

平成 26 年度酸性雨調査結果

【大気・地球環境室】

山添良太、尾川成彰、湊沙花^{※1}

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 26 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 26 年 4 月 7 日から平成 27 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。

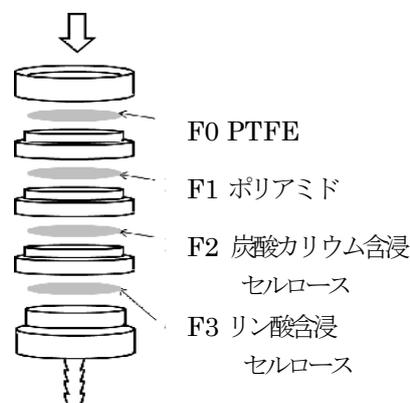


図 2 フィルターパック法模式図

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 ⁺

※1 現：東部生活環境事務所

2.3 測定方法

2.3.1 湿性沈着

採取した降水は、貯水量、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。

試料の前処理の詳細は、「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)」を参照されたい。

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 26 年度に採取した降水 pH の経月変化を図 3 に示す。これまでの調査と同様、冬季 (12~2 月) に pH が低くなり、湯梨浜は 4.27 (12 月)、若桜は 4.26 (2 月) と年間最低値を示した。年間の変動範囲は、湯梨浜 4.27~4.85、若桜 4.26~5.25 であった。

両観測地点の加重年平均値は湯梨浜 4.52、若桜 4.60 となり、この値は平成 20~24 年度まで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 4.72²⁾ と同程度であった。図 4 に荷重年平均値の経年変化を示す。両地点とも平成 12 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。

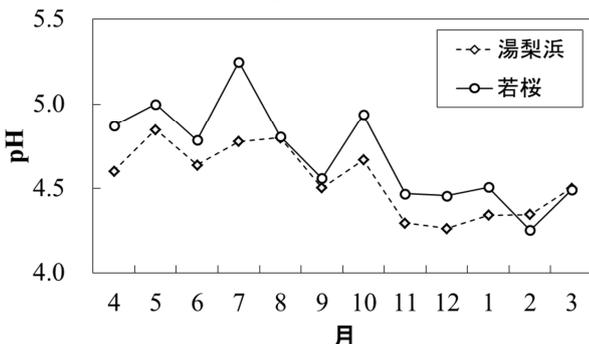


図 3 降水 pH の経月変化

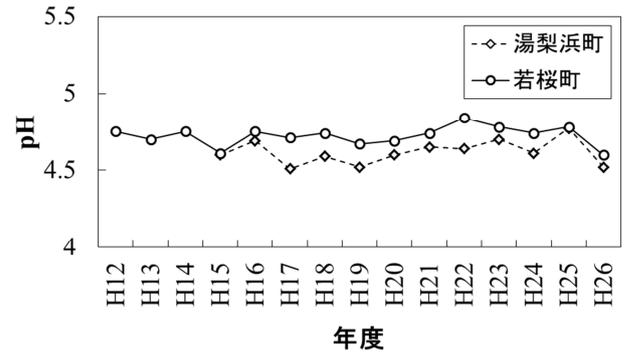


図 4 降水 pH 年荷重平均値の経年変化

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 4, 5)。 NO_3^- 及び nss-SO_4^{2-} の濃度変化は同様の傾向を示し、10 月から濃度が上昇し、12~3 月までの期間は年間で最も高い濃度を示した。これは降水 pH が冬季に最低値を示すことと一致する。

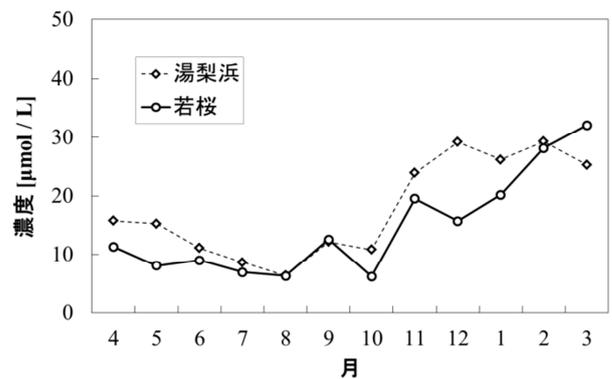


図 5 降水中 NO_3^- 濃度の経月変化

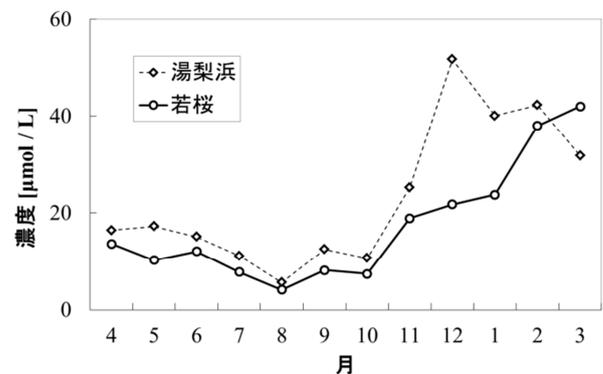


図 6 降水中 nss-SO_4^{2-} の経月変化

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 26 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。

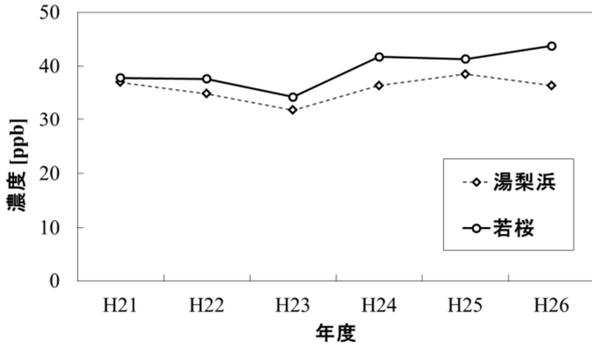


図 7 乾性沈着オゾン (O₃) 濃度の経年変化

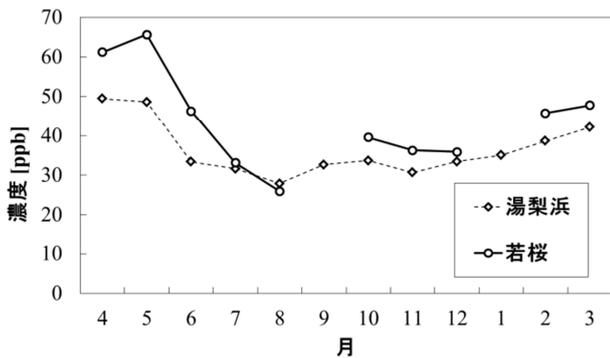


図 8 乾性沈着オゾン (O₃) 濃度の経月変化

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。SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺濃度は夏季～秋季に比べ、春季、冬季に高い濃度を示している。また、特徴的に Na⁺、Cl⁻が 9～10 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 濃度は春季に高く、夏季以降については春季のそれより低くなっている。SO₂ は春季及び冬季に高くなる。HCl は春季から夏季にかけて他の酸性ガス状成分に比べ高い値を示している。塩基性ガス状成分については、冬季に比べ春季～夏季にかけて高い。

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³⁾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 9～10 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。

FP 法で得られた結果からは、HCl の他にも HNO₃ や SO₂ など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が春季に高い傾向が見られるが、降水 pH は冬季に比べ高い値を示している。このことは、塩基性ガス状成分の測定結果が春から夏にかけて高いことや、春先には黄砂が飛来することによる中和機構⁴⁾の結果であると考えられることもできるが、現在のところ明らかではない。

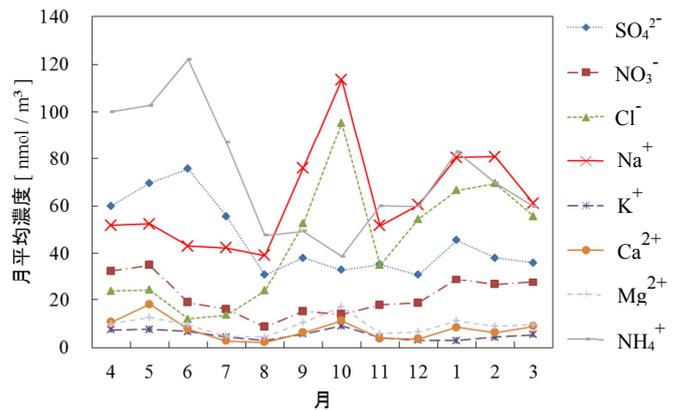


図 9 粒子状物質のイオン成分濃度の経月変化

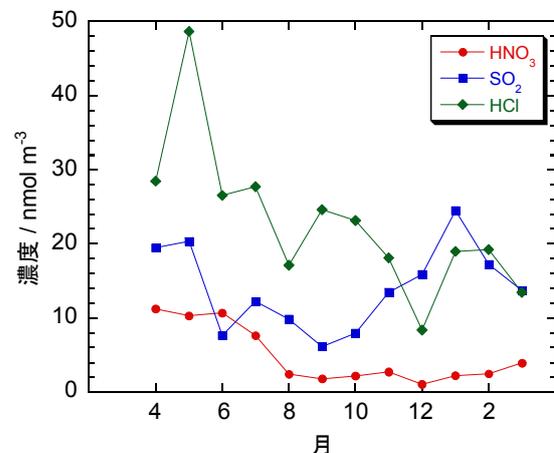


図 10 酸性ガス状成分の経月変化

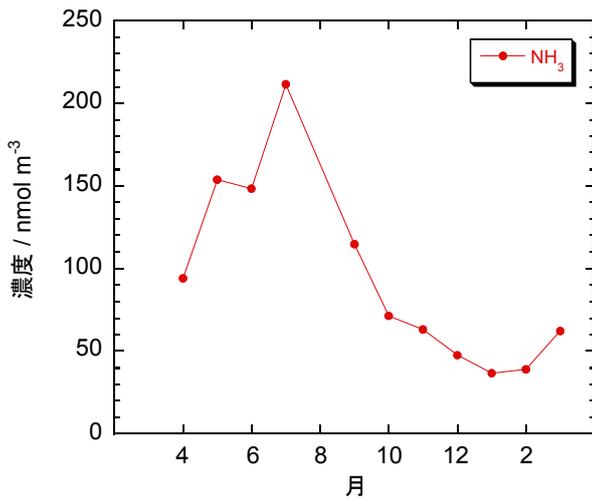


図 1.1 塩基性ガス状成分の経月変化

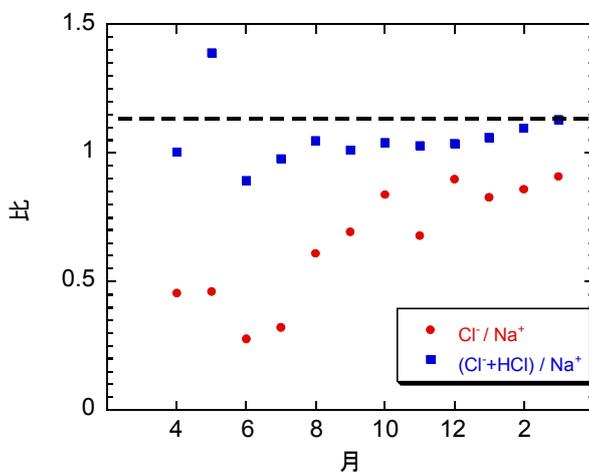


図 1.2 Cl⁻/Na⁺の経月変化 (----海水中の比)

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) 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、春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。これは、塩基性ガス状成分の測定結果が春から夏にかけて高いことや、春先は黄砂による中和機構の結果であると考えられることもできるが、現在のところ明らかではない。今後も継続的に調査を行い、知見を集積し評価を行っていく予定である。

(3) 大気中の O₃ は湯梨浜・若桜ともに他の月と比べ春季に高い濃度であった。これは、成層圏 O₃ の降下による影響及び大陸からの移流による影響と考えられる。

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。

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：越境大気汚染・酸性雨長期モニタリング報告書(平成 20～24 年)、2014
- (3) 気象庁編：海洋観測指針，第 1 部，財団法人気象業務支援センター，p.31 (1999)
- (4) 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.

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	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	H ⁺	nss-SO ₄ ²⁻	nss-Ca ²⁺
		mS/m	μmol/L										
平成26年4月	4.60	1.55	16.6	16.4	15.5	20.7	14.7	1.6	3.8	2.7	25.0	15.8	3.5
平成26年5月	4.85	1.83	18.6	17.2	61.5	17.4	55.7	4.0	9.7	10.3	14.2	15.2	8.4
平成26年6月	4.64	1.43	12.9	15.1	33.0	15.5	30.0	1.5	2.3	3.6	23.0	11.1	1.6
平成26年7月	4.78	1.18	10.0	11.2	24.7	12.9	23.3	1.2	1.5	2.8	16.8	8.6	1.0
平成26年8月	4.80	1.33	9.1	5.6	51.6	6.1	45.8	0.5	1.7	5.1	15.9	6.3	0.7
平成26年9月	4.50	2.77	17.9	12.5	105.4	9.4	94.4	2.5	2.6	10.5	31.3	12.1	0.5
平成26年10月	4.67	5.13	26.7	10.7	301.2	13.0	262.2	5.9	6.0	30.1	21.5	10.8	0.1
平成26年11月	4.30	5.36	34.2	25.2	192.0	25.3	169.2	4.6	5.3	19.4	50.4	23.9	1.5
平成26年12月	4.27	13.03	68.5	51.7	729.0	42.6	648.1	15.3	18.0	74.7	54.3	29.2	3.4
平成27年1月	4.34	8.12	47.6	40.1	390.5	41.4	352.8	9.1	12.8	41.5	45.3	26.2	4.9
平成27年2月	4.35	9.37	55.6	42.2	482.8	39.6	433.1	10.7	19.3	51.8	44.9	29.3	9.6
平成27年3月	4.50	4.06	34.1	31.8	166.7	26.6	145.8	15.8	22.7	16.0	31.5	25.3	19.4
加重平均	4.52	4.45	28.0	21.6	209.1	20.7	185.9	6.1	8.6	21.6	30.0	16.7	4.5

若桜	pH	導電率	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	H ⁺	nss-SO ₄ ²⁻	nss-Ca ²⁺
		mS/m	μmol/L										
平成26年4月	4.87	1.05	11.7	13.6	7.6	13.8	6.8	1.7	4.8	2.3	13.5	11.3	4.6
平成26年5月	5.00	0.73	8.4	10.2	5.9	9.3	6.4	1.5	3.4	2.1	10.0	8.0	3.3
平成26年6月	4.78	0.94	9.3	12.1	5.3	12.4	5.1	1.3	2.5	1.7	16.5	9.0	2.3
平成26年7月	5.25	0.77	7.3	7.8	7.5	24.3	5.5	1.7	1.5	1.7	5.6	6.9	1.3
平成26年8月	4.81	0.64	6.4	4.1	2.7	1.6	1.9	0.4	0.5	0.7	15.6	6.3	0.5
平成26年9月	4.56	1.41	13.1	8.1	10.4	6.8	9.8	0.5	1.5	1.9	27.5	12.5	1.3
平成26年10月	4.94	1.53	9.7	7.4	64.5	7.4	57.8	1.8	2.7	6.0	11.6	6.2	1.4
平成26年11月	4.47	2.48	21.9	18.9	39.1	16.8	40.1	1.9	3.2	4.5	34.0	19.5	2.3
平成26年12月	4.46	3.87	24.5	21.8	173.0	12.9	145.2	7.4	12.4	19.8	34.9	15.7	9.1
平成27年1月	4.51	3.43	26.9	23.7	119.9	28.1	110.9	5.9	9.4	14.3	31.1	20.2	6.9
平成27年2月	4.26	5.54	37.2	38.0	187.9	18.3	148.5	7.9	13.1	19.6	55.5	28.1	9.8
平成27年3月	4.49	3.73	37.4	42.0	117.0	18.9	86.9	9.1	16.7	18.7	32.2	32.1	14.8
加重平均	4.60	2.32	18.4	17.3	71.7	14.1	60.8	3.7	6.3	8.8	25.0	14.8	4.9

表3 乾性沈着調査(パッシブ法)の測定結果 (単位: ppb)

期間	湯梨浜町 (衛生環境研究所)				若桜町 (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26年	4月	49.5	1.4	1.5	4.3	61.2	0.5	0.6	1.6	
	5月	48.6	1.9	1.4	3.9	65.6	1.9	0.7	1.9	
	6月	33.3	1.1	1.2	3.6	46.3	0.8	0.6	1.7	
	7月	31.6	2.4	0.6	2.9	33.1	1.0	0.2	2.0	
	8月	27.9	-	1.7	3.3	26.0	0.9	0.3	1.5	
	9月	32.6	0.8	0.6	2.9	-	-	0.1	1.5	
	10月	33.7	0.9	1.8	3.8	39.6	0.9	0.3	1.9	
	11月	30.6	0.8	2.3	4.6	36.3	0.4	0.6	1.7	
	12月	33.4	3.5	1.9	4.0	35.9	1.0	1.1	3.2	
	平成27年	1月	35.1	0.9	1.7	3.2	-	-	-	-
		2月	38.6	1.5	1.6	3.4	45.8	1.3	1.0	4.9
		3月	42.1	1.8	1.6	4.4	47.8	0.9	0.4	3.3
最大	49.5	3.5	2.3	4.6	65.6	1.9	1.1	4.9		
最小	27.9	0.8	0.6	2.9	26.0	0.4	0.1	1.5		
平均	36.4	1.5	1.5	3.7	43.8	1.0	0.5	2.3		

※- は欠測

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	59.98	32.47	23.62	51.82	7.43	10.66	9.97	100.06	11.24	19.49	28.43	94.08
5月	69.59	34.99	24.17	52.35	7.55	18.14	12.55	102.66	10.32	20.35	48.66	153.64
6月	75.60	18.85	11.94	43.02	6.71	7.79	9.46	122.03	10.67	7.64	26.54	148.22
7月	55.52	16.06	13.57	42.20	4.41	2.81	4.86	86.81	7.64	12.23	27.69	211.56
8月	30.90	8.67	23.89	39.09	3.04	2.09	4.34	47.51	2.44	9.84	17.14	-
9月	38.01	15.18	52.44	76.10	5.63	6.20	10.48	49.32	1.81	6.14	24.50	114.56
10月	32.94	13.90	95.16	113.52	9.06	11.27	17.03	38.57	2.16	7.93	23.14	71.43
11月	35.23	17.87	34.99	51.57	4.16	3.84	5.83	59.92	2.73	13.46	18.10	63.12
12月	30.78	18.69	54.36	60.44	3.09	3.59	6.51	59.87	1.07	15.90	8.36	47.56
1月	45.48	28.68	66.52	80.42	2.93	8.42	11.25	82.81	2.25	24.48	18.96	36.61
2月	37.97	26.51	69.43	80.80	4.34	6.21	8.87	69.64	2.48	17.25	19.22	38.84
3月	35.93	27.51	55.58	61.05	5.32	8.84	9.57	59.73	3.93	13.72	13.45	62.22

※- は欠測