

資料

2016年度酸性降下物調査結果について

Results of the Acid Precipitation in 2016

田知行 紘 太 和 田 加奈子 及 川 恵 子
 東小菌 卓 志 平 瀬 洋 一

1 はじめに

酸性降下物とは、ガス状又は粒子状の大気汚染物質が雨等に溶け込み地上に沈着する「湿性降下物」と、大気汚染物質が雨などに溶け込むことなく直接地上に沈着する「乾性降下物」の総称であり、河川や土壌の酸性化による生態系への悪影響等が懸念されている。

本県では、1990年度から環境保健センター敷地内（以下「センター」という。）において酸性降下物のモニタリング調査を実施している。また、乾性降下物については、従来、4段ろ紙でのフィルターパック法（以下「FP法」という。）を用いて採取を行ってきたが、全国環境研協議会による第6次酸性雨全国調査要領¹⁾（以下「実施要領」という。）に基づき、2016年度から5段ろ紙でのFP法を用いた採取法に移行した。これにより、粒子状物質を粒径別に採取することが可能となった。

本報では、2016年度の調査結果について報告する。

2 調査方法

2. 1 調査期間

2016年4月25日～2017年4月3日を調査期間とし、2012～2015年度の結果を比較対照とした。

なお、2012～2014年度の結果については全国環境研協議会の公表データ^{2)～5)}を、2015、2016年度の結果については速報値を使用した。

2. 2 調査地点

調査地点（センター（鹿児島市城南町18番地））を図1に示す。センターは桜島昭和火口の西側約10kmに位置している。



図1 調査地点

2. 3 採取方法及び分析方法

2. 3. 1 湿性降下物

実施要領に基づき、自動降雨捕集装置（紀本電子工業（株）AR-108型）を用いて湿性降下物の採取を行い、1週間ごとに試料を回収した。

回収した試料は、実施要領及び湿性沈着モニタリング手引き書（第2版）⁶⁾に基づき、水素イオン濃度指数（pH）、電気伝導率（EC）及びイオン成分（硫酸イオン（ SO_4^{2-} ）、硝酸イオン（ NO_3^- ）、塩化物イオン（ Cl^- ）、アンモニウムイオン（ NH_4^+ ）、ナトリウムイオン（ Na^+ ）、カリウムイオン（ K^+ ）、カルシウムイオン（ Ca^{2+} ）、マグネシウムイオン（ Mg^{2+} ）濃度の測定・分析を実施した。測定・分

析方法は以下のとおりである。

pH : ガラス電極法
(株)堀場製作所製 F-52)

EC : 導電率計法
(株)堀場製作所製 DS-52)

イオン成分 : イオンクロマトグラフ法
(DIONEX社製 ICS-1600)

2. 3. 2 乾性降下物

実施要領に基づき、表1に示すろ紙をNILU製ホルダーに設置した5段ろ紙FP法により採取を行った。

2015年度まではF₀、F₁、F₂及びF₃ろ紙を用いた4段ろ紙FP法による採取を行っていたが、2016年度はF₀ろ紙の前段に微小粒子状物質（以下「PM_{2.5}」という。）インパクト及びI₀ろ紙を加えた5段ろ紙FP法による採取を行い、PM_{2.5}及びPM_{2.5}より大きい粒子（以下「粗大粒子」という。）を粒径別に採取した。

フィルターは1週間ごとに回収し、I₀、F₀、F₁及びF₃ろ紙については純水、F₂ろ紙については過酸化水素水20mL

を加え20分間超音波抽出を行った。

これらの抽出液を孔径0.45μmのメンブランフィルターでろ過した後、イオンクロマトグラフ法で大気中ガス成分濃度（二酸化硫黄（SO₂）、硝酸（HNO₃）、塩化水素（HCl）、アンモニア（NH₃））及び粒子状物質の水に可溶性イオン成分濃度（SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻、NH₄⁺、Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺）を測定した。

3 結果及び考察

3. 1 湿性降下物

pHの経月変化を図2に示す。

季節ごとの変動はみられなかったものの、3.9～5.1の範囲で推移し、5年間で緩やかな上昇傾向にあった。

次にpHの経年変化を図3に示す。なお、比較対照として、国設屋久島酸性雨測定所（以下「屋久島」という。）における調査結果⁷⁾（2016年度のみ速報値）及び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全国平均（2012～2015年度）^{3)～5)、8)}を併せて示す。

表1 ろ紙の種類

ろ紙		捕集対象
1段目 (I ₀)	PM _{2.5} インパクト（ポリカーボネート製） 石英繊維 ドーナツ型ろ紙 (東京ダイレック製(株)製2500QAT-UP, 孔径0.8μm, 穴20mm)	粗大粒子
2段目 (F ₀)	PTFEろ紙 (ADVANTEC社製T080A047A, 孔径0.8μm)	PM _{2.5} (2015年度までは粗大粒子及びPM _{2.5})
3段目 (F ₁)	ポリアミドろ紙 (PALL社製ULTIPOR N66, 孔径0.45μm)	SO ₂ , HNO ₃ , HCl, NH ₃ ガスの一部
4段目 (F ₂)	6%炭酸カリウム+2%グリセリン水溶液含有セルロースろ紙 (ADVANTEC社製No.51A)	F ₁ ろ紙で採取されなかったSO ₂ , HClガス
5段目 (F ₃)	5%リン酸+2%グリセリン水溶液含有セルロースろ紙 (ADVANTEC社製No.51A)	F ₁ ろ紙で採取されなかったNH ₃ ガス

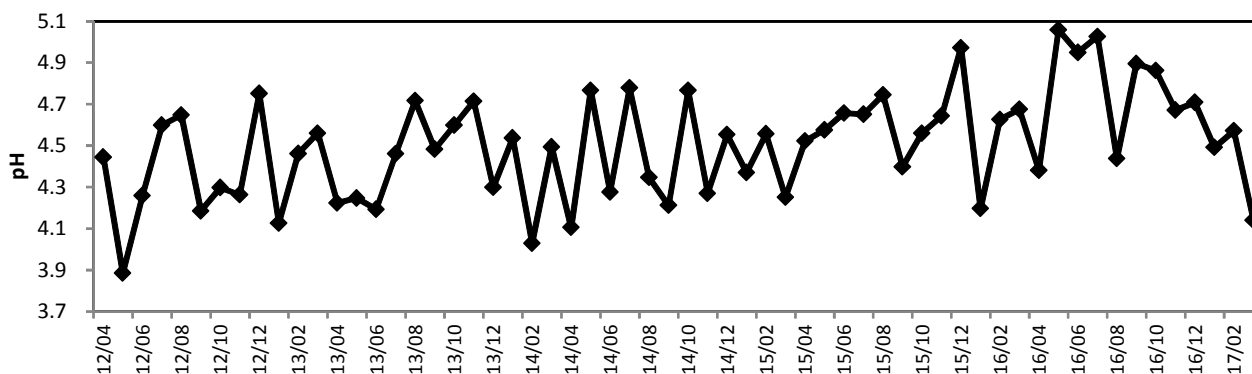


図2 湿性降下物のpHの経月変化

センターにおけるpHは2014年度まで大きな変動はな
く、2015年度以降上昇し、2016年度は過去5年間で最も
高かった。

また、2015年度までは屋久島及び全国平均より低かつ
たが、2016年度は屋久島と同程度であった。

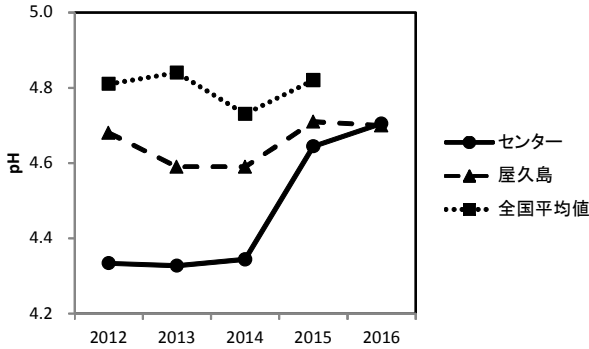


図3 湿性降水物のpHの経年変化

次にEC及びイオン成分の総濃度の経月変化を図4に、
EC及び各イオン成分の経年変化を図5に示す。

図4よりECとイオン成分の総濃度は同様の挙動を示し
ており、図5よりEC及びイオン成分の総濃度は2014年度
に過去5年間で最高となったが、2015年度以降減少し、
2016年度は最も低く、両者は概ね同様の挙動を示してい
た。これらのことから、イオン成分の総濃度の変動がEC
の変動につながったと考えられる。

イオン成分別にみると、 SO_4^{2-} 及び NO_3^- 濃度の合計は
2014年度まで大きな変動はなかったが、2015年度以降減
少し、2016年度は過去5年間で最も低かった。このこと
から、2015年度以降に湿性降水物中の酸性成分である
 H_2SO_4 及び HNO_3 が減少したことにより、pHが上昇したと
考えられる。また、全ての年度で Na^+ 及び Cl^- 濃度の割合

が大きかった。

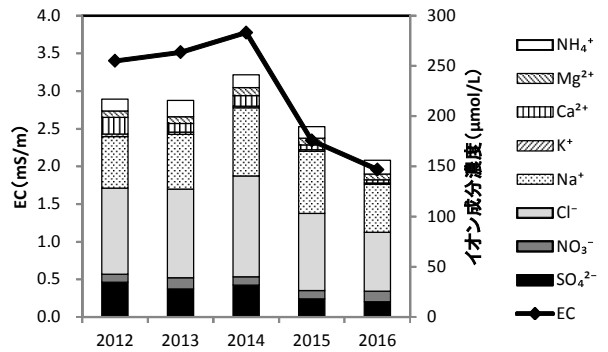


図5 湿性降水物のEC及びイオン成分濃度の経年変化

続いて、湿性降水物中のイオン成分で割合の大きかつ
た Na^+ 及び Cl^- 濃度の相関を図6に示す。

Na^+ 及び Cl^- 濃度の相関係数は0.9704と良い相関を示し、
比率は概ね一定であったため、主に塩化ナトリウムとし
て存在していたと考えられた。これらのことから、湿性
降水物は海塩の影響を受けていたことが考えられる。

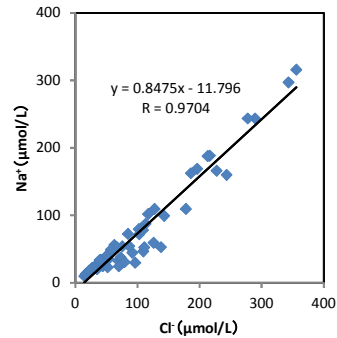


図6 湿性降水物中の Na^+ 及び Cl^- 濃度の相関

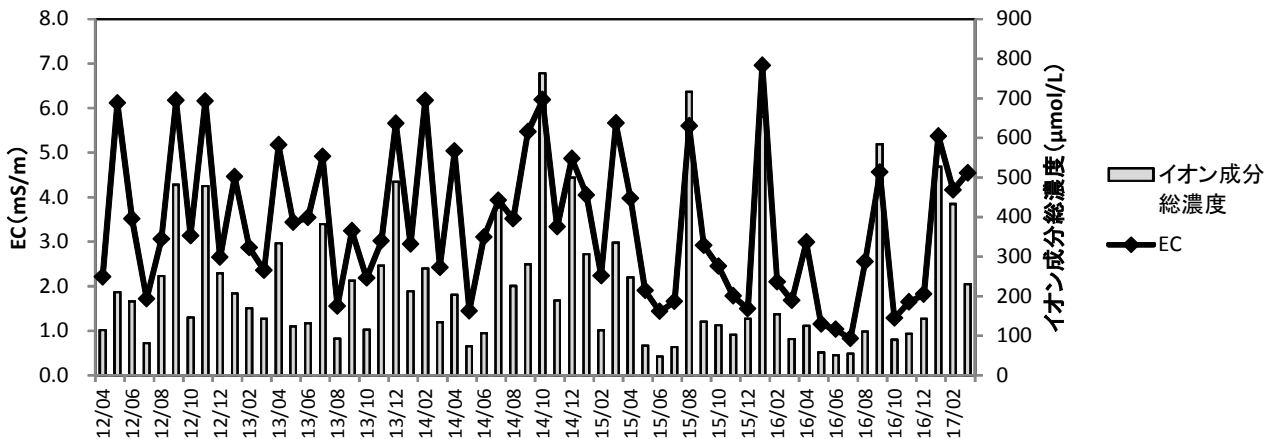


図4 湿性降水物のEC及びイオン成分の総濃度の経月変化

3. 2 乾性降下物

3. 2. 1 ガス成分

ガス成分濃度の経年変化を図7に示す。

総濃度は減少傾向であり、2016年度は過去5年間で最も低く、2012年度の約半分となっていた。特にSO₂濃度が大きく減少し、2016年度は2012年度の約3割程度となっていた。

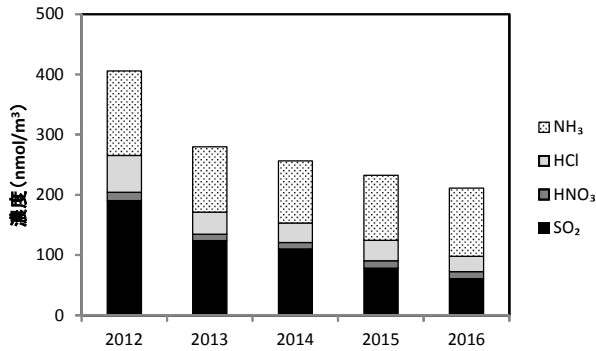


図7 ガス成分濃度の経年変化

3. 2. 2 粒子状物質

(1) 粒子状物質のイオン成分濃度

粒子状物質のイオン成分濃度の経年変化を図8に示す。なお、2016年度においては、粗大粒子及びPM_{2.5}に分けてイオン成分濃度を測定し、それらの合計を示している。

ガス成分と同様にイオン成分の総濃度は減少傾向であり、2016年度は2012年度の約6割程度となっている。

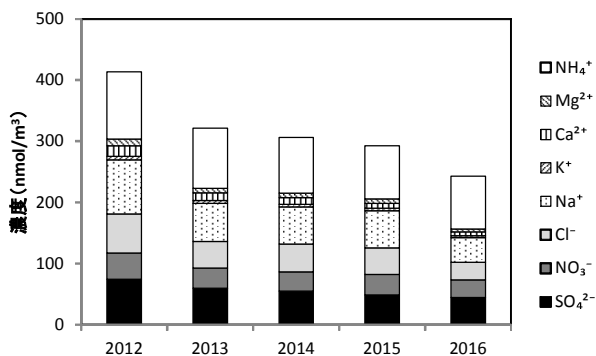


図8 粒子状物質のイオン成分濃度の経年変化

次に、Na⁺及びCl⁻濃度の相関を図9に示す。

Na⁺及びCl⁻濃度の相関係数は0.9631と良い相関を示し、比率は概ね一定であったため、主に塩化ナトリウムとして存在していたと考えられることから、粒子状物質は湿性降下物と同様に海塩の影響を受けていたと考えられる。

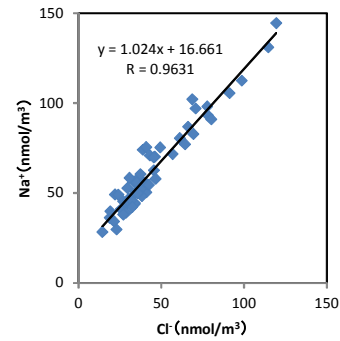


図9 粒子状物質中のNa⁺及びCl⁻濃度の相関

(2) 粒径別のイオン成分濃度

粒径別イオン成分濃度の2016年度平均を図10に示す。

粒子状物質中のSO₄²⁻及びNH₄⁺については粗大粒子中に少なく、PM_{2.5}中に多く存在していた。この結果については、今後データを蓄積し、詳細な解析を行う必要がある。

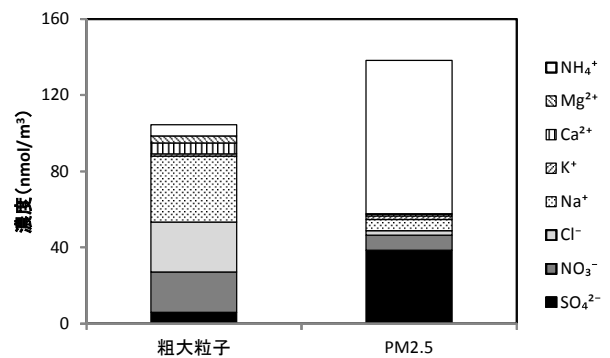


図10 粒径別イオン成分濃度の2016年度平均

3. 3 桜島の噴火の影響

センターにおける湿性降下物のpHの年度平均値は、全国環境研協議会公表データに基づく全国の自治体と比較すると、2012年度及び2013年度は全国で最も低く、2014年度は阿蘇に次いで全国で2番目に、2015年度は全国で4番目に低い状況であった^{2)~5), 8)}。またセンターは桜島昭和火口の西側約10kmに位置していることから、センターにおける酸性降下物が受ける桜島の火山活動の影響について考察を行った。

2009年度以降、桜島の昭和火口の活動が活発化し、噴火回数が2014年度まで増加したが、2015年度以降減少に転じた⁹⁾。

桜島の火山灰から溶出するイオン成分の量は、SO₄²⁻やCa²⁺等が多く^{10), 11)}、火山ガスの影響を受け、HCl及びSO₂濃度が上昇することが報告されている¹²⁾。

センターにおいて採取された湿性降下物及び粒子状物質は、前述のとおり Na^+ 及び Cl^- 濃度が高く、また比率が概ね一定であることから、海塩の影響を受けていると考えられる。そこで海塩性イオン（ Na^+ が全て海塩由来であると仮定して海塩組成比から算出）を差し引いた非海塩性イオン（nss；non sea salt）により桜島の火山活動が酸性降下物に及ぼす影響について検討を行った。

今回は、湿性降下物中の nss-SO_4^{2-} 及び nss-Ca^{2+} 濃度、乾性降下物ガス成分中の HCl 及び SO_2 、粒子状物質中の nss-SO_4^{2-} 及び nss-Ca^{2+} について考察する。

3. 3. 1 湿性降下物

湿性降下物の nss-SO_4^{2-} 及び nss-Ca^{2+} 濃度並びに桜島の噴火回数⁹⁾の経月変化を図11に示す。

それぞれのイオン成分濃度は、桜島の噴火回数と概ね同様の挙動を示していることから、調査期間中、センターにおける湿性降下物は桜島の火山活動の影響を受けていたと考えられた。湿性降下物の沈着は降水現象であるため広範囲で均一組成の降水となるという報告¹³⁾があることから、センターにおいても同様の現象が起きていたと考えられる。

なお、2012年11月は桜島の噴火回数が少なかったにもかかわらず、 nss-SO_4^{2-} 及び nss-Ca^{2+} 濃度が高い値を示していた。このことについては、今後詳細な解析を行う必要がある。

3. 3. 2 乾性降下物

(1) ガス成分

ガス成分の HCl 及び SO_2 濃度並びに桜島の噴火回数の経月変化を図12に、鹿児島地方気象台における風向出現頻度¹⁰⁾を図13に示す。

図11より、2014年9月、2015年3月～5月に桜島の噴火回数が増加しているにもかかわらず、 HCl 及び SO_2 濃度は増加していない。これは、図13より鹿児島市に

おいて当該期間中、東寄りの風が少なかったためと考えられる。

一方、2012年8月は他の期間と比較して東寄りの風が多く吹いていたため、 SO_2 及び HCl 濃度が上昇したことが考えられる。

(2) 粒子状物質

粒子状物質の nss-SO_4^{2-} 及び nss-Ca^{2+} 濃度並びに桜島の噴火回数の経月変化を図14に示す。

ガス成分と同様に鹿児島市において東寄りの風が少なかったため、2014年9月、2015年3月～5月に桜島の噴火回数が増加しているにもかかわらず nss-SO_4^{2-} 及び nss-Ca^{2+} 濃度は増加しなかったと考えられる。

これらのことから、調査期間中、センターにおける乾性降下物は風の影響を強く受けたために、桜島の火山活動の影響が弱くなったと考えられる。乾性沈着については、湿性沈着に比べて観測地点のごく近傍の情報しか与えないという報告¹³⁾があることから、桜島の噴火の影響は反映されにくかったと考えられる。

4 まとめ

- 1) 湿性降下物のpHは上昇傾向で2016年度は最も高く、EC及びイオン成分濃度は減少傾向で2016年度は最も低かった。
- 2) 乾性降下物のガス成分及び粒子状物質のイオン成分の総濃度は減少傾向であった。
- 3) 粒子状物質について、 SO_4^{2-} 及び NH_4^+ は粗大粒子中に少なく、 $\text{PM}_{2.5}$ 中に多く存在していた。
- 4) センターにおける2012～2016年度の湿性降下物は、桜島の火山活動の影響を受けていたことが考えられる。
- 5) センターにおける2012～2016年度の乾性降下物は、風の影響を強く受けたために、桜島の火山活動の影響が弱くなったと考えられる。

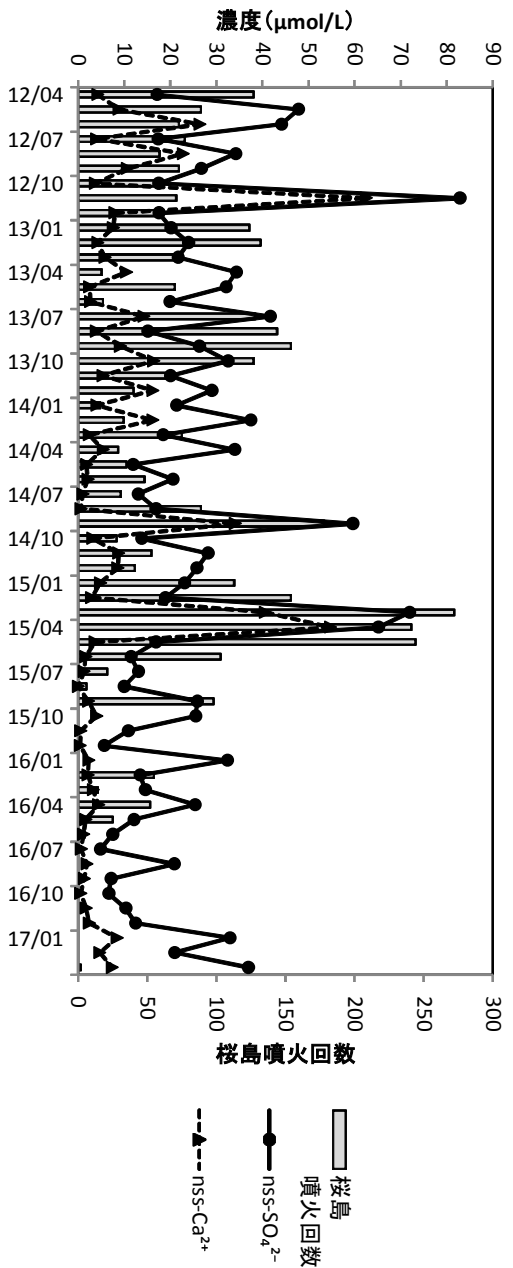


図11 湿性降下物のnss-SO₄²⁻及びnss-Ca²⁺濃度並びに桜島の噴火回数の経月変化

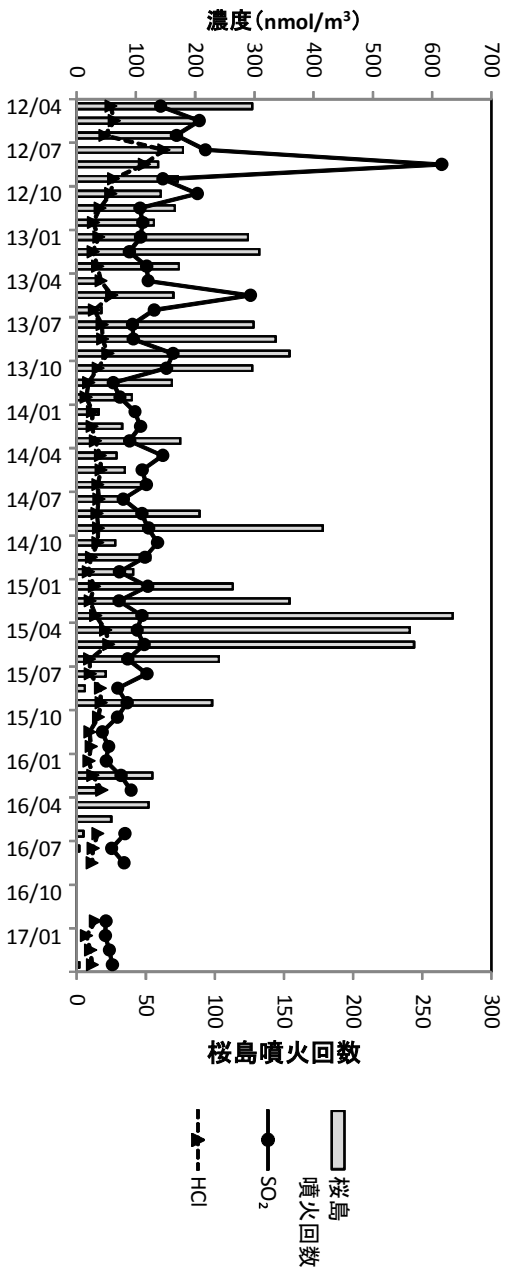


図12 ガス成分のHCl及びSO₂濃度並びに桜島の噴火回数の経月変化

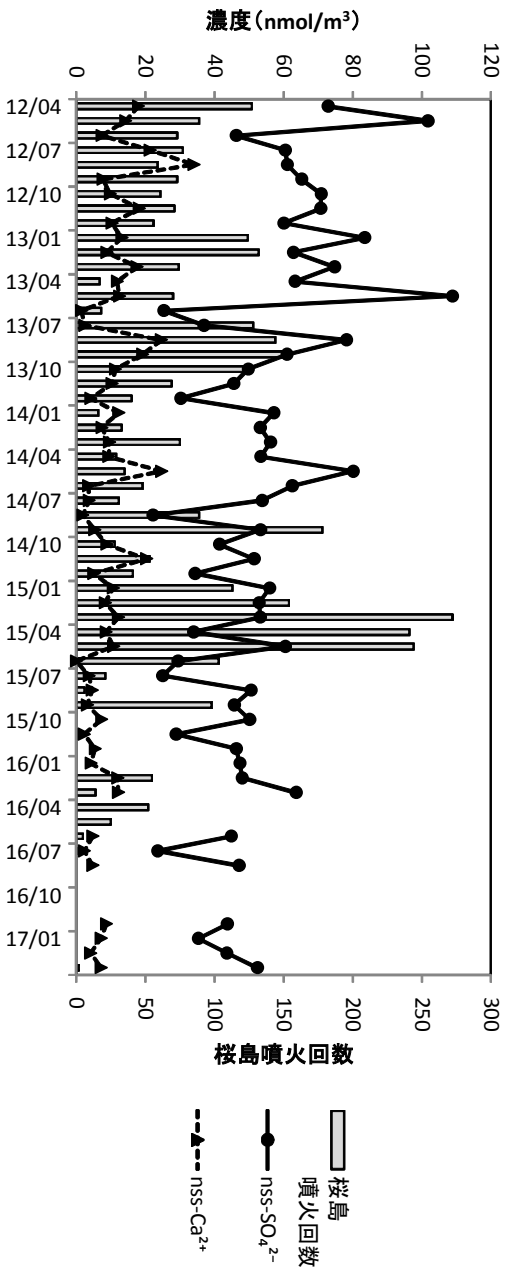


図14 粒子状物質のnss-SO₄²⁻及びnss-Ca²⁺並びに桜島の噴火回数の経月変化

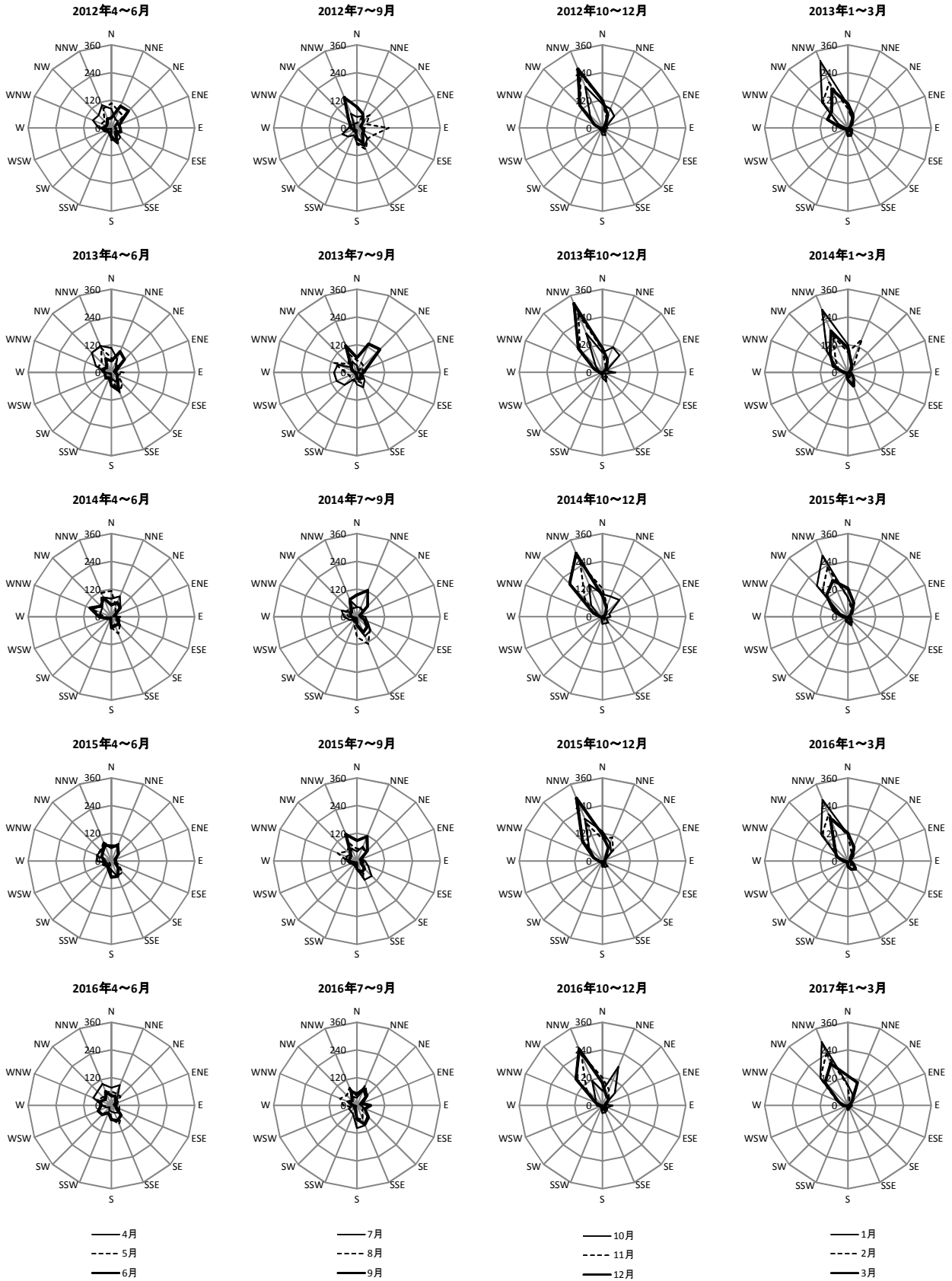


図13 鹿児島地方気象台における風向出現頻度

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会，酸性雨広域大気汚染調査研究会；第6次酸性雨全国調査実施要領（平成28年2月）
 - 2) 国立研究開発法人国立環境研究所地球環境研究センター；全国酸性雨データベース，
<http://db.cger.nies.go.jp/dataset/acidrain/ja/05/>
 - 3) 全国環境研協議会酸性雨広域大気汚染調査部会；第5次酸性雨全国調査報告書（平成24年度），全国環境研会誌，**39**，100～146（2014）
 - 4) 全国環境研協議会酸性雨広域大気汚染調査部会；第5次酸性雨全国調査報告書（平成25年度），全国環境研会誌，**40**，98～142（2015）
 - 5) 全国環境研協議会酸性雨広域大気汚染調査部会；第5次酸性雨全国調査報告書（平成26年度），全国環境研会誌，**41**，2～37（2016）
 - 6) 環境省地球環境局環境保全対策課，酸性雨研究センター；湿性沈着モニタリング手引き書（第2版）（平成13年3月）
 - 7) 環境省；越境大気汚染・酸性雨対策調査モニタリングデータ，<http://www.env.go.jp/air/acidrain/index.html>
 - 8) 全国環境研協議会酸性雨広域大気汚染調査部会；第5次酸性雨全国調査報告書（平成27年度），全国環境研会誌，**42**，2～45（2016）
 - 9) 鹿児島地方気象台火山班；桜島の月別の噴火回数，
http://www.jma-net.go.jp/kagoshima/vol/data/skr_erp_num.html
 - 10) 宝来俊一，大津睦夫，他；鹿児島市周辺に降ったpH2.5の特異的酸性雨について，鹿児島県環境センター所報，**4**，52～58（1988）
 - 11) 大津睦夫，宝来俊一，他；桜島火山灰の元素組成と水溶性イオン，鹿児島県環境センター所報，**4**，59～67（1988）
 - 12) 四元聡美，平原律雄，他；鹿児島県における酸性降水物について－2008年度から2012年度の調査結果－，本誌，**14**，75～81（2013）
 - 13) 村野健太郎；酸性雨研究における乾性沈着量評価の重要性，環境技術，**32**，883～889（2003）
 - 14) 気象台；過去の気象データ検索，
<http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/index.php>
- ※ 上記アドレスについては，原稿作成時のものであり，変更される場合があります。