

鳥取県における酸性雨の状況について(平成24～令和元年度)

【大気・地球環境室】

村田智穂、尾川成彰^{※1}、山添良太^{※2}

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（ SO_2 ）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。酸性雨の影響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ることによって生態系に影響を及ぼすことが懸念されている。

酸性雨対策推進に必要な基礎データの集積を行うため、当所では昭和62年度（1987年度）から継続して県内の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。今回は、前回報告²⁾した後の平成24年度（2012年度）から令和元年度（2019年度）までに実施した湯梨浜町と若桜町の2地点での調査結果をまとめたので報告する。

2. 調査方法

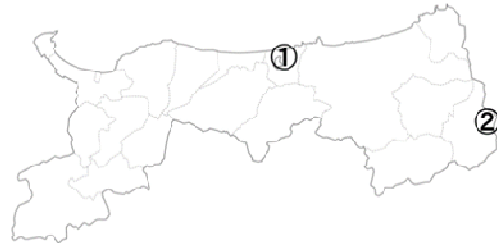
本調査は、「酸性雨全国調査実施要領(全国環境研協議会・酸性雨広域大気汚染調査研究部会)」に従って実施した。

2.1 調査期間

平成24年度～令和元年度（平成31年度）

2.2 調査地点

調査地点を図1に示す。鳥取県東伯郡湯梨浜町南谷（当所屋上、以下「湯梨浜町」という。）及び鳥取県八頭郡若桜町つくよね（氷ノ山スキー場、以下「若桜町」という。）の2ヶ所で、湿性沈着、乾性沈着調査を行った。



- ① 湯梨浜町(鳥取県衛生環境研究所)
- ② 若桜町(氷ノ山スキー場)

図1 調査地点

2.3 試料採取方法

2.3.1 湿性沈着調査

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試料とした。採取期間は2週間とし、サンプリングは原則2回/月の頻度で行った。

2.3.2 乾性沈着調査

パッシブサンプラー（小川商会製）を用いて、目的のガス成分を吸収する試薬、あるいは目的のガス成分と反応する試薬が含浸されたろ紙を一定期間大気に暴露させることにより大気中のオゾン（ O_3 ）、アンモニア（ NH_3 ）、二酸化窒素（ NO_2 ）、窒素酸化物（ NO_x ）を捕集し試料とした（表1参照）。

採取期間は1ヶ月間とし、毎月サンプリングを行った。

3 測定方法

3.1 湿性沈着

捕集した降水は、捕集量を計測し、pH、電気伝導率（EC）、を測定した後、濾過して（メンブランフィルター 孔径 $0.45\mu\text{m}$ 、親水性PTFE製、 $\phi 25\text{mm}$ ）イオンクロマトグラフ法（DIONEX ICS-2100）によりイオン成分（ SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ ）の分析を行った。各採取期間の測定値を当該期間の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書(第2版)(環境省)」に準拠した。

※1 現 鳥取県循環型社会推進課 ※2 現 鳥取県西部総合事務所環境建築局

3.2 乾性沈着

乾性沈着の測定項目とその捕集方法（パッシブサンプラーの捕集ろ紙の種類（含侵させる薬液の種類等）及び分析対象成分等を以下及び表1に示す。

- O₃ : O₃が(NaNO₂+K₂CO₃)含浸ろ紙上でNO₂⁻と反応して生成したNO₃⁻を捕集。NO₃⁻を抽出・分析し大気中O₃濃度へ換算。
- NH₃ : クエン酸含浸ろ紙上にNH₄⁺として捕集
- NO₂ : トリエタノールアミン (TEA) 含浸ろ紙上にNO₂⁻として捕集。
- NO_x : NOが(TEA+PTIO※3)含浸ろ紙上の酸化剤(PTIO)でNO₂に酸化されてNO₂⁻として捕集。

⇒NO₂濃度と合わせてNO_x(NO+NO₂)とする。

捕集後のパッシブサンプラーの測定項目毎の捕集ろ紙を超純水中に浸漬して測定対象成分(イオン)を抽出し、イオンクロマトグラフ法で分析した。

なお、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NO₂、NO_x、SO₂、O₃およびNH₃濃度の測定方法(全環研パッシブ調査用)全国環境研協議会 酸性雨調査研究部会発行 H20.3初版 令和2年2月改定」を参照されたい。

表1 乾性沈着における測定項目

測定項目	捕集ろ紙の種類	分析対象成分
O ₃	(NaNO ₂ +K ₂ CO ₃)含浸ろ紙	NO ₃ ⁻
NH ₃	クエン酸含浸ろ紙	NH ₄ ⁺
NO ₂	トリエタノールアミン(TEA)含浸ろ紙	NO ₂ ⁻
NO _x	(TEA+PTIO※3)含浸ろ紙	NO ₂ ⁻

※3 PTIO(2-phenyl-4,4,5,5-tetramethylimidazoline-3-oxide-1-oxyl)

4. 結果及び考察

4.1 湿性沈着

4.1.1 測定結果

各地点における各調査年度の降水成分測定結果を表2に示す。

表2 湿式沈着法による湯梨浜町と若桜町における成分濃度

		湯梨浜町 (衛生環境研究所)											
平成(年度)		降水量	pH	EC	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	H ⁺	nss-SO ₄ ²⁻	nss-Ca ²⁺
		(mm)		(mS/m)	(μEq/L)								
2012	H24	1525.5	4.61	4.51	25.0	201.6	25.6	181.0	4.5	41.2	24.3	39.4	10.5
2013	H25	1918.7	4.77	3.53	22.8	169.9	24.6	149.2	4.4	37.8	17.0	34.0	9.6
2014	H26	1918.6	4.52	4.45	21.6	209.1	20.7	185.9	6.1	43.2	30.0	33.4	9.0
2015	H27	1670.9	4.67	3.12	18.8	143.2	16.8	125.4	4.0	29.0	21.5	28.2	5.6
2016	H28	2057.4	4.62	4.40	18.7	191.1	14.0	173.9	4.3	37.2	23.8	24.4	3.4
2017	H29	1794.0	4.60	3.65	17.4	213.4	10.1	176.9	4.5	38.7	25.2	25.1	6.2
2018	H30	1676.1	4.82	2.94	21.2	156.0	20.2	135.3	3.7	29.6	15.3	22.9	6.6
2019	R01	1508.89	4.60	4.22	25.1	208.3	23.5	178.5	4.8	42.2	24.8	27.4	7.2
		若桜町 (氷ノ山スキー場地点)											
平成(年度)		降水量	pH	EC	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	H ⁺	nss-SO ₄ ²⁻	nss-Ca ²⁺
		(mm)		(mS/m)	(μEq/L)								
2012	H24	2241.1	4.74	2.11	17.2	59.1	17.6	55.0	1.7	12.0	18.3	27.6	6.5
2013	H25	2405.6	4.78	1.78	15.1	55.0	15.4	50.3	2.5	13.8	16.6	26.6	6.6
2014	H26	2413.0	4.60	2.30	17.3	71.7	14.1	60.8	3.7	17.6	25.0	29.6	9.8
2015	H27	2103.5	4.81	1.28	13.7	29.5	13.1	25.9	1.8	8.4	15.5	22.8	6.0
2016	H28	2363.5	4.76	2.01	13.9	60.2	10.5	55.4	1.9	13.0	17.5	19.2	3.0
2017	H29	2032.3	4.63	1.81	12.8	49.5	8.1	41.3	2.0	11.2	23.4	20.4	5.2
2018	H30	2044.8	4.89	1.36	14.4	48.0	11.2	42.7	2.0	10.3	12.8	16.4	5.7
2019	R01	2015.4	4.62	2.12	16.5	69.9	15.6	66.4	2.0	14.0	24.3	23.7	5.1

4.1.2 pHの経年変化及び月変化(季節変化)

降水のpH (年加重平均値 $-\log \Sigma (10^{-\text{pHi}} \times \text{Qi}) / \Sigma \text{Qi}$) の経年変化を図2に示す。どちらの地点においても、一般的に酸性雨とされるpH5.6を下回る降水が継続的に観測されており、ほぼ横ばいで推移している。

※pHi：各月のpH値、Qi：各月の降水量(mm)

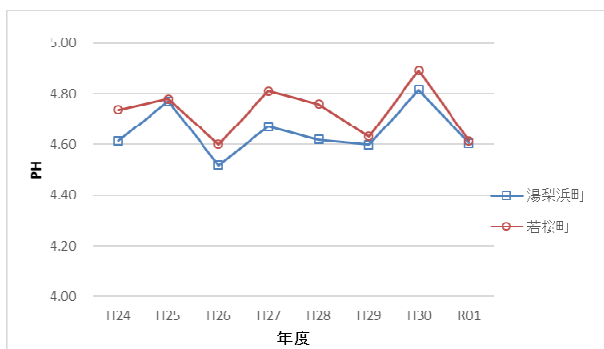


図2 降水pHの年加重平均値の経年変化

降水のpH (H24年度～R01年度の月別pHの平均値)の経月変化を図3に示す。どちらも春季(3～5月)から夏季(6～8月)にかけて高く、冬季(12～1月)に低くなる傾向を示していた。pH(月加重平均値)の変動範囲は、若桜町が4.51～4.93、湯梨浜町が4.44～4.92であり、若桜町よりも湯梨浜町の方が低くなる傾向がみられた。

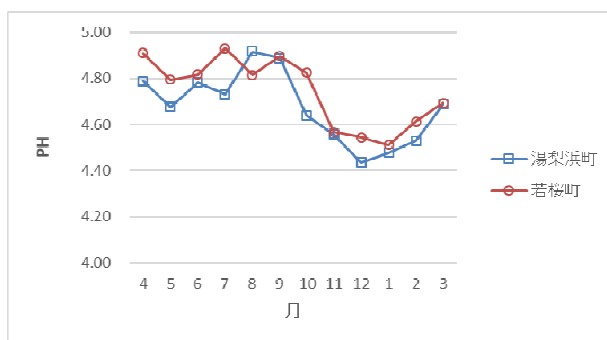


図3 降水pHの月(季節)変化(H24～R01月平均値)

4.1.3 降水の溶存イオン組成図

降水中の溶存イオン組成の例として、2調査地点のR01年度の年加重平均値を図4、5に示す。2地点ともに海塩由来成分(Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Cl⁻、SO₄²⁻)の比率が高く、調査年度を通じて、その傾向は同様であった。

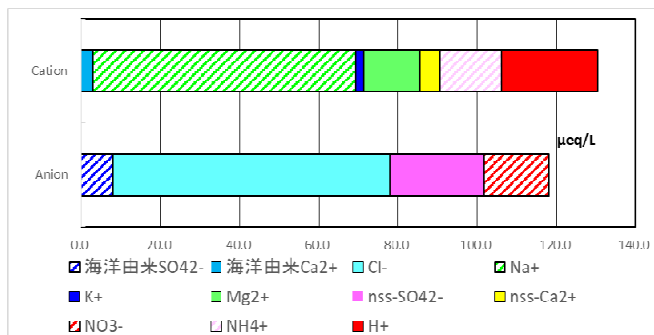


図4 最近の降水のイオン組成 (R01年度湯梨浜町)

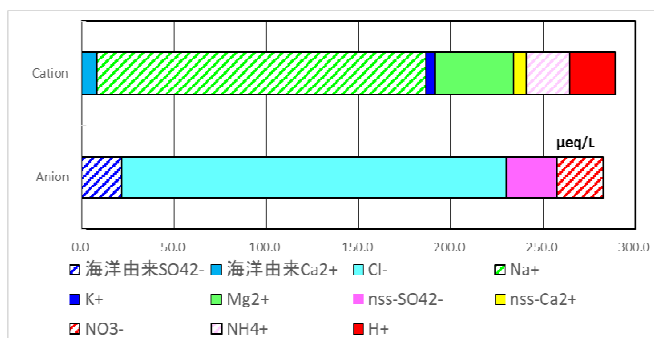


図5 イオン組成図 (R01年度若桜町)

※nss: non sea salt 非海塩由来

※ $nss-SO_4^{2-} = SO_4^{2-} - 0.0607 \times Na$; SO_4^{2-} は海塩由来と非海塩由来を分けるため、 Na^+ は全て海塩由来として、 Na^+ 濃度と海水中での SO_4^{2-} と Na^+ のモル濃度比(SO_4^{2-}/Na^+)とを用いて算出したもの。

※ $nss-Ca^{2+} = Ca^{2+} - 0.0224 \times Na$; Ca^{2+} は海塩由来と非海塩由来を分けるため、 Na^+ は全て海塩由来として、 Na^+ 濃度と海水中での Ca^{2+} と Na^+ のモル濃度比(Ca^{2+}/Na^+)とを用いて算出したもの。

4.1.4 酸成分と塩基成分の経年変化

pHは酸の濃度(H⁺濃度)を示す値であり、酸成分と

塩基成分とのバランスによって決まる。降水中の酸濃度は、 $nss-SO_4^{2-}$ と NO_3^- の濃度に大きく左右され、一方、塩基濃度は、 NH_4^+ と $nss-Ca^{2+}$ の濃度に大きく左右されていると考えられる。そこで、関係するイオンの価数を考慮した当量濃度 ($\mu eq/L$) で表現し、

- ・酸成分濃度= $[nss-SO_4^{2-}] \times 2 + [NO_3^-]$
- ・塩基 (中和) 成分濃度= $[NH_4^+] + [nss-Ca^{2+}] \times 2$

として、2地点の経年変化を図6、7に示す。

図6、7より、両地点で酸成分も塩基成分もH24からH29年度にかけて濃度が低下しているが、R01年度にかけて再び上昇している。なお、湯梨浜町の方が若桜町よりも両成分とも濃度が高くなっているが、平野部の沿岸部地域である湯梨浜町は、大陸からの越境影響をより強く受けたことが考えられる。

また図6、7より酸成分と塩基成分 (中和に寄与する成分) のグラフの動きの傾向が類似しており、全体として、酸成分濃度と塩基成分濃度の差 (残存酸成分濃度) は、大きな変化はないことが示唆された。

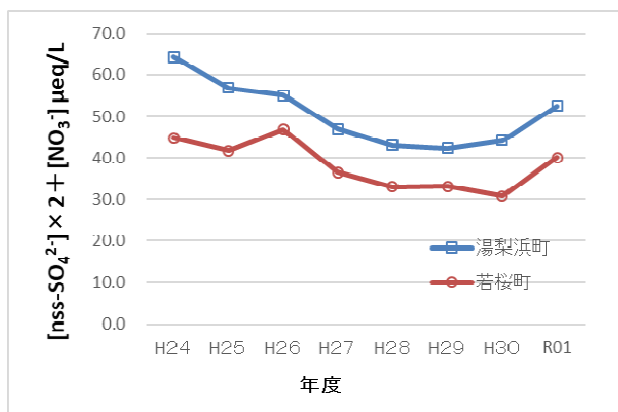


図6 酸成分濃度の経年変化 (年加重平均値)

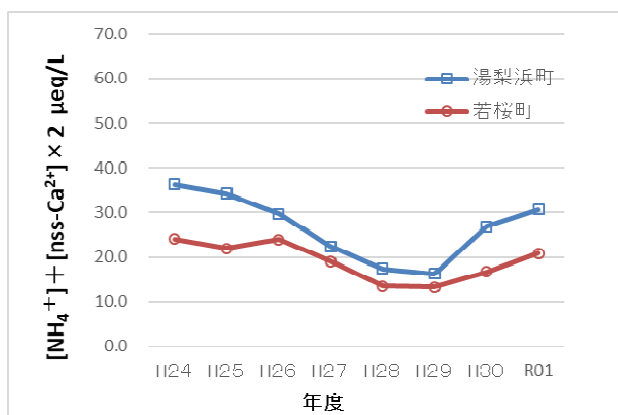


図7 塩基成分濃度の経年変化 (年加重平均値)

図8に酸成分濃度から塩基 (中和) 成分濃度を引いた値 (残存酸成分濃度) の経年変化を示した。図8のグラフの値の推移とpHの経年変化 (図2) のグラフの推移とが逆に連動しており、 H^+ 濃度との負の相関性を確認することができた。

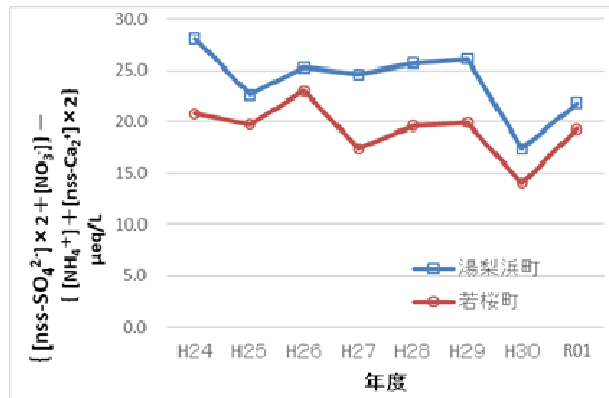


図8 酸成分濃度－塩基成分濃度の経年変化

4.1.5 酸性化に寄与する成分

降水のpH低下に寄与する主要な成分は、 HNO_3 と H_2SO_4 であり、 $NO_3^-/nss-SO_4^{2-}$ を用いて算出した当量濃度比を調べることで酸性化への寄与割合を推定することができる。 $NO_3^-/nss-SO_4^{2-}$ 比の経年変化を図9に示す。

図9より、降水の酸性化には HNO_3 より H_2SO_4 の寄与割合が大きいことが確認できた。また湯梨浜町においては、変動傾向より HNO_3 の寄与割合が増加していることが示唆された。

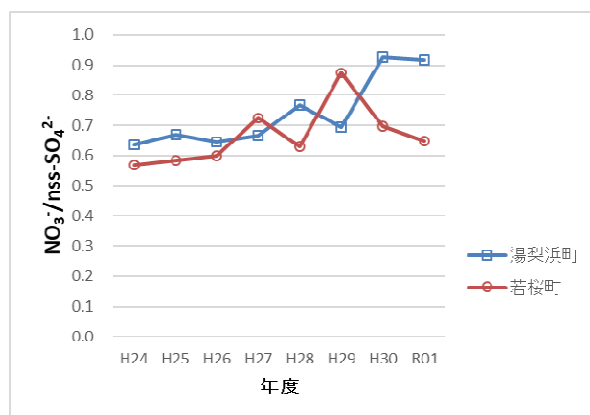


図9 $NO_3^-/nss-SO_4^{2-}$ 比 (経年)

H24年度～R01年度の平均月別での $NO_3^-/nss-SO_4^{2-}$ の当量濃度比を図10に示す。秋季から冬季にかけて NO_3^- の寄与割合が上昇し、夏季に低い値を示していた。

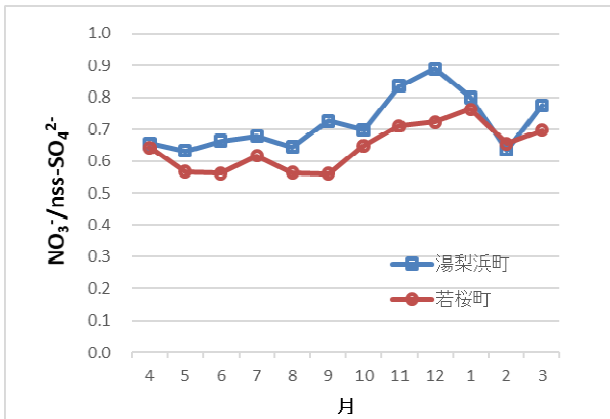


図10 NO₃⁻/nss-SO₄²⁻比 (経月)

4.1.6 中和に寄与する成分

降水中の酸成分の中和に寄与する主要な成分は、NH₃とCaCO₃であり、Ca²⁺は海塩由来成分以外の影響を把握するためnss-Ca²⁺で評価を行った。

酸性化に寄与する成分と同様に、中和への寄与割合を示すNH₄⁺/nss-Ca²⁺比の経年変化を図11に示す。

図11より、降水の中和に寄与する成分のうちでは、NH₃の方が寄与度が大きいことが示唆された。

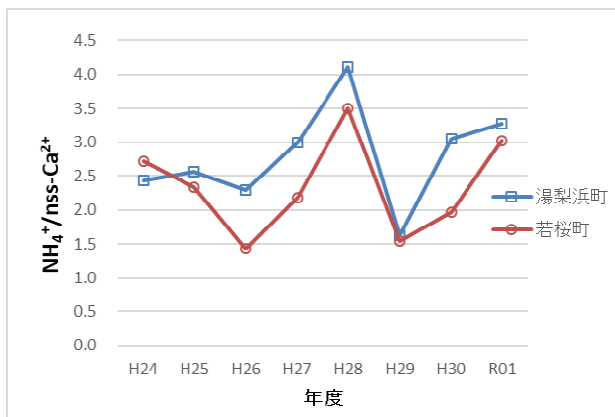


図11 NH₄⁺/nss-Ca²⁺比 (経年)

H24年度～R01年度の平均経月NH₄⁺/nss-Ca²⁺比の変化を図12に示す。春季においては、特にNH₄⁺/nss-Ca²⁺比が低くなる。これは、この時期に飛来する黄砂に含まれるCaの寄与の影響と考えられる。

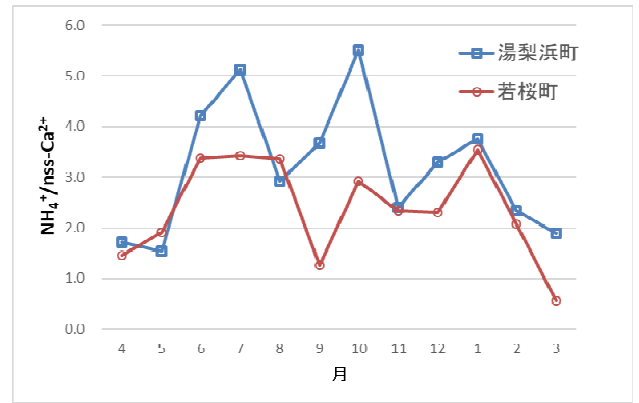


図12 NH₄⁺/nss-Ca²⁺比 (経月)

4.1.7 イオン成分の年間沈着量

地表面に降下した大気汚染物質等の単位面積当たりの量を年加重平均値濃度及び年間降水量より算出した値を年間沈着量とした。イオン成分の年間沈着量の経年変化を図13、14に示す。

各年度における年間沈着量の変動を見てみると、海に近い湯梨浜町だけでなく、海から離れている若桜町においても、量的には湯梨浜町より低くなるが、海塩由来イオン成分が大きく関与していることが分かった。また若桜町は湯梨浜町に比べて年間沈着量が少なかった。

次に、降水におけるpHへの影響が大きい非海塩由来イオンに注目すると、2地点とも近年は同様の傾向で推移していることが確認された。

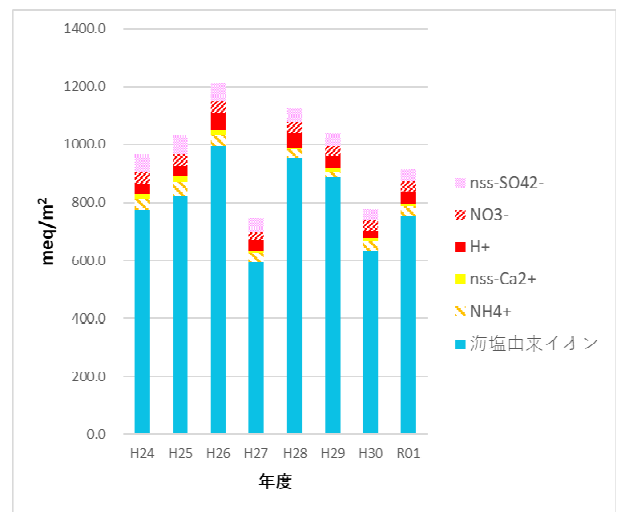


図13 年間沈着量 (湯梨浜町)

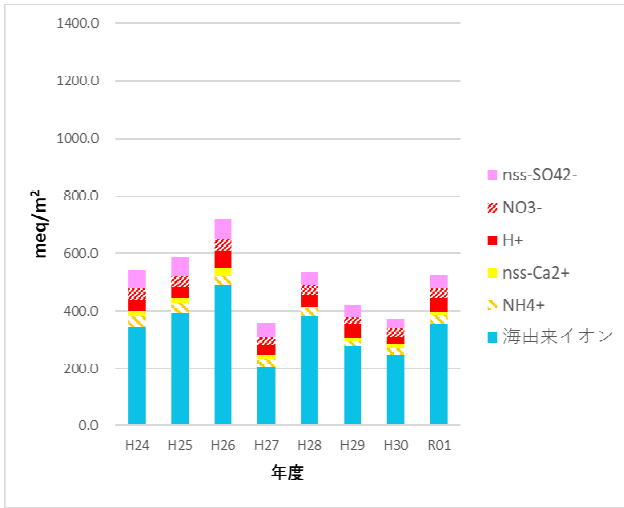


図14 年間沈着量 (若桜町)

さらに、それぞれの成分ごとの沈着量経年変化について図15から図19に示す。

nss-SO₄²⁻の年間沈着量は、2地点ともなだらかな減少傾向が見られる。中国でのSO₂排出量もH19年以降に漸減したとの報告もあり、その報告と整合する¹⁾。

その他の成分についても、2地点ともほぼ同様な傾向であり、NO₃⁻は横ばいでNH₄⁺については、H29年度まで減少傾向であったが、H30年度以降に再び上昇している。nss-Ca²⁺については、H26年度からH28年度までは、減少傾向であったが、H29年度以降は横ばい傾向であった。

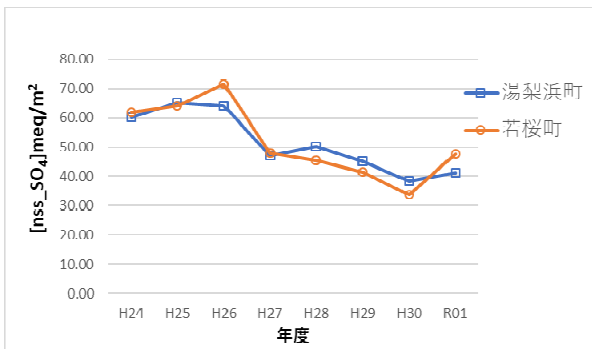


図15 年間沈着量 (nss-SO₄²⁻) の推移

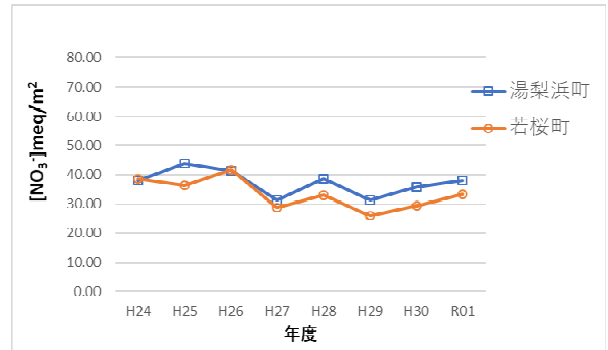


図16 年間沈着量 (NO₃⁻) の推移

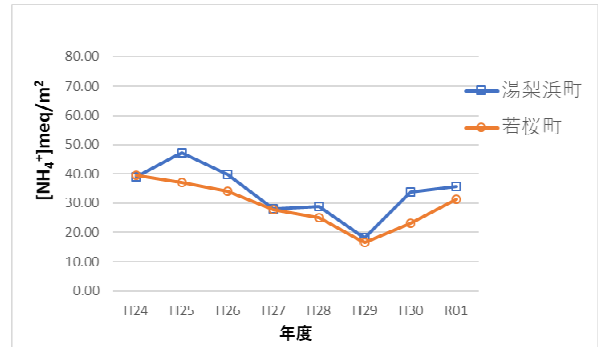


図17 年間沈着量 (NH₄⁺) の推移

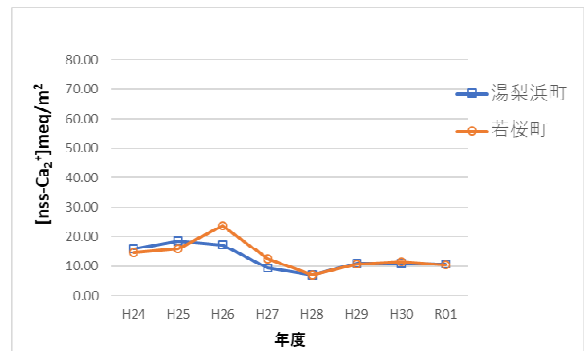


図18 年間沈着量 (nss-Ca²⁺) の推移

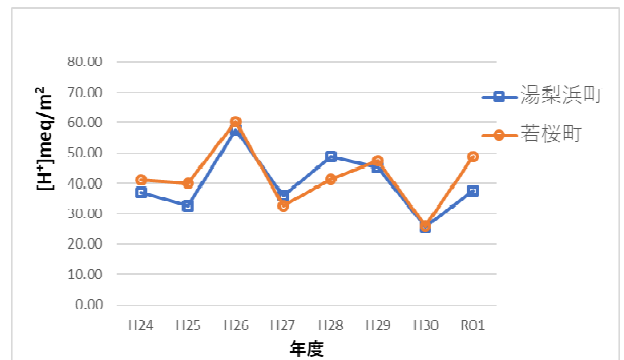


図19 年間沈着量 (H⁺) の推移

4.1.8 関係イオン成分の沈着量の月変化(季節変化)

関係する全成分 (イオン) の沈着量の月変化 (季節変化) のH24年度～R01年度の平均値を図20、21に示す。どちらの地点においても沈着量は、10月から3月にかけて多く、4月～8月は少なかった。

次にそれぞれの成分ごとの沈着量の月変化（季節変化）について図22から図26に示した。非海塩由来成分では、2地点とも秋季から冬季にかけて nss-SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ の沈着量が多くなる傾向にあった。また、 H^+ 沈着量は冬季に多かった。

なお、イオン成分の沈着量が、10月～3月にかけて冬季を中心に多くなるのは、化石燃料の使用量増加に伴う汚染物質の排出増加に加え、冬季の北西季節風の影響による、大陸からの汚染物質の移流と海塩粒子の増加に起因すると考えられる。

nss-Ca^{2+} については11月から3月にかけて多く、これは、黄砂飛来時期と一致する。

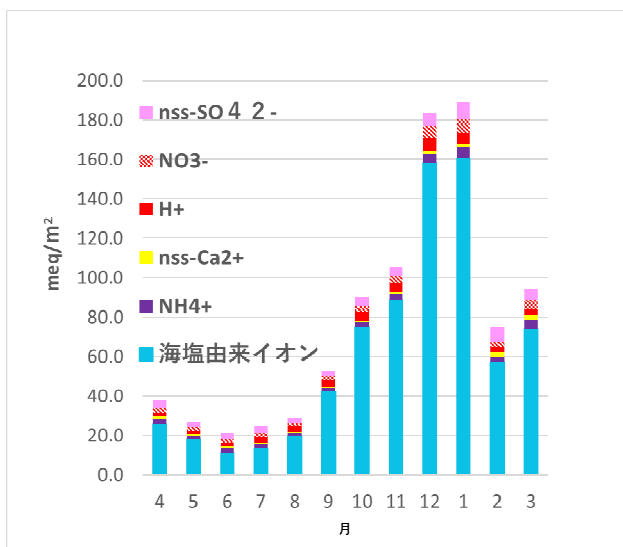


図20 関係する全イオン成分沈着量の月変化（季節変化）（湯梨浜町）

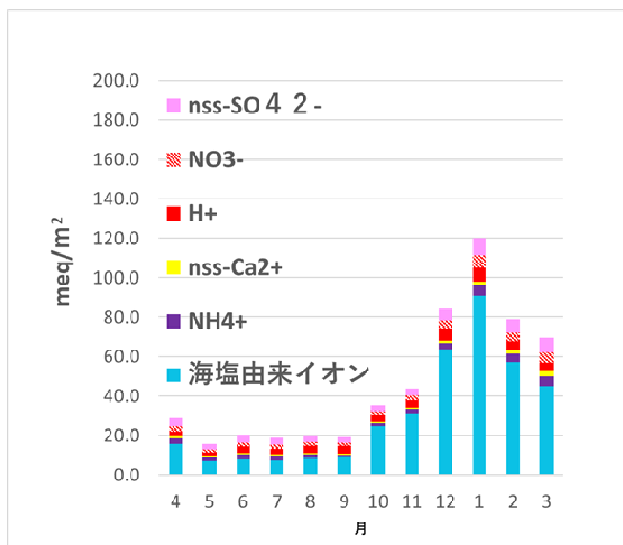


図21 関係する全イオン成分沈着量の月変化（季節変化）（若桜町）

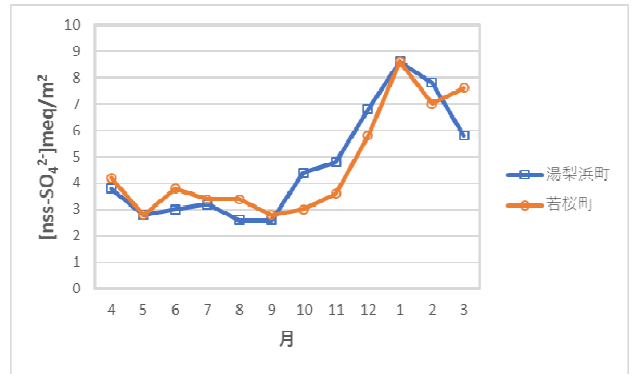


図22 沈着量の月変化（季節変化）（ nss-SO_4^{2-} ）

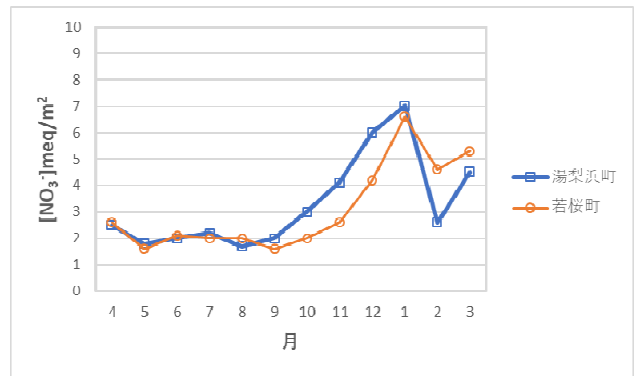


図23 沈着量の月変化（季節変化）（ NO_3^- ）

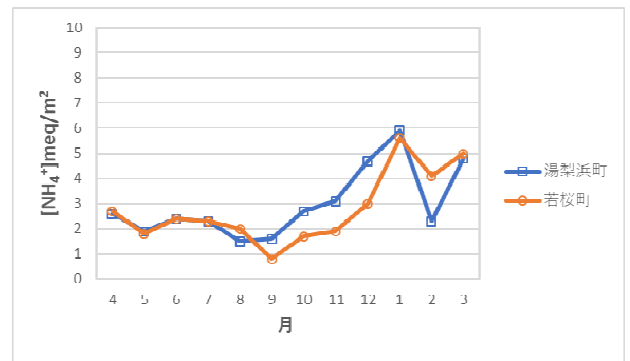


図24 沈着量の月変化（季節変化）（ NH_4^+ ）

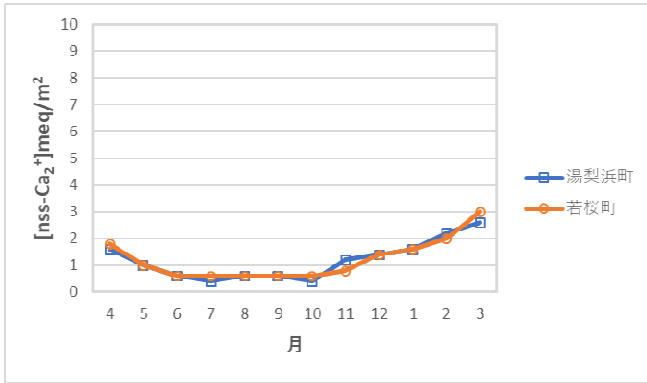


図25 沈着量の月変化 (季節変化) (nss-Ca²⁺)

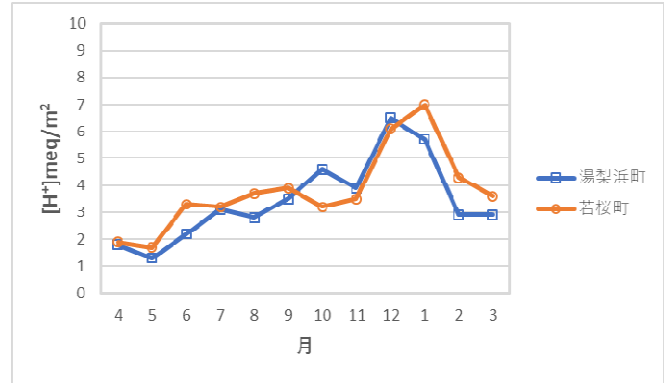


図26 沈着量の月変化 (季節変化) (H⁺)

4.2 乾性沈着

4.2.1 測定結果

各地点における各調査年度の成分乾性沈着測定結果を表3に示す。

表3 乾性沈着調査 (パッシブ法) の測定結果 (単位: ppbv)

	期間	湯梨浜 (衛生環境研究所)				若桜 (氷ノ山スキー場)				
		平成(年度)	O ₃	NH ₃	NO ₂	NO _x	O ₃	NH ₃	NO ₂	NO _x
2012	H24		36.4	2.3			41.8	1.6		
2013	H25		39.1	1.9			42.0	2.1		
2014	H26		36.3	2.3	1.5	3.7	43.7	0.9	0.5	2.3
2015	H27		37.1	1.4	1.2	3.4	42.7	1.4	0.3	1.5
2016	H28		31.6	1.4	1.6	3.5	35.7	1.1	1.2	2.5
2017	H29		28.5	1.3	0.7	2.3	36.1	1.7	0.6	2.1
2018	H30		31.9	2.4	1.1	2.5	35.4	1.3	0.3	1.5
2019	R01		35.5	1.7	1.6	3.0	37.0	0.9	0.7	1.7

※H24、H25 については、O₃、NH₃のみ測定

4.2.2 乾性沈着成分濃度の経年変化

パッシブ法によって測定した各成分の経年変化を図27から図30に示した。乾性沈着オゾン(O₃)濃度の年平均値については、2地点ともH24年度からR01年度まで濃度に明確な変化傾向は認められず、若桜町の方が湯梨浜町より高い値だった。また、オゾン以外の成分については、概ね湯梨浜町の方が高い傾向にあり、これは若桜町より湯梨浜町の方が地域の人為的活動の影響を強く受けたためと推測される。

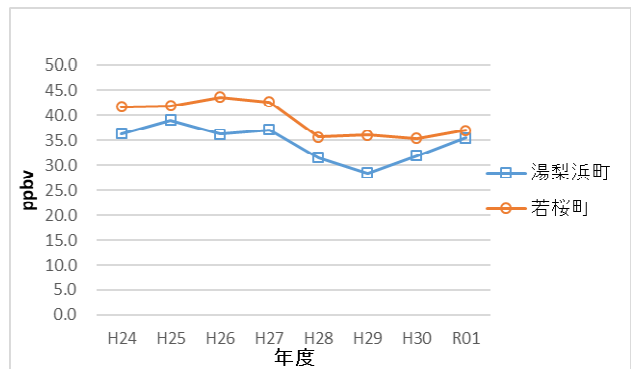


図27 乾性沈着オゾン (O₃) 濃度の経年変化

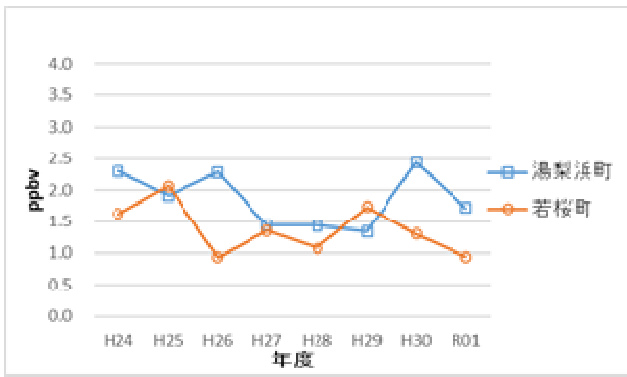


図 28 乾性沈着アンモニア (NH₃) 濃度の経年変化

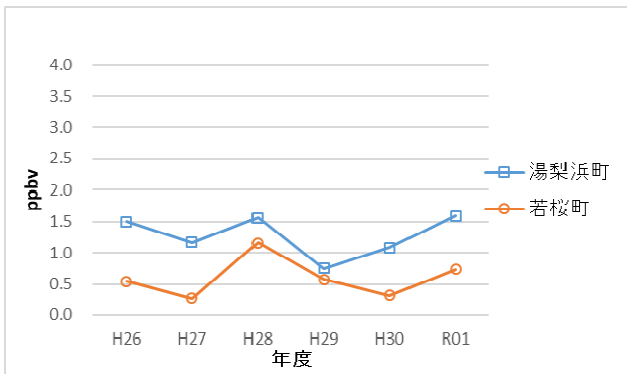


図 29 乾性沈着 (NO₂⁻) 濃度の経年変化

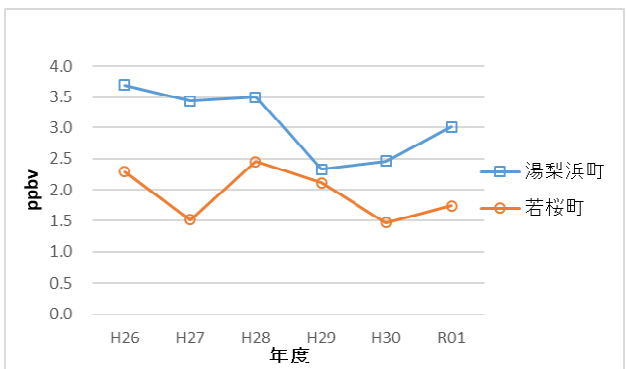


図 30 乾性沈着 (NO_x) 濃度の経年変化

4.2.3 乾性沈着成分濃度の月変化(季節変化)

乾性沈着成分濃度の H24 年度 (2012 年度) ~R01 年度 (2019 年度) の月変化 (季節変化) を図 31~34 に示す。

乾性沈着オゾン (O₃) 濃度の経月変化については、2 地点ともに春季に高い値を示した。また 2 地点の濃度変化は同様の傾向を示し、5~7 月にかけて低下した後、1~4 月で再び上昇している (図 31)。これは、成層圏オゾンの降下による影響、太陽光や気象条件、及び大陸からの移流の影響と考えられる。

乾性沈着アンモニア (NH₃) 濃度の月変化 (季節変

化) については、夏季を中心に高い値を示した。(図 32) これは、NH₃ 濃度は周辺発生源からの寄与が大きく、気温が高くなると揮発性粒子の 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。¹⁾ また、乾性沈着窒素酸化物 (NO_x) 濃度の経月変化については、冬季を中心に高い値を示した。(図 33) これは暖房など排出量増加と逆転層の形成によるものと考えられる。特に若桜町は、山間部に位置し、周辺排出量は少ないものの風による拡散が少なかったためと思われる。¹⁾

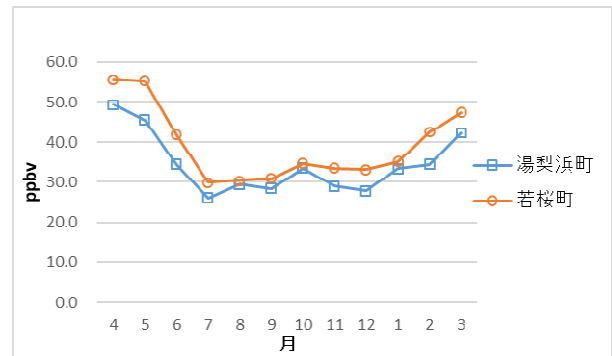


図 31 オゾン (O₃) 濃度の経月変化

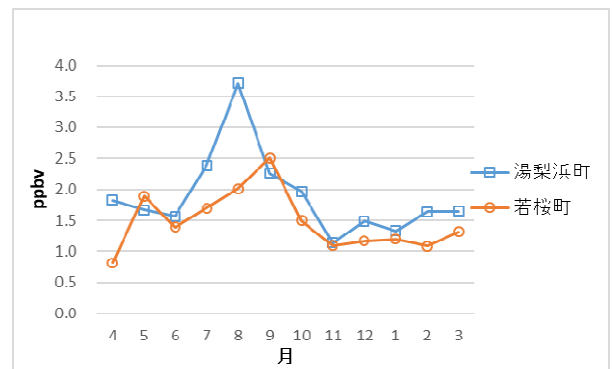


図 32 乾性沈着アンモニア (NH₃) 濃度の経月変化

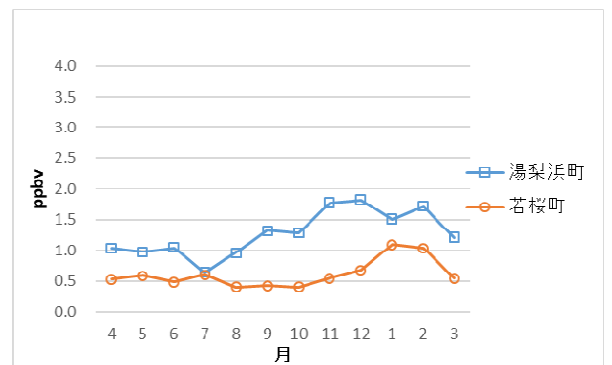


図 33 乾性沈着 (NO₂⁻) 濃度の経月変化

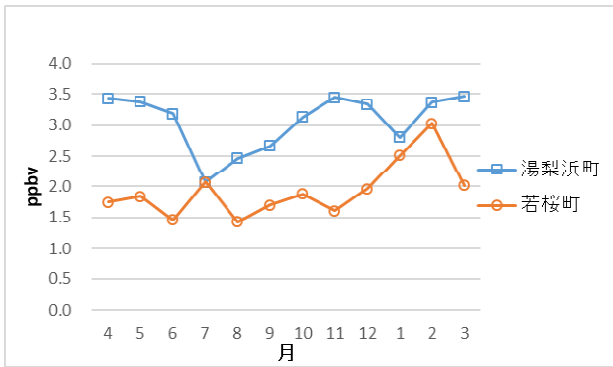


図 34 乾性沈着 (NO_x) 濃度の経月変化

5. まとめ

- 1) 降水の pH はいずれの地点とも酸性化した状態にあり、ほぼ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にあった。

酸濃度は H24 から H29 年度にかけて減少傾向にあるが、その影響が pH に現れていないのは、中和に寄与する成分濃度も同時に減少傾向にあるためと考えられる。

- 2) 降水の酸性化には、 H_2SO_4 の寄与が大きいですが、H24 年度以降は、 NO_3 の寄与割合が増加していることが示唆された。このことは、中国における SO_2 排出量の減少及び軽油の硫黄成分削減効果が影響したと考えられる¹⁾。

降水の中和には NH_3 の寄与割合が大きいですが、黄砂が飛来する春季においては、黄砂に含まれる炭酸カルシウムにより Ca の寄与割合が大きくなると考えられる。

- 3) 年間のイオン成分沈着量は、若桜町の方が湯梨浜町より少なかったが、両地点の非海塩由来成分イオンの沈着量は、近年同様の傾向で推移していた。

- 4) 乾性沈着 O_3 濃度の経月変化は、湯梨浜及び若桜の 2 地点とも、4 月、5 月に濃度が高くなる傾向を示しており、これは成層圏オゾンの降下による影響及び大陸からの移流の影響と考えられる。

また、乾性沈着 NH_3 濃度の経月変化については、夏季を中心に高い値を示した。これは気温が高くなると揮発性粒子の NH_4NO_3 や NH_4Cl などの解離が促進されることや、土壌から放出される NH_3 (農業用肥料など) の影響などが原因と考えられている。

なお、乾性沈着 NH_3 濃度は周辺発生源からの寄与が大きいことが報告されており、周囲の影響・風向きの影響を受けやすいため¹⁾、経年変化に大きな変動が見られたと考えられる。

参考文献

- 1) 飯島宏他：第 6 次酸性雨全国調査報告書 2018 (平成 30) 年度, 全国環境研会誌, 第 45 巻, 第 3 号 (2020)
- 2) 小林拓史他：鳥取県における酸性雨の状況について (平成 14 年～23 年度). 鳥取県衛生環境研究所所報 第 52 号 (2011)