

## 資料

## 酸性降下物に影響する地域要因について

福田 哲也                      西中須 暁子                      東小菌 卓志  
四元 聡美                      平瀬 洋一

## 1 はじめに

酸性降下物とは、雨などに溶け込み地表に降る「湿性降下物」と雨以外の乾いた粒子等の形で降る「乾性降下物」を併せたものとして捉えられており、河川や土壌を酸性化して生態系に悪影響を与えることが懸念されている。

本県では、1990年度から鹿児島県環境保健センター（以下、「鹿児島」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、国においては、酸性雨原因物質の長距離輸送の機構解明のため、1994年度から屋久島の国設酸性雨測定所（以下「屋久島」という。）において酸性雨モニタリング調査を行っている。鹿児島では、各地点で週毎に回収した試料の分析を行っているが、近年pHや各イオン成分濃度の年平均値については大きな変動は観測されていない<sup>1)</sup>。

しかしながら、時折、環境省が定めているイオンバランスの基準範囲<sup>2)</sup>を外れる試料が確認されていること、また、それら試料中において高頻度で降灰の混入が確認されていることから、本県特有の地域要因が酸性降下物に影響を与えている可能性が考えられる。

今回、2014年4月から2015年8月までに回収された酸性降下物のうち、イオンバランスが基準範囲外の試料（鹿児島4試料、屋久島1試料）に着目して、大気データ、火山噴火情報等の解析結果からその関連性について調査したので報告する。

## 2 調査方法

## 2. 1 調査地点

調査地点は、鹿児島及び屋久島の2地点である（図1）。

## 2. 2 調査期間

酸性降下物分析データ、大気データ共に2014年4月から2015年8月までに測定されたデータを解析に用いた。

なお、鹿児島における2015年4月27日～5月7日の調査



図1 調査地点

結果及び屋久島における調査結果は確定前の速報値である。

## 2. 3 採取方法及び分析方法

## 2. 3. 1 湿性沈着調査

以下の装置を用いて試料を採取した。

## 採取装置

鹿児島：紀本電子工業(株) AR-108型

屋久島：(株)小笠原計器製作所 US-420型

回収した試料は、湿性沈着モニタリング手引き書に従って、水素イオン指数 (pH)、電気伝導率 (EC)、イオン成分 (硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), 硝酸イオン ( $\text{NO}_3^-$ ), 塩化物イオン ( $\text{Cl}^-$ ), アンモニウムイオン ( $\text{NH}_4^+$ ), ナトリウムイオン ( $\text{Na}^+$ ), カリウムイオン ( $\text{K}^+$ ), カルシウムイオン ( $\text{Ca}^{2+}$ ), 及びマグネシウムイオン ( $\text{Mg}^{2+}$ )) 濃度の計10項目について測定・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

EC：導電率計法

イオン成分：イオンクロマトグラフ法

使用機器：DIONEX社製 ICS-1600

### 2. 3. 2 乾性沈着調査

乾性沈着調査は、表1のフィルターを用いた4段ろ紙フィルターパック法<sup>3)</sup>で行った。

フィルターは原則1週間毎に回収し、F0、F1及びF3は純水で、F2は過酸化水素水溶液で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(SO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, HCl, NH<sub>3</sub>)及び粒子状物質のイオン成分濃度(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>)を測定した。

表1 フィルターの種類

捕集対象	フィルター	
粒子状物質	1段目 (F0)	テフロン製ろ紙 (ADVANTEC社製：孔径0.8μm)
	2段目 (F1)	ポリアミドろ紙 (PALL社製：孔径0.45μm)
大気中 ガス成分	3段目 (F2)	炭酸カリウム含浸セルロースろ紙 (ADVANTEC社製)
	4段目 (F3)	リン酸含浸セルロースろ紙 (ADVANTEC社製)

(注) フィルターの直径はすべて47mm

### 2. 3. 3 火山噴火時における気象状況

噴火情報については気象庁の噴火に関する火山観測報<sup>4)</sup>に記載されたデータを用いた。降雨データについては鹿児島、屋久島に各々設置した自動降雨採取装置のデータを用いた。

### 2. 3. 4 大気環境監視調査

二酸化硫黄及び浮遊粒子状物質(以下「SPM」という。)は酸性降下物の原因物質として考えられている。そこで、捕集期間中のこれら2物質の濃度について、鹿児島ではSO<sub>2</sub>及びSPMの常時監視結果を、屋久島ではSO<sub>2</sub>濃度の自動測定結果を用いて解析を行った。

## 3 結果及び考察

### 3. 1 湿性沈着調査

調査期間中に採取された試料のうち、試料中に目立った降灰が観測され、イオンバランスが基準範囲外であった試料について、pH、EC及び各イオン成分濃度を表2-1、2-2に示す。各表のイオンバランスR<sub>i</sub>の値から、いずれの試料においてもpHの低下と陰イオン超過が観測された。なかでもSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup>は年平均値と比較して大きな値を示していることが分かった。また、過去に当センターでは火山灰中の水溶性成分として今回の成分分析では対象外となっているAl<sup>3+</sup>が多く検出されることを報告しており<sup>5)</sup>、この影響によりイオンバランスが崩れた可能性が考えられた。調査期間中の一部の試料では、これまでに火山灰に多く含まれると報告されている<sup>6)</sup>Ca<sup>2+</sup>の濃度が極端に高く、このことから火山灰の試料中への溶解が考えられた。次に、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup>と陽イオンとの相関係数について、イオンバランスが基準範囲外であり、試料中に目立った降灰の混入が確認された全5試料の結果を表2-3に、また、2014年度に鹿児島で採取された全47試料のうち、イオンバランスが基準範囲内であり、目視では降灰の混入が確認されなかった41試料の結果を表2-4に示す。表2-3においてはSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>がNH<sub>4</sub><sup>+</sup>を除く陽イオンと高い相関を示した。一方、表2-4ではCl<sup>-</sup>がNH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>を除く陽イオンと高い相関を示し、試料中への降灰混入の程度で各イオン間の相関は異なる傾向を示す可能性が考えられた。

表2-1 降雨成分等調査結果(鹿児島)

(単位；EC：mS/m, イオン濃度：μmol/L)

捕集期間	pH	EC	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	H <sup>+</sup>	R <sub>i</sub> <sup>*2</sup>	R <sub>2</sub> <sup>*3</sup>
2014.6.9～6.16	3.87	7.60	48.0	4.1	153.1	14.2	14.5	1.4	18.1	2.3	135.5	-10.2	-3.2
2014.9.8～9.16	3.65	14.15	89.5	13.5	288.4	18.8	38.5	3.3	35.0	5.4	222.8	-13.8	-6.8
2015.3.9～3.16	4.10	13.37	316.2	20.9	285.1	27.4	108.5	14.0	219.3	18.5	78.6	-14.3	1.6
2015.4.27～5.7	4.27	11.57	255.7	11.4	252.9	15.2	73.2	9.7	236.1	11.7	53.8	-9.0	0.4
年平均 <sup>*1</sup>	4.34	3.78	31.8	8.5	100.3	12.8	67.6	1.9	10.4	7.9	45.3	-2.4	-2.8

\*1 年平均値は各地点の2014年度測定結果平均

\*2 イオンバランス A：各陰イオンの当量濃度の和、C：各陽イオンの当量濃度の和

$R_i = \{(C-A) / (C+A)\} \times 100$  基準範囲外の数値を網掛けで表示

C+A > 100の場合のR<sub>i</sub>に関して必要とされる基準：±8

\*3 比伝導率の計算値と降水試料の測定値との比

表2-2 降雨成分等調査結果（屋久島）

(単位；EC：mS/m, イオン濃度： $\mu\text{mol/L}$ )

捕集期間	pH	EC	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	Cl <sup>-</sup>	$\text{NH}_4^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{H}^+$	$R_1$	$R_2$
2015. 6. 15～6. 22	4. 35	7. 02	199. 5	6. 7	71. 6	6. 5	32. 3	5. 5	125. 9	12. 3	44. 7	-13. 3	1. 5
期間平均*	4. 86	1. 66	17. 6	8. 3	36. 8	9. 3	29. 5	1. 2	6. 4	4. 0	13. 8	-3. 7	-6. 7

\* 期間平均は2015. 3. 30～8. 31までの測定結果平均

## 3. 2 乾性沈着調査

鹿児島における湿性沈着調査において、イオンバランスが基準範囲外であった試料と同時期に4段フィルターパック法から求めたガス状成分濃度を表3-1に、粒子状成分濃度を表3-2に示す。また、表3-2中の各イオン間の相関係数を表3-3に示す。表3-1の結果から、各捕集期間におけるガス状成分の日平均濃度は年平均濃度と比較して大きな変動は観測されなかった。また、表3-2の結果から、乾性沈着においては陽イオン、陰イオンのイオンバランスが保たれていることが分かった。さらに、表3-3においてはCl<sup>-</sup>が $\text{NH}_4^+$ を除く陽イオンと高い相関を示しており、表2-4で示した目視による降灰混入が確認されなかった試料間の相関と近い傾向を示した。以上の結果から、乾性沈着においては湿性沈着と比較して降灰の影響を受けにくい可能性が考えられた。

表2-3 各イオン間の相関係数

(イオンバランス基準範囲外試料)

	$\text{NH}_4^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$
$\text{SO}_4^{2-}$	0. 376	0. 895	0. 967	0. 962	0. 972
Cl <sup>-</sup>	0. 853	0. 632	0. 456	0. 279	0. 197

表2-4 各イオン間の相関係数

(イオンバランス基準範囲外試料)

	$\text{NH}_4^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$
$\text{SO}_4^{2-}$	0. 541	0. 597	0. 687	0. 844	0. 611
Cl <sup>-</sup>	0. 438	0. 988	0. 976	0. 519	0. 988

表3-1 ガス状成分の日平均濃度

(単位： $\text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ )

捕集期間	$\text{SO}_2$	$\text{HNO}_3$	HCl	$\text{NH}_3$
2014. 6. 9～6. 16	116. 7	16. 0	40. 2	91. 4
2014. 9. 8～9. 16	161. 5	16. 1	38. 0	169. 4
2015. 3. 9～3. 16	65. 1	7. 7	26. 2	66. 4
2015. 4. 27～5. 7	119. 3	11. 5	47. 0	73. 9
年平均	110. 1	10. 7	32. 7	102. 6

表3-2 粒子状成分の日平均濃度

(単位： $\text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ )

捕集期間	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	Cl <sup>-</sup>	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{NH}_4^+$	イオンバランス ( $\Sigma\text{Ai}/\Sigma\text{Ci}$ )*
2014. 6. 9～6. 16	88. 9	26. 4	8. 3	26. 1	3. 6	6. 3	3. 4	162. 7	1. 00
2014. 9. 8～9. 16	57. 4	9. 4	9. 8	19. 0	2. 3	3. 4	2. 3	102. 1	0. 99
2015. 3. 9～3. 16	68. 5	60. 9	61. 6	72. 9	6. 1	16. 2	11. 0	128. 1	0. 99
2015. 4. 27～5. 7	44. 4	27. 0	31. 2	51. 7	2. 9	11. 6	6. 7	60. 7	0. 97
年平均	55. 1	31. 1	45. 6	61. 0	4. 0	10. 7	7. 7	90. 6	0. 97

\*  $\Sigma\text{Ai}$  (陰イオンの合計当量濃度) を  $\Sigma\text{Ci}$  (陽イオンの合計当量濃度) で除した値

表3-3 各イオン間の相関係数

	$\text{NH}_4^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$
$\text{SO}_4^{2-}$	0. 988	-0. 199	0. 368	-0. 139	-0. 123
Cl <sup>-</sup>	-0. 137	0. 976	0. 847	0. 957	0. 989

## 3. 3 火山噴火時における気象状況

鹿児島における湿性沈着調査において、イオンバランスが基準範囲外であった試料と同時期に観測された桜島噴火状況を表4-1に、噴火時の噴煙流向を図2に示す。ま

た、桜島における噴火時間と降雨時間との関係について図3に示す。さらに、口永良部島において爆発的噴火が観測された2015年5月29日及び再噴火が観測された2015年6月18日における屋久島の風向、風速、降水量を表4-2に示す。表4-1と表2-1の結果から、噴火回数が多かった2015年3月9日～3月16日と4月27日～5月7日の期間に $\text{SO}_4^{2-}$ 、Cl<sup>-</sup>、 $\text{Ca}^{2+}$ 濃度が特に高い傾向にあることが分かった。

また、図2から2014年6月9日～6月16日と2015年4月27日～5月7日においては桜島の噴煙が鹿児島島方面(SW, W,

NW) に向かう頻度が他の期間より多いことが分かった。一方、残りの2期間においては噴火時の逆方向への流向が多く観測された。しかしながら図3において、いずれの期間も降雨中に鹿児島方向への噴煙が観測されていることに加え、気象庁の過去の気象データ<sup>7)</sup>によると噴火時以降の時間帯によっては西よりの風も観測されていることから、それらの影響により試料中に降灰が混入した可能性が考えられた。また、表4-2から、屋久島において試料中への降灰の混入が観測された2015年6月18日は噴火時に屋久島方向への風と降雨が観測された。以上の結果から、試料中への降灰の混入には噴火時前後の気象

状況が大きく関わることが考えられた。

表4-1 桜島噴火状況 (2014年度)

捕集期間	爆発数 <sup>*1</sup>	噴火数 <sup>*2</sup>
2014. 6. 9～6. 16	9	9
2014. 9. 8～9. 16	10	18
2015. 3. 9～3. 16	25	23
2015. 4. 27～5. 7	73	46
週平均	13	-

\*1 噴火の一形式で、地下の高温や高圧源での内圧が増大して起こり、音響とともにガス、水蒸気、岩石等を放出し、空振を伴う現象

\*2 火口外へ固形物（火山灰、岩塊等）を放出または溶岩を流出する現象

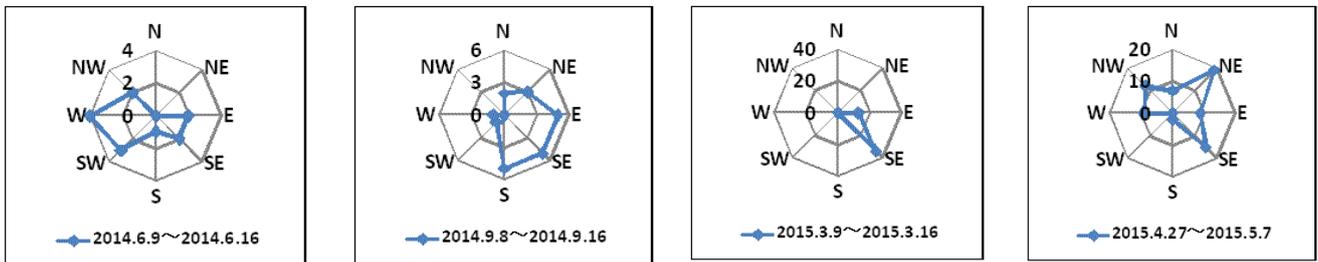
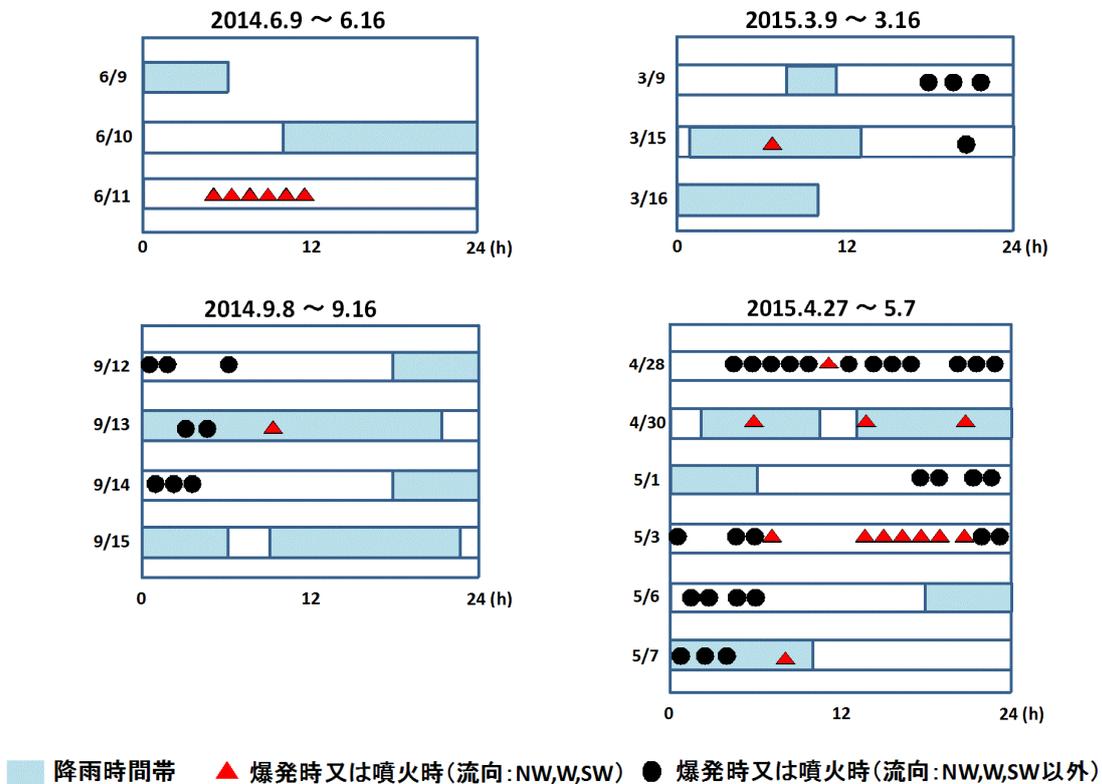


図2 桜島噴火時における噴煙の流向（桜島上空）



■ 降雨時間帯 ▲ 爆発時又は噴火時(流向: NW,W,SW) ● 爆発時又は噴火時(流向: NW,W,SW以外)

図3 降雨時における桜島噴火状況

表4-2 口永良部島噴火時状況（観測地点：屋久島）

噴火時刻：2015. 5. 29 9時59分

観測時刻	流向	風速 (m/s)	降水量 (mm)
10時	SW	5.1	0
11時	SW	4.5	0
12時	SW	6.1	0

噴火時刻：2015. 6. 18 12時17分

観測時刻	流向	風速 (m/s)	降水量* (mm)
12時	NE	7.7	2.0
13時	NE	5.8	9.0
14時	NNE	2.7	6.5

\* 国設局の雨量計が降灰の影響により故障したため、近接の屋久島特別地域気象観測所で測定された値<sup>7)</sup>を使用

### 3. 4 大気環境監視調査

湿性沈着調査においてイオンバランスが基準範囲外であった試料と同時期に鹿児島、屋久島において自動測定装置により測定された大気中のSO<sub>2</sub>、SPMの1時間値の期間平均値と期間最高値を表5に示す。各捕集期間において、SO<sub>2</sub>、SPM濃度の1時間値の期間平均値は年度平均値と比較して大きな差は無かったが、1時間値の期間最高値については期間平均値を大きく上回る値が観測された。なかでも2014年6月10日10時及び2015年4月30日10時においてはSO<sub>2</sub>とSPM濃度がいずれも期間最高値を記録したこと、また図2よりいずれの時間帯においても降雨中であったことから、酸性降下物の原因物質であるSO<sub>2</sub>及びSPM濃度が湿性降下物に影響を与えた可能性が考えられた。

表5 SO<sub>2</sub>、SPMの1時間値の期間平均値と期間最高値  
鹿児島SO<sub>2</sub> (単位：ppb)

捕集期間	1時間値の 期間平均値	1時間値の 期間最高値 (観測日時)
2014. 6. 9~6. 16	3	70 (6. 10 10時)
2014. 9. 8~9. 16	5	55 (9. 13 23時)
2015. 3. 9~3. 16	2	13 (3. 14 10時)
2015. 4. 27~5. 7	5	115 (4. 30 10時)
2014年度	3	122

鹿児島SPM (単位：ppb)

捕集期間	1時間値の 期間平均値	1時間値の 期間最高値 (観測日時)
2014. 6. 9~6. 16	35	85 (6. 10 10時)
2014. 9. 8~9. 16	40	115 (9. 9 16時)
2015. 3. 9~3. 16	25	64 (3. 14 20時)
2015. 4. 27~5. 7	21	68 (4. 30 10時)
2014年度	31	207

屋久島SO<sub>2</sub> (単位：ppb)

捕集期間	1時間値の 期間平均値	1時間値の 期間最高値
2015. 6. 15~6. 22	2	40
2014年度	3	136

## 4 まとめ

今回の調査結果より、以下のことが分かった。

- 1) 湿性沈着調査において、イオンバランスが基準範囲外であった試料は全て陰イオン超過であり、なかでもSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>とCl<sup>-</sup>は年平均値と比較して大きな値を示していた。
- 2) 湿性沈着調査でイオンバランスが基準範囲外であった試料と同時期に実施した乾性沈着調査においては、陽イオン、陰イオンのイオンバランスが保たれていることが分かった。
- 3) 試料中への降灰混入には期間中の噴火回数及び噴火時の気象条件が大きく関与していることが分かった。
- 4) イオンバランスが基準範囲外であった一部の期間において、SO<sub>2</sub>、SPM濃度が同時間に1時間値の期間最高値を記録したこと、また、いずれの時間帯においても降雨中であったことから、これらが湿性降下物に影響を与えた可能性が考えられた。

## 参考文献

- 1) 四元聡美, 平原律雄, 他; 鹿児島県における酸性降下物について, 本誌, 14, 80~86
- 2) 環境省; 湿性沈着モニタリング手引き書 (第2版), 平成12年6月
- 3) 全国環境研協議会酸性雨調査研究部会; 第3次酸性雨共同調査実施要領 (1999)
- 4) 気象庁; 噴火に関する火山観測報  
<http://www.data.jma.go.jp/svd/vois/data/tokyo/STOCK/volinfo/gensho.html>
- 5) 大津睦雄, 宝来俊一, 他; 桜島火山灰の元素成分と水溶性イオン, 鹿児島県環境センター所報, 4, 59~67
- 6) 中内孝雄, 宝来俊一, 他; 桜島火山周辺における雨水中のイオン成分調査, 鹿児島県環境センター所報, 1, 158~166
- 7) 気象庁; 過去の気象データ,  
<http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/index.php>