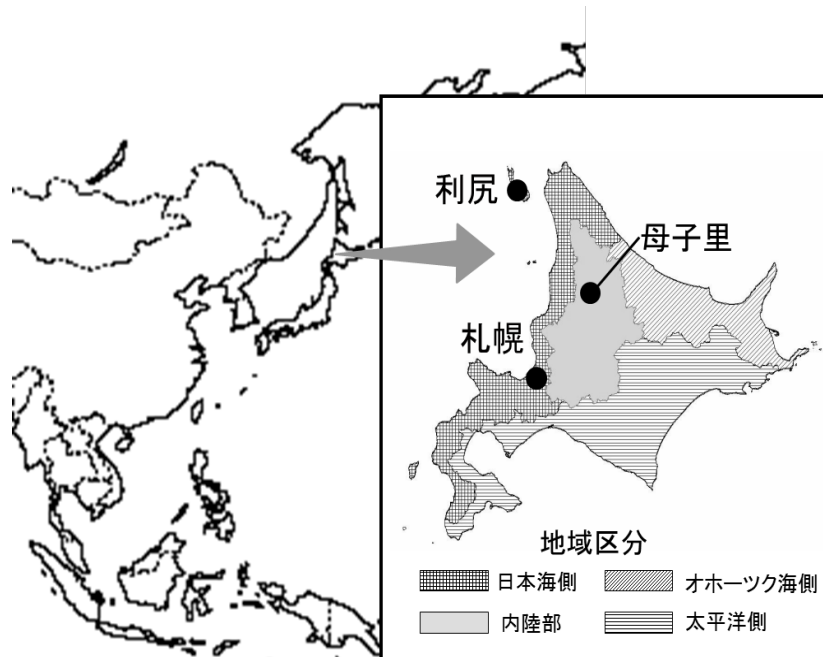


図 3-2-1 沈着量評価地点

調査地点の内、利尻および札幌は環境省の長期モニタリング局であり、かつ利尻は東アジア酸性雨モニタリングネットワーク局 (EANET 局) である。これらの測定局の管理および運営やデータ報告は、筆者の所属している北海道立総合研究機構・環境科学研究センター (旧北海道環境科学研究センター) が (財) 日本環境衛生センター・アジア大気汚染研究センター (旧酸性雨研究センター) とともにっており、データの帰属は環境省であるが、確定データについては利用が認められている (環境省, <http://www.env.go.jp/earth/acidrain/index.html>)。また母子里は北海道大学雨竜研究林と共同で観測を行っている地点であり、その観測結果は全国環境研協議会、酸性雨広域大気汚染調査研究部会による全国調査の地点であり、観測結果は国立環境研究所地球環境研究センターの地球環境データベース (http://db.cger.nies.go.jp/ja/database_B2.html) で入手可能である。以上のことから、沈着量評価の調査については、環境省、(財) 日本環境衛生センター・アジア大気汚染研究センターおよび北海道大学の各関係機関の協力の下、行われたものである。

沈着量評価に用いたデータは、月区切りなどの基準が異なること、湿性沈着の場合、留水量を基準に降水量を算出していることなどから、環境省による公表データとは一部異なる。また、乾性沈着では、母子里の NO₂ および NO についてはパッシブサンプラーによる濃度を用い、利尻の 2007 年度の一部 (自動測定装置によるデータの欠測がみられた 6～9 月の NO₂ および NO) も、パッシブサンプラーによる濃度を用いた。

ただし、期間内のデータが 75% 以上の場合 (4 週の内、3 週以上データが得られた場合) は月データを有効とした。また、年平均値も 25% を有効データの評価基準 (52 週の内、39 週以上のデータが得られた場合) に有効データとした。その結果、年データでは無効となるデータはなかった。

表 3-2-1 調査地点

調査地点	緯度 (度・分・秒)		経度 (度・分・秒)		住 所	標高 (m)	海岸からの 距離 ¹⁾	土地 利用区分	乾性沈着 測定方法 ²⁾	湿性沈着 捕集方法 ²⁾
	45度07分11秒	141度12分33秒	利尻郡利尻町仙法志	40						
利尻	44度21分44秒	142度15分54秒	両竜郡幌加内町字母子里	287	未指定(林)	FP, PS	Wet-only			
母子里	43度04分54秒	141度20分01秒	札幌市北区北19条西12丁目	12	住居地域(市街地)	Auto, FP, PS	Wet-only			
札幌北	1) 最近距離(km)									
2) Auto: 自動測定装置による測定, FP: フィルターバッグによる捕集・測定, PS: バックサンプリングによる捕集・測定, Wet-only: 降水センサーによる湿性沈着捕集装置による湿性沈着捕集装置										

表 3-2-2 調査地点付近の概況

調査地点	付 近 の 概 況
利尻	EANET局および国設酸性雨局、利尻島南西部、海岸から約0.8 km。付近の地面は、笹、雑草、低木で覆われている。
母子里	北大雨竜研究林内の森林生態系モニタリング地点(北丈と共同)であり、FP法との比較を行う。湿性沈着モニタリング地点。
札幌北	国設大気観測局、湿性沈着は国設酸性雨局でもある。自動測定装置の吸気口高さは地上高12m、札幌市中央部に位置する北海道立総合研究機構、環境科学研究所センター屋上。付近に幹線道路、研究施設の建物あり。

表 3-2-3 降水捕集装置

調査地点	捕集装置の型式(メーカー)	サンプリング設置位置 (高さ地上, m)	捕集面積 (cm ²)	捕集間隔	備考
利尻 (1998.4~)	小笠原計器製作所 US-421	酸性雨測定局屋上、地上高3m、サンプリング高さ0.5m	314	日単位	冷蔵庫、融雪ヒーター 2009年までDKK DRM-2000(S)を使用
母子里 (2002.1~)	小笠原計器製作所 US-420	母子里教育棟前庭、地上高2m、サンプリング高さ1m	314	週単位	冷蔵庫、融雪ヒーター
札幌北 (1994.5~)	小笠原計器製作所 US-420	環境科学研究所センター屋上、地上高6m、サンプリング高さ1m	314	週単位	冷蔵庫、融雪ヒーター

表 3-2-4 大気汚染物質捕集法（フィルターパック法）

調査地点	サンプラー設置位置	流速	使用フィルター	捕集間隔	備考
利尻 (2003.6～)	酸性雨測定局屋上	2.0	F0:テフロン(Advantec:T080A047A)	2週間	F0は全粒子採取。F2ろ紙は2段で捕集し、HONOの評価も行っている。積算流量計使用。
	地上高4m		F1:パル-N66、47mm、0.45 μm		
			F2:K ₂ CO ₃ 含浸ろ紙		
			F2':K ₂ CO ₃ 含浸ろ紙		
		(L/min)	F3:H ₃ PO ₄ 含浸ろ紙		
母子里 (2002.1～)	北海道大学雨竜研究林	4.0	F0:テフロン(Advantec:T080A047A)	1週間	F0は全粒子採取。2003年まではF1はザルトリウスポリアミド47mm、0.45 μm。F2ろ紙は2段で捕集し、HONOの評価も行っている。積算流量計使用。
	母子里教育棟		F1:ザルトリウスポリアミド47mm、0.45 μm		
	地上高3m		F2:K ₂ CO ₃ 含浸ろ紙		
			F2':K ₂ CO ₃ 含浸ろ紙		
		(L/min)	F3:H ₃ PO ₄ 含浸ろ紙		
札幌 (2002.10～)	北海道立総合研究機構	4.0	I0:テフロンドーナツ(Advantec:T080A047A-20H)	1週間	I0は10 μm以上で、F0はPM10に相当。2003年まではF1はザルトリウスポリアミド47mm、0.45 μm。F2ろ紙は2段で捕集し、HONOの評価も行っている。積算流量計使用。
	環境科学研究センター屋上		F0:テフロン(Advantec:T080A047A)		
	地上高9m		F1:ザルトリウスポリアミド47mm、0.45 μm		
			F2:K ₂ CO ₃ 含浸ろ紙		
		(L/min)	F2':K ₂ CO ₃ 含浸ろ紙		
			F3:H ₃ PO ₄ 含浸ろ紙		

表 3-2-5 大気汚染物質捕集法（パッシブ法）

調査地点	使用フィルター ³⁾	サンプラー設置位置(高さ地上:m)	捕集間隔	備考
利尻 (2003.4～)	O ₃ :小川商会市販品	酸性雨測定局屋上:地上高3m	1か月	2試料の平均を用いる。O ₃ は10mlで抽出、NO ₂ NO _x 、NH ₃ は5mlで抽出。
	NH ₃ :小川商会市販品			
	NO ₂ :小川商会市販品			
	NO _x :小川商会市販品			
母子里 (2003.4～)	O ₃ :小川商会市販品	北海道大学雨竜研究林、母子里教育棟:地上高約3m	1か月	2試料の平均を用いる。O ₃ は10mlで抽出、NO ₂ NO _x 、NH ₃ は5mlで抽出。
	NH ₃ :小川商会市販品			
	NO ₂ :小川商会市販品			
	NO _x :小川商会市販品			
札幌 (2003.4～)	O ₃ :小川商会市販品	北海道環境科学研究センター屋上:地上高8m,サンプラー高さ1m	1か月	2試料の平均を用いる。O ₃ は10mlで抽出、NO ₂ NO _x 、NH ₃ は5mlで抽出。
	NH ₃ :小川商会市販品			
	NO ₂ :小川商会市販品			
	NO _x :小川商会市販品			

表 3-2-6 大気汚染物質自動測定装置概要

調査地点	使用開始年	データの種類	メーカー及び型式	備考
利尻	2000-	1時間値	PM10:日本サーモエレクトロ(株)FH62-C14	
	2009-	1時間値	SO ₂ :日本サーモエレクトロ(株)MODEL 43C-TL	
	2009-	1時間値	NO:日本サーモエレクトロ(株)MODEL 42C-TL	
	2009-	1時間値	NO ₂ :日本サーモエレクトロ(株)MODEL 42C-TL	
	2009-	1時間値	O ₃ :日本サーモエレクトロ(株)MODEL 49C	
札幌	1998-	1時間値	SPM: DKK, GFS-146 (DUB-12)	
	1998-	1時間値	SO ₂ : DKK, GFS-146	
	2009-	1時間値	NO: DKK, GPH-104	
	2009-	1時間値	NO ₂ : DKK, GPH-104	
	1995-2006	1時間値	O ₃ : 京都電子工業OX-48	
	2006-	1時間値	O ₃ : TOA&DKK, GUX-253	

表 3-2-7 気象観測データ概要

調査地点	測定項目	データの種類	機器設置位置	備考
利尻	気温	1時間値	地上高3m	
	風向・風速	1時間値	地上高8m	
	湿度	1時間値	地上高3m	
	日射	1時間値	地上高3m	
	降水量	1時間値	地上高3m	
	雲量	-	-	稚内気象官署のデータを使用
母子里	気温	1時間値	地上高2m	
	風向・風速	1時間値	地上高20m	
	湿度	1時間値	地上高2m	
	日射	1時間値	地上高20m	
	降水量	1時間値	地上高2m	
	雲量	-	-	旭川気象官署のデータを使用
札幌	気温	1時間値	地上高13m	
	風向・風速	1時間値	地上高17m	
	湿度	1時間値	地上高13m	
	日射	1時間値	地上高13m	
	降水量	1時間値	地上高13m	
	雲量	-	-	札幌気象官署のデータを使用

2. 1 湿性沈着

図 2-1-3 に示したように、札幌では 1988 年 4 月からウエットオンリー型による湿性沈着を半月単位で調査しており、1994 年 5 月からは週単位の調査となり、現在に至っている。また図 2-1-4 に示したように利尻では 1991 年 5 月からウエットオンリー型による湿性沈着を半月単位で調査しており、1998 年 4 月からは日単位の調査となり、現在に至っている。II 章で示したように、バルクとウエットオンリー試料ではバルク試料の方が、また半月単位と週単位、あるいは半月単位と日単位では捕集周期の長い方が pH は高くなる傾向にある。ウエットオンリー試料における捕集周期の違いは主に pH (H^+ 濃度) と Ca^{2+} などの難溶性成分の溶け出しやそれに伴う HCO_3^- による H^+ の中和反応などに起因する (II 章参照)。従って、日単位より週単位の方が pH は高くなり、日単位の利尻では、週単位の場合と比べて H^+ 沈着量はより多く、 $nss-Ca^{2+}$ 沈着量はより低く評価する傾向にあると言える。

本章では、乾性沈着との比較検討が重要であり、乾性沈着調査が始まった時期と合わせて 2003~2007 年度の 5 年間を対象とする。また、対象成分は酸沈着量として重要な H^+ (pH) の他、化石燃料の燃焼に由来する $nss-SO_4^{2-}$ および NO_3^- 、また NO_3^- と同様に窒素成分であり、農業活動などに由来し、硫酸塩として長距離輸送される NH_4^+ 、加えて黄砂成分である $nss-Ca^{2+}$ などの非海塩由来成分である。

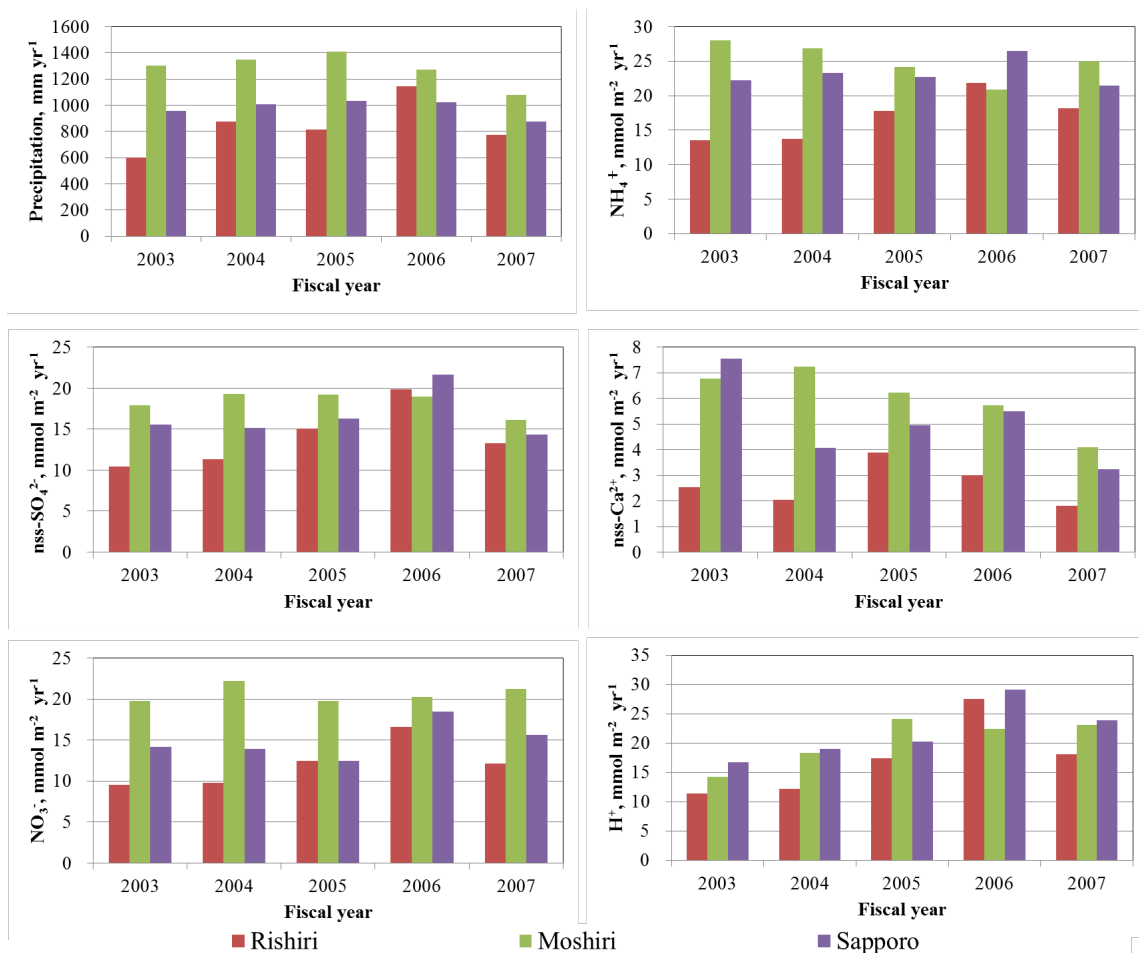


図 3-2-2 年降水量および年湿性沈着量の変動

表 3-2-8 年降水量および湿性の非海塩由来成分濃度・年沈着量

Fiscal year Site		2003 2004 2005 2006 2007					2003 2004 2005 2006 2007					2003 2004 2005 2006 2007					2003~2007		
		Rishiri					Moshiro					Sapporo					Rishiri	Moshiro	Sapporo
Precipitation	mm yr ⁻¹	602	876	815	1146	777	1302	1347	1411	1270	1080	955	1010	1031	1023	876	843	1273	999
pH		4.74	4.86	4.67	4.61	4.61	4.96	4.86	4.77	4.75	4.67	4.75	4.72	4.71	4.54	4.56	4.68	4.80	4.65
nss-SO ₄ ²⁻	μmol L ⁻¹	19.3	12.8	18.9	18.1	19.0	13.8	14.3	13.6	15.0	14.9	16.3	15.0	15.8	21.1	16.4	17.5	14.3	17.0
NO ₃ ⁻	μmol L ⁻¹	18.1	11.0	15.8	15.2	17.0	15.2	16.5	14.0	16.0	19.7	14.8	13.8	12.1	18.0	17.8	15.2	16.1	15.3
NH ₄ ⁺	μmol L ⁻¹	24.6	15.7	22.6	20.0	25.8	21.5	19.9	17.1	16.4	23.1	23.3	23.1	22.1	25.9	24.5	21.3	19.5	23.8
nss-Ca ²⁺	μmol L ⁻¹	6.3	2.3	5.0	2.9	2.8	5.2	5.4	4.4	4.5	3.8	7.9	4.0	4.8	5.4	3.7	3.7	4.7	5.2
H ⁺	μmol L ⁻¹	18.4	13.9	21.4	24.4	24.8	11.0	13.7	17.1	17.7	21.4	17.6	18.9	19.7	28.5	27.3	20.8	16.0	22.4
nss-SO ₄ ²⁻	mmol yr ⁻¹	10.4	11.3	15.1	19.9	13.3	17.9	19.3	19.2	19.0	16.1	15.5	15.1	16.3	21.6	14.3	14.0	18.3	16.6
NO ₃ ⁻	mmol yr ⁻¹	9.5	9.7	12.5	16.6	12.1	19.7	22.2	19.8	20.3	21.2	14.2	13.9	12.5	18.5	15.6	12.1	20.7	14.9
NH ₄ ⁺	mmol yr ⁻¹	13.5	13.8	17.8	21.8	18.2	28.0	26.8	24.2	20.9	25.0	22.3	23.3	22.7	26.5	21.5	17.0	25.0	23.2
nss-Ca ²⁺	mmol yr ⁻¹	2.5	2.1	3.9	3.0	1.8	6.8	7.2	6.2	5.7	4.1	7.5	4.1	4.9	5.5	3.2	2.7	6.0	5.1
H ⁺	mmol yr ⁻¹	11.4	12.2	17.4	27.5	18.2	14.3	18.4	24.1	22.5	23.1	16.8	19.1	20.3	29.2	23.9	17.3	20.5	21.9
Bold	: Maximum value during 5 years (Lowest values about pH)																		

(1) 年沈着量

年降水量および湿性の非海塩由来成分濃度・年沈着量を表 3-2-8 に、年沈着量を図 3-2-2 に示す。降水量では、母子里で 2005~2007 年度に減少傾向がみられた。前述したように、nss-SO₄²⁻、NO₃⁻および NH₄⁺濃度は日本海側の利尻および札幌で増加傾向であり、沈着量も後半の年度に最大となる場合が多かった。沈着量も同様であった。H⁺沈着量では内陸部の母子里を含む全地点で増加傾向にあった。nss-Ca²⁺では、増加傾向は認められなかった。

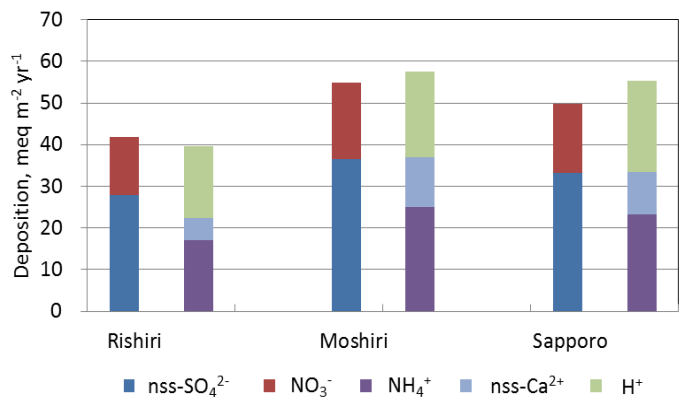


図 3-2-3 非海塩由来成分湿性沈着量組成

期間の平均では札幌で高濃度となる成分が多かったが、いずれの成分も濃度では大きな違いは認められなかった。沈着量では降水量の多かった母子里（札幌の 127%）で札幌を超える沈着量がみられた。

当量に換算して示した非海塩由来成分沈着量を図 3-2-3 に示す。陰イオンと陽イオンのバランスは取れており、いずれも陰イオンでは nss-SO₄²⁻が NO₃⁻のほぼ 2 倍（モル単位では同レベル）、陽イオンでは NH₄⁺と H⁺が同程度であることが認められた。

表 3-2-9 季節別湿性成分濃度と沈着量

Season Site		Spring Summer Autumn Winter				Spring Summer Autumn Winter				Spring Summer Autumn Winter				
		Rishiri				Moshiro				Sapporo				
Precipitation	mm month ⁻¹	52	76	100	52	66	96	153	104	53	72	88	102	
pH		4.69	4.56	4.78	4.53	4.84	4.75	4.82	4.74	4.66	4.60	4.70	4.66	
nss-SO ₄ ²⁻	μmol L ⁻¹	29.6	20.3	13.3	25.6	24.5	15.5	12.7	11.5	27.0	17.4	13.8	14.0	
NO ₃ ⁻	μmol L ⁻¹	27.2	18.9	12.6	20.6	28.1	15.5	12.5	19.9	25.5	16.9	10.8	13.2	
NH ₄ ⁺	μmol L ⁻¹	35.7	28.5	17.0	25.3	32.6	27.0	17.0	16.6	34.6	28.1	19.5	20.8	
nss-Ca ²⁺	μmol L ⁻¹	13.8	2.4	2.8	4.9	12.8	2.2	3.7	3.8	15.8	3.1	2.5	3.6	
H ⁺	μmol L ⁻¹	20.6	27.4	16.7	29.5	14.5	17.7	15.0	18.0	21.8	25.3	20.0	21.9	
nss-SO ₄ ²⁻	mmol month ⁻¹	1.2	1.3	1.1	1.2	1.5	1.4	1.9	1.1	1.4	1.2	1.4	1.5	
NO ₃ ⁻	mmol month ⁻¹	1.0	1.2	1.0	0.9	1.7	1.3	1.8	1.9	1.3	1.1	1.1	1.4	
NH ₄ ⁺	mmol month ⁻¹	1.4	1.9	1.4	1.2	2.0	2.2	2.4	1.6	1.8	1.8	1.9	2.2	
nss-Ca ²⁺	mmol month ⁻¹	0.4	0.1	0.2	0.2	0.8	0.2	0.6	0.4	0.8	0.2	0.2	0.4	
H ⁺	mmol month ⁻¹	1.0	2.0	1.5	1.4	0.8	1.8	2.3	1.8	1.2	1.7	2.1	2.3	
Bold	: Maximum value during 4 seasons (Lowest values about pH)													

(2) 季節別沈着量

季節別降水量および湿性の非海塩由来成分濃度・沈着量を表 3-2-9 に、沈着量を図 3-2-4 に示す。いずれの地点でも H^+ 濃度以外は春に高濃度を示した。これは春の降水量が少ないことにも起因する。しかし、 nss-Ca^{2+} は濃度および沈着量とも春に最高値および最大値を示し、黄砂の影響と考えられた。他の成分では、降水量の多い時期に沈着量が多い傾向が見られた。

都市部と大きく異なる成分はなかったが、降水量の多い母子里では都市部の札幌以上の沈着量が見られる場合が認められた。

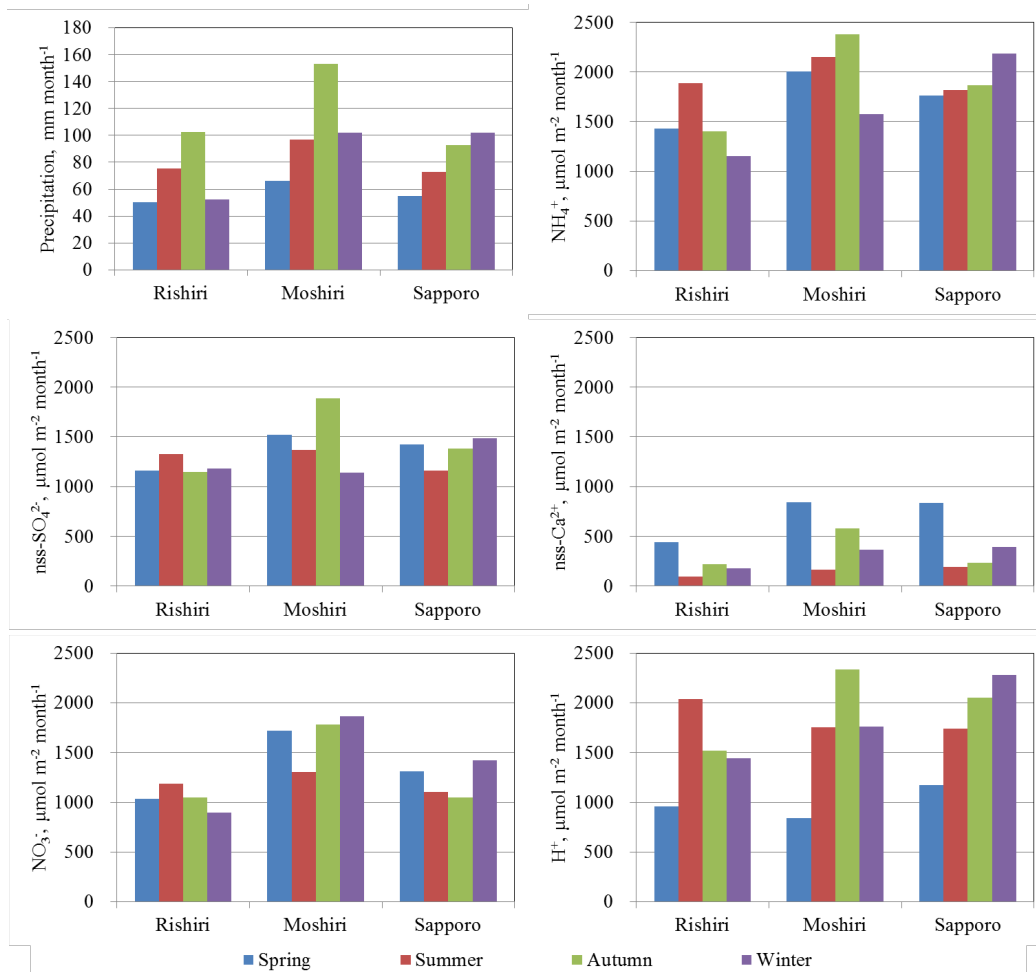


図 3-2-4 季節別降水量および湿性沈着量の変動

2. 2 乾性沈着

2003～2007 年度の 5 年間について、利尻、母子里および札幌における粒子状およびガス状窒素成分、非海塩由来硫黄成分および黄砂など、アルカリダストの指標となる nss-Ca^{2+} の乾性沈着量を評価した。評価を行う上で表 3-2-1 に示すように、沈着量評価対象地域の区分（土地利用区分）は、利尻は草地 74%、森林 14%および水面 12%として、母子里は森林 100%として、札幌は市街地 100%として評価を行った。

表 3-2-10 乾性成分の年平均濃度および年沈着量

Fiscal year Site		2003			2004			2005			2006			2007			2008			2009		
		Rishiri			Moshi			Sapporo			Rishiri			Moshi			Sapporo					
nss-SO ₄ ²⁻	mmol m ⁻³	22.4	19.1	25.4	21.6	20.9	20.3	21.9	25.0	16.0	20.0	32.9	31.3	34.0	31.0	31.6	21.9	20.7	20.7	32.2		
NO ₃ ⁻	mmol m ⁻³	9.8	10.7	9.8	9.6	11.0	7.3	7.8	8.0	6.2	8.5	24.9	22.8	22.9	23.5	27.2	10.2	7.6	7.6	24.3		
NH ₄ ⁺	mmol m ⁻³	25.9	18.8	28.3	23.8	23.1	37.5	37.4	44.2	29.2	36.3	71.8	67.3	71.3	67.1	68.5	24.0	36.9	36.9	69.2		
nss-Ca ²⁺	mmol m ⁻³	1.4	1.8	2.2	1.8	1.9	1.8	1.8	2.0	1.3	1.7	5.6	4.4	5.5	5.3	6.4	1.8	1.7	1.7	5.4		
SO ₂	mmol m ⁻³	9.9	9.3	8.9	9.8	8.9	10.5	14.9	12.7	13.2	14.8	106.7	103.9	91.4	83.8	76.3	9.4	13.2	13.2	92.3		
HNO ₃	mmol m ⁻³	4.0	2.1	3.8	2.8	2.8	1.0	3.0	3.3	1.9	2.8	1.9	8.6	7.4	6.7	7.5	3.1	2.4	2.4	6.4		
HONO	mmol m ⁻³	1.8	1.8	2.0	1.9	1.9	2.4	3.6	3.7	3.1	3.5	32.7	37.3	33.3	30.8	31.1	1.9	3.3	3.3	33.0		
NO ₂	mmol m ⁻³	42.4	36.9	37.9	41.4	36.9	62.1	71.9	71.0	37.7	64.0	141.7	137.4	127.6	117.3	110.1	39.1	61.4	61.4	126.8		
NO	mmol m ⁻³	3.5	2.1	2.3	2.3	18.1	61.9	70.7	67.7	62.9	64.8	1681	1628	1523	1354	1434	5.3	65.6	65.6	1524		
NH ₃	mmol m ⁻³	17.8	19.1	16.8	15.1	15.9	53.4	55.8	53.2	34.5	37.1	104.7	107.3	97.3	94.7	87.5	17.0	46.8	46.8	98.3		
nss-SO ₄ ²⁻	mmol yr ⁻¹	1.67	1.42	1.85	1.46	1.45	0.36	0.45	0.43	0.29	0.33	0.84	0.79	0.87	0.78	0.89	1.57	0.37	0.37	0.83		
NO ₃ ⁻	mmol yr ⁻¹	0.87	1.00	0.94	0.85	0.96	0.20	0.24	0.22	0.18	0.20	0.63	0.57	0.57	0.58	0.75	0.92	0.21	0.21	0.62		
NH ₄ ⁺	mmol yr ⁻¹	2.07	1.55	2.27	1.77	1.78	0.72	0.87	0.85	0.58	0.66	1.83	1.69	1.80	1.66	1.91	1.89	0.74	0.74	1.78		
nss-Ca ²⁺	mmol yr ⁻¹	0.27	0.38	0.48	0.35	0.36	0.53	0.52	0.57	0.37	0.48	0.14	0.11	0.14	0.13	0.18	0.37	0.49	0.49	0.14		
SO ₂	mmol yr ⁻¹	2.82	2.70	2.64	2.68	2.31	0.82	1.33	1.04	0.98	1.09	9.38	9.82	9.04	7.55	7.44	2.63	1.05	1.05	8.64		
HNO ₃	mmol yr ⁻¹	2.62	1.61	2.42	1.78	1.93	0.19	0.71	0.66	0.38	0.58	3.88	16.28	14.91	14.37	22.95	2.07	0.50	0.50	14.51		
HONO	mmol yr ⁻¹	0.27	0.26	0.29	0.27	0.25	0.10	0.16	0.15	0.13	0.13	2.98	3.56	3.16	2.93	3.05	0.27	0.13	0.13	3.14		
NO ₂	mmol yr ⁻¹	0.53	0.48	0.47	0.53	0.43	0.42	0.51	0.49	0.28	0.43	7.70	7.31	6.45	5.98	6.29	0.49	0.43	0.43	6.75		
NO	mmol yr ⁻¹	0.003	0.002	0.003	0.003	0.039	0.051	0.047	0.054	0.060	0.051	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.009	0.053	0.053	0.000		
NH ₃	mmol yr ⁻¹	2.65	3.05	2.69	2.47	2.57	0.48	0.52	0.48	0.29	0.32	2.16	2.09	1.99	1.98	1.74	2.69	0.42	0.42	1.99		
Bold	: Maximum value during 5 years																					

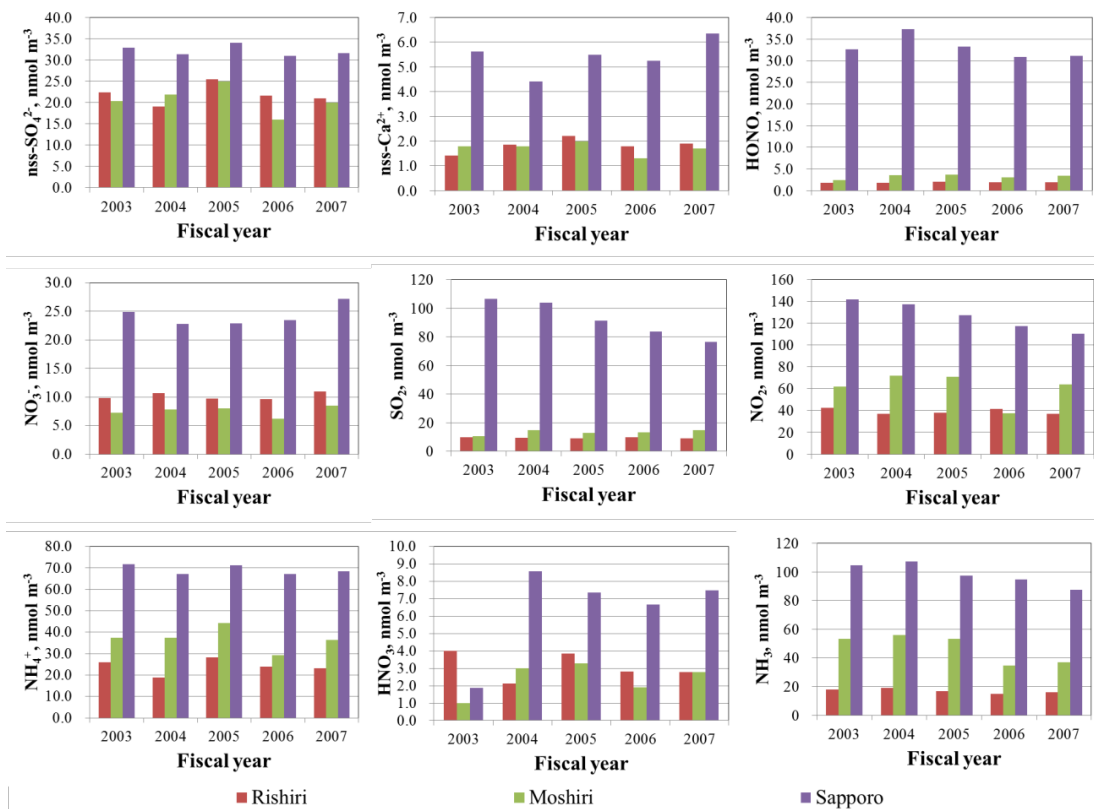


図 3-2-5 年平均乾性沈着成分濃度の変動

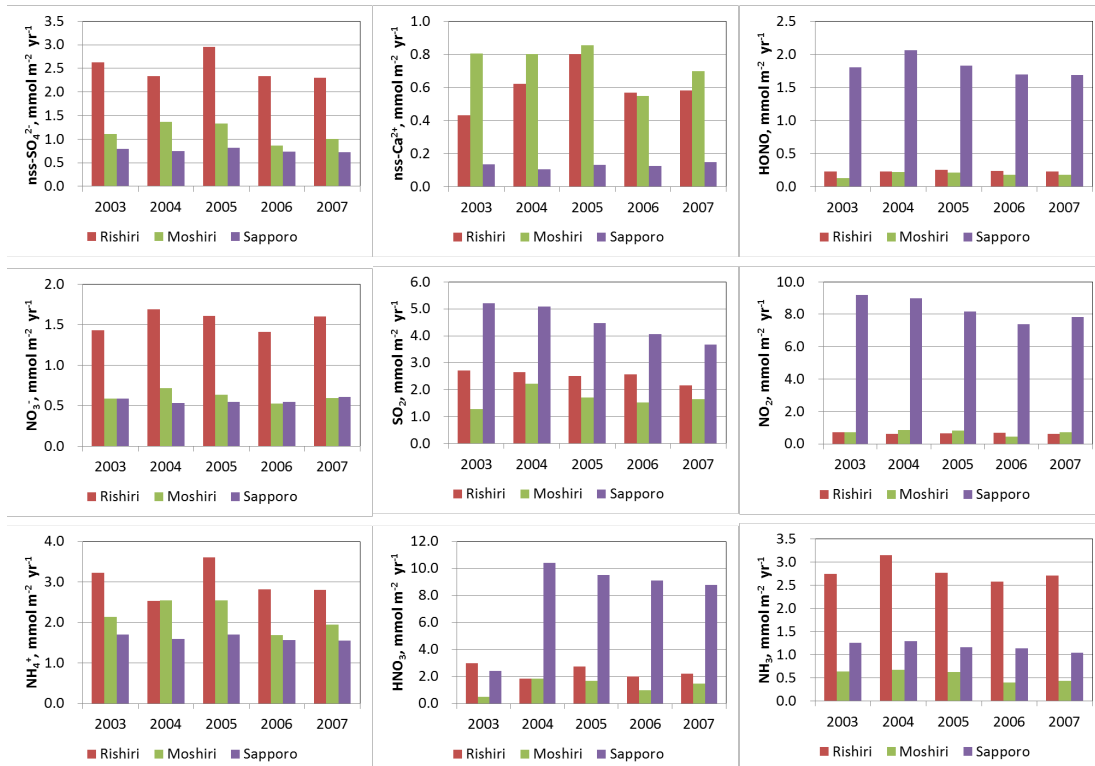


図 3-2-6 乾性年沈着量の変動

(1) 年沈着量

乾性の非海塩由来成分濃度・年沈着量を表 3-2-10、図 3-2-5 および図 3-2-6 に、平均乾性沈着速度および平均の気温、風速および相対湿度を表 3-2-11 に、平均の気温、風速および相対湿度の変動を図 3-2-7 に示す。札幌で SO₂、NO₂、NO および NH₃ 濃度が低下傾向にあるなど、地点ごとの傾向が認められたが、湿性沈着のような北海道全体での濃度および沈着量の増加傾向などは認められなかった。なお、札幌の HNO₃ 沈着量が 2003 年以降大きく増加しているが、2003 年度は HNO₃ 濃度が例年より大きく低かったことによるものであり、夏の気温が低かったことに起因すると考えられた。

表 3-2-11 平均乾性沈着速度と沈着量

	nss-SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	nss-Ca ²⁺	SO ₂	HNO ₃	HONO	NO ₂	NO	NH ₃	Temp.	Wind velocity	Relative humidity
	cm s ⁻¹										°C	m s ⁻¹	%
Rishiri	0.382	0.711	0.623	1.540	2.284	6.424	1.123	0.100	0.0070	1.242	3.7	6.9	76.6
Moshiri	0.244	0.181	0.142	0.978	0.378	1.285	0.145	0.028	0.0030	0.217	4.5	1.2	76.8
Sapporo	0.075	0.075	0.075	0.075	0.155	3.965	0.175	0.032	0.0000	0.038	9.1	2.6	68.1

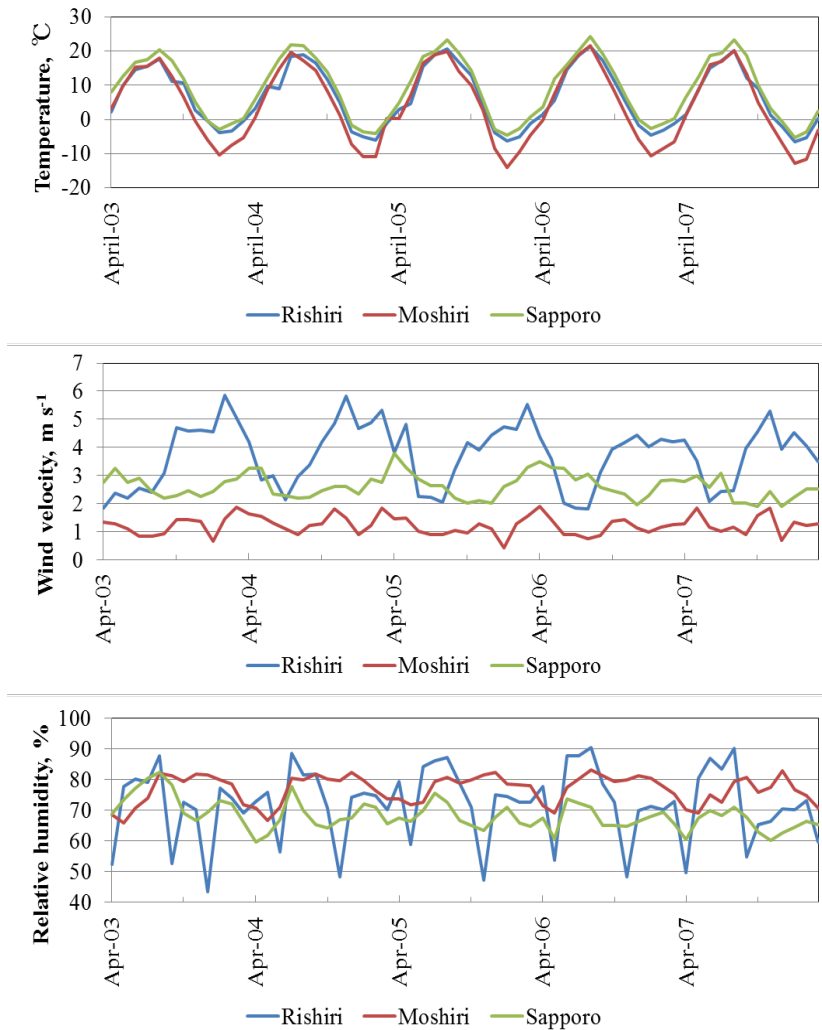


図 3-2-7 気温、風速および湿度の変動

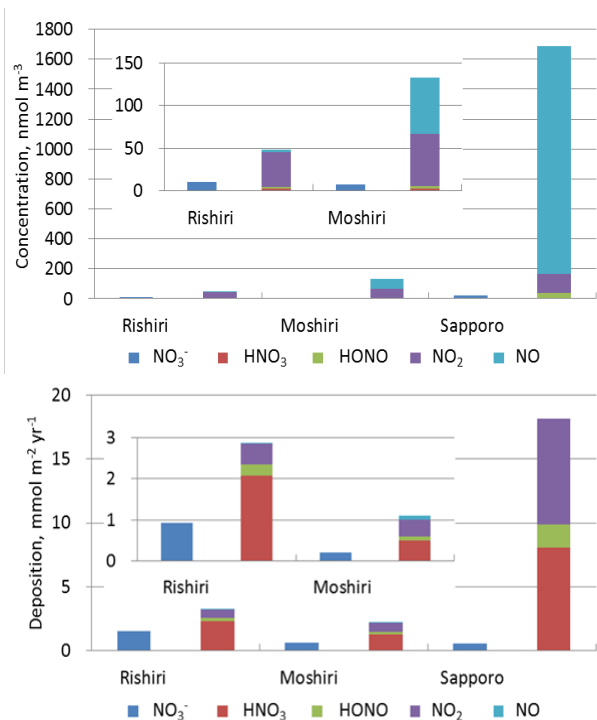


図 3-2-8 NO_y 成分濃度および沈着量の組成

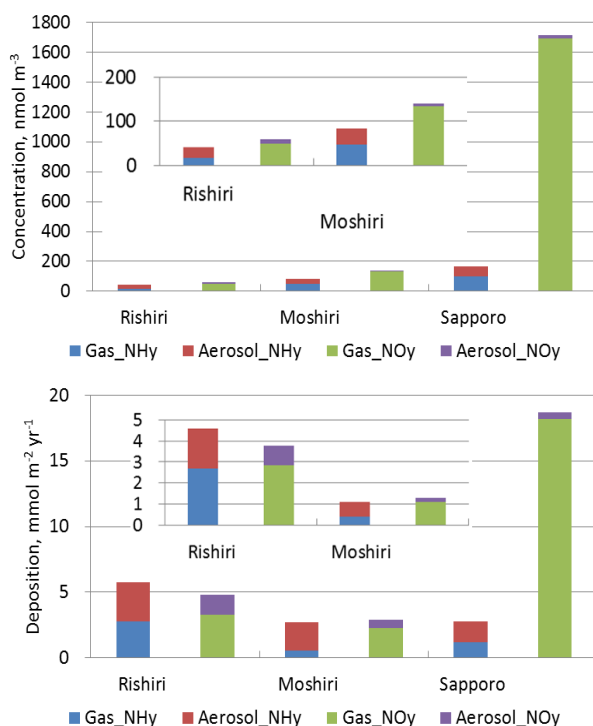


図 3-2-9 窒素成分濃度および乾性沈着量の組成

① 窒素成分 (NO_y および NH_y 成分)

粒子状およびガス状窒素成分では、利尻および母子里ではNO₂が、札幌ではNO濃度が最も高く、次いでNO₂濃度が高かった。NH₃およびNH₄⁺はNO₂の次に濃度が高く、次いで札幌と母子里ではHONOが利尻ではHNO₃濃度の順であった。概ね札幌における濃度が高く、特にSO₂とHONOは都市部でより濃度が高い傾向にあった。

年沈着量では、森林地域として評価された母子里において植物の呼吸および光合成による取り込みの影響が見られたが、いずれもNOによる沈着量は極めて少なかった。利尻、母子里および札幌のNO_y成分沈着量の寄与は以下のとおりである。
利尻：

NH₃>HNO₃>NH₄⁺>NO₃⁻>NO₂>HONO>>NO

母子里：

NH₄⁺>HNO₃>NO₂>NH₃>NO₃⁻>HONO>>NO

札幌：

HNO₃>NO₂>HONO>NH₄⁺>NH₃>NO₃⁻>>NO

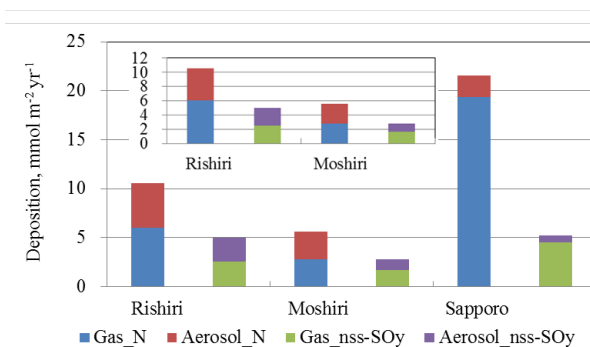
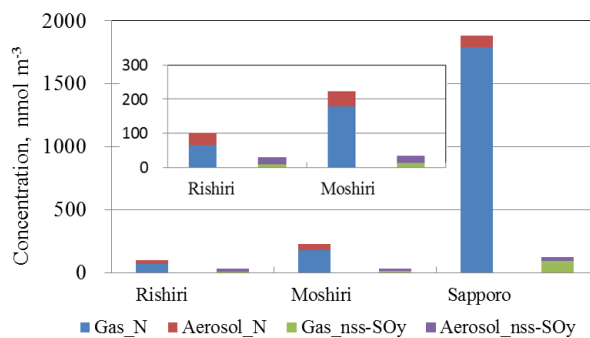


図 3-2-10 窒素および非海塩由来硫黄成分乾性沈着成分濃度および沈着量組成

図 3-2-8 に示すように、大気中濃度では低かった HNO₃ の沈着量が、いずれの地点でも上位に位置し、大気中濃度が高かった NO₂ や NO は、HNO₃ より沈着量は少なかった。また NH₃ を加えた乾性の窒素成分全体においても図 3-2-9 に示すように、札幌におけるガス状の NO_y 成分、すなわち HNO₃ の寄与が大きいことが認められた。これは表 3-2-12 に示す通り、HNO₃ の沈着速度が極めて大きいことである。また、総じて利尻の沈着速度が大きいのは、これは利尻で風速が大きく、空気力学抵抗 Ra が小さいことに起因する。

② 非海塩由来硫黄成分

粒子状およびガス状成分濃度では、利尻および母子里では SO₄²⁻ が、札幌では SO₂ がより濃度が高かった。年沈着量では、いずれも SO₂ による沈着量が大きかったが、利尻では粒子成分の寄与もかなり大きかった。図 3-2-10 に示すように、NO_y 成分と同様に札幌の乾性沈着量が大きく、それらはガス状成分の沈着量が大きいことに起因している。

③ アルカリダスト成分 (nss-Ca²⁺)

粒子状の nss-Ca²⁺ はいずれも沈着量は少なかった。利尻および札幌より母子里で沈着量がやや多かったのは、土地区分が森林の場合、粗大粒子成分である nss-Ca²⁺ の沈着速度が大きく見積もられていることにある。森林地域以外における粒子成分沈着速度は微小粒子である粒子状 SO₄²⁻ を対象としたものであることから、重力沈降などの効果が見積もられておらず、特に札幌では実際の沈着量より過小評価となると考えられた。

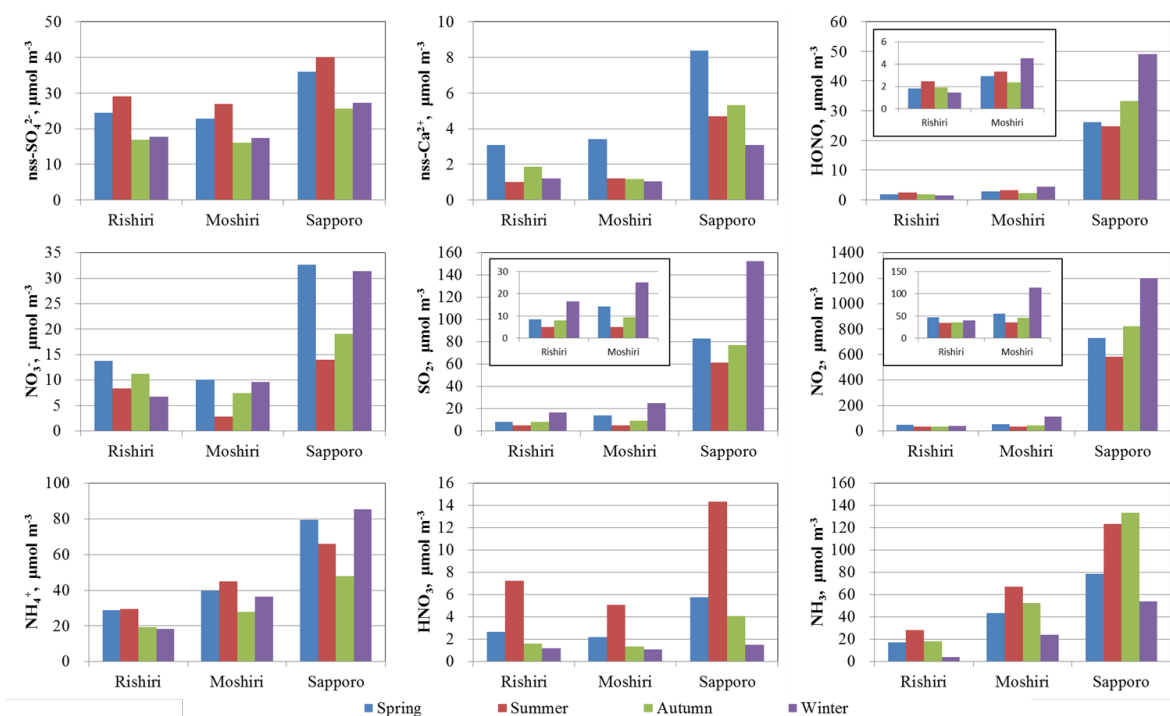


図 3-2-11 季節別乾性沈着成分濃度の変動

表 3-2-12 季節別乾性成分濃度と沈着量

Season Site	Rishiri			Moshiri			Sapporo			
	Spring	Summer	Winter	Spring	Summer	Winter	Spring	Summer	Winter	
nss-SO ₄ ²⁻	24.5	29.0	16.8	17.7	22.8	26.9	16.1	40.0	36.0	27.2
NO ₃ ⁻	13.7	8.4	11.3	6.7	10.1	2.9	7.5	14.0	32.6	31.3
NH ₄ ⁺	28.9	29.6	19.2	18.2	39.6	45.0	28.0	66.0	79.5	85.2
nss-Ca ²⁺	3.1	1.0	1.9	1.2	3.4	1.2	1.2	4.7	8.4	3.1
SO ₂	8.4	4.9	8.0	16.6	14.1	4.9	9.4	61.5	82.9	152.2
HNO ₃	2.7	7.2	1.6	1.2	2.2	5.1	1.4	14.3	5.8	1.5
HONO	1.8	2.5	1.9	1.4	2.9	3.3	2.4	24.8	26.1	49.0
NO ₂	47.0	33.6	34.9	39.9	54.3	35.6	45.6	583.4	731.7	1202
NO	2.1	12.1	2.1	2.1	59.9	57.7	55.2	232.9	320.8	1108
NH ₃	17.0	28.0	18.5	4.0	43.5	67.0	52.4	123.3	78.9	54.0
nss-SO ₄ ²⁻	0.152	0.160	0.107	0.095	0.044	0.031	0.025	0.088	0.080	0.055
NO ₃ ⁻	0.104	0.053	0.086	0.050	0.027	0.005	0.019	0.030	0.071	0.063
NH ₄ ⁺	0.200	0.174	0.127	0.118	0.083	0.059	0.051	0.145	0.176	0.172
nss-Ca ²⁺	0.055	0.014	0.031	0.020	0.085	0.025	0.028	0.010	0.018	0.006
SO ₂	0.212	0.121	0.178	0.357	0.115	0.037	0.075	0.295	0.692	1.598
HNO ₃	0.160	0.319	0.120	0.097	0.048	0.081	0.023	2.657	1.203	0.267
HONO	0.023	0.027	0.017	0.023	0.010	0.012	0.009	0.132	0.227	0.523
NO ₂	0.046	0.049	0.043	0.019	0.031	0.034	0.032	0.480	0.461	0.573
NO	0.000	0.002	0.000	0.000	0.002	0.010	0.005	0.000	0.000	0.000
NH ₃	0.249	0.374	0.194	0.051	0.030	0.063	0.039	0.145	0.164	0.186
Bold	: Maximum value during 4 seasons									

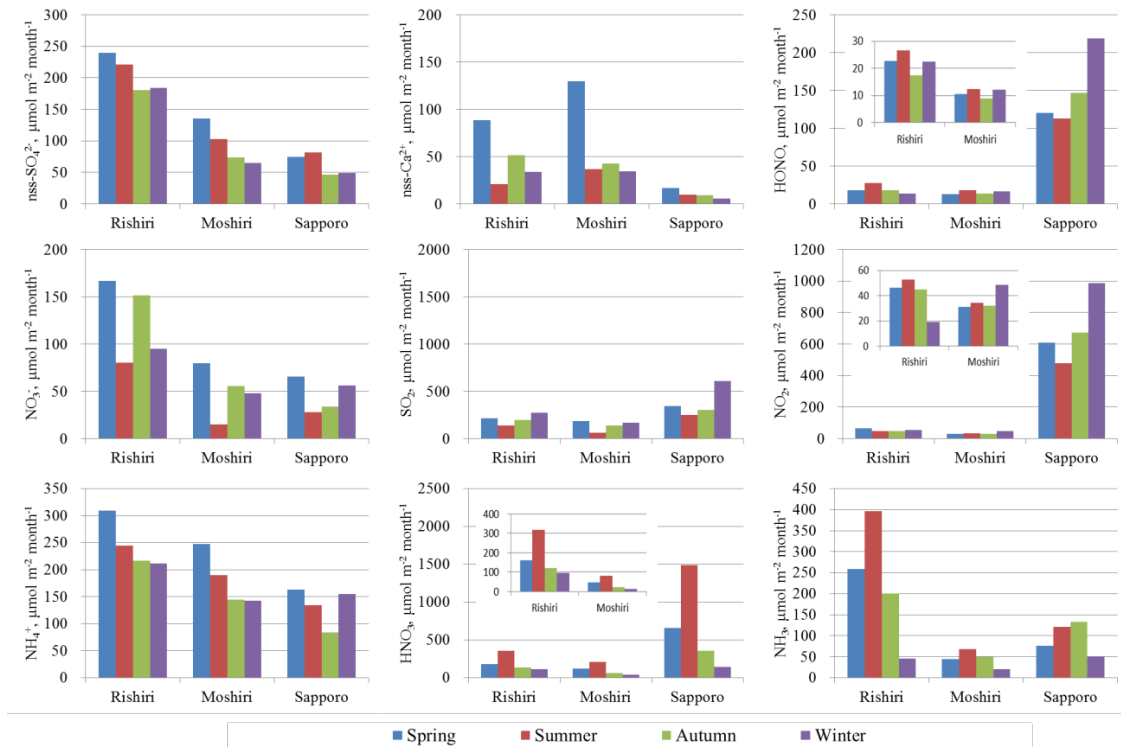


図 3-2-12 季節別乾性沈着量の変動

(2) 季節別沈着量

季節別のガス・粒子成分濃度と乾性沈着量を表 3-2-12, 図 3-2-11~12 に示す。

いずれの地点でも nss-Ca^{2+} は濃度および沈着量とも春に最高値および最大値を示し、黄砂の影響と考えられた。他の粒子成分では、概ね春と夏に濃度が高く、沈着量も春または夏に多い傾向にあった。 nss-SO_4^{2-} が夏に濃度が高く、沈着量も多いのは夏に粒子化しやすいことの影響もある。一方、ガス状の SO_2 は冬に濃度が高く、沈着量も冬に多い。 HNO_3 は存在比の大きい夏に濃度、沈着量とも大きい。利尻や母子里では NH_3 濃度は夏に高く、沈着量も大きい傾向にあった。都市部である札幌で冬に沈着量が多い傾向にあるのは、逆転層が低くなることなどで汚染物質が高濃度になりやすいことも一因と考えられた。

2. 3 各沈着過程とその成分寄与

2. 3. 1 窒素成分

いずれの地点でも窒素成分全体および NH_y では、図 3-2-13 に示す通り湿性の寄与が大きいですが、札幌では湿性と乾性の割合はそれぞれ 57%, 43% と乾性沈着量が比較的大きかった。これは HNO_3 沈着量が多かったことにもよるが、都市部である札幌は NO_2 および HONO 濃度が高く、これらの沈着量も無視できない。 NH_3 は札幌で濃度が高いが、沈着量は利尻の方が大きかった。ガス状成分全体では札幌は NO_y の寄与が大きかったが、利尻は NO_y と NH_y の寄与は同程度であった。粒子状の NO_3^- および NH_4^+ は札幌で濃度が高かったが、沈着量は利尻と同程度であった。

乾性沈着全体では札幌は粒子の寄与は 8% と少なかったが、利尻では 34%, 母子里では 38% とより大きかった。このことから、森林などの地域では粒子成分による沈着量が多くなる傾向にあることが考えられた。また札幌では NO_y の寄与が大きく、利尻では NH_y の寄与がやや大きく、母子里では同程度であった。湿性

沈着では、札幌では NO_3^- と NH_4^+ 沈着量は同程度であったが、利尻では NH_4^+ 沈着量が大きかった。

利尻、母子里および札幌の湿性の窒素沈着量はそれぞれ、37、48 および 67 $\text{mmol m}^{-2} \text{y}^{-1}$ であり、全国の窒素成分沈着量は、離島や山間部が多い環境省の評価では平均で 76 $\text{mmol m}^{-2} \text{y}^{-1}$ 、都市部も多く含む全国環境研協議会の評価では平均で 100 $\text{mmol m}^{-2} \text{y}^{-1}$ と、平均でも 71 $\text{mmol m}^{-2} \text{y}^{-1}$ (10 $\text{kg-N ha}^{-1} \text{y}^{-1}$) を超える状況にあること（野口ら、2010b）と比較すると、北海道の3地点はいずれも全国平均以下である。しかし、夏でも比較的气温の低い北海道では、温暖化傾向によって今後は HNO_3 の存在比が増加し、濃度が上昇、沈着量が増加することが考えられ、特に都市部およびその郊外などにおける窒素収支の解析のためには、重要となることが考えられた。一方、清浄地域では森林地域も多く、粒子の寄与が大きかったことから、日本海側などの長距離輸送汚染物質の影響を受けやすい森林地域では粒子成分の乾性沈着の寄与が重要となることが考えられた。なお、NO は他の成分に比べるといずれの地点でも無視できるほど小さかったが、窒素成分の反応変化を考える上では調査項目としては欠くことのできない重要な成分である。

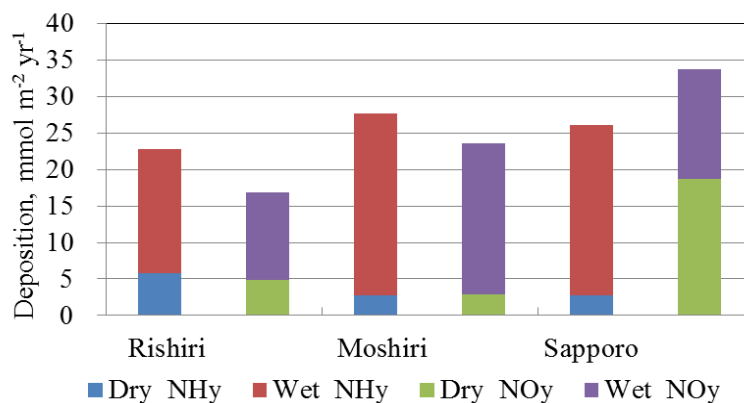


図 3-2-13 窒素成分の湿性、乾性沈着量組成

2. 3. 2 非海塩由来硫黄成分およびアルカリダスト成分

非海塩由来硫黄および nss-Ca^{2+} の湿性および乾性沈着量の組成を図 3-2-14 に示す。いずれも湿性の寄与が大きいが、札幌では湿性と乾性の割合はそれぞれ 64%、36% と乾性沈着量の寄与が比較的大きかった。これは SO_2 による沈着量が多かったことによる。しかし、利尻においても湿性と乾性の割合はそれぞれ 77%、23% と乾性沈着量の寄与は無視できなかつた。特に利尻では粒子状 SO_4^{2-} による沈着量が札幌より大きく、粒子状成分の重要性が認められた。

一方 nss-Ca^{2+} はいずれも 88~97% と湿性の寄与が大きく、乾性沈着の寄与は極めて小さかった。しかし、前述したように森林地域以外における粒子成分沈着速度は微小粒子である粒子状 SO_4^{2-} を対象としたものであることから、重力沈降などの効果が見積もられておらず、特に札幌では実際の沈着量より過小評価となると考えられ、さらに検討が必要である。

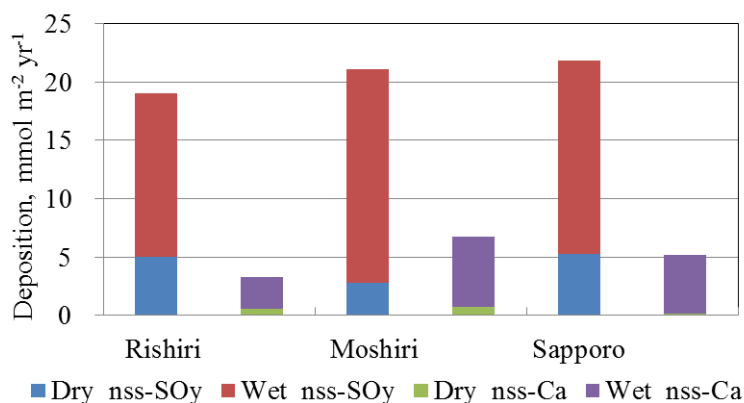


図 3-2-14 非海塩由来硫黄およびカルシウム成分の湿性、乾性沈着量組成

2. 3. 3 雲沈着の寄与

札幌の藻岩山山頂における雲年沈着量の推定結果を図 3-2-15、表 3-2-13 に示す。雲は夏期に山頂を覆う機会が多く、沈着量も夏に多い傾向にあった。特に、冷夏であった 2003 年度は湿度も高く、特に夜間に雲沈着量が多く発生する状況にあり、極めて雲沈着量が多い状況にあった。

表 3-2-13 札幌藻岩山山頂における雲水密度、雲水沈着量および雲水成分沈着量

Fiscal year		2003	2004	2005	2006	2007	Mean (2003-2007)
Site							
Sampling term	h yr ⁻¹	2317	1165	989	933	729	1225
Mean density	g m ⁻³	50.0	10.5	5.7	6.7	3.7	15.27
Cloud water deposition	mm yr ⁻¹	3471	519	209	368	116	934
nss-SO ₄ ²⁻	mmol yr ⁻¹	319.4	48.1	19.7	34.3	11.2	86.3
NO ₃ ⁻	mmol yr ⁻¹	432.7	65.2	26.7	46.5	15.2	116.9
NH ₄ ⁺	mmol yr ⁻¹	912.7	137.5	56.3	98.0	32.0	246.5
nss-Ca ²⁺	mmol yr ⁻¹	19.6	3.3	1.7	2.5	1.2	5.6
Bold	: Maximum value during 5 years						

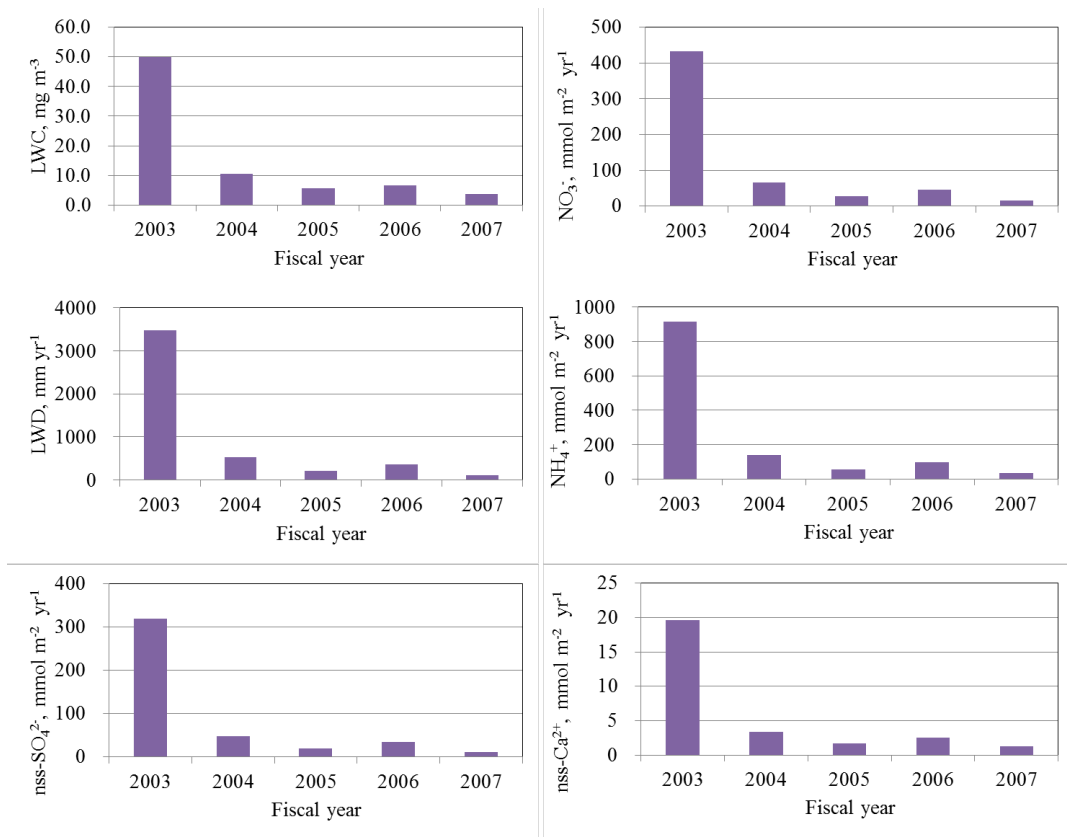


図 3-2-15 札幌藻岩山山頂における雲水密度、雲水沈着量および雲水成分沈着量

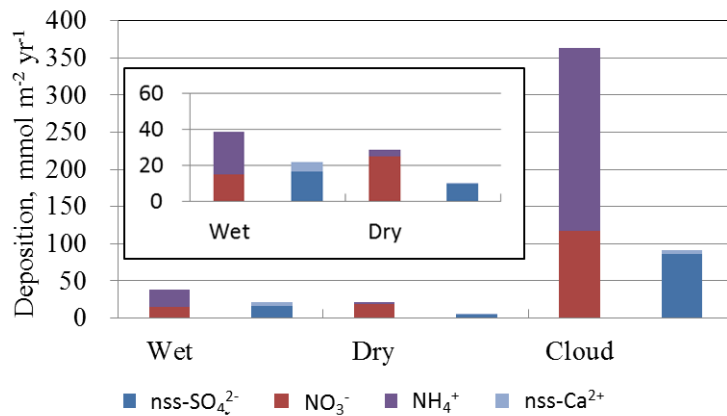


図 3-2-16 札幌における窒素，非海塩由来硫黄およびカルシウム成分の湿性，乾性および雲沈着量組成

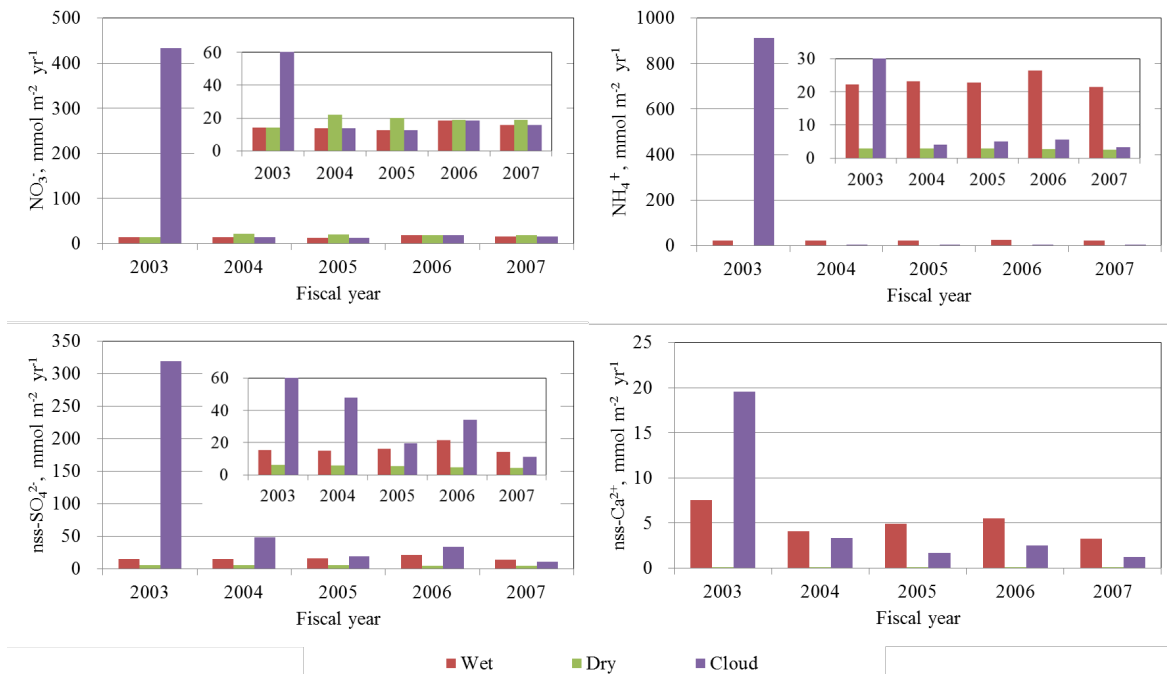


図 3-2-17 NO_y，NH_y，nss-SO₄²⁻および nss-Ca²⁺の湿性，乾性および雲沈着量の変動

札幌における湿性および乾性沈着量と札幌の藻岩山山頂における雲（霧）沈着量を比較すると，図 3-2-16 に示すように，特に NH_y 成分，次いで nss-SO_y 成分と NO_y 成分における雲沈着量の寄与が大きかった。しかし，図 3-2-17 に示すように 2003 年度の寄与が大きいことが平均での傾向を決めていた。ただし，林内雨と林外雨の比較から，湿性と雲沈着量の合計の内，雲沈着量が 90%以上を占めるとの報告もあることから（小林ら，1999），2003 年の結果は異常なものとは言えないが，通常の場合の傾向を把握するため，2003 年度を除いた 2004～2007 年度を対象に検討した。その結果，nss-SO_y 成分では雲沈着量の寄与が最も大きい傾向にあり，NO_y 成分では湿性沈着と同程度を示し，NH_y 成分では，乾性沈着と同程度を示した。また nss-Ca²⁺ 成分は 2003 年度でも湿性沈着の 2.6 倍程度であり，2004～2007 年度は湿性沈着が最も多かった。

冷夏だった 2003 年は HNO_3 濃度が低く、窒素成分の乾性沈着量が大きく少なかった。一方で、雲沈着が多かったことは気象状況によって沈着形態が変わる可能性を示しており、雲沈着評価の精度向上とともに今後検討すべき課題である。なお、雲水成分は降水成分よりいずれの成分も濃度が高く、雲水中成分濃度/降水中成分濃度の比では NO_3^- や NH_4^+ の比がより大きいこと（野口ら, 1998a; 小林ら, 1999）、雲沈着は地域によっては湿性および乾性沈着以上の沈着量があること（小林ら, 1999 ; Fowler *et al.*, 1989）などが報告されており、特に窒素成分の沈着量把握においては、今後はより積極的に雲沈着の評価を進める必要があると考えられる。

3. 本研究による沈着量評価の成果と今後の課題

北海道における湿性および乾性沈着量の評価を行い、さらに札幌における雲沈着量評価を試みた。その結果を基に、本研究による沈着量評価の成果と今後の課題を検討した。

3. 1 湿性沈着評価

(1) 変質を含む湿性沈着量の定義

利尻における湿性沈着量の捕集周期は日単位であり、札幌や母子里の週単位に比べ、pH は低く、 H^+ 沈着量はより多く、 nss-Ca^{2+} 沈着量はより低く評価する傾向にあると考えられた。湿性沈着の捕集においてはろ過を行ったろ紙の分析までは行われていないのが現状である。そのため、降水とともに沈着した難溶性または不溶性成分については十分な把握が行われていない。その結果、捕集周期が長い場合には難溶性成分の影響が見られることとなる。これは、同じ週単位でも 7 日前に降った試料と、昨日降った試料では同じ条件とは見なせないことでもある。すなわち、統一した捕集周期とすることではなく、難溶性成分の影響を考慮した方法が必要であり、「捕集後は速やかに分析」という一般の概念とは異なるが、対策の一つとしては一定期間冷蔵庫で保存してから安定した試料を分析するという方法も考えられる。しかし、これらの変化を考慮できる成分分析を行うことを考えるのが妥当である。

降水成分の指標値としては pH が、さらに酸性沈着研究では H^+ 年沈着量も重要な指標となる。しかし、これらの指標値は、降水中 H^+ 量の積み上げ式であり、黄砂などの土壌粒子や難溶性の道路ダストを含んだ高 pH の試料が存在する場合、実際の試料では H^+ と CaCO_3 の反応など、 H^+ が消費される機会がある。そのため、捕集周期が長いほど月平均あるいは年平均 pH は高くなり、 H^+ 沈着量は少なくなることとなる。捕集周期の影響を除外するには、前述の難溶性成分濃度を把握し、 HCO_3^- 濃度の測定を行い、 H^+ との反応を考えた平均値算出方法を用いることである。近年は KOH を溶離液に用い、溶離液ジェネレーターを装備したイオンクロマトグラフも普及してきており、通常測定されている陰イオンと同時に HCO_3^- の測定も可能となりつつあることから、ルーチン化も可能と考えている。

(2) 降雪試料捕集

積雪寒冷地では乾き雪、いわゆる粉雪（パウダースノー）が降る地域もあり、捕集装置のファンネルに入った降雪でさえ、簡単に風で飛ばされる傾向にある。また一方で、一度は入ったら二度と飛散しない捕集装置を開発したとしても地吹雪などのように地表面から舞い上がる雪試料を多く取り込めば過大評価となってしまう。Takahashi *et al.* (1996) は、5 m 四方のエリアを高さ 5 m のネットで囲み、その中心部で降雪を捕集した。この場合、5 m の高さを超える地吹雪の影響は小さいこと、ネットの内側は風の影響を受けにくく、垂直に落下することでより正確な降雪を捕集できるが、多くの測定局で同様の装備をすること

は困難である。加えて、大気中のガスや粒子捕集の妨げにもなる。現実的には降雨の場合も跳ね返りがあり、センサーの感度によっても捕集できない場合もある。また、霧雨の場合は雲沈着との区別も難しい。すなわち、捕集効率が100%の捕集方法は確立できないわけである。その中ではこれらの事情をカバーする科学的な定義の確立が望ましい。気象庁では、降雪の捕集には、助炭と呼ばれる風の整流板を用いる対策をとっており、この方法で長年、降水量が測定されている（環境庁，1993）。その効果についての検討結果も多いことから（横山ら，2003；大気環境学会 酸性分科会，酸性雨研究会，1996；日本雪氷学会北海道支部，1991），降雪の多い地域では、気象庁の降水量計に準じた風の整流板を装備し、捕集を行うよう定義すべきである。

3. 2 乾性沈着評価

(1) ガス・粒子成分濃度の把握

大気汚染物質濃度の測定には自動測定装置による方法が用いられるが、大気沈着成分にはこれまで大気汚染の範疇には入れられていないNH₃などの成分もある。また、浮遊粒子状物質など、大気中粒子全量は測定されているが、各粒子成分の測定は通常の大気汚染の観測では行われない。そのため、大気沈着の観測網ではFP法により、通常の自動測定装置では測定できない成分を測定し、さらに自動測定装置の設置が困難な場合はPS法による測定を行っている。加えて、環境影響や成分の反応、変質を考えた場合、存在比や沈着量の多い成分はグループごとに評価する必要がある。特に、ガス成分で存在していると沈着しやすいが、粒子に変換されると沈着速度が小さく、沈着しにくくなり、長距離を輸送されるようになる場合なども考えられるからである。

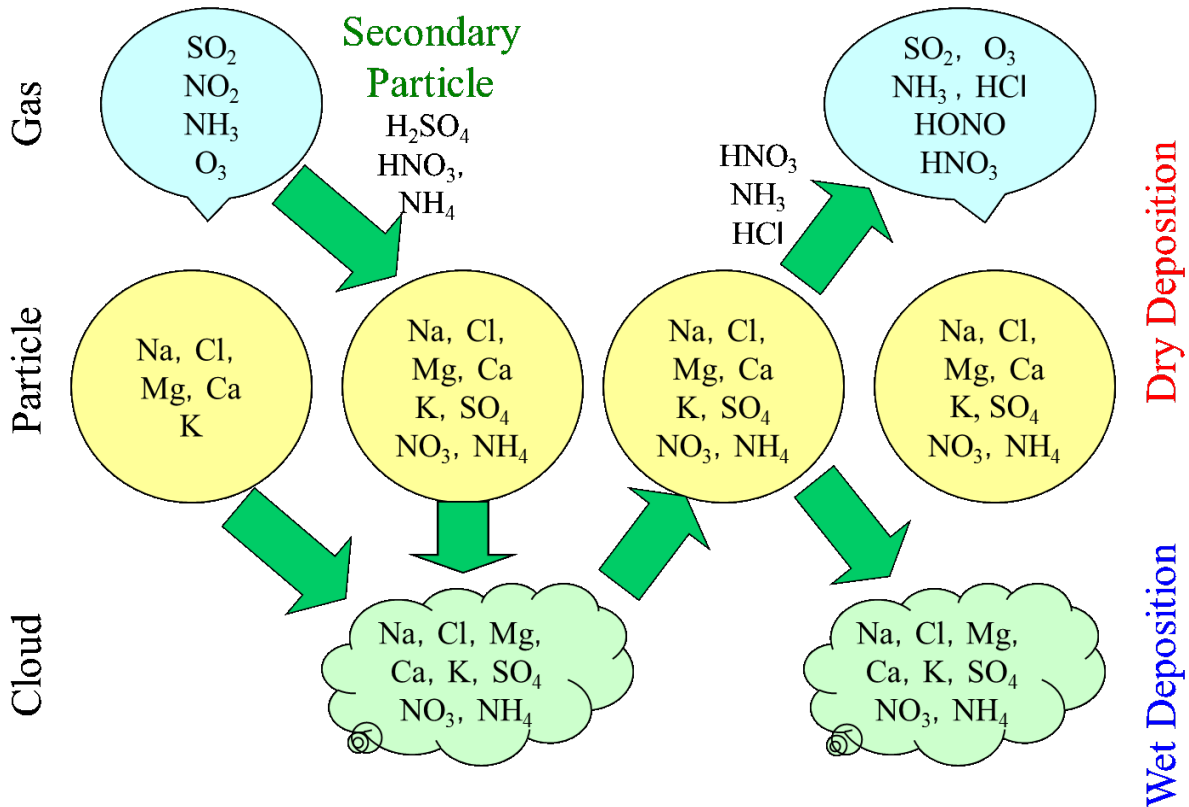


図 3-3-1 大気中におけるガスおよび粒子成分の変質過程

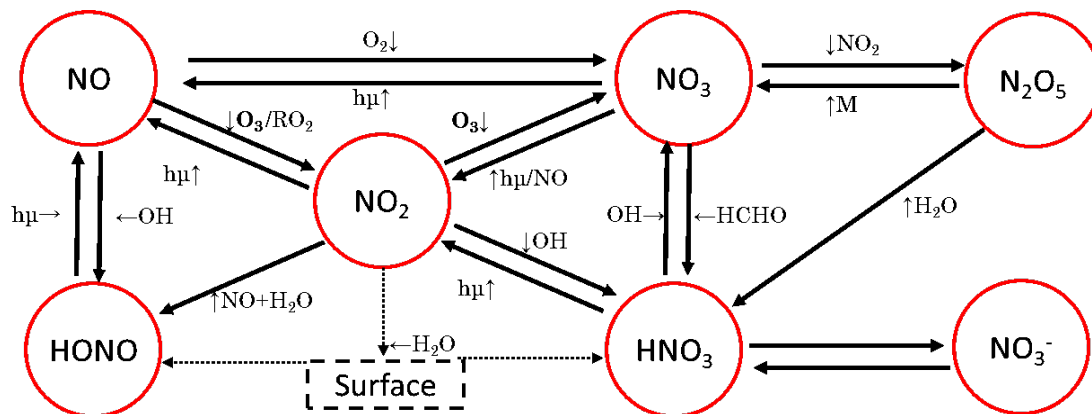


図 3-3-2 酸化態窒素成分の種類

把握すべき成分としては、降水や雲水に取り込まれた形態を除き、第三章における対象成分を例にとると、黄砂などのアルカリダストの成分では粒子状 $nss-Ca^{2+}$ の 1 種類である。また火山や化石燃料の燃焼に由来する非海塩由来硫黄成分は粒子状 $nss-SO_4^{2-}$ および SO_2 の 2 種類で、 SO_2 から $nss-SO_4^{2-}$ へ変質した後は、 SO_2 に戻ることはない。しかし、窒素成分ではかなり複雑である。図 3-3-1 に示すようにガスから粒子へ変質した後もまたガスに戻る場合がある。加えて、乾性沈着における NH_y は NH_3 と NH_4^+ の 2 種類であるが、図 3-3-2 に示すように NO_y 成分は、 NO 、 NO_2 、 $HONO$ 、 HNO_3 および NO_3^- とその種類も多く、さらには発生源からの排出、輸送過程などと合わせて評価を行う際には NH_y から NO_y への変質も考慮しなければならない。その中でも、これまであまり測定されてこなかった $HONO$ はその大気中濃度としての存在比、および沈着量の評価は重要な課題であった (野口ら, 2010a)。また FP 法の場合、流量が大きいと粒子としての Cl のガス化による再揮散、いわゆるクロリンロスが懸念されるが、一方で流量が小さい場合には、 $HONO$ がポリアミドろ紙に捕集され、 O_3 などによる酸化を経て、抽出液中に NO_3^- として存在するため、 HNO_3 の過大評価となることを野口ら (2010c) は報告している。沈着速度の大きい HNO_3 測定の誤差は NO_y 沈着量評価に大きな影響を及ぼすことから、 HNO_3 の適切な評価のためにも $HONO$ の測定は重要である。本研究で開発された他の粒子成分やガス成分と同時捕集が可能な FP 法による $HONO$ 濃度の測定は、国内やアジアだけでなく、世界の国際観測網での活用も期待されるものである。

FP 法にはまだ課題がある。ガスから粒子へ変質した後もまたガスに戻る NH_y 成分は FP 法ではアーティファクトにより、 NH_3 と NH_4^+ の正確な分別が困難であった。これらの成分は沈着速度が異なるため、より正確に区別した評価が必要となる。本研究では過大評価しやすかった NH_3 濃度を PS 法により評価し、 $NH_3+NH_4^+$ の全体量を FP 法で評価することを提案した。これにより、AD 法により近い NH_y の分別評価が可能と考えられた。

(2) インファレンシャル法のプログラム開発

乾性沈着量は、ガス・粒子成分濃度と沈着速度の積から求められる。すなわち、沈着速度は「沈着しやすさ」と言い換えることができる。しかしこの沈着速度は風速や気温などの気象条件、森林や草原などの沈着する地表面の土地利用、呼吸や光合成でガスを取り込む植物の活性状況、さらに水に溶けやすい、あるいは運ばれやすいなどの沈着成分の形態によっても変化するため、パラメータが非常に多いモデル計算で算出されることとなる。加えて乾性沈着速度の研究は日進月歩であり、常に更新される状況にある。そのため、いわゆる教科書としての文献などの整理もこれからである。また系統だった最新の乾性沈着速度

算出方法は専門家が個別に用いているだけであったため、地方自治体などではガス・粒子成分濃度の測定は行えるが、乾性沈着量は評価が困難であった。そこで、全国環境研協議会酸性雨広域大気汚染調査研究部会（前酸性雨調査研究部会）では2003年度から乾性沈着速度を算出するためのプログラム開発に着手した。本研究における乾性沈着速度推計ファイル Ver4.1はその最新版である。本プログラムは全国環境研協議会酸性雨広域大気汚染調査研究部会の委員として、国内の乾性沈着研究の第一人者のひとりである明星大学の松田和秀氏の指導を受けて開発してきたものである。MS Excelのファイルを用いており、選択式の簡単な入力後は、気象データを入力するだけで、沈着速度が算出できる。北海道立総合研究機構 環境科学研究センターのホームページから入手可能であり（http://www.hokkaido-ies.go.jp/seisakuka/acid_rain/kanseichinchaku/kanseichinchaku.htm）、現在では酸性雨広域大気汚染調査研究部会のみならず、沖縄、山口、愛知、群馬および新潟など多くの国内の地方自治体で用いられている（全国環境研協議会酸性雨調査研究部会，2003；2005；2006；2007；2008；全国環境研協議会酸性雨広域大気汚染調査研究部会，2009；2010；友寄ら，2009b；嘉村ら，2004；堀尾，2009；下田ら，2009；高橋ら，2008）。本プログラムでは、本研究の評価対象に含めなかったO₃も対象としており、植物影響評価などへの今後の活用が期待される。しかし、粒子状物質については、森林以外では粗大粒子の沈着速度を考慮しておらず、さらに精度向上が望まれる。また、市街地における沈着量評価については20年以上前の成果のままであり、濃度勾配法、あるいは渦集積法などと比較検討を行うなどの検討が必要である。

(3) 濃度測定時間分解能の課題

前述したように乾性沈着量はガス・粒子成分濃度と沈着速度の積から求められる。ここで、ガス・粒子成分濃度も沈着速度も時々刻々と変化する。そのため、乾性沈着量は以下の式で得られる値である。

$$\text{乾性沈着量} = \sum (C \times V_d) \quad \text{--- (3-1)}$$

C：大気中成分濃度，V_d：沈着速度

沈着速度は気象データにより時間分解能が決まるため、時間値の算出などが可能である。しかし、国内で観測されているFP法やPS法による測定値は週～月単位である。すなわち、時間分解能が低い。そのため、乾性沈着量は以下の式のように週～月単位の平均濃度に平均の沈着速度を乗じて得られる。

$$\text{乾性沈着量} = C_{\text{mean}} \times \sum V_d \quad \text{--- (3-2)}$$

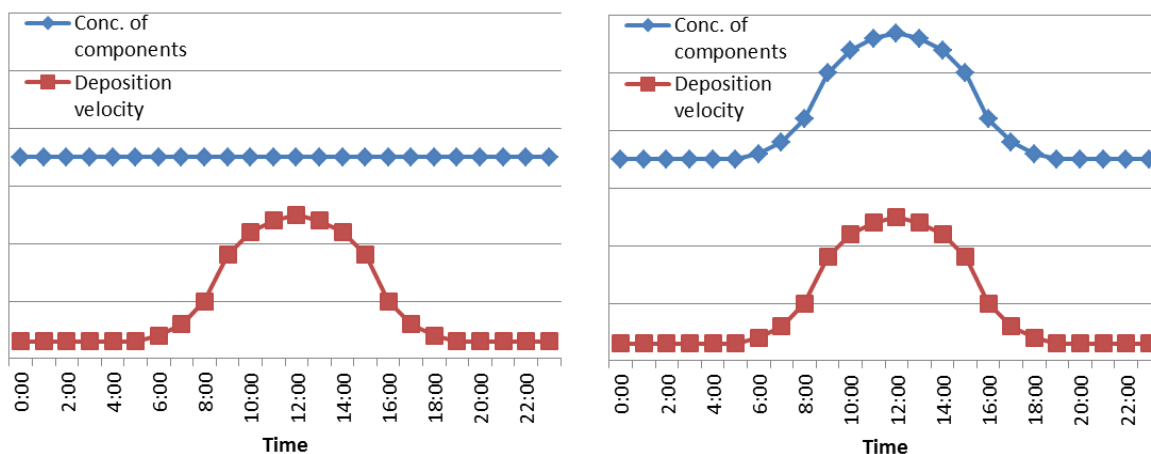


図 3-3-3 大気中成分濃度と沈着速度の日内変動例

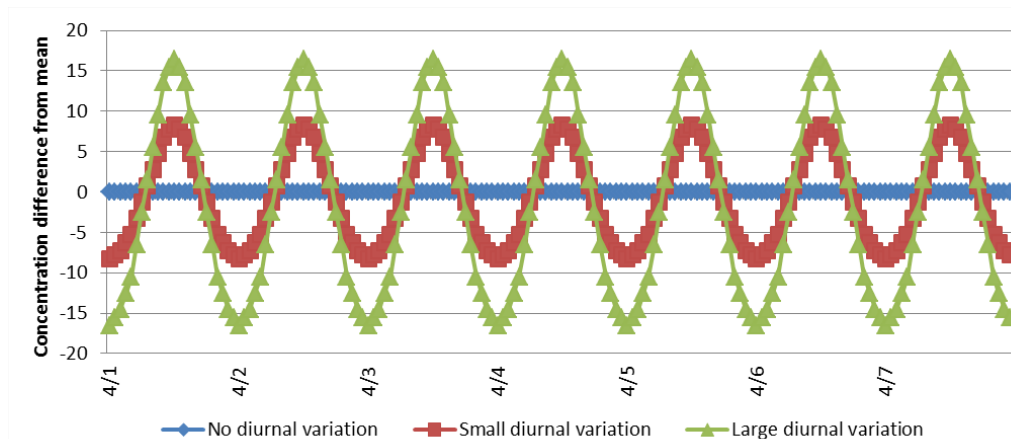


図 3-3-4 日内変動モデルを用いた推定濃度事例

図 3-3-3 に示す左図の場合、両者は一致するが、右図の場合は一致しない(野口ら, 2008b ; 林ら, 2009)。そこで、図 3-3-4 に示すように日内濃度変動をモデル化し、期間内の濃度の時間値を推定する。推定された時間値と乾性沈着速度の積を積算すると、図 3-3-5 に示すように沈着量評価の精度が大きく改善される可能性がある(野口ら, 2008b)。これらの日内変動モデルは地点や時期によっても異なることが考えられ、適応可能な成分と適応困難な成分についても検討が必要である。日内変動モデルによる精度向上の試みはまだ途に就いたばかりであり、今後優先的に取り組む課題の一つである。

3. 3 雲沈着量

総沈着量評価のためには湿性、乾性沈着だけでなく、雲沈着の評価が重要であることが、本研究における雲沈着量の評価で示された。雲沈着が重要となる地域は山間部などであり、札幌の場合も藻岩山の標高 400m の地点における雲沈着量进行评估した。日本の山の斜面は急峻で、湿度も高いことから、英国における雲沈着量の割合(5%) (Forth Report of the Review Group on Acid Rain, 1997) よりは大きい可能性がある。札幌市全域においては雲沈着进行评估すべき地域は限られており、全体の沈着量への寄与はそれほど大きいとは限らない。しかし、北海道の太平洋側では夏に海霧に覆われる地域も、期間も多く、それらは高濃度の汚染物質を含んでいることから(野口ら, 1998a)、今後は雲沈着の評価をさらに進めるべきと考えている。広域の雲沈着量进行评估するための適切な雲沈着(霧水)調査方法の確立、広域の雲水組成やガス・粒子成分濃度との関連など、雲沈着には多くの課題があり、未だ解決の道筋も定まっていない状況にある。

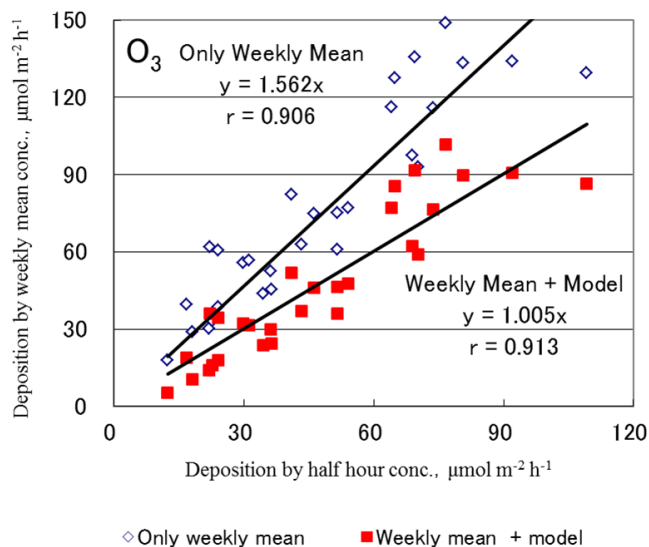


図 3-3-5 週平均濃度による乾性沈着量評価における日内変動モデルの有用性

IV. 結語

本論文は、著者が北海道という地域の地方自治体の環境研究所で、大気汚染物質の沈着量観測により確立されてきた沈着量評価方法の開発などの成果を示し、今後の研究方向を示すものである。

第 I 章では、本研究の背景として、酸性雨として発展してきた大気汚染物質の沈着量評価を大気化学の観点から整理し、湿性沈着、乾性沈着および雲沈着の各過程を定義し、研究対象とした化学種との関わりを説明し、本研究の意義を示した。特に、筆者は観測という作業において空間的および時間的に切り取った環境試料を認識し、切り取って混沌とした状態の試料から化学種、すなわち「成分」を抽出し、評価を行ってきたことから（野口、2006）、本研究では各種「成分」とその由来について整理を行った。

第 II 章は、本論文の核であり、湿性、乾性および雲沈着過程における地域モニタリング、すなわち地域の連合となる測定網などにおける広域的モニタリングに適した観測および評価方法について確立した成果を示した。

湿性沈着では歴史の長い Bulk 試料と Wet-only 試料のそれぞれの有用性を示した上で、両者の観測結果は一般化した換算や単純比較ができないことを明らかにした。また、試料の捕集周期が異なると主に pH や nss-Ca^{2+} 濃度に違いがみられること、評価方法として pH の平均値や H^+ 沈着量の合計方法に問題があることを示し、その対応策を提案した。

乾性沈着では、必要性が高かった HONO 濃度の科学的で適切なコストで対応可能な最新の観測方法として、広く用いられているフィルターパック法による方法を世界で初めて開発した。また大気中ガス・粒子成分濃度と沈着速度の積で乾性沈着量を求める方法が主流となっているため、専門家以外にも算出できるインファレンシャル法のモデルを用いた計算沈着速度推定プログラムファイルを開発し、国内で初めてウェブ上で公開し、普及した。また、雲沈着では広域評価に対応できる雲沈着量評価方法の提案を行った。

第 III 章では筆者の主たる研究フィールドである北海道における沈着量評価の経過、背景および位置づけを示した上で、第 II 章の成果を用い、これまで得られた観測結果から、湿性および乾性沈着量、さらに札幌の山間部における雲沈着量をそれぞれ評価した。また、それぞれの沈着過程の寄与を比較し、各過程の時間的、空間的重要性を論じた。その上で、更なる精度向上方法について論じた。

その結果、湿性沈着評価に関しては、変質、変化を含む湿性沈着量の定義の問題として、難溶性成分などの取り扱い、さらに平均 pH の算出法などの課題を検討した。また北海道などの積雪寒冷地では降雪捕集の問題課題解決が必要なことを検証した。乾性沈着評価に関しては、HONO 濃度の測定法の成果を示し、測定法の普及が必要なこと、さらに NH_y 成分の同定方法、およびその精度向上が必要なことを示した。また乾性沈着速度推定プログラムファイル開発成果を示した上で、今後の課題として時間分解能の向上、あるいは日内変動モデルの応用などを提案した。最後に、本研究における雲沈着量の試算結果により、総沈着量評価のためには雲沈着の評価が重要であることを示したが、広域の雲沈着量を評価するためには適切な調査方法の確立、広域の雲水組成やガス・粒子成分濃度との関連の検討など、まだ多くの課題が残されていることを明確にした。

筆者は、これまでの研究と地方公共団体の環境研究所での業務などを通して、「現場の調査」を「科学としての体系化」に発展させ、さらに「広く成果を活用する」ということを目標としてきた。すなわち、本研究の成果は、全国の観測現場へフィードバックされるとともに、統一的方法による観測網の改善が進められ、さらには様々な解析に耐え得る、より精度の高い観測結果が得られるようになるなど、社会／行政および学術的にも大きく反映されるものと考えている。

参考文献

- Aga, H., Noguchi, I., Sakata, K. (2001) Aquatic Chemistry in a Reservoir during Thaw Season. *Water, Air and Soil Pollution*, **130**, 811-816.
- 藍川昌秀 (2008) 兵庫県における酸性沈着調査・研究. 大気環境学会誌, **43**, 1-8.
- Allegrini, I., De Santis, F., Di Palo, V., Febo, A., Perrino, C., Possanzini, M., Liberti A. (1987) Annular denuder method for sampling reactive gases and aerosols in the atmosphere. *Sci. Total Environ.*, **67**, 1-16.
- Appel, B.R., Winer, A.M., Tokiwa, Y., Biermann, H.W. (1990) Comparison of atmospheric nitrous acid measurements by annular denuder and differential optical absorption system. *Atmos. Environ.*, **24A**, 611-616.
- Arndt, R. L., Carmichael, G. R., Streets, D. G. and Bhatti, N. (1997) Sulfur Dioxide Emissions and Sectorial Contributions to Sulfur Deposition in Asia, *Atmos. Environ.*, **31**, 1553-1572.
- Barrie, L. A., Walmsley, J. L. (1978) A study of sulphur dioxide deposition velocities to snow in Noryhern Canada. *Atmos. Environ.*, **12**, 2321-2332.
- Beine, H., Colussi, A. J., Amoroso, A., Esposito, G., Montagnoli, M., Hoffmann, M. R. (2008) HONO emissions from snow surfaces. *Environmental Research Letters.*, **3**, 045005.
- Boxe C. S., Colussi A. J., Hoffmann M. R., Murphy, J. G., Wooldridge, P. J., Bertram, T. H., Cohen, R. C. (2005) Photochemical Production and release of gaseous NO₂ from nitrate-doped water ice. *J. Phys. Chem.*, **109**, 8520-8525.
- Brimblecombe, P. (1992) History of Atmospheric Acidity. Atmospheric acidity -Sources, Consequences and Abatement-. Ed.: M. Radojevic, R. W. Harrison, Elsevier Applied Science, 267-304.
- Cape, J. N., Hargreaves, K.J., Storeton-West, R., Fowler, D., Colvile, R.N., Choulaton. T.W., and Gallagher, M.W. (1992) Nitrite in orographic cloud as an indicator of nitrous acid in rural air. *Atmos. Environ.*, **26A**, 2301-2307.
- Carmichael, G. R., Ferm, M., Thongboonchoo, N., Woo, J.-H., Chgan, L. Y., Murano, K., Hung Viet, P., Mossberg, C., Bala, R., Boonjawat, J., Upatum, P., Mohan, M., Adhikary, S. P., Shrestha, A. B., Pienaar, J. J., Brunke, E. B., Chen, T., Jie, T., Guoan, D., Peng L. C., Dhiharto, S., Harjanto, H., Jose, A. M., Kimani, W., Kirouane, A., Lacaux, J.-P., Riichard, S., Barturen, O., Cerda, J. C., Athayde, A., Tavares, T., Cotrina, J. S., Bilici, E. 2003. Measurements of sulfur dioxide, ozone and ammonia concentrations in Asia, Africa, and South America using passive samplers. *Atmos. Environ.*, **37**, 1293-1308.
- Cowling, E. B. (1982) Acid Precipitation in Historical Perspective. *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 110A-123A.
- Dovland, H., Eliassen, A. (1976) Dry deposition on a snow surface. *Atmos. Environ.*, **10**, 783-785.
- EANET (2000a) Guidelines for Acid Deposition Monitoring in East Asia. *Technical Documents for Acid Deposition Monitoring in East Asia*.
- EANET (2000b) Technical Documents for Wet Deposition Monitoring in East Asia. *Technical Documents for Acid Deposition Monitoring in East Asia*.
- EANET (2004) Report of the Inter-laboratory Comparison Project 2003.
- EANET (2005) Report of the Inter-laboratory Comparison Project 2004.
- EANET (2006) Report of the Inter-laboratory Comparison Project 2005.
- EANET (2007) Report of the Inter-laboratory Comparison Project 2006.
- EANET (2008) Report of the Inter-laboratory Comparison Project 2007.
- EMEP(Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-Range Transmission of Air Pollutants in Europe) (2002) *EMEP manual for sampling and chemical analysis*.
- EPA(U.S. Environmental Protection Agency) (1999) *Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air, Compendium Method IO-4.2, DETERMINATION OF REACTIVE ACIDIC AND BASIC GASES AND STRONG ACIDITY OF ATMOSPHERIC FINE PARTICLES (<2.5 μm)*.
- EPA(U.S. Environmental Protection Agency) (1998) GUIDELINE ON OZONE MONITORING SITE SELECTION, EPA-454/R-98-002
- Erisman, J. W., Draaijers, G., Duyzer, J., Hofshreuder, P., Leeuwen, N. F. M. v., Romer, F., Ruijgrok, W., Wyers, P., Gallagher, M. (1997) Particle deposition to forests-summary of results and application. *Atmos. Environ.*, **31**, 321-332.
- Febo H., Perino, C., and Cortiello, M. (1993) A denuder technique for the measurement of nitrous acid in urban

- atmospheres. *Atmos. Environ.*, **27**, 1721-1728.
- Ferrier, R., C., Jenkins, A., Elston, D., A. (1995) The composition of rime ice as an indicator of the quality of winter deposition. *Environ. Pollution*, **87**, 259-266.
- Forth Report of the Review Group on Acid Rain (1997) Acid Deposition in the United Kingdom 1992-1994.
- Fowler, D., Cape, J.N. and Unsworth, M.H. (1989) Deposition of atmospheric pollutants on forests. *Phil Trans. Roy. Soc. Lond.*, **B 324**, 247-265.
- Fowler, D., Duyzer, J. H., Baldocchi, D. D. (1991) Input of trace gases, particles and cloud droplets to terrestrial surfaces. *Proceedings of the Royal Society of Edinburgh*, **97B**, 35-39.
- 藤田慎一 (2002) 東アジアの酸性雨-広域観測データによる降水科学の総合評価-. 大気環境学会誌, **37**, 1-22.
- 藤田慎一 (1996) 日本列島における硫黄化合物の収支. 環境科学会誌, **9**, 185-199.
- 藤田慎一 (1993) 酸性雨研究百年の歴史とその変遷-1872年から1972年の降水の化学- 第1回: 化学気候学のおかげの. 資源環境対策, **29**, 689-695.
- 藤田慎一, 高橋 章, 村治能孝 (1990) わが国における硫黄化合物の乾性沈着量に関する検討. 大気汚染学会誌, **25**, 343-353.
- Galloway, J. N., Dentener, F. J., Capone, D. G., Boyer, E. W., Howarth, S. P., Asner, G. P., Cleveland, C. C., Green, P. A., Holland, E. A., Karl, D. M., Michaels, A. F., Porter, J. H., Townsend, A. R., Vorosmarty, C. J. (2004) Nitrogen cycles: past, present, and future. *Biogeochemistry*, **70**, 153-226.
- 蒲生稔 (1995) 雲のはなし, 環境管理, **31**, 27-32.
- Graham, S. (1988) *Precipitation: process and analysis*. The Bath Press.
- Hara, H. (1993) Acid deposition chemistry in Japan. 公衆衛生研究, **42**, 1-12.
- Hara, H., Kato, T. and Matsushita, H. (1989) The Mechanism of Seasonal Variation in the Size Distributions of Atmospheric Chloride and Nitrate Aerosol in Tokyo. *Bulletin of Chemical Society of Japan*, **62**, 2643-2649.
- Hara, H., Kitamura, M., Mori, A., Noguchi, I., Ohizumi, T., Seto, S., Takeuchi, T., Deguchi, T. (1995) Precipitation Chemistry in Japan 1989-1993. *Water, Air and Soil Pollution*, **85**, 2307-2312.
- 原 宏 (1991a) 酸性雨 -第1講 「酸性雨とpH」-. 大気汚染学会誌, **26**, A1-A8.
- 原 宏 (1991b) 酸性雨-第2講 「酸性雨とその生成メカニズム」-. 大気汚染学会誌, **26**, A33-A40.
- 原 宏 (1991c) 酸性雨 -第3講 「酸性雨のデータをどうみるか」-. 大気汚染学会誌, **26**, A51-A59.
- 原 宏 (1996) 大気の大酸化とその生体への影響. 労働の科学, **51**, 568-571.
- 原 宏 (1997) 日本の降水の化学. 日本化学会誌, 1997, 733-748.
- 原 宏, 野口泉, 中村晃, 瀬戸信也, 大泉毅, 林健太郎, David Fowler (2003) Cloud deposition の評価 (1). 第44回大気環境学会講演要旨集, 398.
- 原 宏 (2007) 大気汚染と化学と科学者と. 化学史研究, **34**, 9-18.
- Hayashi, K., Noguchi, I., Aikawa, M., Ohizumi, T., Minami, Y., Kitamura, M., Takahashi, A., Tanimoto, H., Matsuda, K., Hara, H. (2006) Key features of wet deposition in Japan: Results of the Japanese Acid Deposition Survey for 20 years. *IGACTivities Newsletter of the International Global Atmospheric Chemistry Project*, **33**, 2-6.
- Hayashi, K., Komada, M., and Miyata, A. (2007) Atmospheric deposition of reactive nitrogen on turf grassland in central Japan: Comparison of the contribution of wet and dry deposition. *Water, Air, and Soil Pollution: Focus*, **7**, 119-129.
- 林健太郎 (2003) 大気を介したアンモニア, アンモニウムイオンの循環. 資源環境対策, **29**, 53-59.
- 林健太郎, 駒田充生, 宮田明 (2005) 地表付近の窒素化合物および硫黄化合物の大気濃度および濃度勾配. 第46回大気環境学会講演要旨集, 554.
- 林健太郎, 駒田充生, 宮田 明 (2006a) インファレンシャル法によるアンモニア性窒素の乾性沈着量の推計 - 気孔からのアンモニア揮散および地表のぬれの沈着速度への影響 -. 大気環境学会誌, **41**, 78-90.
- 林健太郎・野口泉 (2006b) 濃度勾配が示す草地からの亜硝酸ガスの間接発生. 大気環境学会誌, **41**, 279-287.
- 林健太郎, 古賀伸久, 柳井 洋介 (2009) 観測の平均化時間がアンモニア性窒素フラックスの算定値に及ぼす影響. 大気環境学会誌, **44**, 248-254.
- Hicks, B. B. (1986) Measuring dry deposition: A re-assessment of the state of the art. *Water, Air, and Soil Pollution*, **30**, 75-90.
- 廣井誠, 小路喜朗, 寺田英敏, 竹中規訓, 坂東博 (2004) 大気中亜硝酸の高感度測定法の開発と発生源の検討. 第45回大気環境学会年会講演要旨集, 464.

- 北海道立総合研究機構 環境科学研究センターホームページ (2010) 乾性沈着速度推計プログラムファイル Ver4. 1, http://www.hokkaido-ies.go.jp/seisakuka/acid_rain/kanseichinchaku/kanseichinchaku.htm.
- Honrath, R.E., Lu, Y., Peterson, M.C., Dibb, J.E., Arsenault, M.A., Cullen, N.J., Steffen, K. (2002) Vertical fluxes of NO_x, HONO and HNO₃ above the snowpack at Summit, Greenland, *Atmos. Environ.*, **36**, 2629–2640.
- 北方圏フォーラム (1998) 大気・海洋の環境調査及びモニタリングプロジェクト酸性雨共同モニタリング報告書.
- 北方圏フォーラム (1999) 大気・海洋の環境調査及びモニタリングプロジェクト酸性雨共同モニタリング報告書 Vol. II.
- 北方圏フォーラム (2002) 大気・海洋の環境調査及びモニタリングプロジェクト酸性雨共同モニタリング報告書 Vol. III.
- 堀尾拓矢 (2009) 愛知県内における酸性雨実態について. 愛知県環境調査センター所報, **37**, 1–11.
- 飯田俊彰, 上木勝司 (1993) 融雪初期における酸性汚染物質を高濃度を含む融雪水の流出現象, 農業土木学会論文集第 166 号, 55–61.
- 池田有光, 東野晴行 (1997) 東アジア地域を対象とした酸性降下物の沈着量測定 (II) –発生源寄与を中心とした検討-, 大気環境学会誌, **32**, 175–186.
- 井上雅路, 大原利眞, 村野健太郎, 片山学 (2005) 数値シミュレーションモデル RAMS/HYPACT による東アジアにおける硫黄化合物の年間ソース・リセプター解析. エアロゾル研究, **20**, 333–344.
- 伊豆田猛 (2006) 酸性降下物と植物. 伊豆他猛(編著), 植物と環境ストレス, コロナ社, 43–87.
- Johansson, C., Granat, L. (1986) An experimental study of the dry deposition of gaseous nitric acid to snow. *Atmos. Environ.*, **20**, 1165–1170.
- Kandler, O., Innes, J. L. (1995) Air pollution and Forest Decline in Central Europe. *Environmental Pollution*, **90**, 171–180.
- 嘉村久美子・中川史代・梅本雅之・杉山邦義・光井常人 (2004) 山口市における乾性降下物調査. 山口県環境保健研究センター所報, **47**, 48–50.
- 環境庁 (1988) 酸性雨等調査マニュアル.
- 環境庁 酸性雨対策検討会 (1989) 酸性雨対策調査報告書.
- 環境庁 (1990a) 第一次酸性雨対策調査報告書.
- 環境庁 (1990b) 酸性雨等調査マニュアル(改訂版).
- 環境庁 酸性雨対策検討会大気分科会 (1990) 酸性雨測定法に関する資料集.
- 環境庁 (1993) 酸性雨調査法 –試料採取, 成分分析とデータ整理の手引き-. ぎょうせい.
- 環境庁 酸性雨対策検討会 (1994) 第 2 次酸性雨対策調査結果.
- 環境庁 (1998) 湿性沈着モニタリング手引書.
- 環境庁 (1999) 酸性雨実態把握調査 (昭和 58 年度–平成 8 年度) .
- 環境省 (2001) 湿性沈着モニタリング手引書(第 2 版).
- 環境省酸性雨対策検討会 (2004) 酸性雨対策調査総合とりまとめ報告書.
- 環境省 (2009) 酸性雨長期モニタリング報告書 (平成 15~19 年度) .
- 片山学, 大原利眞, 村野健太郎 (2004) 東アジアにおける硫黄化合物の年間ソース・リセプター解析 –地域気象モデルと結合した物質輸送モデルによるシミュレーション-. 大気環境学会誌, **39**, 200–217.
- 加藤拓紀, 野口泉, 松本寛 (1986) 札幌市における大気中浮遊粉じんへのアスファルト粉じんの影響, 北海道公害防止研究所所報, **12**, 13–21.
- 風早康平, 篠原宏志, 宇都浩三, 尾台正信, 森 博一, 中堀康弘, 飯野英樹, 平林順一 (2002) COSPEC による SO₂ 放出量測定, 第 43 回大気環境学会講演要旨集, 120–123.
- 吉良龍夫 (1949) 林業解説シリーズ 17, 日本の森林帯. 日本林業技術協会.
- 北野康 (1990) 炭酸塩堆積物の地球化学, 東海大学出版, p. 194.
- 小林禧樹, 中川吉弘, 玉置元則, 平木隆年, 藍川昌秀, 正賀充 (1999) 霧水により森林樹幹にもたらされる酸性沈着の評価–六甲山のスギ樹幹における測定-, 環境科学会誌, **12**, 399–411.
- 国家环境保护总局 (2007) <http://www.zhb.gov.cn/eic/649362771271483392/index.shtml>.
- 佐々学 監修 (1980) 環境科学大事典. 講談社, pp. 36–37.
- 分析化学辞典編集委員会 (1940) 分析化学事典. 共立出版, p. 250.
- Li-Jones, X., Savoie, D. L., Prospero, J. M. (2001) HNO₃ losses within the cyclone inlet of a diffusion-denuder system under simulated marine environments. *Atmos. Environ.* **35**, 985–993.

- Lovett, G. M. (1984) Rates and mechanisms of cloud water deposition to a subalpine balsam fir forest. *Atmos. Environ.*, **18**, 361-371.
- 松田和秀 (2001) 酸性物質の乾性沈着量推計のための沈着速度抵抗モデルの開発. 日本環境衛生センター所報, **29**, 41-45.
- 松田和秀, 高橋 章, 林 健太郎, 反町篤行 (2007) 東アジアにおける乾性沈着フィールド研究. 大気環境学会誌 **42**, 261-270.
- 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**, 332-339.
- 松田 和秀 (2009) 東アジアにおける乾性沈着モニタリング手法の開発. 大気環境学会誌, **44**, 1-8.
- Matsumoto, M., Okita, T. (1998) Long term measurements of atmospheric gaseous and aerosol species using an annular denuder system in Nara, Japan. *Atmos. Environ.*, **32**, 1419-1425.
- 松本寛, 加藤拓紀, 中嶋敏秋, 酒井茂克, 岩田理樹, 野口泉, 秋山雅行, 大塚英幸, 沼辺昭博, 坂田康一 (1998) 環境の化学分析. 日本分析化学会 北海道支部, 三共出版, pp. 94-108.
- 三谷雅肆, 横平弘, 野口泉 (2000) オホーツク海沿岸地域における酸性沈着. 日本化学会誌 2000, 347-356.
- Möller, D., Acker, K., Wierprecht, W. (1996) A relationship between liquid watercontent and chemical composition in clouds. *Atmospheric Research*, **41**, 321-335.
- 村野健太郎 (1994) 酸性霧による影響の特徴と日本での実態. 環境技術, **23**, 724-727.
- 村野健太郎 (2003) 酸性雨研究における乾性沈着量の重要性. 環境技術, **32**, 883-889.
- 中村一樹, 上田豊, 中尾正義, 東久美子 (1994) ドームF表層における化学物質の挙動, 1994年日本雪氷学会年会講演要旨集, 22.
- NADP (national Atmospheric deposition Program) (1999) *National Trends Network Site Operation Manual*.
- NADP (2009) *NADP Site Selection and Installation Manual*.
- National Aeronautics and Space Administration, NASA. <http://toms.gsfc.nasa.gov/aerosols/aerosols.html>
- National Oceanic and Atmospheric Administration, NOAA. <http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>
- Network Center for EANET (2005) *Data report on the Acid Deposition in the East Asian Region 2004*.
- 日本塩学会 (1961) 海塩の化学. 塩業組合中央会, pp. 21-22.
- 日本雪氷学会北海道支部編 (1991) 雪氷調査法, 北海道大学図書刊行会.
- Noguchi, I. (1999) Acid Deposition in the Northern Far East. *Oxidants/ Acidic Species and Forest Decline in East Asia*, 43-46.
- Noguchi, I., Kato, T., Akiyama, M., Otsuka, H., Matsumoto, Y. (1995a) The Effect of Alkaline Dust Decline on the Precipitation Chemistry in Northern Japan. *Water, Air and Soil Pollution*, **85**, 2357-2362.
- Noguchi, I., Mimura, H., Oshio, T., Nishikawa, M., Okamoto, K., Takeuchi, T. (1995b) Quality Assurance for Acid Rain Measurement using Synthetic Rainwater Reference sample in Japan Precipitation Chemistry Network. *WMO Report*, **No.107**, 272-275.
- Noguchi, I., Oshio, T., Matsumoto, M., Morisaki, S., Oohara, M., Tamaki, M., Hiraki, T., Fukuzaki, N., Kamimura, K. (1996) Distributions of Precipitation Components in Japan. *Proceedings of International Conference on Acid Deposition in East Asia*, 194-203.
- Noguchi, I., Kato, T., Sakai, S., Iwata, R., Akiyama, M., Otsuka, H., Sakata, K., Aga, H., Matsumoto, Y. (2001a) Snow Cover Components in Northern Japan. *Water, Air and Soil Pollution*, **130**, 421-426.
- Noguchi, I., Hara, H. (2004a) Ionic imbalance due to hydrogen carbonate from Asian dust. *Atmos. Environ.*, **38**, 6969-6976.
- Noguchi, I., Hayashi, K., Aikawa, M., Ohizumi, T., Minami, Y., Kitamura, M., Takahashi, A., Tanimoto, H., Matsuda, K., Hara, H. (2007a) Temporal Trends of Non-sea Salt Sulfate and Nitrate in Wet Deposition in Japan, *Water, Air and Soil Pollution, Focus 7*, 67-75.
- 野口泉 (1994b) 酸性降雪採取法に関する研究. 北海道の雪氷, **13**, 38-41.
- 野口泉 (1997) 酸性沈着物、特に酸性雪に関する海外研修 -寒冷地における大気汚染とその影響-. 環境研究, No. 107, 115-125.
- 野口泉 (2000a) 北方圏極東アジアにおける酸性沈着. 北海道環境科学研究センター所報, **26**, 56-62.
- 野口泉 (2000b) 酸性雨研究と環境試料分析. 佐竹研一 編, 愛智出版, pp. 28-50.
- 野口泉 (2006) 地方自治体の酸性雨研究が支えてきたもの, 支えてゆくもの. 環境技術, **35**, 824-829.

- 野口泉 (2007a) ガス状および粒子状アンモニアの捕集測定方法 (拡散デニューダ法, フィルターパック法およびパッシブ法). 第 48 回大気環境学会講演要旨集, 244-245.
- 野口泉 (2007b) 乾性沈着速度評価モデル (インフレーション法) における植物活性評価方法について. 第 14 回大気環境学会北海道東北支部学術集会, 22-23.
- 野口泉, 恵花孝昭, 佐藤紳 (1998a) 北海道における酸性霧. 第 13 回全国環境・公害研究所交流シンポジウム予稿集, 1-4.
- 野口泉, 加藤拓紀 (2002b) 寒冷地におけるフィルターパック及び拡散デニューダ測定結果の特性 (2). 第 43 回大気環境学会講演要旨集, 513.
- 野口泉, 秋山雅行, 恵花孝昭 (2003a) 三宅島の噴火に由来する汚染物質の挙動とその北海道への影響, 北海道環境科学研究センター所報, **29**, 40-45.
- 野口泉, 加藤拓紀, 秋山雅行 (2003b) 亜硝酸ガスの測定法と札幌における季節別濃度変動 (拡散デニューダおよびフィルターパックによる). 第 44 回大気環境学会講演要旨集, 402.
- 野口泉, 藍川昌秀, 大泉毅, 林健太郎, 皆巳幸也, 高橋章, 谷本浩志, 松田和秀, 原宏 (2003c) 捕集方法・周期及び機材の変更と降水データの変動. 第 44 回大気環境学会 特別集会 20 年間の酸性雨対策調査で分かったこと: JADS20 解析報告講演要旨集, 149.
- 野口泉, 松田和秀 (2004a) 乾性沈着推計ファイルの開発. 北海道環境科学研究センター所報, **30**, 23-28.
- 野口泉, 原宏, 皆巳幸也, 藍川昌秀, 林健太郎, 大泉毅, David Fowler (2004b) Cloud deposition の評価 (2). 第 45 回大気環境学会講演要旨集, 672.
- 野口泉, 酒井茂克, 岩田理樹, 秋山雅行, 大塚英幸, 有末二郎, 濱原和広, 山口勝透, 姉崎克典, 阿賀裕英, 田中敏明, 加藤拓紀 (2005a) 北海道における積雪成分の分布 (1988, 1992, 1996, 2000 及び 2004 年). 北海道環境科学研究センター所報, **31**, 65-73.
- 野口泉, 大塚英幸, 加藤拓紀, 秋山雅行 (2005b) フィルターパック法による亜硝酸ガスの測定について (アルカリ含浸ろ紙に捕集される NO_2 と HNO_2 量). 第 46 回大気環境学会講演要旨集, 244.
- 野口泉, 原宏, 藍川昌秀, 田子博, 皆巳幸也, 松田和秀, 林健太郎, 大泉毅, David Fowler (2005c) Cloud deposition の評価 (3). 第 46 回大気環境学会講演要旨集, 559.
- 野口泉, 布和赦斯尔, 高田雅之, 濱原和広, 高橋英明, 玉田克巳 (2006a) 気温による森林地域の NDVI 推定モデルの開発. 北海道環境科学研究センター所報, **32**, 43-56.
- 野口泉, 松田和秀 (2006b) 乾性沈着量推計ファイルの開発と沈着速度の分布図作成. 第 21 回全国環境研究交流シンポジウム, 82-87.
- 野口泉, 大塚英幸, 秋山雅行, 酒井茂克, 大泉毅, 柴田英昭, 高木健太郎, 深澤達矢, 藤沼康実, 加藤拓紀 (2006c) 都市部およびバックグラウンド地域における亜硝酸ガス濃度の変動と他の成分との関連. 第 47 回大気環境学会年会要旨集, 2C1024.
- 野口泉, 松田和秀 (2006d) 乾性沈着量推計ファイル (Ver. 3) の開発. 第 47 回大気環境学会講演要旨集, 2C1012.
- 野口泉, 大塚英幸, 秋山雅行, 酒井茂克, 加藤拓紀 (2006e) フィルターパックによる HONO 濃度測定法と北日本におけるその重要性. 第 13 回大気環境学会北海道東北支部学術集会講演要旨集, 30-31.
- 野口泉, 大塚英幸, 秋山雅行, 酒井茂克, 加藤拓紀 (2007a) フィルターパック法による亜硝酸ガス濃度の測定. 大気環境学会誌, **42**, 162-174.
- 野口泉, 秋山雅行, 大塚英幸, 酒井茂克, 加藤拓紀 (2007b) 窒素成分沈着量評価 (札幌における湿性, 乾性および雲沈着量). 第 48 回大気環境学会講演要旨集, 567.
- 野口泉, 山口高志, 秋山雅行, 友寄喜貴, 原宏 (2008a) 北海道における湿性沈着および乾性沈着成分の経年変動 (2001~2006 年度). 第 49 回大気環境学会講演要旨集, 304.
- 野口泉, 山口高志, 高木健太郎, 深澤達矢, 林健太郎, 三枝信子 (2008b) 乾性沈着量評価における時間分解能の影響. 第 49 回大気環境学会講演要旨集, 545.
- 野口泉, 林健太郎, 加藤拓紀, 山口高志, 秋山雅行, 大塚英幸, 酒井茂克, 高木健太郎, 深澤達矢, 柴田英昭, 藤沼康実, 三枝信子, 下鳥稔, 遠藤朋美, 家合浩明, 松田和秀, 角皆潤, 原宏 (2010a) 北日本における亜硝酸ガス濃度と窒素酸化物由来成分の挙動. 大気環境学会誌, **45**, 153-165.
- 野口泉, 山口高志 (2010b) 大気からの窒素沈着成分. 地球環境, **15**, 111-120.
- 野口泉, 山口高志, 林健太郎, 松田和秀 (2010c) フィルターパック法のポリアミドろ紙における硝酸および亜硝酸ガスのアーティファクト. 第 51 回大気環境学会講演要旨集, 563.
- 岡憲司 (2004) 大阪における亜硝酸ガス濃度の時間変動. 第 45 回大気環境学会年会講演要旨集, 547.

- 岡憲司 (2005) 大阪-都市域における亜硝酸ガス濃度. 第46回大気環境学会年会講演要旨集, 570.
- 大泉毅 (1993) 融雪式, 融雪ろ過式およびろ過式採取装置で採取された降雪期降水成分量の比較. 新潟理化学, **19**, 26-27.
- 大泉毅, 村野健太郎, 北村洋子, 横山新紀, 藍川昌秀, 野口泉, 佐藤啓市 (2011) 大気中のアンモニアとエアロゾル中のアンモニウムイオン濃度測定法. 日本土壌肥料学会編, 農業由来のアンモニア負荷-その環境影響と対策-, 博友社, pp. 39-60.
- 大河内博, 堅田元喜 (2010) 大気沈着 -第3講 雲・霧沈着-. 大気環境学会誌, **45**, A1-12.
- 大喜多敏一 (1987) 酸性雨の歴史. 気象研究ノート, 158, 1-6.
- 大喜多敏一, 北田敏廣 (1987) 乾性沈着. 気象研究ノート, 158, 119-138.
- Perrino, C., De Santis, F., Febo, A. (1990) Criteria for the choice of a denuder sampling technique devoted to the measurement of atmospheric nitrous and nitric acids. *Atmos. Environ.*, **24A**, 617-626
- Roadman, M. J., Scudlarka, J. R., Meisinger, J. J., Ullman, W. J. (2003) Validation of Ogawa passive samplers for the determination of gaseous ammonia concentrations in agricultural settings. *Atmos. Environ.*, **37**, 2317-2325.
- 斉藤貢, 大塚尚寛, (2003) ミクロ繊維シートを用いた多点での簡易大気モニタリング法. 大気環境学会誌 **38**, 261-270.
- 酸性雨調査研究会 編 (1993) 酸性雨調査法, ぎょうせい.
- 佐瀬裕之, 戸塚積 (2005) オゾンによる植物影響評価へのヨーロッパにおける取り組み. 大気環境学会誌, **40**, A33-A40.
- 澤田寛巳, 田中健太, 竹中規訓, 坂東博 (2002) 差分吸光光度法 (DOAS) を用いた大気中亜硝酸濃度の測定に関する検討, 第43回大気環境学会年会講演要旨集, 510.
- Schemenauer, R.S., Banic C.M., Urquizo, N. (1995). High elevation fog and precipitation chemistry in Southern Quebec, Canada. *Atmos. Environ.*, **29**, 2235-2252.
- 関口恭一, 原善彦, 氏家淳雄 (1985) 関東地方における酸性降下物とスギ枯れについて. 第26回大気環境学会講演要旨集, 349.
- Seto, S., Nakamura, A., Noguchi, I., Ohizumi, T., Fukuzaki, N., Toyama, S., Maeda, M., Hayashi, K., Hara, H. (2002) Annual and seasonal trends in chemical composition of precipitation in Japan during 1989-1998. *Atmos. Environ.*, **36**, 3505-3517.
- Seto, S., Hara, H., Sato, M., Noguchi, I., Tonooka, Y. (2004) Annual and Seasonal Trends of Wet Deposition in Japan. *Atmos. Environ.*, **38**, 3543-3556.
- Shepon, A., Gildor, H. (2008) The lightning- biota climatic feedback. *Global Change Biology*, **14**, 440-450.
- Shepon, A., Gildor, H., Labrador, L. J., Butler, T., Ganzeveld, L. N., Lawrence, M. G. (2007) Global reactive nitrogen deposition from lightning NO_x. *J. Geophysical. Res.*, **112**, D06304.
- 下田美里, 熊谷貴美代, 飯島明宏, 小澤邦壽 (2009) 大気中窒素化合物の乾性沈着量の地域特性評価. 全国環境研会誌, **34**, 23-28.
- Sickles, J.E., II, Hodson, L.L., Vorburger, L.M. (1999) Evaluation of the filter pack for long-duration sampling of ambient air. *Atmos. Environ.* **33**, 2187-2202.
- 柴田英昭, 田中夕美子, 佐久間敏雄 (1994) 雪面への乾性降下物の沈着フラックスおよび積雪内部における物質の再分配. 日本土壌肥料学雑誌, **65**, 405-412.
- Smith, R. I., Fowler, D., Sutton, M. A., Flechard, C., Coyle, M. (2000) Regional estimation of pollutant gas dry deposition in the UK: model description, sensitivity analyses and outputs. *Atmos. Environ.*, **34**, 3757-3777
- Spindler, G., Hesper, J., Bruggemann, E., Dubois, R., Muller, Th., Herrmann, H. (2003) Wet annular denuder measurements of nitrous acid: laboratory study of the artifact reaction of NO₂ with S(IV) in aqueous solution and comparison with field measurements. *Atmos. Environ.* **37**, 2643-2662.
- 大気環境学会 酸性雨分科会, 酸性雨研究会 (1996) 酸性雨自動測定機に関する検討会報告書.
- Takahashi, T., Endoh, T., Muramoto, K., Nakagawa, C., Noguchi, I. (1996) Influence of the Growth Mechanism of Snow Particles on Their Chemical Composition. *Atmos. Environ.*, **30**, Nos10/11, 1683-1692.
- Takahashi, A., Sato, K., Wakamatsu, T., Fujita, S.: (2001) Atmospheric deposition of acidifying components to a Japanese cedar forest. *Water, Air and Soil Pollution*, **130**, 559-564.
- 高橋 章, 佐藤一男, 若松孝志, 藤田慎一, 吉川邦夫 (2002) インフュレンシャル法による森林への硫黄化合物の乾性沈着量の推定-SO₂の乾性沈着に及ぼす葉面のぬれの影響-. 大気環境学会誌, **37**, 192-205.
- 高橋雅昭, 武直子, 大泉毅, 家合浩明 (2008) パッシブ法を用いた新潟県内における大気汚染物質濃度観測.

- 新潟県保健環境科学研究所年報, **23**, 75-81.
- 玉置元則(1986a)わが国各地における雨水 pH の年平均値(1). 環境技術, **15**, 188-192.
- 玉置元則(1986b)わが国各地における雨水 pH の年平均値(2). 環境技術, **15**, 215-220.
- 玉置元則, 加藤拓紀, 関口恭一, 北村守次, 田口圭介, 大原真由美, 森淳子, 若松伸司, 村野健太郎, 大喜多敏一, 山中芳夫, 原 宏 (1991) 日本の酸性雨の化学. 日本化学会誌, 1991, 667-674.
- 玉置元則, 平木隆年, 藍川昌秀, 西川義範, 田口圭介, 松本光弘 (2001) 乾性沈着モニタリングにおける 4 段ろ紙法の技術的評価. 大気環境学会誌, **36**, 308-317.
- 玉置元則 (2007) 日本の酸性雨調査研究と今後の課題 (前編). 環境技術, **36**, 56-62.
- 田中 茂 (1996) 拡散スクラバー法を用いた大気汚染ガスの計測技術. 大気環境学会誌, **41**, A14-A26.
- 寺田英敏, 竹中規訓, 坂東博, 前田康昭 (2001) 大気中における亜硝酸 (HONO) の連続測定法の開発, 第 42 回大気環境学会年会講演要旨集, 300.
- Tian,H., Hao, J., Nie, Y. (2005) Recent trends of NOx Emissions from energy use in China, *Proceeding of 7th International Conference on Acidic Deposition*, **32**.
- 荒木 峻, 沼田 眞, 和田 攻 編 (1985) 環境科学事典. 東京化学同人, p. 113.
- 友寄喜貴, 野口泉, 大泉 毅, 北村 洋子, 中川 史代, 溝口 俊明, 村野 健太郎, 向井 人史 (2009a) 2003 ~2006 年度の湿性沈着調査が示す越境大気汚染 ~全環研酸性雨全国調査結果より~. 大気環境学会誌, **44**, 117-127.
- 友寄喜貴, 嘉手納恒 (2009b) 沖縄県南城市における乾性沈着量の推計. 沖縄県衛生環境研究所報, **43**, 197-200.
- Tsai, C. J., Lin, G. Y., Chen S. C. (2008) A parallel plate wet denuder for acidic gas measurement. *AIChE J.*, **54**, 2198-2205.
- 津崎昌東 (2000) PAN 濃度を指標とした東アジアの光化学大気環境の評価に関する基礎的研究. 北海道大学大学院工学研究科, 平成 11 年度博士論文, 23.
- Wagon, P., Delmas, R.J., Legrand, M. (1999) Loss of volatile acid species from upper firn layers at Vostok, Antarctica. *Journal of Geophysical Research*, **104** (D3), 3423-3431.
- Walcek, C. J., Brost, R. A., Chang, J. S. and Wesely, M. L. (1986) SO₂, sulfate and HNO₃ deposition velocities computed using regional landuse and meteorological data. *Atmos. Environ.*, **20**, 949-964.
- Wesely M. L., Cook, D. R., Hart, R. L. (1985) Measurement and parameterization of particulate sulfur dry deposition over grass. *J. Geophys. Res.*, **90**, 2131-2143.
- Wesely M. L. (1989) Parameterization of surface resistances to gaseous dry deposition in regional-scale numerical models. *Atmos. Environ.*, **23**, 1293-1304.
- WMO (World Meteorological Organization) (2005) *Manual for the GAW Precipitation Chemistry Programme - Guidelines, Data Quality Objectives and Standard Operating Procedures, November 2005* (WMO/GAW Report No.160, WMO TD No. 1251).
- Wolff, E. W. and Martin, S. (1998) Sea Ice as a Source of Sea Salt Aerosol in polar Regions, *IGACTivities NewsLetter*, **14**, 10-12.
- 八久保晶弘, 福沢卓也, 秋田谷英次 (1994) 積雪表面霜の形成機構. 北海道の雪氷, **13**, 26-29.
- 横山宏太郎, 大野宏之, 小南靖弘, 井上聡, 川方俊和 (2003) 冬期における降水量計の捕捉特性. 雪氷, **65**, 303-316.
- 全国公害研協議会 酸性雨調査研究部会 (1993) 全国酸性雨共同調査 平成 3 年度報告書.
- 全国公害研協議会 酸性雨調査研究部会 (1994) 全国酸性雨共同調査 平成 4 年度報告書.
- 全国公害研協議会 酸性雨調査研究部会 (1995) 全国酸性雨共同調査 平成 5 年度報告書.
- 全国公害研協議会 酸性雨調査研究部会 (1996) 第 2 次酸性雨全国調査報告書(平成 7 年度), 全国公害研会誌, **21**, 178-221.
- 全国公害研協議会 酸性雨調査研究部会 (1997) 第 2 次酸性雨全国調査報告書(平成 8 年度), 全国公害研会誌, **22**, 172-208.
- 全国公害研協議会 酸性雨調査研究部会 (1998) 第 2 次酸性雨全国調査報告書(平成 9 年度), 全国公害研会誌, **23**, 186-230.
- 全国環境研協議会 酸性雨調査研究部会 (2001) 第 3 次酸性雨全国調査報告書(平成 11 年度), 全国環境研会誌, **26**, 66-116.
- 全国環境研協議会 酸性雨調査研究部会 (2002) 第 3 次酸性雨全国調査報告書(平成 12 年度), 全国環境研

- 会誌, 27, 68-126.
- 全国環境研協議会 酸性雨調査研究部会 (2003) 第3次酸性雨全国調査報告書 平成11~13年度のまとめ, 全国環境研会誌, 28, 126-196.
- 全国環境研協議会 酸性雨調査研究部会 (2005) 第4次酸性雨全国調査報告書 (平成15年度). 全国環境研会誌, 30, 58-135.
- 全国環境研協議会 酸性雨調査研究部会 (2006) 第4次酸性雨全国調査報告書 (平成16年度). 全国環境研会誌, 31, 118-186.
- 全国環境研協議会 酸性雨調査研究部会 (2007) 第4次酸性雨全国調査報告書 (平成17年度). 全国環境研会誌, 32, 78-152.
- 全国環境研協議会 酸性雨調査研究部会 (2008) 第4次酸性雨全国調査報告書 (平成18年度). 全国環境研会誌, 33, 126-196.
- 全国環境研協議会 酸性雨調査研究部会 (2009) 第4次酸性雨全国調査報告書 (平成19年度). 全国環境研会誌, 34, 193-223.
- 全国公害研協議会 北海道・東北支部酸性雨調査専門部会(1988) 昭和62年度北海道東北ブロック酸性雨合同調査報告書 (梅雨期, 降雪期) 2冊組.
- 全国公害研協議会 北海道・東北支部酸性雨調査専門部会(1989) 昭和63年度北海道東北ブロック酸性雨合同調査報告書 (梅雨期, 降雪期) 2冊組.
- 全国公害研協議会 北海道・東北支部酸性雨調査専門部会(1990) 平成元年度北海道東北ブロック酸性雨合同調査報告書 (梅雨期, 降雪期) 2冊組.
- 全国公害研協議会 北海道・東北支部酸性雨調査専門部会(1991) 平成2年度北海道東北ブロック酸性雨合同調査報告書 (梅雨期, 降雪期) 2冊組.
- 全国公害研協議会 北海道・東北支部酸性雨調査専門部会(1991) 昭和62~平成元年度北海道東北ブロック酸性雨合同調査中間解析報告書.
- 全国公害研協議会 北海道・東北支部酸性雨調査専門部会(1992) 平成3年度北海道東北ブロック酸性雨合同調査報告書 (梅雨期, 降雪期) 2冊組.
- 全国公害研協議会 北海道・東北支部酸性雨調査専門部会(1993) 昭和62~平成3年度北海道東北ブロック酸性雨合同調査解析報告書.
- 全国公害研協議会 北海道・東北支部酸性雨調査専門部会(1993) 平成4年度北海道東北ブロック酸性雨合同調査報告書 (梅雨期, 降雪期) 2冊組.
- 全国公害研協議会 北海道・東北支部酸性雨調査専門部会(1994) 平成5年度北海道東北ブロック酸性雨合同調査報告書 (梅雨期, 降雪期) 2冊組.
- 全国公害研協議会 北海道・東北支部酸性雨調査専門部会(1997) 平成7年度北海道東北ブロック積雪成分合同調査報告書.
- 全国公害研協議会 北海道・東北支部酸性雨調査専門部会(1998) 平成8年度北海道東北ブロック積雪成分合同調査報告書.
- 全国公害研協議会 北海道・東北支部酸性雨調査専門部会(1999) 平成9年度北海道東北ブロック積雪成分合同調査報告書.
- 全国公害研協議会 北海道・東北支部酸性雨調査専門部会(2000) 平成10年度北海道東北ブロック積雪成分合同調査報告書.
- 全国環境研協議会 北海道・東北支部酸性雨調査専門部会(2001) 平成11年度北海道東北ブロック積雪成分合同調査報告書.
- 全国環境研協議会 北海道・東北支部酸性雨調査専門部会(2002) 北海道東北ブロック積雪成分合同調査報告書: 5年間のまとめ.
- 全国環境研協議会 北海道・東北支部酸性雨調査専門部会(2005) 北海道東北ブロックガス状酸性化成分等濃度分布調査平成15年度報告書.
- 全国環境研協議会 北海道・東北支部酸性雨調査専門部会(2006) 北海道東北ブロックガス状酸性化成分等濃度分布調査平成16年度報告書.
- 全国環境研協議会 北海道・東北支部酸性雨調査専門部会(2007) 北海道東北ブロックガス状酸性化成分等濃度分布調査平成17年度報告書.
- 全国環境研協議会 北海道・東北支部酸性雨調査専門部会(2008) 北海道東北ブロックガス状酸性化成分等濃度分布調査平成18年度報告書.

謝辞

本研究を行うにあたり、懇篤なご指導、ご鞭撻を頂いた東京農工大学 原 宏 教授に心より感謝いたします。

本研究を進めるにあたり、論文などにおいて種々のご助言を頂きました、明星大学 松田和秀 准教授、北海道大学 村尾直人 准教授、(独)農業環境技術研究所 林健太郎 主任研究員に心より感謝いたします。

観測に関し、多大な協力およびご支援をいただいた、環境省、(財)日本環境衛生センター・アジア大気汚染研究センター、北海道大学の天塩研究林・雨龍研究林・工学研究院、国立環境研究所および全国環境研協議会の担当者各位に深く感謝いたします。

また、種々のご助言を頂きました北海道大学 太田幸雄 教授、村尾直人 准教授、高木健太郎 准教授、深澤達矢 助教、東京農工大学 伊豆田猛 教授、畠山史郎 教授、船田良 教授、法政大学 村野健太郎 教授、立正大学 佐竹研一 教授、元兵庫県公害研究所の故玉置元則博士ら全国環境研協議会酸性雨広域大気汚染調査研究部会（元酸性雨調査研究部会）に所属されていた委員の皆様、北海道環境科学研究センター（現北海道立総合研究機構 環境科学研究センター）の松本寛 元主任研究員、加藤拓紀 元環境科学部長、酒井茂克 元主任研究員、岩田理樹 環境保全部長と同センターの大気部門および酸性雨関連スタッフ各位に心より感謝の意を表します。

最後に、研究生活を支えてくれた家族に感謝いたします。