

平成 28 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、湖沼や土壌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 28 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」という。）及び八頭郡若桜町つくよね（氷ノ山スキー場、以下「若桜」という。）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 28 年 4 月 4 日から平成 29 年 4 月 3 日までとした。



①湯梨浜(鳥取県衛生環境研究所)

②若桜(氷ノ山スキー場)

図 1 調査地点

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」という。）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。

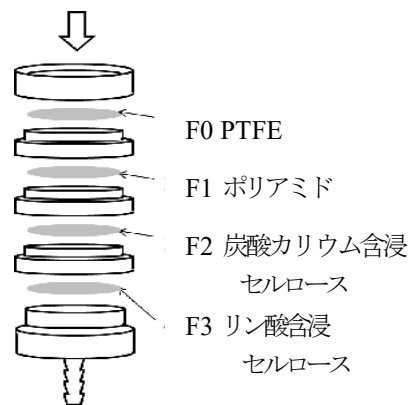


図 2 フィルターパック法模式図

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ヶ月分を降水量で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 28 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 4.29 (11、12 月)、若桜は 4.41 (11 月) と年間最低値を示した。年間の変動範囲は、湯梨浜 4.29~4.94、若桜 4.41~5.21 であった。

両観測地点の加重年平均値は湯梨浜 4.62、若桜 4.76 となり、この値は平成 27 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 4.83²⁾ 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。

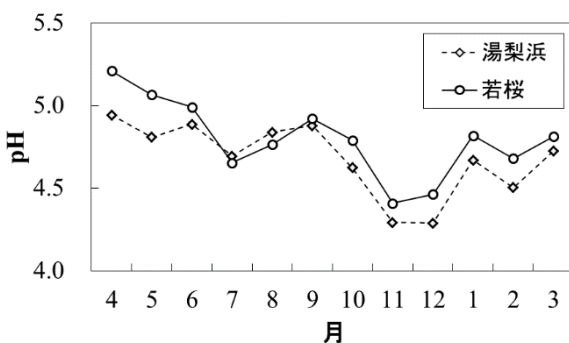


図 3 降水 pH の経月変化

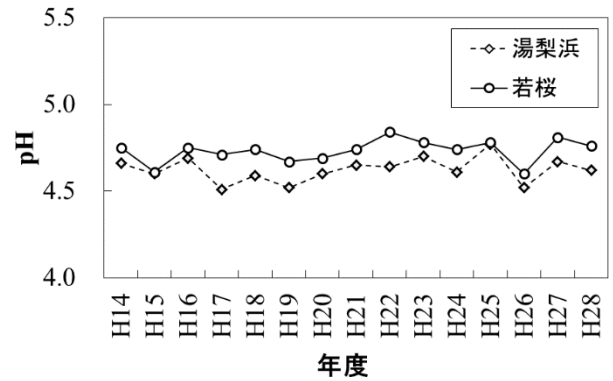


図 4 降水 pH 加重平均値の経年変化

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、11~3 月までの期間が年間で高い濃度を示した。

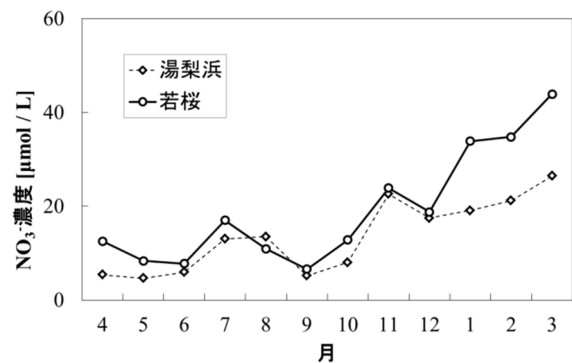


図 5 降水中 NO_3^- 濃度の経月変化

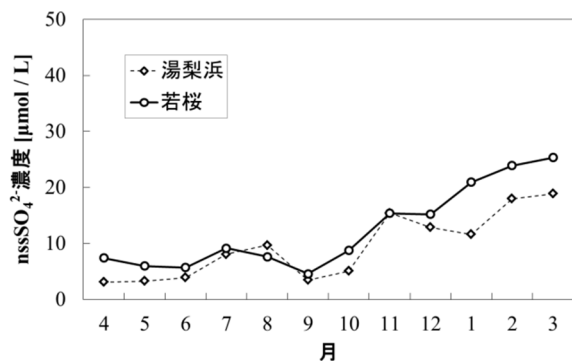


図 6 降水中 nss-SO_4^{2-} 濃度の経月変化

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 28 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5月に最高値を示し、7～9月に向かって低下した後、徐々に上昇している（図8）。若桜の1月は大雪のためサンプラーが雪の中に埋没していたので欠測とした。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。

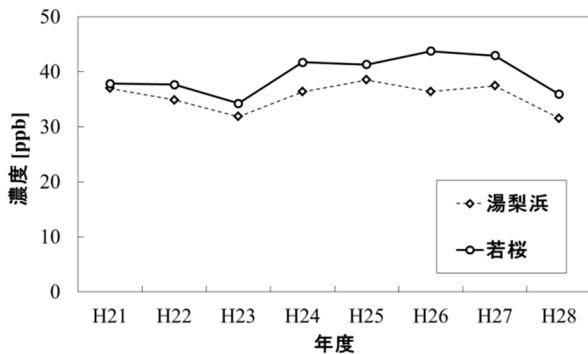


図7 乾性沈着オゾン (O₃) 濃度の経年変

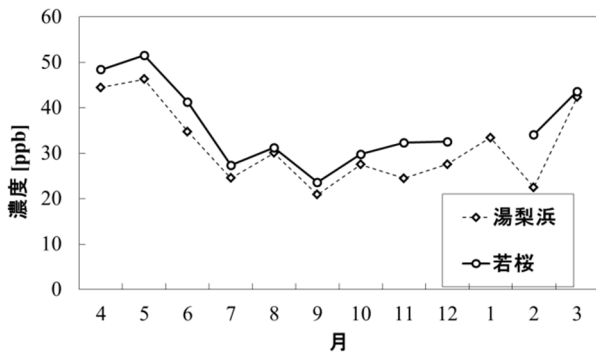


図8 乾性沈着オゾン (O₃) 濃度の経月変

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。7月は吸引ホースが劣化により破損していたため欠測とした。Na⁺、Cl⁻は8～9月及び1～3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、HCl 濃度は一年を通してあまり変化はなかった。SO₂ は4～6月、10～12月に高くなった。塩基性ガス状成分の NH₃ については、4～9月に高くなった。これは、NH₃ 濃度は周辺発生源からの寄与が大きく、4～9月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（農業用肥料など）の影響などが原因と考えられている。³⁾

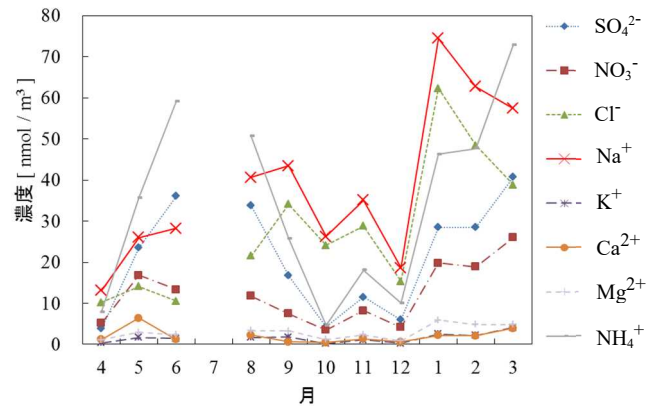


図9 粒子状物質のイオン成分濃度の経月変化

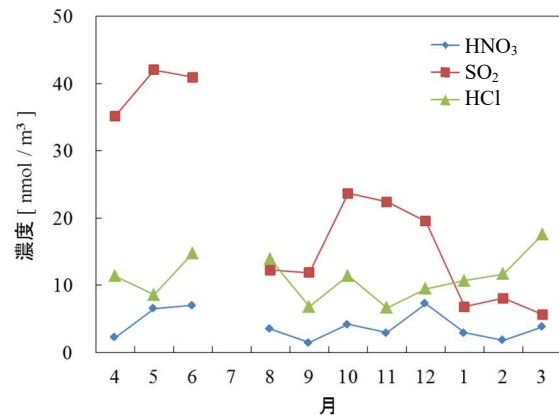


図10 酸性ガス状成分の経月変化

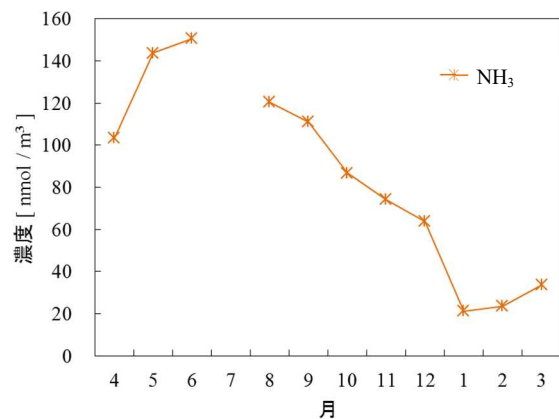


図11 塩基性ガス状成分の経月変化

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、11 月～12 月に低くなる傾向であった。

(2) 9～12 月までは、昨年までと同様に降水中の NO_3^- と nss-SO_4^{2-} が高くなると pH が低くなる傾向がみられたが、それ以降は NO_3^- と nss-SO_4^{2-} が高くなっているものの異なる傾向がみられた。この原因については不明である。

(3) 大気中から捕集した降水の酸性化に寄与すると考えられるガス状成分である SO_2 の濃度は、4～6 月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。

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, (2016)
- 2) 環境省：平成 27 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) 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28年4月	4.94	1.33	9.5	12.6	39.8	11.3	34.7	1.5	2.9	4.1	11.4	7.4	2.2
平成28年5月	4.81	1.36	8.5	8.3	48.1	1.9	41.0	2.1	4.8	5.3	15.6	6.0	3.8
平成28年6月	4.89	0.62	6.0	7.8	6.3	5.8	4.9	0.7	1.8	1.7	13.0	5.7	1.7
平成28年7月	4.69	1.40	10.5	17.0	24.2	12.8	22.5	1.0	1.9	2.7	20.2	9.1	1.4
平成28年8月	4.84	1.15	9.5	10.9	35.7	12.2	31.4	1.1	1.7	3.7	14.5	7.6	1.0
平成28年9月	4.88	2.41	12.5	6.6	145.8	5.7	129.9	2.9	2.7	13.1	13.2	4.6	-0.2
平成28年10月	4.62	1.62	11.0	12.8	40.1	4.6	36.3	1.3	2.0	4.3	23.8	8.7	1.2
平成28年11月	4.29	6.08	29.4	23.9	254.3	15.0	231.5	5.3	7.0	24.0	51.0	15.4	1.9
平成28年12月	4.29	5.58	26.8	18.8	208.0	11.3	190.9	4.1	5.8	19.8	51.4	15.2	1.6
平成29年1月	4.67	12.15	54.1	33.9	592.2	25.4	545.9	13.0	14.7	58.4	21.4	20.9	2.5
平成29年2月	4.50	8.15	42.4	34.8	336.9	27.6	304.2	7.1	9.1	32.2	31.3	23.9	2.3
平成29年3月	4.72	6.15	39.1	43.9	253.9	41.8	226.7	5.9	11.6	25.5	18.8	25.4	6.5
加重平均	4.62	4.42	22.8	18.7	191.1	14.0	173.9	4.3	5.6	18.6	23.8	12.2	1.7

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28年4月	5.21	0.48	3.5	5.4	6.9	3.3	5.7	1.0	1.8	1.8	6.2	3.1	1.7
平成28年5月	5.07	0.41	3.4	4.7	3.6	2.1	2.6	0.8	1.6	1.6	8.6	3.3	1.5
平成28年6月	4.99	0.53	4.0	5.9	2.6	5.4	1.7	0.9	1.5	1.5	10.2	3.9	1.4
平成28年7月	4.65	1.01	8.3	13.0	6.2	13.5	4.7	0.9	1.5	1.6	22.2	8.1	1.4
平成28年8月	4.77	1.05	9.9	13.5	5.0	16.0	4.1	1.0	1.6	1.6	17.2	9.7	1.5
平成28年9月	4.92	0.45	3.7	5.2	5.8	1.9	4.7	0.8	1.3	1.6	12.0	3.4	1.2
平成28年10月	4.79	1.27	6.7	8.0	28.5	0.9	25.8	1.2	1.9	3.5	16.2	5.1	1.4
平成28年11月	4.41	2.85	19.1	22.6	61.5	10.2	61.2	2.1	4.2	7.0	39.0	15.4	2.9
平成28年12月	4.46	2.79	16.6	17.5	63.5	10.0	61.9	2.0	3.8	7.2	34.5	12.9	2.4
平成29年1月	4.82	3.80	20.5	19.1	159.3	10.7	145.7	3.4	4.1	15.1	15.2	11.6	0.8
平成29年2月	4.68	3.50	24.0	21.2	109.8	21.4	99.6	3.1	3.1	10.4	20.9	18.0	0.9
平成29年3月	4.81	3.86	26.8	26.4	139.1	26.4	130.2	3.7	6.6	14.2	15.4	18.9	3.7
加重平均	4.76	2.01	13.0	13.9	60.2	10.5	55.4	1.9	2.8	6.5	17.5	9.6	1.5

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28年 4月	44.4	0.9	0.3	3.4	48.4	0.5	0.5	1.9
5月	46.3	2.1	1.6	4.1	51.5	1.3	0.5	1.7
6月	34.7	1.6	1.2	3.4	41.3	0.5	0.5	1.6
7月	24.5	2.1	0.5	1.8	27.3	3.4	1.2	3.1
8月	30.1	3.5	0.8	2.2	31.2	0.9	0.3	1.1
9月	20.8	1.8	1.5	2.6	23.6	1.7	0.5	1.5
10月	27.5	1.5	2.2	3.9	29.8	0.6	1.1	2.2
11月	24.4	1.1	2.6	4.2	32.3	0.4	1.4	2.2
12月	27.5	0.3	2.7	4.5	32.5	0.4	1.5	2.8
平成29年 1月	33.4	0.3	1.7	3.5	-	-	-	-
2月	22.5	1.1	2.1	4.5	34.1	1.0	2.7	4.2
3月	42.3	0.4	1.6	3.7	43.5	1.5	1.9	3.5
最大	46.3	3.5	2.7	4.5	51.5	3.4	2.7	4.2
最小	20.8	0.3	0.3	1.8	23.6	0.4	0.3	1.1
平均	31.5	1.4	1.6	3.5	35.9	1.1	1.1	2.3

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	3.87	5.14	10.24	13.09	0.38	1.21	1.09	7.90	2.23	35.18	11.38	103.34
5月	23.53	16.79	14.07	25.96	1.70	6.37	2.97	35.64	6.56	42.02	8.58	143.70
6月	36.10	13.31	10.50	28.20	1.47	1.20	2.37	59.12	7.03	40.92	14.75	150.65
7月	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8月	33.76	11.79	21.53	40.62	1.66	2.27	3.32	50.66	3.50	12.25	13.85	120.51
9月	16.76	7.46	34.08	43.41	1.76	0.57	3.29	25.73	1.49	11.90	6.82	111.05
10月	4.22	3.47	24.10	26.23	0.24	0.43	1.21	4.57	4.17	23.65	11.40	86.82
11月	11.55	8.18	28.80	35.05	1.08	1.34	2.31	18.03	2.94	22.42	6.62	74.17
12月	6.00	4.14	15.32	18.62	0.26	0.58	0.89	10.00	7.27	19.54	9.49	63.84
1月	28.50	19.78	62.31	74.46	2.49	2.20	5.89	46.24	2.91	6.82	10.69	21.23
2月	28.47	18.90	48.43	62.74	2.19	2.08	4.86	47.66	1.84	8.08	11.66	23.62
3月	40.68	25.97	38.85	57.41	4.08	3.91	4.81	72.86	3.84	5.66	17.52	33.71