

# 令和元年度酸性雨調査結果

【大気・地球環境室】

村田智穂、尾川成彰

## 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（ $\text{NO}_x$ ）や硫黄酸化物（ $\text{SO}_2$ ）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。本報では令和元年度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<sup>1)</sup>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 31 年 4 月 1 日から令和 2 年 3 月 30 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。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。

#### 2.2.2 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（ $\text{O}_3$ ）を捕集し試料とした。パッシブサンプラーは、大気中  $\text{O}_3$  と亜硝酸ナトリウム（ $\text{NaNO}_2$ ）との反応を利用したもので、 $\text{O}_3$  をフィルター上に硝酸ナトリウムの形で捕集できる。採取期間は 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、5 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。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。

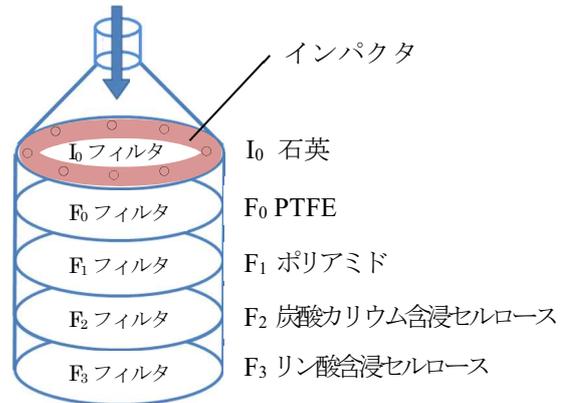


図 2 フィルターパック法模式図

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
I <sub>0</sub>	粒子状物質 (粗大粒子)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
F <sub>0</sub>	粒子状物質 (微小粒子)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
F <sub>1</sub>	SO <sub>2</sub> , HNO <sub>3</sub> , HCl, NH <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
F <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> , HCl	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Cl <sup>-</sup>
F <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>

## 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<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>)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、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>を抽出した。抽出液中のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度をイオンクロマトグラフにより定量し、得られたNO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度から大気中O<sub>3</sub>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<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、SO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>及びNH<sub>3</sub>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

令和元年度に採取した降水pHの経月変化を図3に示す。年間最低値は、湯梨浜は4.35(12月)、若桜は4.33(11月)であった。年間の変動範囲は、湯梨浜4.35~4.88、若桜4.33~5.12であった。

両観測地点の加重年平均値(降水量で重み付けた平均値)は湯梨浜4.60、若桜4.62となり、この値は平成30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年平均値4.86<sup>2)</sup>と同程度であった。図4に年平均値(加重平均値)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。

降水のpHは主に大気中のNO<sub>x</sub>及びSO<sub>2</sub>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<sub>3</sub><sup>-</sup>及び非海塩性SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)の濃度経月変化に着目した(図5、6)。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>及びnss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は概ね同様の傾向を示し、4月、11月、2月に高い濃度を示した。

また、降水のpHの中和に寄与するNH<sub>4</sub><sup>+</sup>とnss-Ca<sup>2+</sup>の濃度経月変化に着目したところ(図7、8)、酸性物質と同様に4月、11月、2月に高い濃度を示した。このことから、降水中の酸性物質濃度が高くなった月に塩基性物質濃度も高くなっていたことからpHの低下が比較的抑えられたと考えられる。

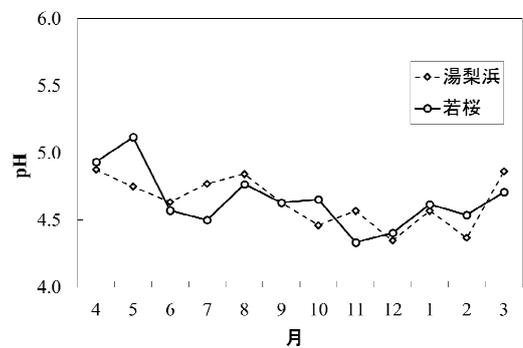


図3 降水pHの経月変化

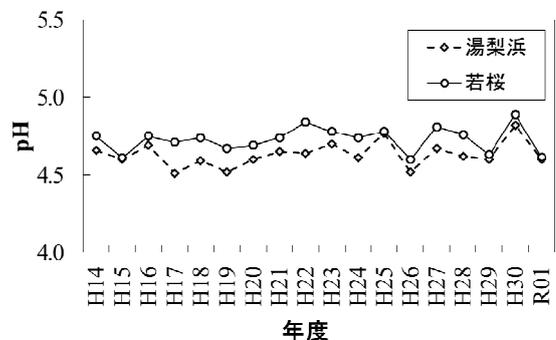


図4 降水pH年加重平均値の経年変化

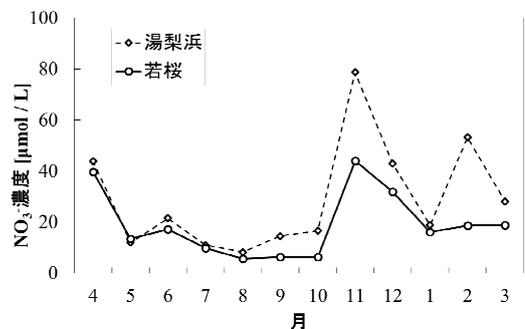


図5 降水中NO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度の経月変化

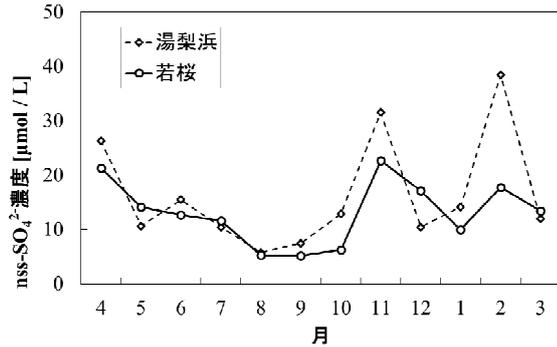


図6 降水中 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度の経月変化

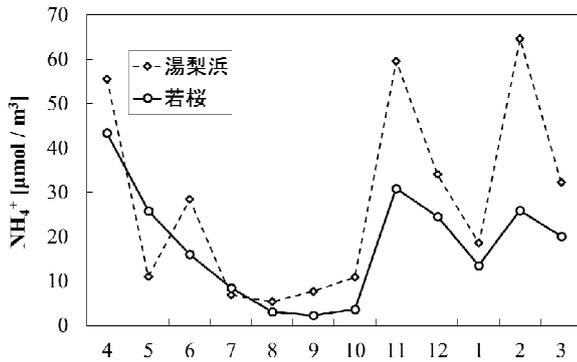


図7 降水中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度の経月変化

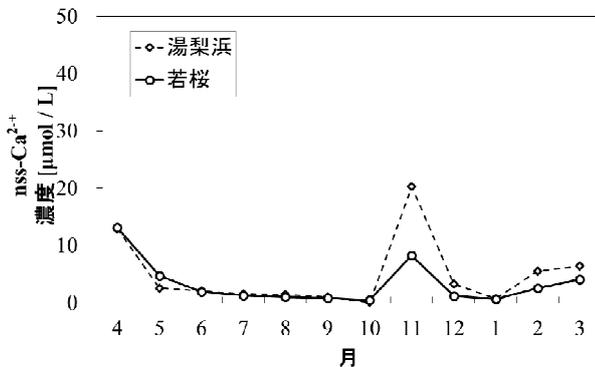


図8 降水中 nss-Ca<sup>2+</sup>濃度の経月変化

### 3.2 乾性沈着

パッシブ法によって測定した O<sub>3</sub> 年平均値の経年変化を図9に示す。年平均値については湯梨浜・若桜とも平成21年度から令和元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、若桜の両地点とも5月に最高値を示した。また両地点の濃度変化は同様の傾向を示し、3~6月に掛けて濃度が高くなっている。(図10)。また、概ね湯梨浜より若桜の濃度が高くなっており、これらの傾向は、大気常時監視局及び若桜における大気中オキシダントの観測結果とも概ね一致する。<sup>3)</sup>

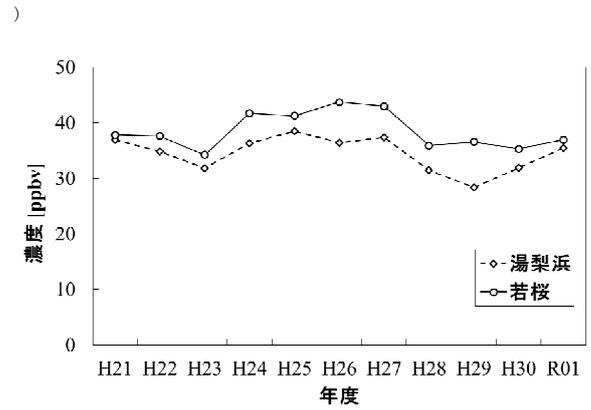


図9 乾性沈着オゾン (O<sub>3</sub>) 濃度の経年変化

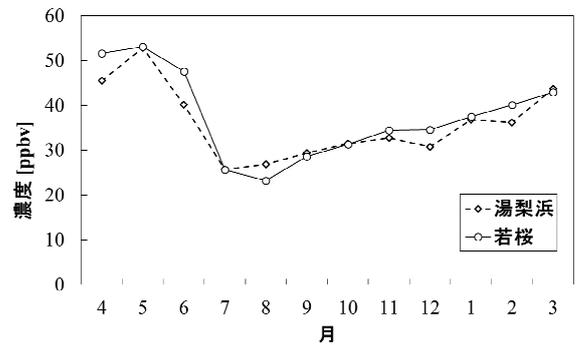


図10 乾性沈着オゾン (O<sub>3</sub>) 濃度の経月変化

図11にFP法による5段ろ紙の石英フィルター及び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。Na<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>の変化はほぼ一致しており、海塩粒子由来のものだと考えられる。

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経月濃度変化を図12、13にそれぞれ示す。HCl、HNO<sub>3</sub>は5月に高くなった。塩基性ガス状成分のNH<sub>3</sub>については、8月を中心に高くなった。これは、NH<sub>3</sub>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NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>やNH<sub>4</sub>Clなどの解離が促進されることや、土壌から放出されるNH<sub>3</sub>(農業用肥料など)の影響などが原因と考えられている。<sup>4)</sup> また、NH<sub>3</sub>は2月に高くなったが原因は不明である。

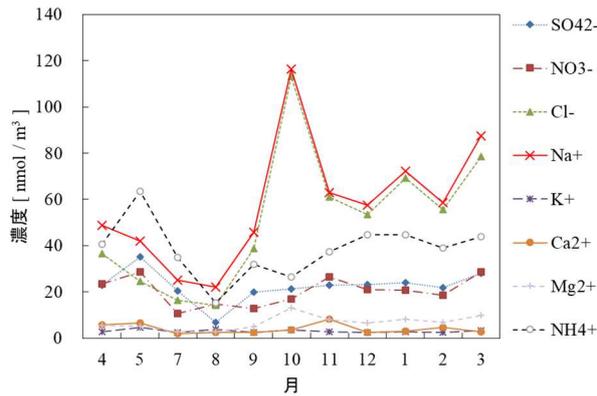


図 11 粒子状物質のイオン成分濃度の経月変化

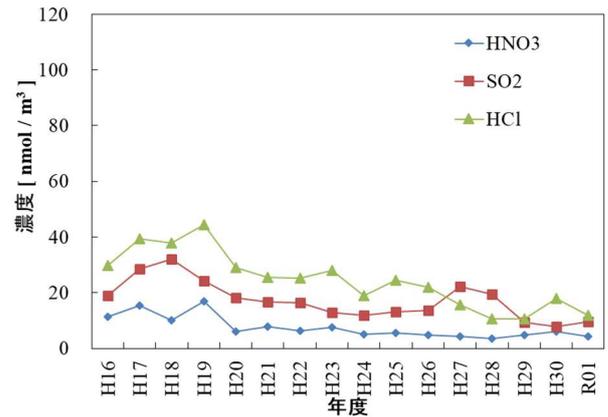


図 14 酸性ガス状成分の経年変化

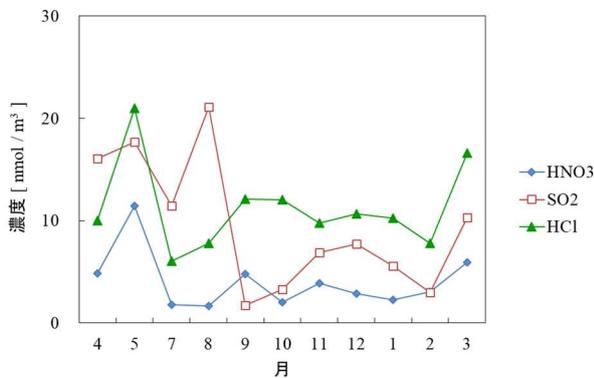


図 12 酸性ガス状成分の経月変化

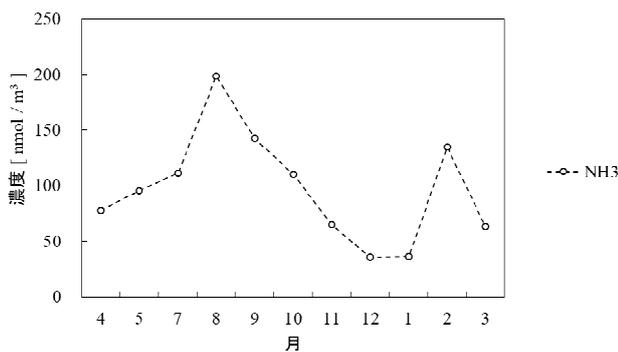


図 13 塩基性ガス状成分の経月変化

図 14 に FP 法で得られた酸性ガス状成分の経年変化を示す。酸性ガス状成分については、概ね減少傾向であった。その一方で降水 pH はほぼ一定で推移していることから、酸性雨の状況について引き続き調査が必要と考えている。

#### 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。経月で見ても、湯梨浜及び若桜の推移傾向はほぼ同じであった。
- (2) 昨年までと同様に降水中の  $\text{NO}_3^-$  と  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  が上昇すると pH が低下する傾向がみられたが、4 月、11 月、2 月については、降水中の  $\text{NO}_3^-$  と  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  が高いものの、中和に寄与する  $\text{NH}_4^+$  と  $\text{nss-Ca}^{2+}$  が同時に高くなっているため、pH の低下が抑えられたと考えられる。
- (3) 大気中の酸性ガス状成分である  $\text{NO}_2$ 、 $\text{SO}_2$  及び HCl の濃度が高くなっても降水の pH が低くはならなかった。理由は現在のところ明らかではないが、ガス状成分の濃度がただちに降水の pH に影響するわけではないことが分かった。

#### 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，(2019)
- 2) 環境省：平成 30 年度酸性雨調査結果について，(2019)
- 3) 尾川成彰他：鳥取県における光化学オキシダントの状況について(2018～2019 年度) 鳥取県衛生環境研究所報第 60 号 (2019 年度版)
- 4) 全国環境研会誌，43，(2018)

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 <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>	nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	nss-Ca <sup>2+</sup>
		mS/m	μmol/L										
平成31年4月	4.88	2.49	29.5	43.9	61.5	55.6	52.0	2.4	14.1	7.4	13.3	26.3	13.0
令和1年5月	4.75	1.50	12.9	12.0	44.2	11.0	36.4	2.1	3.4	4.6	17.8	10.7	2.6
令和1年6月	4.64	1.87	17.7	21.6	45.4	28.5	36.2	1.2	2.9	4.2	23.1	15.5	2.1
令和1年7月	4.77	1.11	10.7	11.0	7.2	6.8	3.4	0.6	1.6	1.9	16.9	10.5	1.6
令和1年8月	4.84	0.75	6.1	8.3	9.6	5.4	5.6	0.6	1.6	2.0	14.4	5.8	1.5
令和1年9月	4.63	1.57	9.8	14.6	45.7	7.8	38.5	0.9	1.9	4.2	23.5	7.5	1.0
令和1年10月	4.46	8.13	37.8	16.7	493.7	10.9	411.4	9.6	9.4	50.4	34.5	12.9	0.1
令和1年11月	4.57	14.86	79.2	78.7	928.5	59.6	785.3	20.9	37.9	95.1	26.8	31.5	20.3
令和1年12月	4.35	7.47	30.2	43.0	387.6	34.1	325.6	8.7	10.6	37.5	44.9	10.5	3.4
令和2年1月	4.57	6.33	33.1	18.8	363.9	18.6	312.2	7.3	7.7	35.8	26.9	14.2	0.7
令和2年2月	4.37	8.25	60.5	53.2	394.3	64.6	362.0	10.2	13.7	40.5	42.9	38.5	5.6
令和2年3月	4.86	3.73	23.0	28.1	187.8	32.3	181.2	4.3	10.5	18.3	13.8	12.0	6.5
加重平均	4.60	4.22	24.5	25.1	208.3	23.5	178.5	4.8	7.6	21.1	24.8	13.7	3.6

若桜	pH	導電率	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>	nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	nss-Ca <sup>2+</sup>
		mS/m	μmol/L										
平成31年4月	4.93	2.04	23.5	39.7	39.9	43.4	36.3	3.0	14.0	5.5	11.6	21.3	13.2
令和1年5月	5.12	1.44	16.2	13.5	39.6	25.9	34.5	2.8	5.5	4.2	7.6	14.1	4.8
令和1年6月	4.57	1.58	14.0	17.3	24.4	16.1	21.2	1.1	2.5	2.2	26.8	12.7	2.0
令和1年7月	4.50	1.30	11.8	9.9	4.2	8.5	2.9	0.8	1.4	0.8	31.6	11.6	1.3
令和1年8月	4.77	0.76	5.5	5.7	4.4	3.1	2.7	0.6	1.1	0.8	17.1	5.3	1.0
令和1年9月	4.63	0.93	5.9	6.5	14.4	2.3	11.4	0.7	1.2	1.3	23.4	5.2	0.9
令和1年10月	4.66	1.55	9.2	6.3	58.0	3.7	48.3	1.2	1.6	5.2	22.1	6.3	0.5
令和1年11月	4.33	5.78	36.6	44.1	258.7	30.8	229.7	5.9	13.5	25.7	46.3	22.7	8.3
令和1年12月	4.41	4.30	28.1	31.9	174.0	24.6	180.3	4.1	5.3	17.2	39.1	17.1	1.3
令和2年1月	4.62	2.82	17.6	16.2	122.5	13.6	125.0	2.6	3.5	11.8	24.1	10.0	0.7
令和2年2月	4.54	2.93	24.1	18.8	104.0	26.0	104.1	2.7	5.0	10.5	28.8	17.8	2.6
令和2年3月	4.71	2.39	18.3	18.9	91.4	20.1	80.4	2.4	6.0	9.4	19.5	13.4	4.2
加重平均	4.62	2.12	15.9	16.5	69.9	15.6	66.4	2.0	4.1	7.0	24.3	11.8	2.6

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 <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	O <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>
平成31年 4月	45.6	2.1	1.6	2.5	51.6	0.7	1.3	1.9
令和1年 5月	52.8	1.5	1.8	4.0	53.1	1.4	1.1	2.2
令和1年 6月	40.2	1.4	1.0	3.9	47.6	1.1	1.2	2.2
令和1年 7月	25.7	1.6	2.1	2.8	25.6	0.8	0.8	1.7
令和1年 8月	26.8	2.4	3.8	3.9	23.2	1.1	1.2	2.3
令和1年 9月	29.4	1.7	1.1	3.8	28.6	0.9	1.2	2.4
令和1年 10月	31.5	1.8	1.1	2.9	31.3	1.3	0.2	1.5
令和1年 11月	32.8	1.4	1.6	3.2	34.5	1.1	0.3	1.3
令和1年 12月	30.7	0.6	1.3	2.7	34.6	0.4	0.4	1.3
令和2年 1月	36.8	2.0	1.1	2.3	37.5	1.4	0.5	1.6
令和2年 2月	36.2	3.8	1.2	2.6	40.2	0.7	0.4	1.5
令和2年 3月	43.8	1.0	0.7	2.4	43.0	0.6	0.2	0.9
最大	52.8	3.8	3.8	4.0	53.1	1.4	1.3	2.4
最小	25.7	0.6	0.7	2.3	23.2	0.4	0.2	0.9
平均	35.5	1.7	1.5	3.1	37.0	0.9	0.7	1.7

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 / m<sup>3</sup>)

	Total Particle								Gas			
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	HNO <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub>	HCl	NH <sub>3</sub>
平成31年4月	22.94	23.56	36.54	48.79	2.65	5.78	5.48	40.49	4.85	16.07	9.99	77.71
令和1年5月	35.16	28.68	24.51	41.95	4.71	6.43	5.17	63.46	11.44	17.68	20.97	95.99
令和1年7月	20.52	10.51	16.33	25.19	2.33	2.04	2.76	34.85	1.80	11.47	6.06	111.34
令和1年8月	6.72	14.79	14.20	22.16	3.71	2.44	2.61	15.32	1.69	21.13	7.79	198.43
令和1年9月	20.00	12.78	38.71	45.77	2.34	2.33	4.84	31.96	4.78	1.73	12.09	142.88
令和1年10月	21.26	17.01	112.96	116.45	3.63	3.47	13.06	26.40	2.00	3.28	12.03	110.23
令和1年11月	22.79	26.32	60.96	62.87	2.82	8.05	7.96	37.26	3.87	6.87	9.79	64.79
令和1年12月	23.12	20.93	53.53	57.43	2.44	2.56	6.57	44.59	2.87	7.71	10.69	36.04
令和2年1月	24.07	20.59	69.16	72.09	2.75	2.97	8.13	44.61	2.29	5.56	10.24	36.66
令和2年2月	21.89	18.50	55.64	58.67	2.57	4.56	6.85	39.00	3.03	2.96	7.81	135.15
令和2年3月	28.04	28.72	78.45	87.36	3.38	2.81	9.94	43.88	5.95	10.30	16.60	63.50

※6月は欠測