

平成27年度酸性雨調査結果

【大気・地球環境室】

山添 良太

1 はじめに

酸性物質の地表への沈着（酸性沈着）には、化石燃料の燃焼等により大気中に放出された窒素酸化物（NO_x）や硫黄酸化物（SO₂）を起源とする酸性物質が雨等に取り込まれ地表へ沈着する湿性沈着（酸性雨）と、ガス状又は粒子状の大気汚染物質が大気中から直接地表に沈着する乾性沈着がある。酸性雨被害とは広義にはこの両者の影響を含んでおり、湖沼や土壤等を酸性化させ生態系を破壊するなど環境への影響が懸念されている。

そこで、本県での酸性雨の状況を把握するため、昭和62年から降水のモニタリング調査（湿性沈着調査）を開始し、乾性沈着調査についても平成15年から実施している。現在では湯梨浜町と若桜町の2地点において継続して調査を行っており、本報では平成27年度の調査結果を報告する。

2 調査方法

本調査は、全国環境研協議会・酸性雨広域大気汚染調査研究部会酸性雨全国調査実施要領⁽¹⁾に従って実施した。

2.1 調査地点

試料は、東伯郡湯梨浜町南谷（当所屋上、以下、湯梨浜）及び八頭郡若桜町つくよね（氷ノ山スキー場、以下、若桜）の2ヶ所（図1）で捕集し、湿性沈着、乾性沈着調査に供した。調査期間は、平成27年4月7日から平成28年4月6日までとした。



図1 調査地点

①湯梨浜(鳥取県衛生環境研究所)

②若桜(氷ノ山スキー場)

2.2 捕集方法

2.2.1 湿性沈着調査

湿性沈着調査には、降水時開放型捕集装置（Wet-only サンプラー：小笠原計器製作所）を用いて採取した降水を用いた。サンプリングは原則2回/月の頻度で行い、1回の採取期間は2週間とした。

2.2.2 乾性沈着調査

乾性沈着調査は、パッシブサンプラー（小川商会）を用いて、大気中のオゾン（O₃）を捕集し試料とした。パッシブサンプラーは、大気中O₃と亜硝酸ナトリウム（NaNO₂）との反応を利用したもので、O₃をフィルター上に硝酸ナトリウムの形で捕集できる。捕集期間は1ヶ月間とし、毎月サンプリングを行った。

また、湯梨浜では、4段ろ紙（フィルターパック法、以下FP法）を用いて大気中ガス成分の捕集を行った（図2）。表1に各ろ紙上で捕集される成分と分析対象となるイオン成分を示す。捕集期間は1ヶ月間とし、毎月サンプリングを行った。

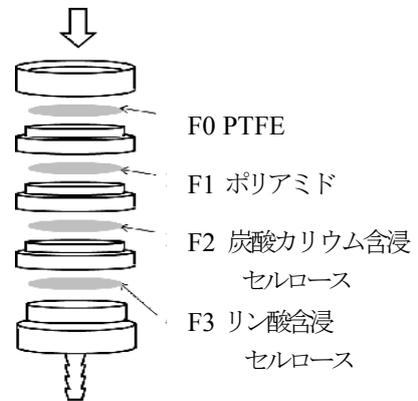


図2 フィルターパック法模式図

表1 フィルターごとの捕集成分及び分析項目

番号	捕集成分	分析項目
F0	粒子状物質 (エアロゾル)	SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , NH ₄ ⁺
F1	SO ₂ , HNO ₃ , HCl, NH ₃	SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ NH ₄ ⁺
F2	SO ₂ , HCl	SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻
F3	NH ₃	NH ₄ ⁺

2.3 測定方法

2.3.1 湿性沈着

採取した降水は、採取量、pH、電気伝導率 (EC)、を測定した後、イオンクロマトグラフ分析装置 (ICS-2100) を用いてイオン成分 (SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+) の分析を行った。各測定結果は1ヶ月分を加重平均したものを評価に用いた。分析方法は「湿性沈着モニタリング手引き書 (環境省)」に準拠した。

2.3.2 乾性沈着

パッシブサンプラーのフィルターを超純水中に浸漬し、硝酸イオンを抽出した。抽出液中の硝酸イオン濃度をイオンクロマトグラフにより定量し、得られた硝酸イオン濃度から大気中 O_3 濃度へ換算した。

試料の前処理は、「短期暴露用拡散型サンプラーを用いた環境大気中の NO_2 、 NO_x 、 SO_2 、 O_3 及び NH_3 濃度の測定方法 (全国環境研協議会 酸性雨調査研究部会)」に基づき行った。

FP 法のフィルターは、超純水を用いて水抽出を行い、イオンクロマトグラフを用いて含有イオン成分を定量した。

3 結果

3.1 湿性沈着

平成 27 年度に採取した降水 pH の経月変化を図 3 に示す。湯梨浜は 4.25 (10 月)、若桜は 4.28 (1 月) と年間最低値を示した。年間の変動範囲は、湯梨浜 4.25~5.07、若桜 4.28~5.23 であった。

両観測地点の加重年平均値は湯梨浜 4.67、若桜 4.81 となり、この値は平成 26 年度の国内の長期モニタリング観測地点で得られた観測値の加重平均値 4.78⁽²⁾と同程度であった。図 4 に加重年平均値の経年変化を示す。両地点とも平成 14 年度から大きな変化はなく、引き続き一般的な酸性雨の指標である pH5.6 を下回る状況である。

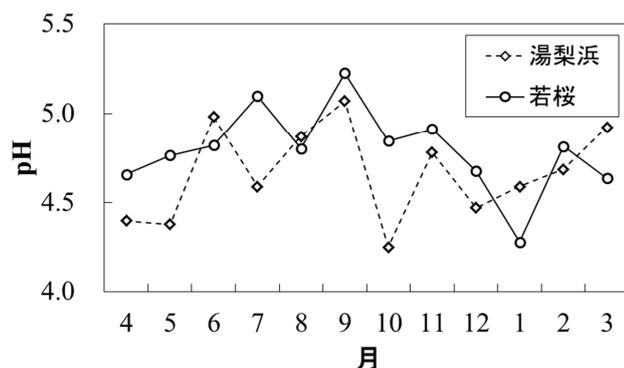


図 3 降水 pH の経月変化

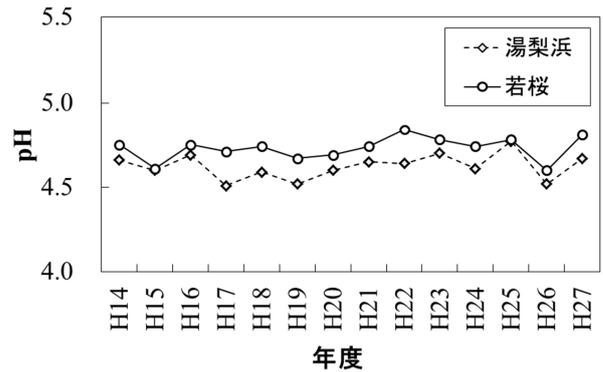


図 4 降水 pH 年加重平均値の経年変化

降水の pH は主に大気中の NO_x 及び SO_2 を前駆体とする酸性物質の取り込みにより酸性となるため、降水中の NO_3^- 及び非海塩性 SO_4^{2-} (nss-SO_4^{2-}) の濃度変化を調べた (図 5、6)。 NO_3^- 及び nss-SO_4^{2-} の濃度変化は同様の傾向を示し、10 月と 12~3 月までの期間が年間で高い濃度を示した。

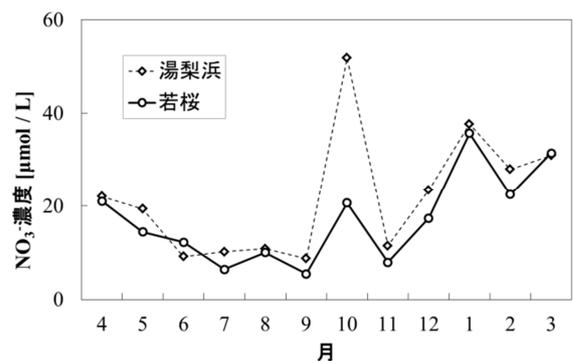


図 5 降水中 NO_3^- 濃度の経月変化

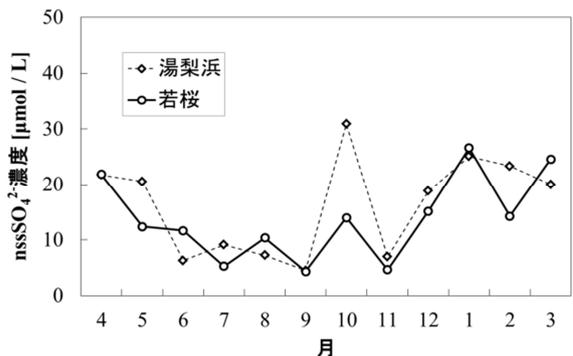


図 6 降水中 nss-SO_4^{2-} 濃度の経月変化

3.2 乾性沈着

O_3 年平均値の経年変化を図 7 に示す。年平均値については湯梨浜・若桜とも平成 21 年度から平成 27 年度まで濃度に大きな変化は観察されていない。

年間の濃度の変動は、湯梨浜、若桜両地点とも春季に最高値を示し、夏季に向かって低下した後、徐々に上昇している（図8）。この変動傾向は、大気常時監視局（鳥取市、倉吉市、米子市）における観測結果とも概ね一致する。

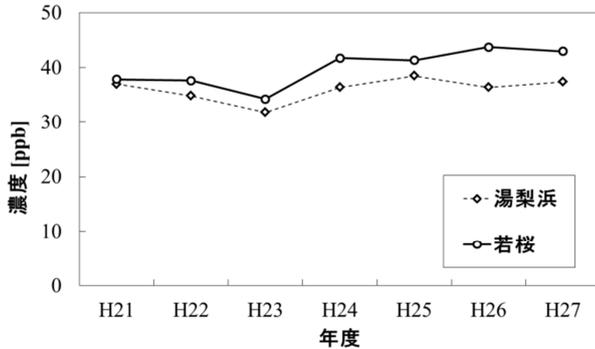


図7 乾性沈着オゾン (O₃) 濃度の経年変化

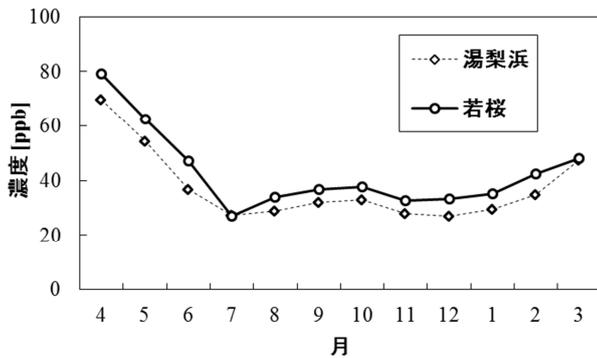


図8 乾性沈着オゾン (O₃) 濃度の経月変化

図9に4段ろ紙の PTFE フィルター（粒子状物質）から抽出したイオン成分濃度の経月変化を示す。1月は吸引ポンプが故障したため欠測とした。Na⁺、Cl⁻は8~11月に高くなっている。

FP 法で得られた酸性ガス状成分及び塩基性ガス状成分の年間濃度変動を図10、11にそれぞれ示す。酸性ガス状成分のうち HNO₃ 濃度は一年を通してあまり変化はなかった。HCl、SO₂ は2、3月及び夏季に高くなった。塩基性ガス状成分の NH₃ については、夏季に高くなった。これは、NH₃ 濃度は周辺発生源からの寄与が大きく、夏季に気温が高くなることで揮発性粒子の NH₄NO₃ や NH₄Cl などの解離が促進されることや、土壌から放出される NH₃ の影響などが原因と考えられている。⁽³⁾

ここで、大気中にガスとして存在する HCl 濃度が高ければ、降水の際の取り込みで、pH に与える影響も大きいことが考えられるが、湿性沈着調査で得られている降水 pH の傾向はこれとは異なる。

粒子状物質の Na⁺、Cl⁻濃度の比 (Cl⁻ / Na⁺) を調べてみると、海水中の比⁽⁴⁾と大きく異なっていた。しかしながら、ガス状 HCl を考慮するとその比は海塩比とほぼ同等であり、HCl は PTFE フィルターでトラップされた海塩粒子からの揮散により生成されたと考えられる（図12）。このことから、大気中にガスとして存在する HCl 濃度は降水 pH にはほとんど寄与しないと思われる。また、図9に見られた Na⁺、Cl⁻が8~11月に高くなっていることも海塩粒子の影響と考えられる。

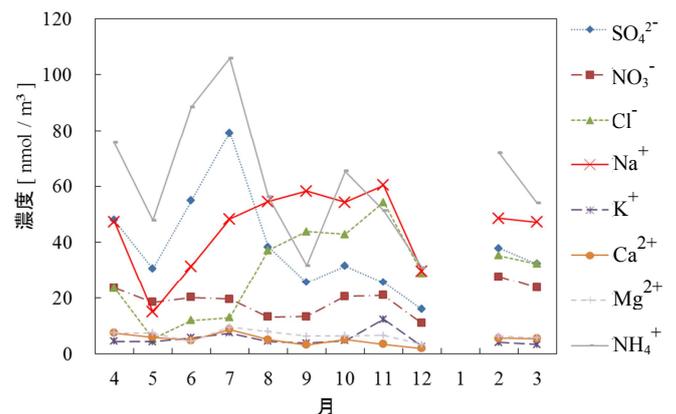


図9 粒子状物質のイオン成分濃度の経月変化

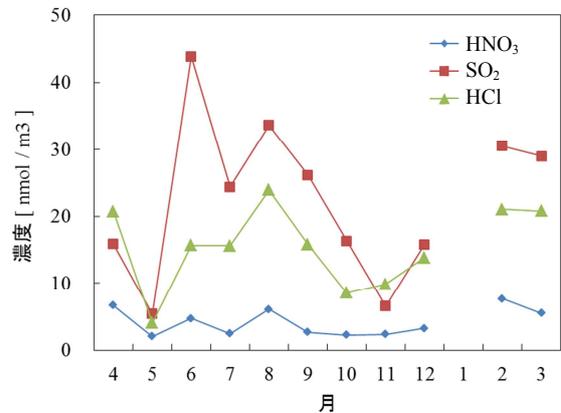


図10 酸性ガス状成分の経月変化

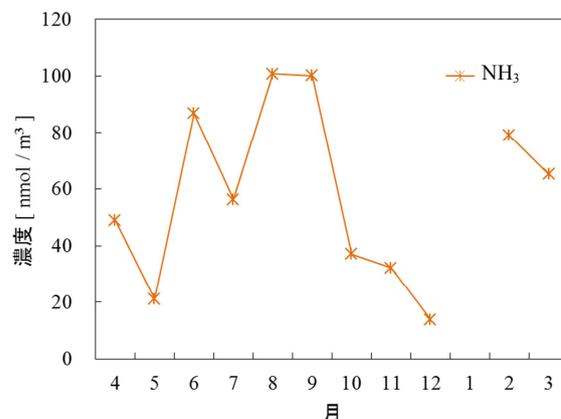


図11 塩基性ガス状成分の経月変化

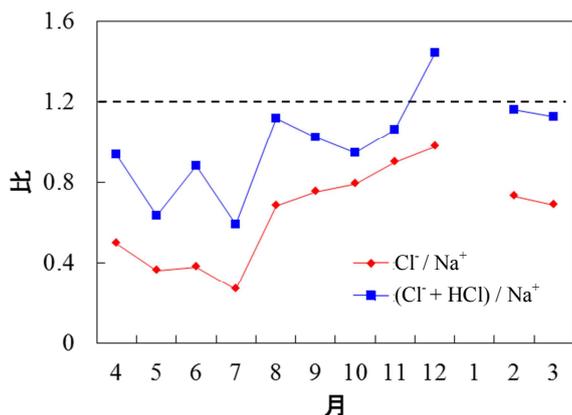


図 1.2 Cl⁻/Na⁺の経月変化 (----海水中の比)

気象業務支援センター, p.31 (1999)

(5) Takahashi Y et.al, Neutralization of calcite in mineral aerosols by acidic sulfur species collected in China and Japan studied by Ca K-edge X-ray absorption near-edge structure. *Environ. Sci. Technol.* **43** (2009), 6535-6540.

4 まとめ

(1) 湯梨浜及び若桜で採取した降水の pH は、いずれも酸性化した状態にあり、横ばいで推移している。経月では、冬季に低く、夏季に高くなる傾向であった。

(2) 降水中の NO₃⁻と nss-SO₄²⁻が高くなると pH が低くなる傾向がみられた。これは、降水が酸性化する理由と一致している。

(3) 大気中から捕集した HCl、HNO₃、SO₂等の降水の酸性化に寄与すると考えられるガス状成分の濃度は、夏季に高い傾向が見られるが、降水 pH は冬季にくらべ高い値を示している。春先は黄砂による中和機構⁽⁵⁾の結果であると考えられるが、現在のところ明らかではない。

5 その他

参考として、湿性沈着調査の測定結果を表 2、乾性沈着調査におけるパッシブ法の測定結果を表 3、FP 法の測定結果を表 4 に示す。

また、図 1.3 に湿性沈着に関する成分ごとの平成 14 年～平成 27 年度までの測定結果を示す。

6 参考文献

- (1) 全国環境研協議会・酸性雨広域大気汚染調査研究部会：酸性雨全国調査実施要領, (2014)
- (2) 環境省：平成 26 年度酸性雨調査結果について, (2016)
- (3) 全国環境研会誌, 39, (2014)
- (4) 気象庁編：海洋観測指針, 第 1 部, 財団法人

表2 湿性沈着法による各地点の測定結果

湯梨浜	pH	導電率 mS/m	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	H ⁺	nss-SO ₄ ²⁻	nss-Ca ²⁺
			μ mol/L										
平成27年4月	4.40	2.57	24.5	22.1	56.7	20.0	46.2	2.3	5.1	5.7	39.9	21.7	4.0
平成27年5月	4.38	2.28	22.3	19.4	34.5	20.3	28.6	2.0	4.2	4.1	41.8	20.5	3.6
平成27年6月	4.98	0.72	7.2	9.2	19.2	7.5	15.2	1.9	2.3	2.6	10.4	6.3	1.9
平成27年7月	4.59	1.44	10.9	10.2	37.5	7.3	28.8	3.5	2.4	3.6	25.7	9.1	1.8
平成27年8月	4.87	0.92	8.2	10.8	20.3	7.6	16.1	2.0	2.2	2.7	13.5	7.2	1.9
平成27年9月	5.07	1.16	8.0	8.7	63.7	5.3	57.1	2.6	2.5	5.7	8.5	4.5	1.2
平成27年10月	4.25	4.49	35.4	51.8	80.1	50.1	74.6	3.3	8.1	8.9	55.9	30.9	6.4
平成27年11月	4.78	2.74	14.9	11.5	147.2	6.5	131.0	3.1	3.7	14.4	16.6	6.9	0.7
平成27年12月	4.47	5.37	33.1	23.5	268.1	25.2	235.4	5.4	7.3	26.2	33.8	18.8	2.0
平成28年1月	4.59	8.56	50.4	37.7	479.6	30.9	416.8	9.6	12.0	48.0	25.7	25.1	2.6
平成28年2月	4.69	5.02	36.8	28.0	248.2	29.8	221.9	6.3	10.9	25.7	20.6	23.3	5.9
平成28年3月	4.92	2.12	23.5	31.0	60.3	30.0	57.4	2.4	10.5	7.7	12.0	20.0	9.3
加重平均	4.67	3.12	21.7	18.8	143.2	16.8	125.4	4.0	5.6	14.5	21.5	14.1	2.8

若桜	pH	導電率 mS/m	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	H ⁺	nss-SO ₄ ²⁻	nss-Ca ²⁺
			μ mol/L										
平成27年4月	4.66	1.75	22.8	21.0	19.3	25.9	16.0	2.8	6.0	3.3	22.0	21.8	5.7
平成27年5月	4.76	1.09	12.6	14.4	6.4	10.8	3.9	1.7	4.1	2.5	17.2	12.4	4.0
平成27年6月	4.82	1.01	11.8	12.2	6.0	15.7	2.9	1.3	2.3	1.6	15.1	11.7	2.2
平成27年7月	5.10	0.41	5.4	6.4	5.5	4.1	2.8	1.3	2.1	1.8	8.0	5.3	2.1
平成27年8月	4.80	0.82	10.5	10.0	4.7	9.9	1.9	1.3	2.1	2.0	15.7	10.4	2.0
平成27年9月	5.23	0.43	4.8	5.5	10.5	1.1	7.4	1.2	2.0	2.3	5.9	4.3	1.9
平成27年10月	4.85	1.70	16.7	20.7	44.5	18.6	44.3	1.9	4.0	5.3	14.3	14.0	3.0
平成27年11月	4.91	0.71	5.4	7.9	13.6	3.1	12.1	0.8	1.9	2.4	12.2	4.6	1.6
平成27年12月	4.68	1.87	18.1	17.4	49.7	19.8	48.6	1.9	3.4	5.5	21.1	15.2	2.3
平成28年1月	4.28	5.52	39.1	35.7	229.4	31.5	205.9	5.9	6.7	23.1	52.4	26.6	2.1
平成28年2月	4.82	2.40	19.4	22.5	92.6	20.4	84.6	3.4	8.0	10.7	15.3	14.3	6.1
平成28年3月	4.64	2.12	26.3	31.5	25.5	38.0	27.7	2.5	8.3	4.6	23.1	24.6	7.7
加重平均	4.81	1.28	12.9	13.7	29.5	13.1	25.9	1.8	3.5	4.2	15.5	11.4	3.0

表3 乾性沈着調査(パッシブ法)の測定結果 (単位: ppb)

期間	湯梨浜 (衛生環境研究所)				若桜 (氷ノ山スキー場)					
	O ₃	NH ₃	NO ₂	NO _x	O ₃	NH ₃	NO ₂	NO _x		
平成27年	4月	69.9	1.4	1.3	4.7	79.2	0.6	0.4	1.8	
	5月	54.4	0.8	0.5	3.5	62.4	1.4	0.1	1.6	
	6月	36.8	0.4	0.7	3.2	47.0	1.3	0.2	0.5	
	7月	27.3	2.0	1.3	1.3	26.9	1.6	0.2	1.2	
	8月	28.9	1.9	0.4	2.4	34.0	1.2	0.1	1.2	
	9月	31.9	2.3	0.6	2.9	36.9	2.3	ND	1.5	
	10月	33.0	1.2	0.6	2.7	37.7	2.3	0.2	1.6	
	11月	27.9	0.9	1.6	3.4	32.7	0.7	0.4	1.4	
	12月	27.2	ND	2.3	4.1	33.2	1.7	ND	1.4	
	平成28年	1月	29.6	1.1	1.9	3.0	35.1	0.8	0.7	1.7
		2月	34.9	1.3	1.3	3.8	42.4	0.6	0.5	2.7
		3月	47.4	2.3	1.4	4.2	48.1	2.4	0.3	1.5
最大	69.9	2.3	2.3	4.7	79.2	2.4	0.7	2.7		
最小	27.2	0.4	0.4	1.3	26.9	0.6	0.1	0.5		
平均	37.4	1.4	1.2	3.3	43.0	1.4	0.3	1.5		

表4 乾性沈着調査(フィルターパック法)の測定結果 (単位: nmol / m³)

	F0								F1+F2+F3			
	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	HNO ₃	SO ₂	HCl	NH ₃
4月	47.95	23.53	23.54	47.25	4.55	7.47	7.46	75.48	6.67	15.85	20.74	49.03
5月	30.58	18.36	5.42	14.90	4.39	6.03	7.48	47.81	2.02	5.38	4.02	21.15
6月	54.82	20.13	11.95	31.39	5.69	4.90	4.47	88.43	4.69	43.89	15.66	86.84
7月	79.34	19.48	12.98	48.29	7.45	8.71	9.56	105.82	2.49	24.38	15.60	56.26
8月	38.32	13.20	37.15	54.49	4.51	5.09	8.03	56.20	6.09	33.68	23.90	100.75
9月	25.56	13.31	43.82	58.23	3.87	3.27	6.39	31.70	2.69	26.19	15.81	100.17
10月	31.58	20.54	42.80	54.28	4.71	5.08	6.51	65.24	2.25	16.36	8.53	37.02
11月	25.55	20.88	54.29	60.33	12.30	3.53	6.62	51.30	2.35	6.56	9.86	32.10
12月	15.88	10.97	28.93	29.65	2.72	1.98	3.37	30.96	3.23	15.82	13.85	13.86
1月	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2月	37.92	27.70	35.33	48.52	4.15	5.67	6.42	71.81	7.62	30.54	21.03	79.00
3月	32.31	23.62	32.31	47.13	3.42	5.52	5.77	53.85	5.50	29.02	20.79	65.24

※- は欠測

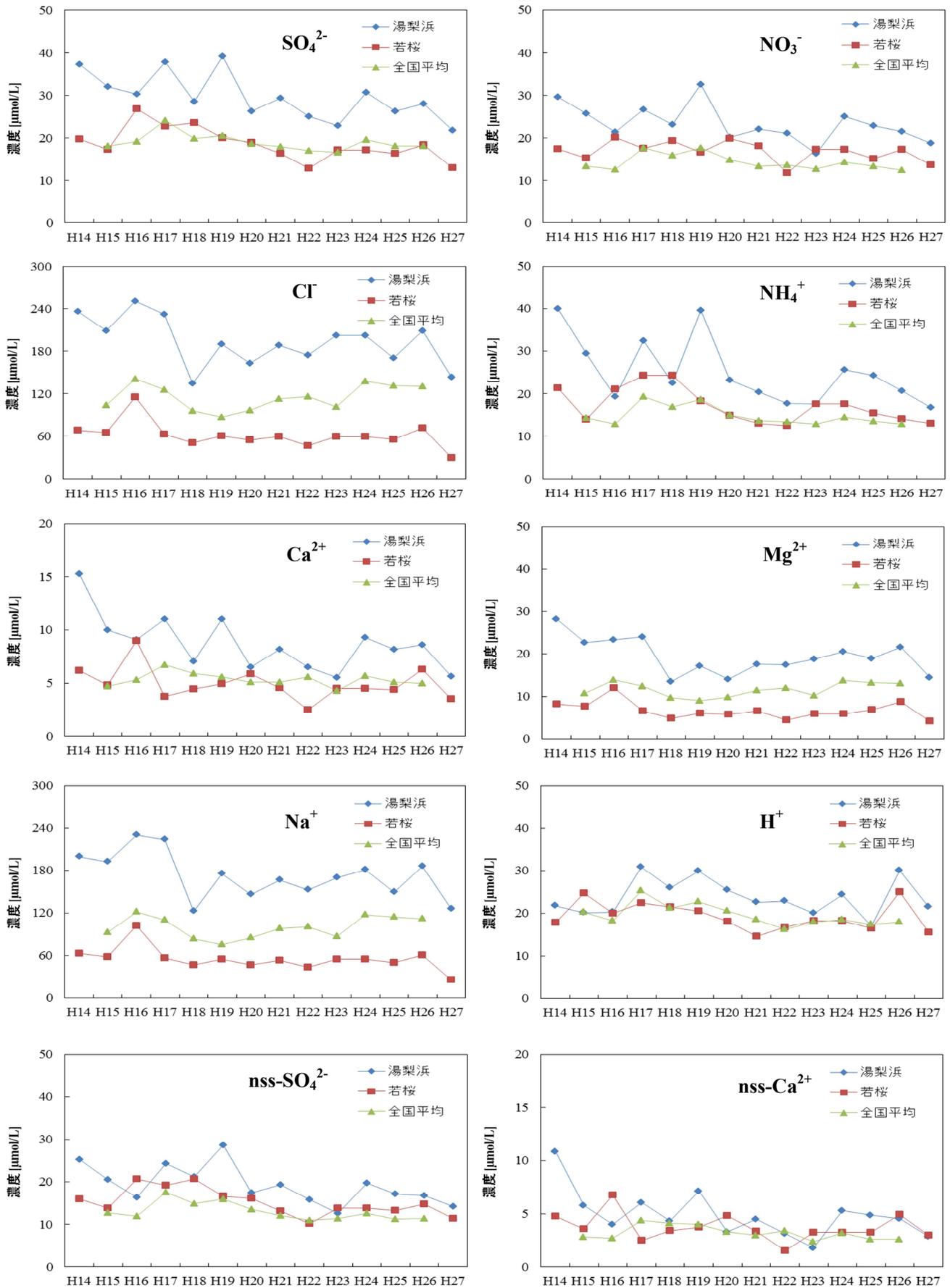


図 1 3 H14-27 年度までの湿性沈着調査の成分ごとの測定結果