

資料

2017年度酸性降下物調査結果について

Results of the Acid Precipitation in 2017

和田 加奈子 田知行 紘 太 及 川 恵 子
 東小菌 卓 志 大小田 修 司

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年度から鹿児島県環境保健センター(鹿児島市城南町18番地)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。

本報では、2017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

2017年4月3日～2018年4月2日を2017年度の調査期間とし、湿性降下物は2013～2017年度の5年間、乾性降下物は2016～2017年度の2年間を比較対照とした。2013～2015年度の結果については、全国環境研協議会の公表データ^{1)～4)}を、2016、2017年度の結果については、速報値を採用した。

2. 2 調査地点

調査地点(センター)を図1に示す。センターは桜島昭和火口及び南岳山頂火口の西側およそ10kmに位置している。

2. 3 採取方法及び分析方法

2. 3. 1 湿性降下物

全国環境研協議会による第6次酸性雨全国調査要領⁵⁾(以下「実施要領」という。)に基づき、自動降雨捕集



図1 調査地点

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週間毎に試料を回収した。

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)、イオン成分濃度(硫酸イオン(SO₄²⁻), 硝酸イオン(NO₃⁻), 塩化物イオン(Cl⁻), アンモニウムイオン(NH₄⁺), 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(Ca²⁺)及びマグネシウムイオン(Mg²⁺))の計10項目について測定・分析を実施した。測定・分析方法及び使用機器は次のとおりである。

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段ろ紙フィルターパック法により採取を行った。

ろ紙は1週間毎に回収し、I₀、F₀、F₁及びF₃ろ紙については純水20mLずつ、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(二氧化硫(SO₂)、硝酸(HNO₃)、塩化水素(HCl)、アンモニア(NH₃)並びに粗大粒子及びPM_{2.5}の水溶性イオン成分濃度(SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻、NH₄⁺、Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺)を測定した。

表1 ろ紙の種類

捕集対象	ろ紙	
粗大粒子	1段目 (I ₀)	石英繊維ドーナツ型ろ紙 (東京ダイレック(株)製)
PM _{2.5}	2段目 (F ₀)	PTFEろ紙 (ADVANTEC社製：孔径0.8μm)
ガス成分	3段目 (F ₁)	ポリアミドロ紙 (PALL社製：孔径0.45μm)
	4段目 (F ₂)	炭酸カリウム含浸セルロースろ紙 (ADVANTEC社製)
	5段目 (F ₃)	リン酸含浸セルロースろ紙 (ADVANTEC社製)

3 結果及び考察

3. 1 湿性降下物

湿性降下物測定結果を表2に示す。

既報⁷⁾より、湿性降下物は海塩の影響を受けていると考えられており、海塩性イオン(ss: sea salt)(Na⁺をすべて海塩由来として海水中でのモル濃度比から算出⁸⁾)を差し引いた残りのイオンを非海塩性(nss: non sea salt)として表している。

表2 湿性降下物測定結果

(単位： 降水量；mm, EC；mS/m, イオン成分濃度；μmol/L)

年度	降水量	pH	EC	SO ₄ ²⁻	nss-SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	nss-Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	nss-K ⁺	Ca ²⁺	nss-Ca ²⁺	Mg ²⁺	nss-Mg ²⁺
2013	1329	4.33	3.51	28.23	24.9	11.2	88.0	23.7	16.5	54.7	2.2	1.1	8.4	7.1	6.6	0.3
2014	2035	4.34	3.78	1.81	27.7	8.5	100.3	20.8	12.8	67.6	1.4	0.6	10.4	8.9	7.9	0.1
2015	2801	4.64	2.34	8.31	14.6	8.0	76.8	4.0	11.4	61.9	1.4	0.1	4.9	3.5	6.7	0.0
2016	2028	4.71	1.96	5.32	12.4	10.5	58.7	2.4	13.8	47.9	1.4	0.4	3.1	2.0	5.4	0.0
2017	1696	4.48	3.02	2.72	18.1	11.4	99.2	9.8	13.3	76.0	2.4	0.8	5.6	3.9	8.3	0.0
平均	1978	4.50	2.92	3.3	19.5	9.9	84.5	12.1	13.6	61.6	1.8	0.6	6.5	5.1	7.0	0.1

(注) イオン成分濃度は、年加重平均濃度である。
 平均は、2013年度から2017年度の5年間の算術平均である。

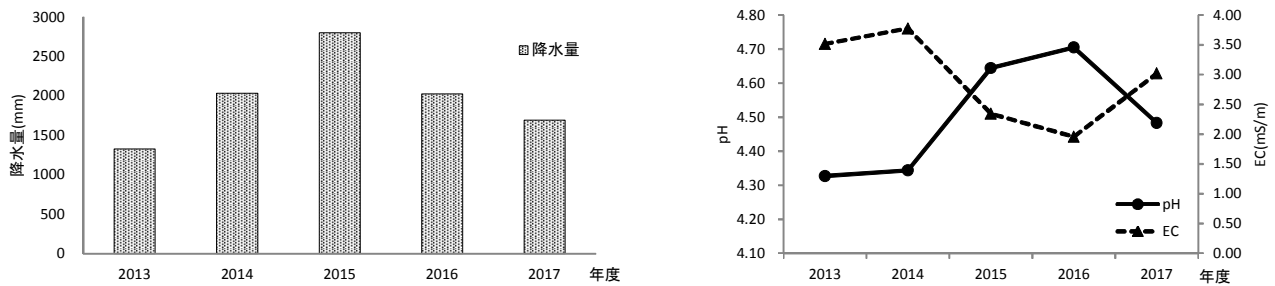


図2 降水量、pH及びECの年平均値

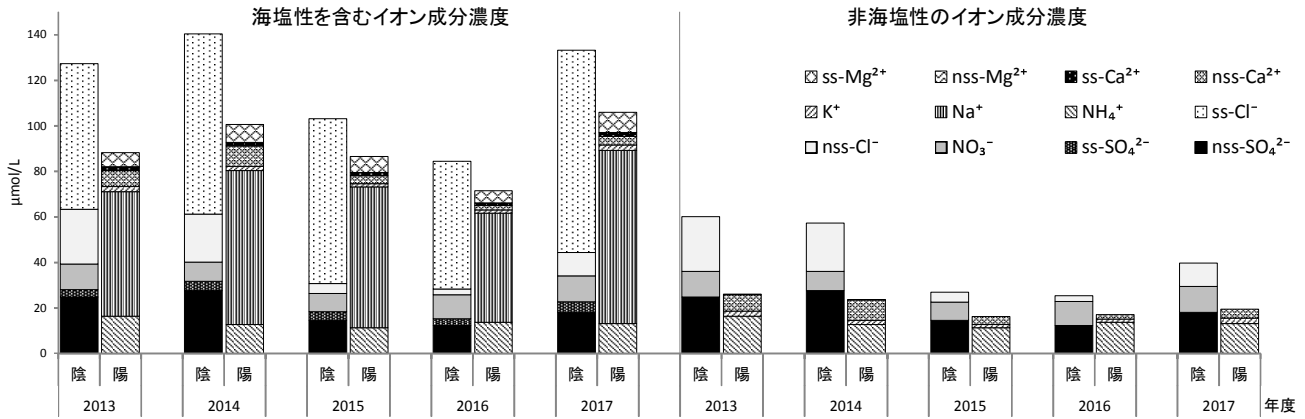


図3 イオン成分濃度の年平均値（陰：陰イオン，陽：陽イオン）

3. 1. 1 測定項目の経年変化

降水量、pH及びECの年平均値を図2に、イオン成分濃度の年平均値を図3に示す。

降水量については、2015年度にかけて増加し、2015年度以降は減少している。2017年度においても、2016年度より減少した。

pHについては、2016年度にかけて上昇し続けていたが、2017年度は2016年度より低下した。

ECについては、2016年度にかけて低下する傾向にあったが、2017年度は2016年度より上昇した。

このことから、ECが上昇すると、pHは低下する傾向がみられた。

図3より、海塩性イオンを含む陽イオン成分濃度と陰イオン成分濃度の5年間の推移をみると、2014年度以降、両者とも低下する傾向がみられたが、2017年度は2016年度より上昇した。一方、非海塩性の陽イオン成分濃度と陰イオン成分濃度の5年間の推移をみると、両者ともに2016年度までは低下する傾向がみられたが、2017年度は2016年度より陰イオン濃度は約1.5倍、陽イオン濃度は約1.1倍上昇した。

nss-SO₄²⁻濃度、nss-Cl濃度及びnss-Ca²⁺濃度については、2014年度以降低下する傾向であったが、2017年度は2016年度より上昇し、nss-SO₄²⁻濃度は約1.5倍、nss-Cl濃度は約3.8倍、nss-Ca²⁺濃度は約2.0倍上昇した。

nss-K⁺濃度及びnss-Mg²⁺濃度については、ほとんど含まれていなかった。

NO₃⁻濃度及びNH₄⁺濃度については、ほぼ横ばいとなっていた。

pHの推移と比較すると、非海塩性の陰イオン成分濃度が最も高い年はpHが低くなっており、反対に最も低い年はpHが高くなっていることから、非海塩性のイオン成分がpHの推移に影響を及ぼしていると考えられた。

3. 1. 2 測定項目の経月変化

降水量、pH、EC及びイオン成分濃度の月平均値を図4に示す。

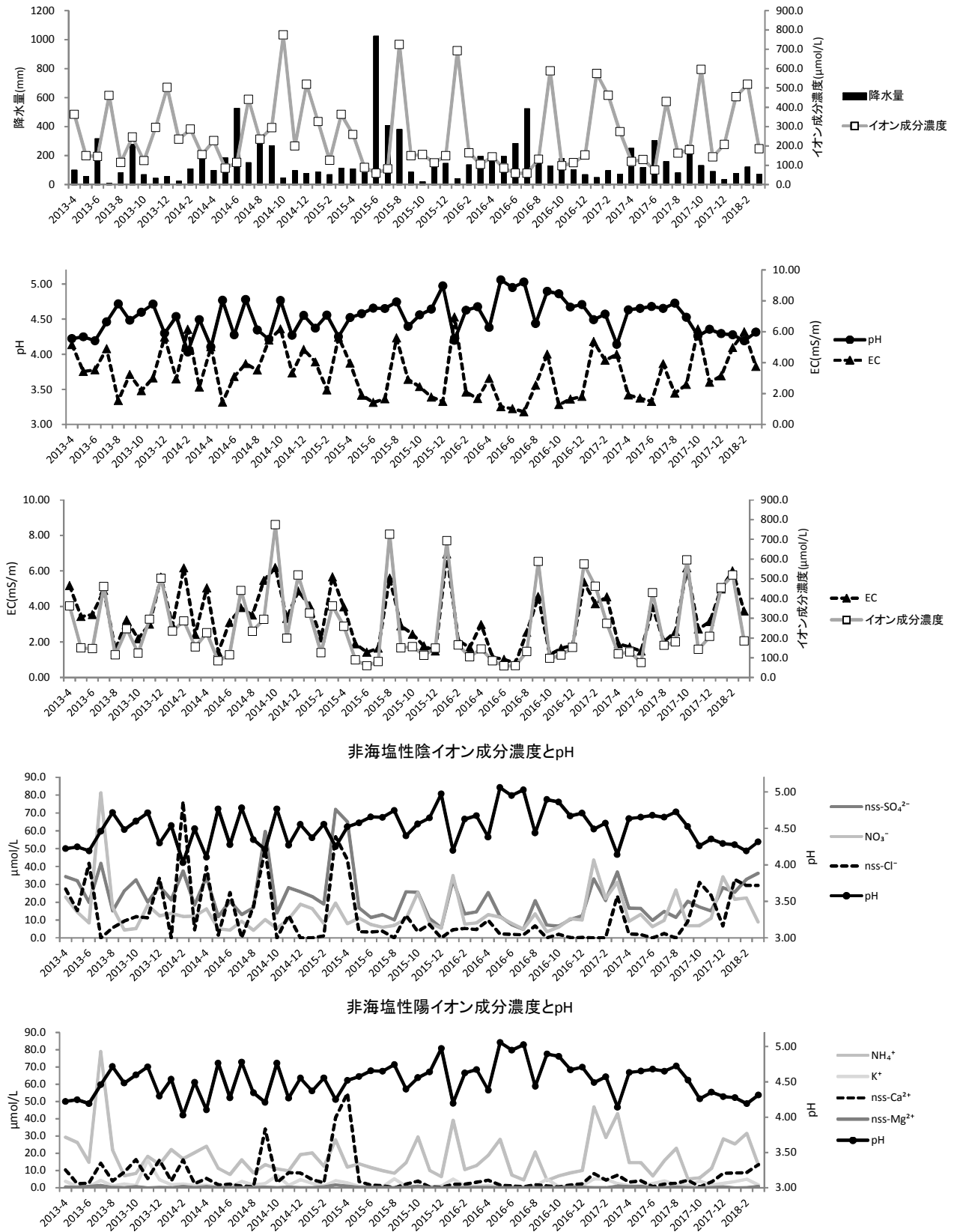
降水量については、5年間全てにおいて、夏季に多く、秋季から冬季に少ない傾向があり、2017年度においても同様の傾向がみられた。また、降水量が少ないと、イオン成分濃度が高くなる傾向がみられた。

pHについては、季節変動は年度毎に傾向が異なり、2017年度は8月から10月にかけて低下し、10月からほぼ横ばいとなっていた。

ECについては、イオン成分濃度の増加及びpHの低下とともに上昇する傾向がみられた。

海塩性のイオン成分のうち、組成割合が大きかったNa⁺及びCl⁻のモル濃度比を図5に示す。海水中でのモル濃度比は、Na⁺:Cl⁻=1:1.18であり、直線付近に集まっていることから、Cl⁻の多くは海塩由来であると考えられる。しかし、点の分布からNa⁺濃度に対してCl⁻濃度が高い傾向がみられており、2017年度においても、秋季及び冬季はnss-Cl濃度が高く、特に秋季はnss-Cl濃度の増加とともに、pHが低下する傾向がみられた。

nss-SO₄²⁻濃度については、大きく分けて2つの傾向がみられた。1つは、NO₃⁻濃度及びNH₄⁺濃度の推移と同様の挙動を示し、冬季から春季にかけて増加する傾向がみられた。ここで、NO₃⁻濃度及びNH₄⁺濃度の相関を図6に示す。NO₃⁻濃度とNH₄⁺濃度は、同様に推移しており、相関係数は0.9495と強い相関を示していた。冬季にnss-SO₄²⁻濃度、NO₃⁻濃度及びNH₄⁺濃度が高い傾向を示す場合、大陸からの汚染物質の移流が示唆されており⁹⁾、センターにおいても同様の挙動を示していることから、大陸からの汚染物質の移流の影響を受けている可能性があることが推測された。



(注) イオン成分濃度は、海塩性イオン濃度及び非海塩性イオン濃度の合計である。

図4 降水量、pH、EC及びイオン成分濃度の月平均値

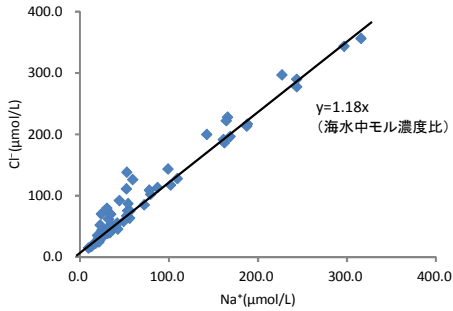


図5 湿性降水物中のNa⁺及びCl⁻のモル濃度比

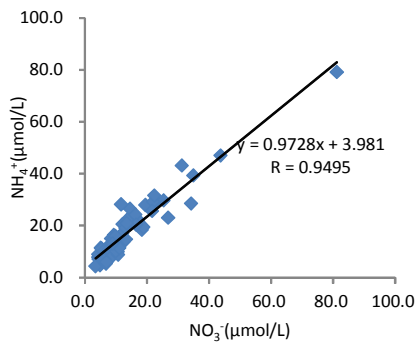


図6 湿性降水物中のNO₃⁻濃度及びNH₄⁺濃度の相関

もう一つは、nss-Cl濃度やnss-Ca²⁺濃度が高くなると、nss-SO₄²⁻濃度も高くなる傾向がみられた。2017年度においては、秋季及び冬季に同様の傾向がみられた。この挙動がみられる試料の特徴として、採取した雨水中に火山灰が混入していたことが挙げられる。桜島の火山灰から溶出する成分の量は、陰イオンではSO₄²⁻及びCl⁻が多く、陽イオンではCa²⁺が多いことが報告されていることから¹⁰⁾、雨水中に火山由来のイオンが含まれていることが推測された。

また、nss-Ca²⁺濃度については、NO₃⁻濃度及びNH₄⁺濃度と同様の挙動を示していたことから、前述の桜島の影響の他に、大陸からの移流による影響も受けているものと示唆された。

3. 2 乾性降水物

センターにおける2017年度の乾性降水物測定結果を表3に示す。成分名に付してある (p) は粒子状成分を、(g) はガス成分をそれぞれ表す。

乾性降水物については、2015年度まで4段ろ紙でのフィルターパック法を用いて採取及び分析を行ってきたが、2016年度から粒子状物質を粒径別に採取する5段ろ紙フィルターパック法に移行したことから、今回は、5

段ろ紙フィルターパック法の分析結果と比較し、考察を行った。

表3 乾性降水物測定結果

(単位: nmol/m³)

項目	粗大粒子	PM _{2.5}	ガス
SO ₄ ²⁻ (p), SO ₂ (g)	7.6	39.3	81.7
NO ₃ ⁻ (p), HNO ₃ (g)	23.6	7.4	11.9
Cl ⁻ (p), HCl (g)	28.0	1.9	26.6
Na ⁺	36.0	5.4	-
K ⁺	1.0	1.5	-
Ca ²⁺	7.5	1.0	-
Mg ²⁺	4.3	1.0	-
NH ₄ ⁺ (p), NH ₃ (g)	8.7	82.2	92.3

3. 2. 1 測定項目の経年変化

粗大粒子のイオン成分濃度の年平均値を図7に示す。総濃度は、2017年度は、2016年度よりやや高い値となった。組成比に大きな変動はみられず、Na⁺、Cl⁻、NO₃⁻が多くを占めていた。

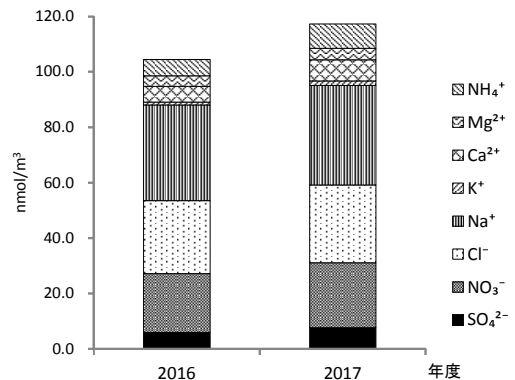


図7 粗大粒子のイオン成分濃度の年平均値

次に、PM_{2.5}のイオン成分濃度の年平均値を図8に示す。総濃度は、2017年度は、2016年度からほぼ横ばいとなり、組成比に大きな変動はみられず、NH₄⁺及びSO₄²⁻がおよそ9割を占めていた。

2017年度の粒子状物質に含まれるSO₄²⁻及びNH₄⁺については2016年度と同様、粗大粒子中に少なく、PM_{2.5}中に多く存在していた。

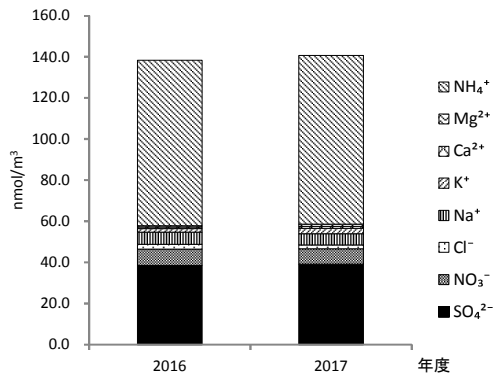


図8 PM_{2.5}のイオン成分濃度の年平均値

続いて、ガス成分濃度の年平均値を図9に示す。総濃度は、2017年度は、2016年度からほぼ横ばいとなった。組成比については、2016年度よりSO₂は高く、NH₃は低く、HCl及びHNO₃は横ばいであった。

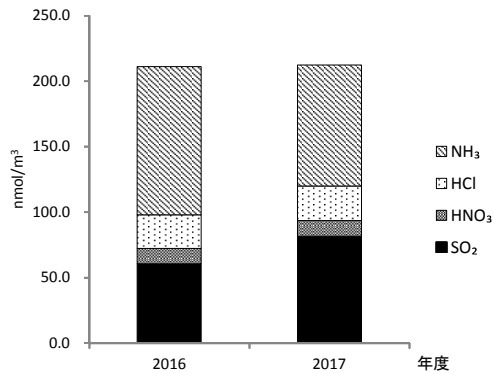


図9 ガス成分濃度の年平均値

3. 2. 2 測定項目の経月変化

2017年度における粗大粒子、PM_{2.5}及びガス成分のイオン成分濃度の月平均値を図10に示す。

粗大粒子については、一番高かったのは4月であり、次いで2月、3月の順に高かった。また、組成比はNa⁺及びCl⁻が全体のおよそ5割を占めており、相関係数は0.9128であった。さらに、海塩に含まれているとされるMg²⁺濃度をNa⁺濃度の季節変動と比較すると、同様の挙動を示しており、粗大粒子中には海塩性のイオン成分が多く含まれていると考えられた。

PM_{2.5}については、夏季及び冬季に高くなる傾向がみられた。また、組成比はSO₄²⁻とNH₄⁺が全体のおよそ9割を占めており、季節による変動はみられなかった。

海塩性のSO₄²⁻濃度を除くnss-SO₄²⁻濃度とNO₃濃度の合計とNH₄⁺濃度の相関を図11に示す。相関係数が0.9791と強

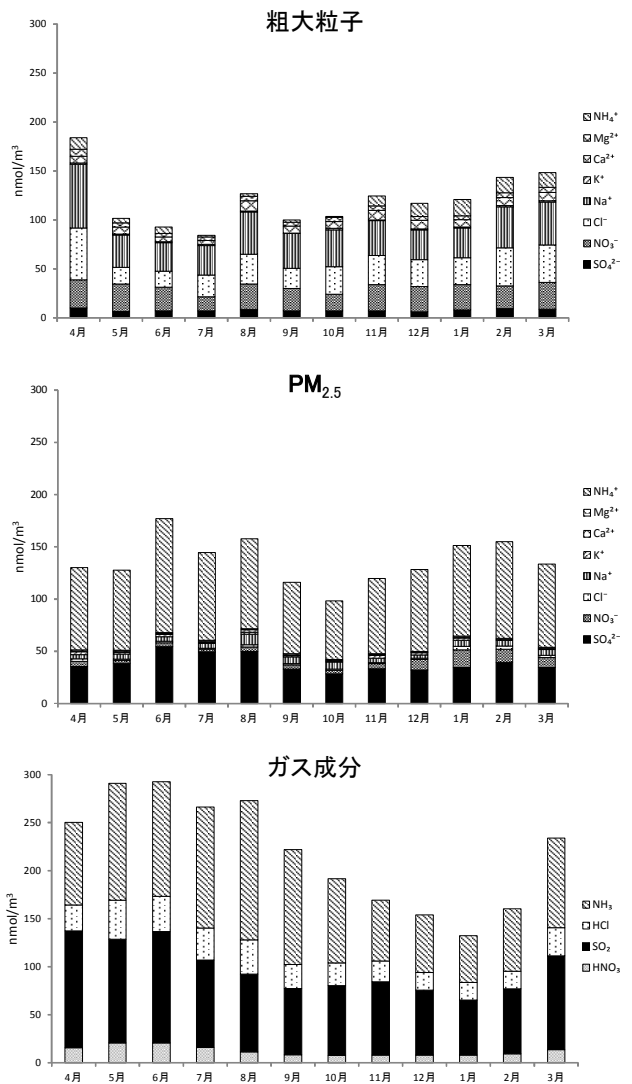


図10 各項目におけるイオン成分濃度の月平均値（2017年度）

い相関を示していた。PM_{2.5}のイオン成分のうち、NH₄⁺は大気中のNH₃がH₂SO₄及びHNO₃と化学反応を起こし、(NH₄)₂SO₄及びNH₄NO₃等の粒子を形成することが知られており¹¹⁾、このことから、乾性降下物中のPM_{2.5}において、(NH₄)₂SO₄及びNH₄NO₃の粒子が多く存在していると考えられた。

ガス成分については、春季、夏季に高く冬季に低くなる傾向がみられた。

NO₃濃度とNH₄⁺濃度は、春季及び夏季はガス成分の方が高く、冬季はPM_{2.5}の方が高くなる傾向がみられた。これは、NH₄NO₃は気温が高い夏季は気化し、NH₃及びHNO₃となりやすく、気温が低い冬季にかけて粒子化する傾向があるため、このような挙動を示したと考えられた。

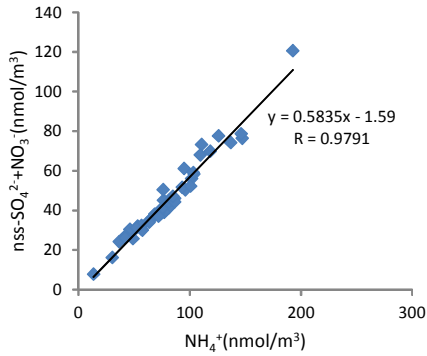


図11 nss-SO₄²⁻濃度とNO₃濃度の合計とNH₄⁺濃度の相関

3. 3 酸性降下物に対する火山の影響

桜島は、2009年度以降、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¹²⁾。しかし、2017年度は噴火活動が再び活発化しており、火山噴出物の影響について検討する必要がある。前述したとおり、桜島火山灰から溶出する水溶性のイオン成分の量は、陰イオンではSO₄²⁻及びCl⁻が多く、陽イオンではCa²⁺が多いことが知られている。また、火山ガスの影響を受け、乾性降下物中のSO₂ (g) 及びHCl (g) 濃度が上昇することが知られている¹³⁾。そこで、2017年度における酸性降下物の測定結果と桜島噴火活動との比較を行った。

噴火回数については、気象庁が公表している各火山の活動解説資料(桜島)¹⁴⁾を、降灰量については、鹿児島県が公表している桜島降灰量観測結果¹⁵⁾のうち、噴火口より20km以内の観測点における2017年度の各月の降灰総量(月計)を用いた。

3. 3. 1 湿性降下物

pHの月平均値と桜島噴火回数及び降灰量を図12に、桜島火山灰から溶出されるイオンで多いとされているSO₄²⁻濃度、Cl⁻濃度及びCa²⁺濃度の月平均値並びに桜島噴火回数並びに降灰量を図13に示す。なお、イオン成分は非海塩性のイオン成分濃度で検討を行った。

pHの低下が顕著だった9月から10月にかけては、桜島の噴火活動が活発になった。また、図4より、湿性降下物中に含まれるNO₃濃度及びNH₄⁺濃度は低かったことから、この期間におけるnss-SO₄²⁻、nss-Cl⁻濃度及びnss-Ca²⁺濃度の上昇は、桜島の噴火活動の影響を受けている可能性が大きいことが推測された。

2018年1月から3月における非海塩性のイオン濃度の増加については、噴火回数は9月から11月の期間よりも少なかったが、1月及び3月においては、降灰量が多く、湿

性降下物中に火山灰の混入が確認できたことから、桜島の噴火活動の影響を受けている可能性が大きいことが推測された。さらに、図4より、1月及び2月においては、NO₃⁻濃度及びNH₄⁺濃度も増加しており、桜島の噴火活動の影響だけでなく、大陸からの移流による影響も受けている可能性も考えられた。

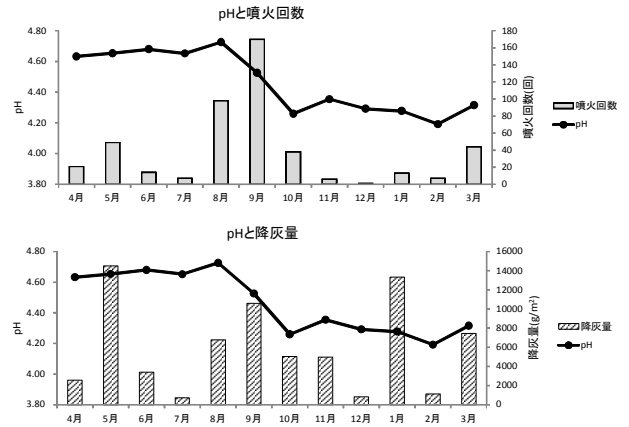


図12 pHの月平均値と桜島噴火回数及び降灰量

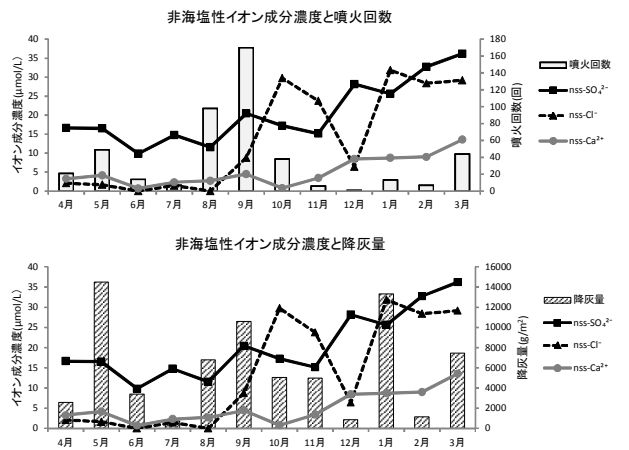


図13 非海塩性イオン成分濃度の月平均値と桜島噴火回数及び降灰量

3. 3. 2 乾性降下物

桜島噴火回数及び降灰量と乾性降下物のSO₄²⁻ (p), SO₂ (g), Cl⁻ (p) 及びHCl (g) 濃度の月平均値を図14に示す。

乾性降下物において、SO₄²⁻ (p), SO₂ (g), Cl⁻ (p) 及びHCl (g) は火山活動との関連が考えられるが、湿性降下物のように顕著な濃度上昇はみられなかった。今後、更なるデータの蓄積が必要である。

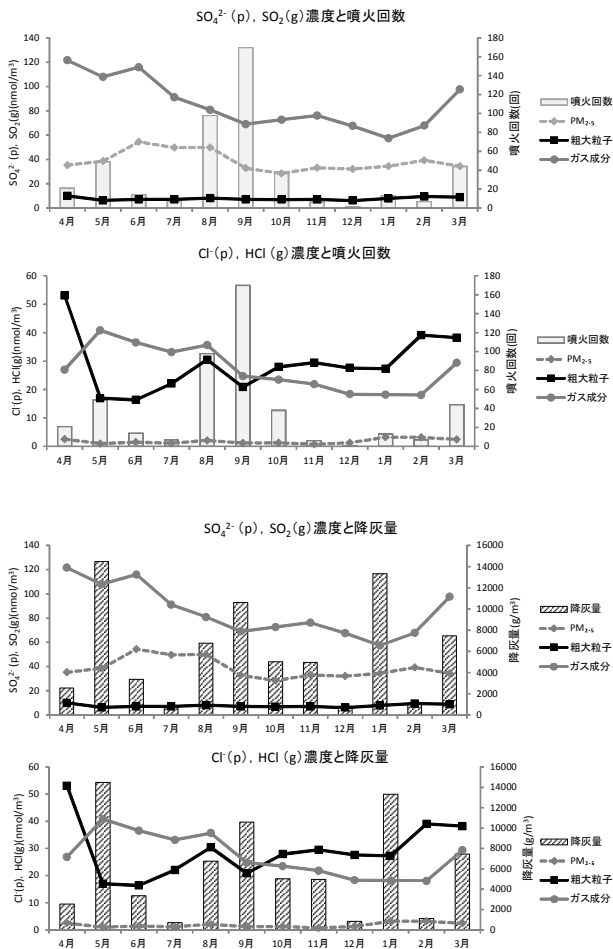


図14 桜島噴火回数及び降灰量と乾性降下物のSO₄²⁻ (p), SO₂ (g), Cl⁻ (p) 及びHCl (g) 濃度の月平均値

5 まとめ

2017年度の酸性降下物について、以下のとおり考察された。

- 1) 湿性降下物において、pHは低下傾向となり、EC及びイオン成分濃度は上昇傾向であった。イオン成分濃度は、降水量の増減、大陸からの移流の影響や、火山活動による火山灰の混入等によって変化し、これらがpHの変動のひとつの要因になったと推測された。
- 2) 乾性降下物において、粗大粒子は上昇傾向、PM_{2.5}及びガス成分濃度はほぼ横ばいで推移し、組成比について

では、大きな変化はみられなかった。

- 3) PM_{2.5}中のSO₄²⁻及びNO₃⁻は、NH₄⁺と反応し、(NH₄)₂SO₄やNH₄NO₃の粒子として多く存在していると考えられた。
- 4) 本県における酸性降下物と桜島の噴火活動との関連については、特に湿性降下物において桜島の噴火活動の影響を受けていることが示唆された。一方で、乾性降下物においては、顕著な関連がみられず、より詳しい解析のため、更なるデータの蓄積が必要である。

参考文献

- 1) 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/dataset/acidrain/ja/summary.html>
- 2) 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）
<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26年度），全国環境研会誌，41，2～37（2016）
<http://db.cger.nies.go.jp/dataset/acidrain/ja/05/>
- 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27年度），全国環境研会誌，42，2～45（2017）
<http://db.cger.nies.go.jp/dataset/acidrain/ja/05/>
- 5) 全国環境研協議会・酸性雨広域大気汚染調査研究部会，酸性雨広域大気汚染調査研究部会；第6次酸性雨全国調査実施要領（平成29年度）
- 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) 田知行紘太，和田加奈子，他；2016年度酸性降下物調査結果について，本誌，18，75～82（2017）
- 8) 酸性雨調査法研究会；酸性雨調査法―試料採取，成分分析とデータ整理の手引き―（1993）
- 9) 全国環境研協議会酸性雨調査研究部会；第4次酸性雨全国調査報告書（平成18年度），全国環境研会誌，33，126～196（2008）
<http://db.cger.nies.go.jp/dataset/acidrain/ja/04/>
- 10) 福田哲也，西中須暁子，他；酸性降下物に影響する地域要因について，本誌，16，82～86（2015）

- 11) 藤田慎一, 三浦和彦, 他; 越境大気汚染の物理と化学, 成山堂書店 (2014)
- 12) 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
- 13) 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—2008年度から2012年度の調査結果—, 本誌, **14**, 75~81 (2013)
- 14) 気象庁; 各火山の活動解説資料 (桜島),
<http://www.jma-net.go.jp/jma/index.html>
- 15) 鹿児島県; 桜島降灰量観測結果 (H20~),
<http://www.pref.kagoshima.jp/aj01/bosai/sonae/sakurajima/sakurajimakouhairyou2.html>

※上記アドレスについては, 原稿作成時のものであり, 現在は変更されている可能性があります。