

高知県における酸性雨調査（第17報） 香北測定局の湿性沈着及び乾性沈着の特徴について （2000年度から2017年度）

池田里美・小松寛卓・尾崎吉純・武市佳子・西 孝仁・坂本武大*・富田健介**・山下 浩***

Acid deposition study of Kochi Prefecture (17Th) The trend of wet deposition and dry deposition in Kahoku monitoring station (from 2000 to 2017)

Satomi Ikeda, Hiroataka Komatsu, Yoshizumi Ozaki, Yoshiko Takechi, Takahito Nishi,
Takehiro Sakamoto, Kensuke Tomita, Hiroshi Yamashita

【要旨】 2000年度から2017年度における香北測定局の湿性沈着及び乾性沈着の特徴についてまとめた。なお，“nss-”は非海塩性（non sea salt）を表し，乾性沈着の成分名に付してある（p）は粒子状成分を，（g）はガス状成分を表す。

湿性沈着の各イオン濃度の年平均値は，全国平均と比較して低い値で推移しており，減少または横ばい傾向である。nss-SO₄²⁻、NO₃⁻及びNH₄⁺濃度は1月から4月にかけて高い傾向を示し，相互に強い正の相関が見られ，アジア大陸からの汚染物質の影響を受けていると考えられる。また，nss-SO₄²⁻濃度に影響を与える要因としては，アジア大陸からの汚染物質の他，火山から放出されるガスが関与している可能性もある。nss-Ca²⁺濃度は3月から4月にかけて高く，黄砂の影響を受けていると考えられる。

乾性沈着のnss-SO₄²⁻（p）及びNH₄⁺（p）濃度の年平均値は全国中央値と同程度で推移し，その他の成分はNH₃（g）を除いて低い値で推移しており，減少または横ばい傾向である。NH₃（g）濃度は調査地点の耐震化工事後，大幅に減少した。nss-SO₄²⁻（p）とNH₄⁺（p）濃度は強い正の相関を示し，3月から7月にかけて高かった。NO₃⁻（p）及びCl⁻（p）濃度は冬季に，HNO₃（g），HCl（g）及びNH₃（g）濃度は春季や夏季に高い傾向を示した。

Key words：酸性雨，湿性沈着，乾性沈着

1. はじめに

酸性雨については，1960年代に欧米において湖沼の酸性化及び森林被害が国際問題となり，1970年代には日本においても湿性大気汚染が問題となった¹⁾。

このため多くの自治体で酸性雨の観測が始まり，高知県でも1983年度から県内2ヶ所（香北町（現在の香美市香北町），越知町）で測定を開始した。その後，調査地点の追加や廃止等があり，現在では香北町でのみ，ほぼ一貫して測定を継続

している。

香北測定局（以下「香北」という。）における試料採取は，1983年度から開放型ろ過式捕集器により行ってきたが，1999年8月から湿性降下物のみを採取し，冷蔵保管が可能な降水時開放型捕集装置（Wet-only サンプラー）に変更した。また，2000年4月からフィルターパック法（以下「FP法」という。）を用いた乾性沈着の調査も開始した。

本報では，湿性沈着の採取方法が変更になった時期と乾性沈着の調査を開始した時期を考慮し，2000年度から2017年度までの香北における湿性沈

*退職 **現須崎福祉保健所 ***現環境対策課

着及び乾性沈着の調査結果について報告する。

2. 調査方法

調査方法は、全国環境研協議会が示した酸性雨全国調査実施要領に基づいた。

2. 1 調査地点

香北は、香美市香北町永瀬にある永瀬ダム管理事務所屋上（地上約11m、標高約200m）に設置されており（図1）、県中央部から北東へ約30km、海岸線から約21kmの距離にあり、物部川中流域にある。周辺環境については、スギ及びヒノキを主とする森林に囲まれており、固定発生源としては、測定局の10km南西に年間排出量SO₂約4 t、NO₂約0.6 tの温水プールがあるが、その他半径10km以内に大きな発生源はない。



図1 調査地点

2. 2 試料採取方法

2. 2. 1 湿性沈着

捕集装置は、株式会社小笠原計器製作所のUS-330を用いた。降水試料は1週間または2週間単位で採取し、冷蔵保管を行った。

2. 2. 2 乾性沈着

FP法により、粒子状成分及びガス状成分の捕集を行った。捕集のために使用したろ紙は、1段目：F₀ろ紙（PTFEろ紙）、2段目：F₁ろ紙（ポリアミドロ紙）、3段目：F₂ろ紙（6% K₂CO₃、2% グリセリン含浸セルロースろ紙）、4段目：F₃ろ紙（5% リン酸、2% グリセリン含浸セルロースろ紙）である。粒子状成分は1段目、酸性ガスのHNO₃は2段目、SO₂及びHClは2段目と3段目、塩

基性ガスのNH₃は2段目と4段目に捕集される。

試料大気は、2012年6月までは毎分1 L、2012年11月以降は毎分2 Lの流量で捕集し、採取期間は1週間または2週間とした。

なお、2007年度までは4段ろ紙法により調査を行い、2008年度からは亜硝酸ガス（HONO）濃度の分析のためのF₂ろ紙を1段追加した5段ろ紙法により調査を行ったが、亜硝酸ガスについては本報では対象としない。

2. 3 調査期間

調査期間は、2000年度から2017年度までの18年間とした。調査地点の工事や試料が正常に採取できなかったことによる欠測期間を表1に示す。なお、斜体で示した期間はガス状成分について、太字で示した期間はガス状成分のうちNH₃について欠測である。

なお、2012年度の欠測期間は約5ヶ月間のため、測定項目の季節変動を考慮し、この年度の測定結果は年間平均値の集計からは除外し、月別平均値の集計には加えた。

2. 4 調査項目及び分析方法

2. 4. 1 湿性沈着

調査項目は、降水量、pH、電気伝導率（以下「EC」という。）及びSO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻、NH₄⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、K⁺、Na⁺の各イオン濃度とした。

降水量は、捕集重量を捕集面積で除して算出し、オーバーフローがあった場合は調査地点に設置された雨量計の記録を用いた。その他は湿性沈着モニタリング手引き書（第2版）²⁾に従い、pHはガラス電極法、ECは電気伝導率法、イオン濃度はイオンクロマトグラフ法（2004年1月までDionex製2000i/sp、2004年2月からDionex製ICS-90、2016年8月からDionex製Integrion）により測定を行った。なお、SO₄²⁻及びCa²⁺は、海塩とそれ以外の発生源の影響を受けるため、海塩の影響を除いた非海塩由来濃度を下式により算出した。

$$[\text{nss-SO}_4^{2-}] = [\text{SO}_4^{2-}] - 0.06028 \times [\text{Na}^+]$$

$$[\text{nss-Ca}^{2+}] = [\text{Ca}^{2+}] - 0.02161 \times [\text{Na}^+]$$

また、pH及び各イオン成分濃度の平均値は、降水量で重み付けした加重平均値として算出した。

表1 採取期間及び欠測期間

年度	採取期間		欠測期間			
			湿性沈着		乾性沈着	
	開始日	終了日	開始日	終了日	開始日	終了日
2000	2000/4/3	2001/4/2	2000/11/13	2000/11/27	2000/4/3	2000/4/17
			2001/1/9	2001/3/19	2001/1/9	2001/3/19
2001	2001/4/2	2002/4/1			2001/7/16	2001/8/17
					2001/10/29	2001/11/12
					2002/3/18	2002/4/1
2002	2002/4/1	2003/3/31			2002/7/9	2002/7/24
2003	2003/3/31	2004/3/29				
2004	2004/3/29	2005/3/28			2005/2/28	2005/3/14
2005	2005/3/28	2006/3/27				
2006	2006/3/27	2007/3/26			2006/7/31	2006/8/7
					2006/12/25	2007/1/9
					2007/3/12	2007/3/26
2007	2007/3/26	2008/3/31				
2008	2008/3/31	2009/3/31			2008/4/14	2008/4/28
2009	2009/3/31	2010/3/29				
2010	2010/3/29	2011/3/28			2010/3/29	2010/4/12
					<i>2010/4/26</i>	<i>2010/5/10</i>
					2010/5/10	2010/5/24
					2010/6/21	2010/7/5
					2010/8/30	2010/9/27
					2010/10/25	2010/11/8
2011	2011/3/28	2012/3/26			2011/11/21	2011/12/5
					2012/1/30	2012/2/13
2012	2012/3/26	2013/3/25	2012/6/11	2012/11/20	2012/6/11	2012/11/20
2013	2013/3/25	2014/4/7			2013/7/29	2013/11/5
					2013/11/18	2013/12/2
2014	2014/4/7	2015/4/7			2014/10/20	2014/11/4
2015	2015/4/7	2016/4/4			<i>2015/7/27</i>	<i>2015/8/24</i>
					2016/1/12	2016/1/25
2016	2016/4/4	2017/4/3			2016/5/30	2016/6/2
2017	2017/4/3	2018/4/2	2017/4/3	2017/5/1	2017/9/19	2017/10/16

注 斜体：ガス状成分について欠測，**太字**：ガス状成分のうちNH₃について欠測

2. 4. 2 乾性沈着

調査項目は、粒子状成分 (SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, NH₄⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺) とガス状成分 (SO₂, HNO₃, HCl, NH₃) とした。

試料採取後のF₀, F₁, F₃ろ紙は20mLの超純水で、

F₂ろ紙は0.03% H₂O₂溶液20mLでそれぞれ30分間振とう抽出し、イオンクロマトグラフ法により測定を行った。

なお、分析方法、非海塩由来濃度及び加重平均値の算出方法については、湿性沈着と同様である。

3. 結果及び考察

3. 1 湿性沈着の特徴

3. 1. 1 降水量及びpH

香北及び全国環境研協議会が実施した酸性雨全国調査³⁻¹⁷⁾（以下「全国」という。）における年間降水量について図2に、pHの年平均値について図3に示した。なお、気象庁の予報用語¹⁸⁾に従い、文中の春季は3月から5月、夏季は6月から8月、秋季は9月から11月、冬季は12月から2月のことをそれぞれ指す。

香北の年間降水量は2,136mmから4,295mmの範囲にあり、台風などの影響で大幅に増加した年もあったが、長期的には横ばいである。この期間の平均年間降水量は2,719mmであり、全国平均と比較すると多かった。

香北のpHは4.63から5.03の範囲にあり、平均値は4.78であった。全国平均と比べると高い傾向であり、両者とも2008年度までは横ばいであったが、2009年度以降上昇傾向であり、類似した挙動を示している。

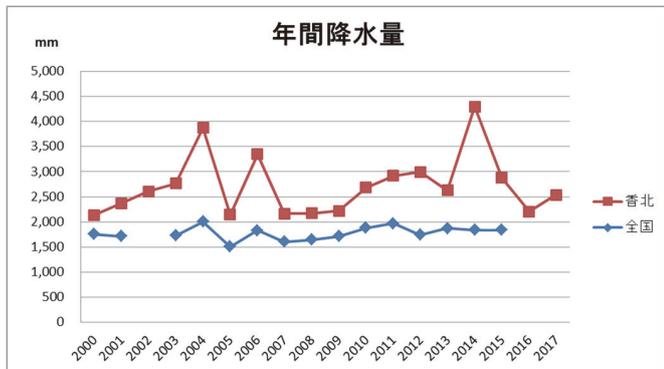


図2 年間降水量

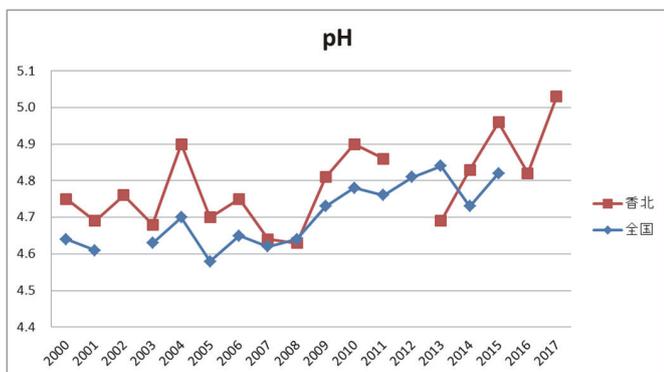


図3 pHの年平均値

次に、香北におけるpHと降水量の月別平均値について図4に示した。降水量は春先から徐々に増え始め、6月から9月にかけては台風等の影響で多くなり、冬季は少ない。pHは降水量の少ない冬季に低下する傾向が見られる。

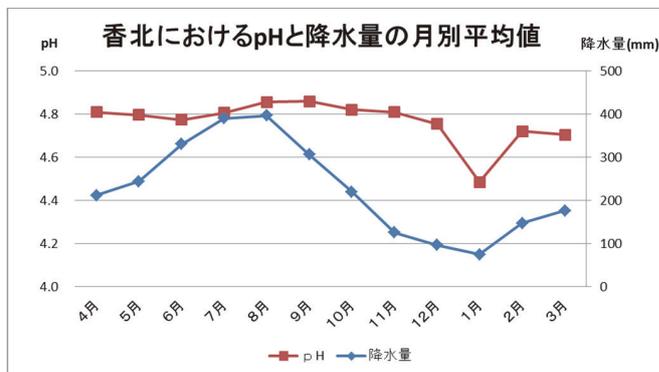


図4 香北におけるpHと降水量の月別平均値

3. 1. 2 イオン成分の経年変化

香北における各イオン成分濃度の年間平均値及び沈着量について、図5に示した。比較対照として全国の年間平均濃度を示した。

降水の酸性化の原因となる酸性成分である nss-SO_4^{2-} 濃度は全国平均より低い値であり、2007年度が最も高く、2008年度以降減少傾向であったが、2013年度は増加し、その後は再び減少傾向である。この要因のひとつとして、図6に示す中国における SO_2 排出量¹⁹⁾の影響が考えられる。中国では2006年度をピークに SO_2 の排出量が減少している。2004年度に濃度が低下したことについては、この年は降水量が多く、湿性沈着濃度は降水量の影響を受け、反比例する傾向があるためと考えられる。沈着量は濃度と降水量から算出するため、必ずしも濃度に比例していない。また、2013年度に濃度が増加したことについては火山から放出される SO_2 の影響が考えられ、この事項については「4. 火山の影響」で検証する。

もうひとつの酸性成分である NO_3^- 濃度も全国平均より低い値であり、 nss-SO_4^{2-} 濃度の挙動と類似しており、2009年度以降は横ばいである。

両者の酸性化に対する寄与については、図7に示したように NO_3^- と nss-SO_4^{2-} の当量比(N/S比)が1より小さく、 nss-SO_4^{2-} の寄与が大きい。香北は全国平均と比べてN/S比が低く、全国平均よりも nss-SO_4^{2-} の寄与が大きいことが分かる。N/S比は香

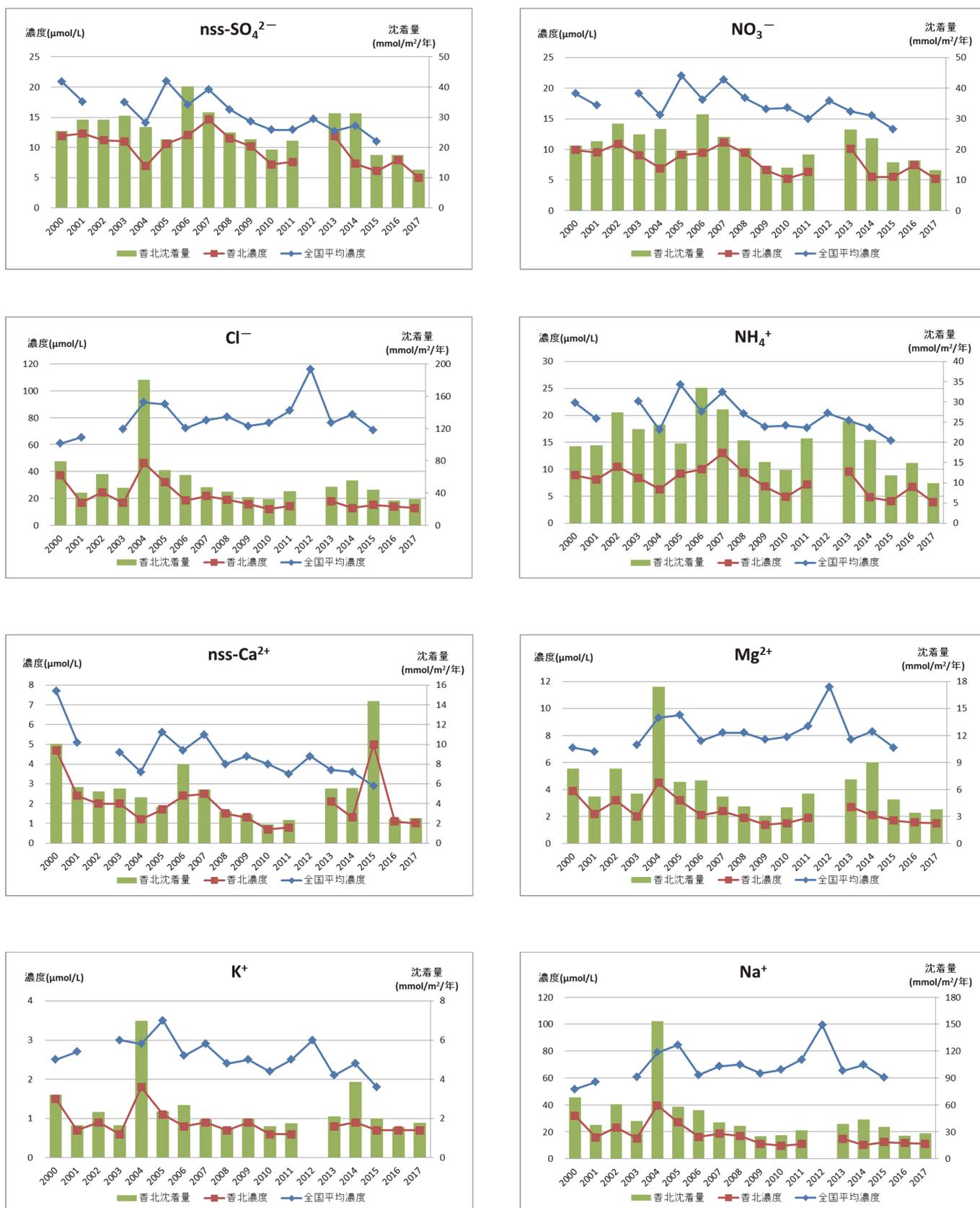


図5 湿性沈着の経年変化



図6 中国におけるSO₂排出量

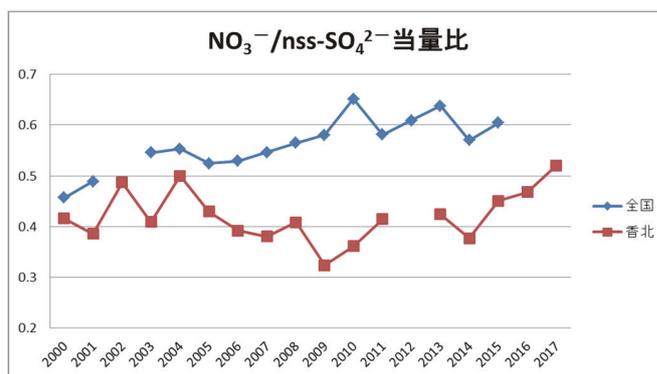


図7 NO₃⁻とnss-SO₄²⁻の当量比

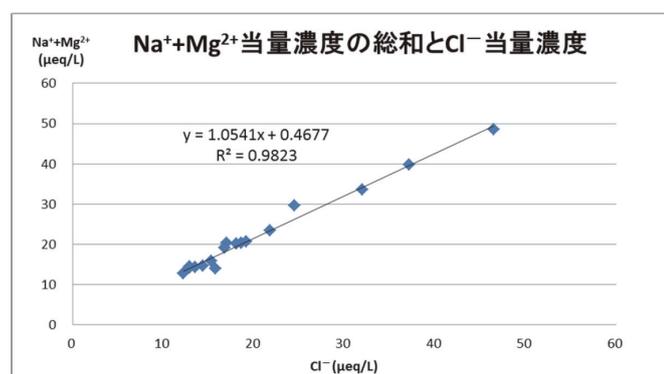


図8 Na⁺, Mg²⁺当量濃度の総和とCl⁻当量濃度

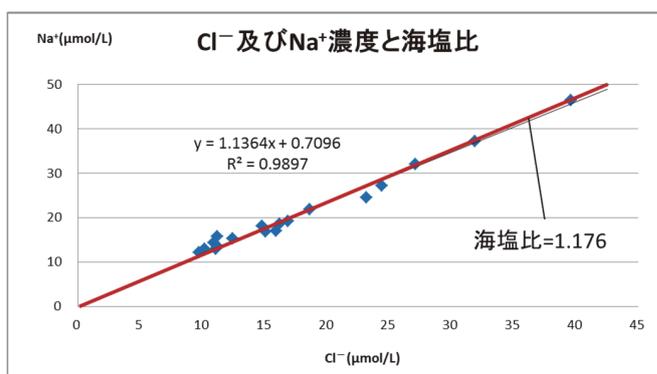


図9 Cl⁻及びNa⁺濃度と海塩比

北では2009年度に最も低くなったが、その後は増加傾向であり、NO₃⁻濃度が横ばい傾向を示したことが影響していると考えられる。全国平均においても増加傾向を示しており、ともにNO₃⁻の酸性化に寄与する割合が増加している。この要因としても、中国における排出量の変化、とくにSO₂排出量の頭打ちが影響している可能性がある²⁰⁾。

降水中の塩基性成分であるNH₄⁺濃度も全国平均より低い値である。nss-SO₄²⁻濃度及びNO₃⁻濃度の挙動と類似しており、2007年度に最も高くなり、その後は減少傾向である。

もうひとつの塩基性成分であるnss-Ca²⁺濃度は2015年度を除き、全国平均より低い値である。2015年度に濃度が高くなったのは、8月に濃度が高い降水（捕集期間2週間）を観測したためである。この捕集期間を除く年間平均値と比較して約90倍高く、年間を通して最も高かった。その要因として、濃度が高かった降水試料の捕集開始5日目に開催された花火大会の影響が考えられる。この降水試料と同期間捕集した乾性沈着のnss-Ca²⁺濃度及び試料回収日のフィールドブランクのCa²⁺濃

度も、この捕集期間を除く年間平均値と比較してそれぞれ約20倍、及び約60倍高く、ともに年間を通して最も高かった。

Cl⁻, Mg²⁺, K⁺及びNa⁺濃度は4成分とも全国平均より低く、2004年度に最も高くなり、2000年代に比べると2010年代は濃度が低下し、近年は横ばい傾向である。これらの成分はほとんどが海塩由来するため、2004年度に濃度が高くなった要因としては、台風や豪雨により海水を含んだ降水の影響が考えられる。この年は日本に上陸した台風の数に1951年以降最も多い10個²¹⁾であり、高知県も6月から10月にかけてこの影響を受けた。

Cl⁻, Na⁺及びMg²⁺は100%が海塩由来とは限らないが、図8に示したように、Na⁺, Mg²⁺の総和とCl⁻の当量濃度は相関が高く、傾きもほぼ1に近い値を示し、ほとんどが海塩由来と考えられる。また、Cl⁻については、廃棄物焼却施設から排出される、あるいは火山から放出されるHClの影響が指摘されているが²²⁾、図9に示したようにCl⁻とNa⁺濃度の相関も高く、Cl⁻/Na⁺濃度比は1.056から1.411の範囲で平均は1.196であり、海塩比1.176に近く、

そのほとんどが海塩由来と考えられる。

3. 1. 3 イオン成分の組成

香北及び全国における各イオン成分の平均当量濃度を図10に示した。H⁺はpHより算出した。

湿性沈着の汚染実態を把握するのに重要なイオン成分のうち、降水の酸性化の原因となるnss-SO₄²⁻、NO₃⁻の総和と、それに対応するH⁺、NH₄⁺、nss-Ca²⁺の総和は、香北はほぼ一致している。

日本は地理的に海に囲まれているため、海塩由来成分の占める割合が多い。香北においても、台風により多量の高塩が運ばれると考えられ、海塩由来成分はイオン成分の組成の約半分を占めている。ただし、香北は全国平均と比較すると海塩由来成分の占める割合は少なく、これは、香北は全国環境研協議会の他の調査地点と比較すると、海岸線から離れた所に位置することが影響していると考えられる。

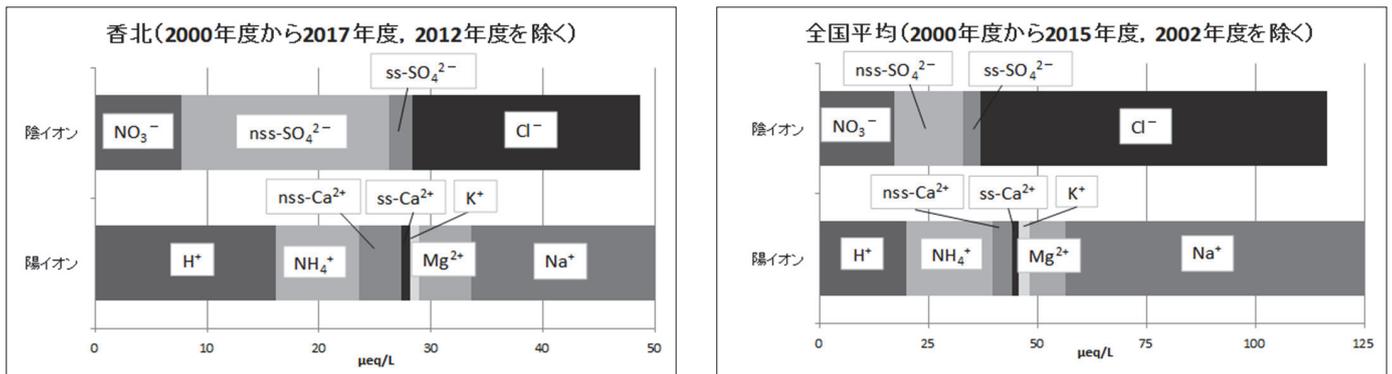


図10 各イオン成分の平均当量濃度

3. 1. 4 イオン成分の経月変化

湿性沈着の汚染実態を把握するのに重要なイオン成分濃度 (nss-SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺、nss-Ca²⁺) の月別平均値及び沈着量について、図11に示した。

ン成分濃度 (nss-SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺、nss-Ca²⁺) の月別平均値及び沈着量について、図11に示した。

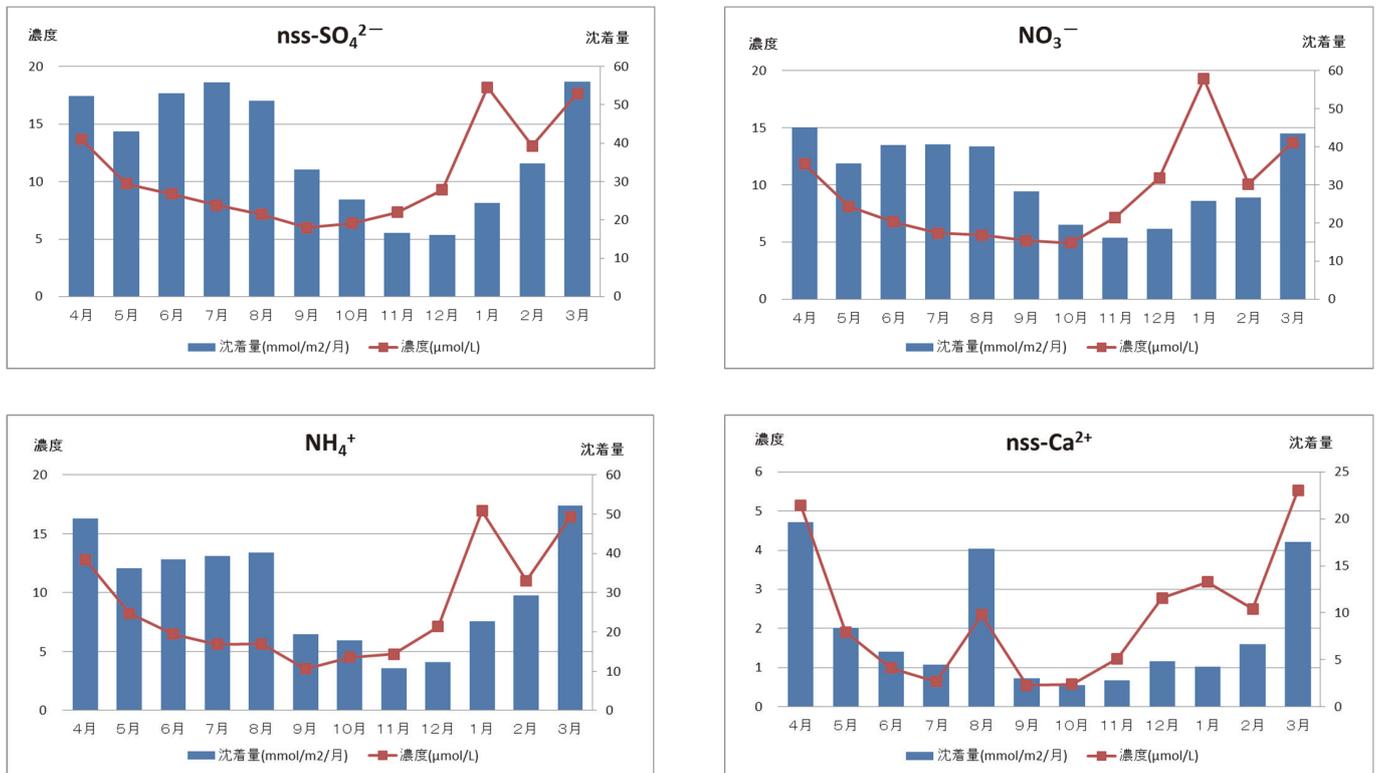


図11 湿性沈着の経月変化 (2000年度から2017年度まで)

降水の酸性化の原因となる nss-SO_4^{2-} 及び NO_3^- 濃度は、1月から4月にかけて高い傾向を示した。2月は1月と比べて降水量が多かったため、濃度は低くなり、沈着量は増加している。

降水中の塩基性成分である NH_4^+ 濃度も、 nss-SO_4^{2-} 及び NO_3^- 濃度と同様に1月から4月にかけて高い傾向を示した。表2に示した1ヶ月単位での各

測定項目の相関関係においても、 nss-SO_4^{2-} 、 NO_3^- 及び NH_4^+ 濃度は相互に強い正の相関を示した。 nss-Ca^{2+} 濃度は他のイオン成分と比較すると年間を通して低く、12月頃から高くなり始め、3月から4月にかけて最も高くなる。8月に高い値を示しているのは、前述した花火大会の影響と考えられる2015年度の濃度が高かったためである。

表2 湿性沈着測定項目の相関関係 (n=210)

	pH	EC	nss-SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	NH_4^+	Na^+	K^+	nss-Ca^{2+}	Mg^{2+}
pH	1.00									
EC	-0.78	1.00								
nss-SO_4^{2-}	-0.71	0.85	1.00							
NO_3^-	-0.60	0.82	0.81	1.00						
Cl^-	-0.14	0.55	0.19	0.24	1.00					
NH_4^+	-0.57	0.79	0.91	0.89	0.21	1.00				
Na^+	-0.14	0.55	0.19	0.24	0.99	0.20	1.00			
K^+	-0.12	0.47	0.34	0.33	0.68	0.37	0.69	1.00		
nss-Ca^{2+}	-0.01	0.32	0.53	0.52	0.14	0.57	0.16	0.33	1.00	
Mg^{2+}	-0.12	0.56	0.29	0.33	0.95	0.31	0.96	0.74	0.31	1.00

注 斜体 ≥ 0.8 , $0.8 >$ 太字 ≥ 0.6

nss-SO_4^{2-} 、 NO_3^- 及び NH_4^+ 濃度が1月から4月にかけて高くなる傾向については、地理的要因や冬季の風向等を考慮すると、アジア大陸から長距離移動してきた汚染物質の影響を受けていると考えられる¹²⁾。

nss-Ca^{2+} 濃度が3月から4月にかけて高くなる傾向については、黄砂の影響が考えられる。黄砂は東アジアの砂漠域や黄土地帯を起源とし、日本では毎年春季に多く観測される。本県において2000年度から2017年度までの18年間に黄砂を観測した日数²³⁾を図12に示したが、春季に多く観測されている。

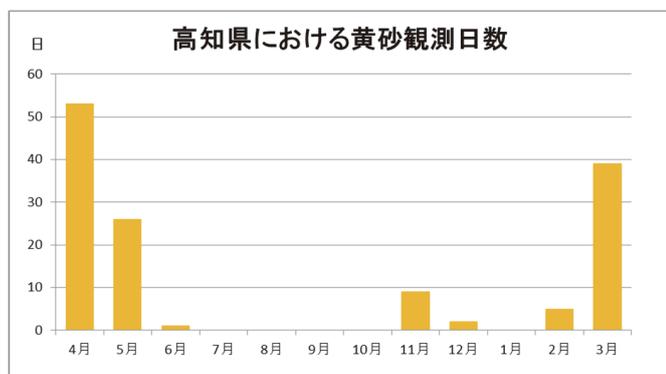


図12 高知県における黄砂観測日数 (2000年度から2017年度までの合計)

3. 2 乾性沈着の特徴

3. 2. 1 経年変化

粒子状成分及びガス状成分濃度について、図13及び図14に香北の年間平均値と全国の中央値³⁻¹⁷⁾を示した。なお、全国環境研協議会の調査は年度によって調査地点が異なるうえ、地域汚染の影響を強く受ける地点もあるため、代表値として中央値を用いた。

3. 2. 1. 1 粒子状成分

nss-SO_4^{2-} (p) 濃度は2005年度が最も高く、全国中央値と同程度で推移している。ともに2006年度以降減少傾向であったが、2013年度に上昇し、それ以降再び減少傾向である。2006年度以降の減少傾向は、前述した中国における SO_2 排出量の経年変化と類似しており、全国環境研協議会が実施している調査においても、 nss-SO_4^{2-} (p) 濃度は西高東低の傾向が見られ、本県を含むアジア大陸に近い地域では大気汚染の移流の影響を受けていると考えられる³⁾。

NO_3^- (p)、 Cl^- (p)、 Mg^{2+} (p) 及び Na^+ (p) 濃度は大きな変化は見られず、全国中央値と比較して低い値であった。

NH_4^+ (p) 濃度は全国中央値と同程度で推移し

ており, nss-SO_4^{2-} (p) 濃度と類似した挙動を示している。

nss-Ca^{2+} (p) 及び K^+ (p) 濃度は全国中央値と比較してやや低く, 減少傾向である。

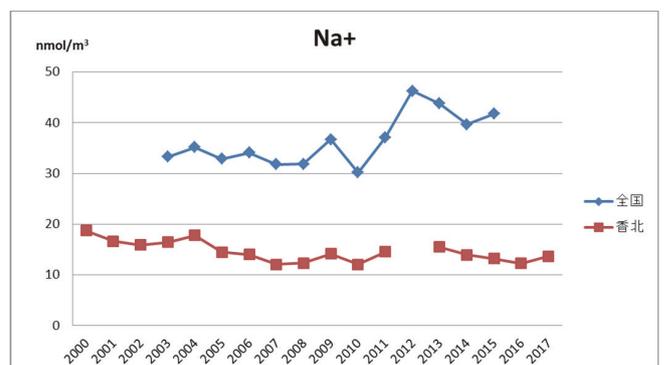
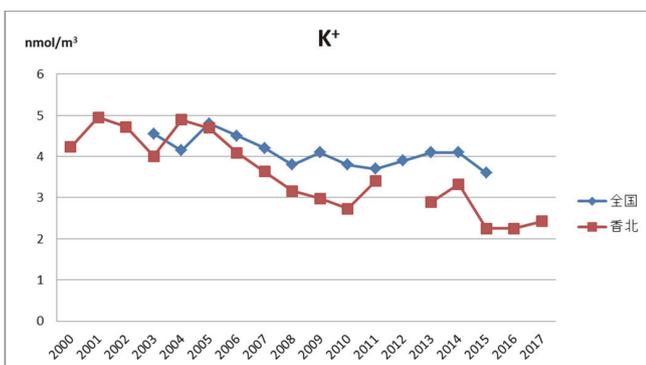
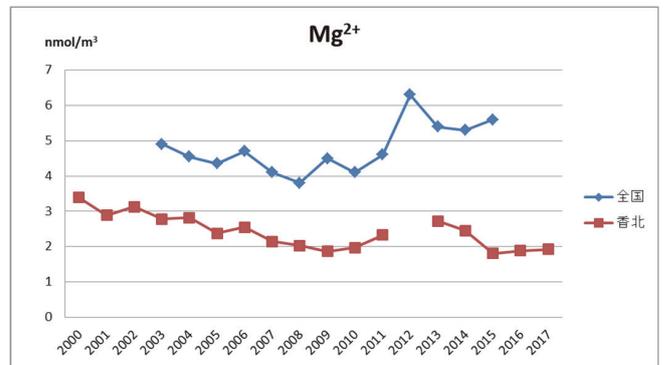
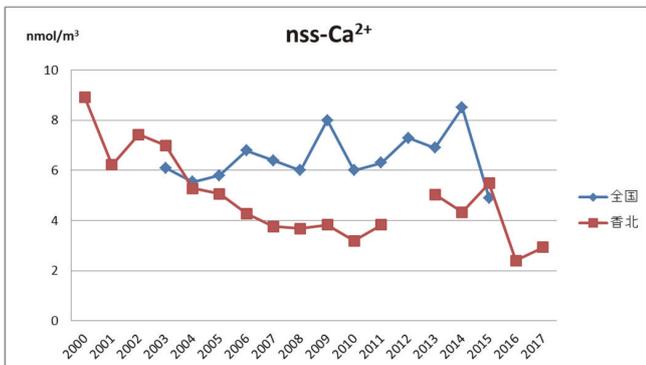
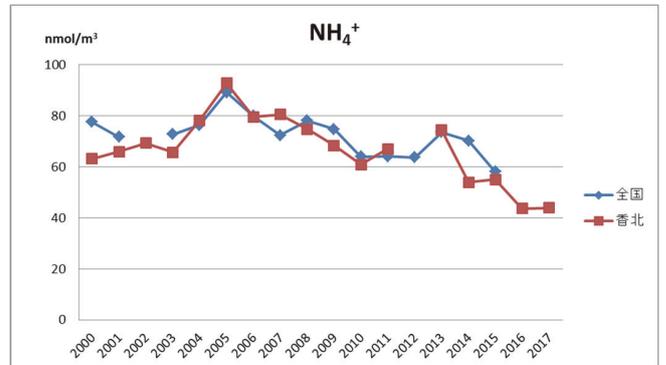
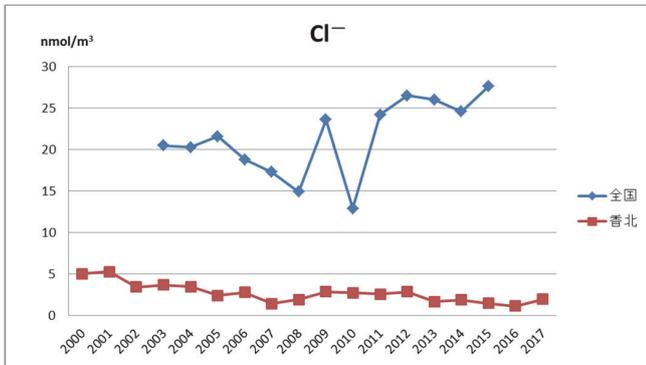
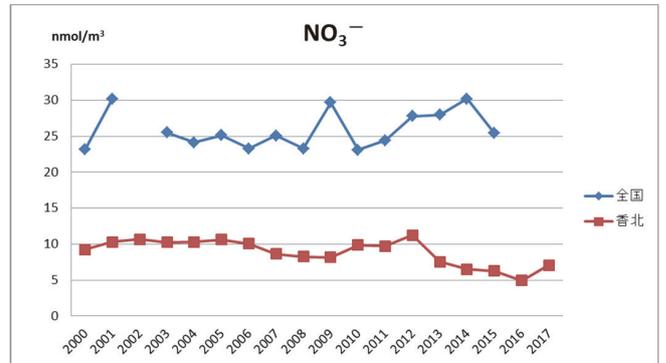
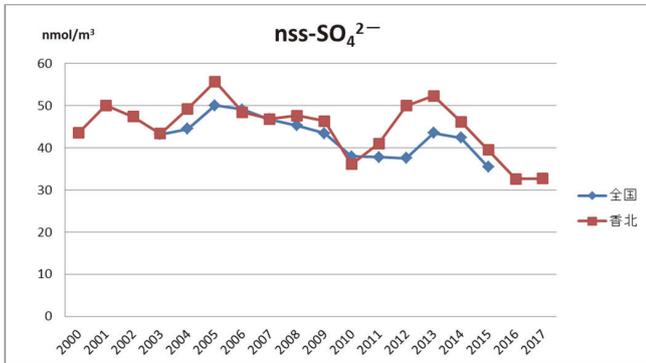


図13 乾性沈着 (粒子状成分) の経年変化

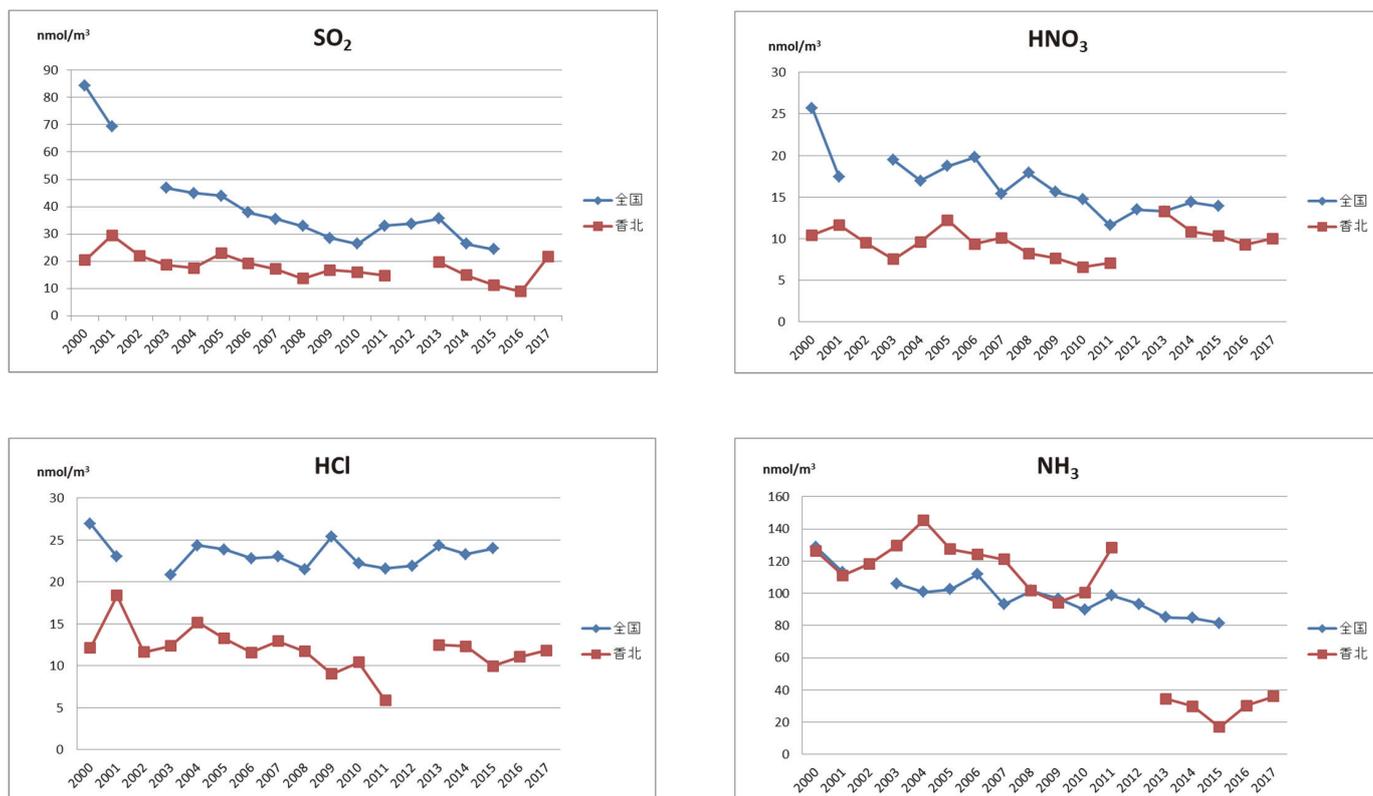


図14 乾性沈着（ガス状成分）の経年変化

3. 2. 1. 2 ガス状成分

SO₂ (g) 濃度は全国中央値より低く、ともに減少傾向である。2017年度に濃度が上昇したのは、11月のSO₂ (g) 濃度が高くなったためである。11月を除く年間平均値と比較して約5倍高く、年間を通して最も高かった。その原因として、台風21号の影響による停電のため、10月22日から12月4日までの間、調査地点の永瀬ダム管理事務所においてディーゼル予備発電機を稼働していたことが考えられる。本報では報告対象としていないが、香北における酸性雨調査として実施しているパッシブ法により測定した11月のNO_x濃度も、11月を除く年間平均値と比較して約4倍高く、年間を通して最も高かった。一方で、湿性沈着のnss-SO₄²⁻濃度や乾性沈着のnss-SO₄²⁻ (p)濃度は11月に目立った上昇は見られず、このことからSO₂ (g) 濃度の上昇は、近隣で発生したSO₂ガスの影響が考えられる。

HNO₃ (g) 濃度は2011年度までは全国中央値より低く、ともに減少傾向であった。香北は2013年度に最も高くなり、再び減少傾向である。

HCl (g) 濃度は大きな変化は見られず、全国中

央値と比較して低い値であった。

NH₃ (g) 濃度は2011年度までは全国中央値より高い値で推移していたが、2013年度から大きく減少した。この要因として、調査地点の永瀬ダム管理事務所の浄化槽の影響を前報²⁴⁾で考察している。2012年度に行われた耐震化工事に合わせて、浄化槽が新しくなったことが影響したと考えられる。

3. 2. 2 経月変化

粒子状成分及びガス状成分濃度の月別平均値について、図15及び図16に示した。また、1ヶ月単位での各成分の相関関係を表3に示した。

3. 2. 2. 1 粒子状成分

nss-SO₄²⁻ (p) 濃度は3月から7月にかけて高く、12月が最も低かった。nss-SO₄²⁻ (p) とNH₄⁺ (p) 濃度は類似した挙動を示しており、表3に示した相関関係においても、強い正の相関を示している。nss-SO₄²⁻ (p) とNH₄⁺ (p) は大気中で反応し、中和された(NH₄)₂SO₄やNH₄HSO₄などとして存在していることが多いと考えられる。

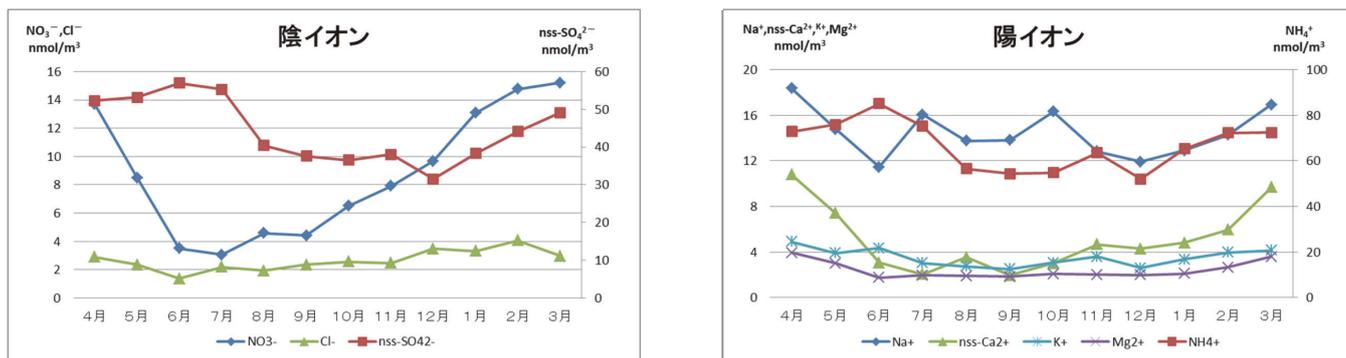


図15 乾性沈着（粒子状成分）の経月変化（2000年度から2017年度まで）

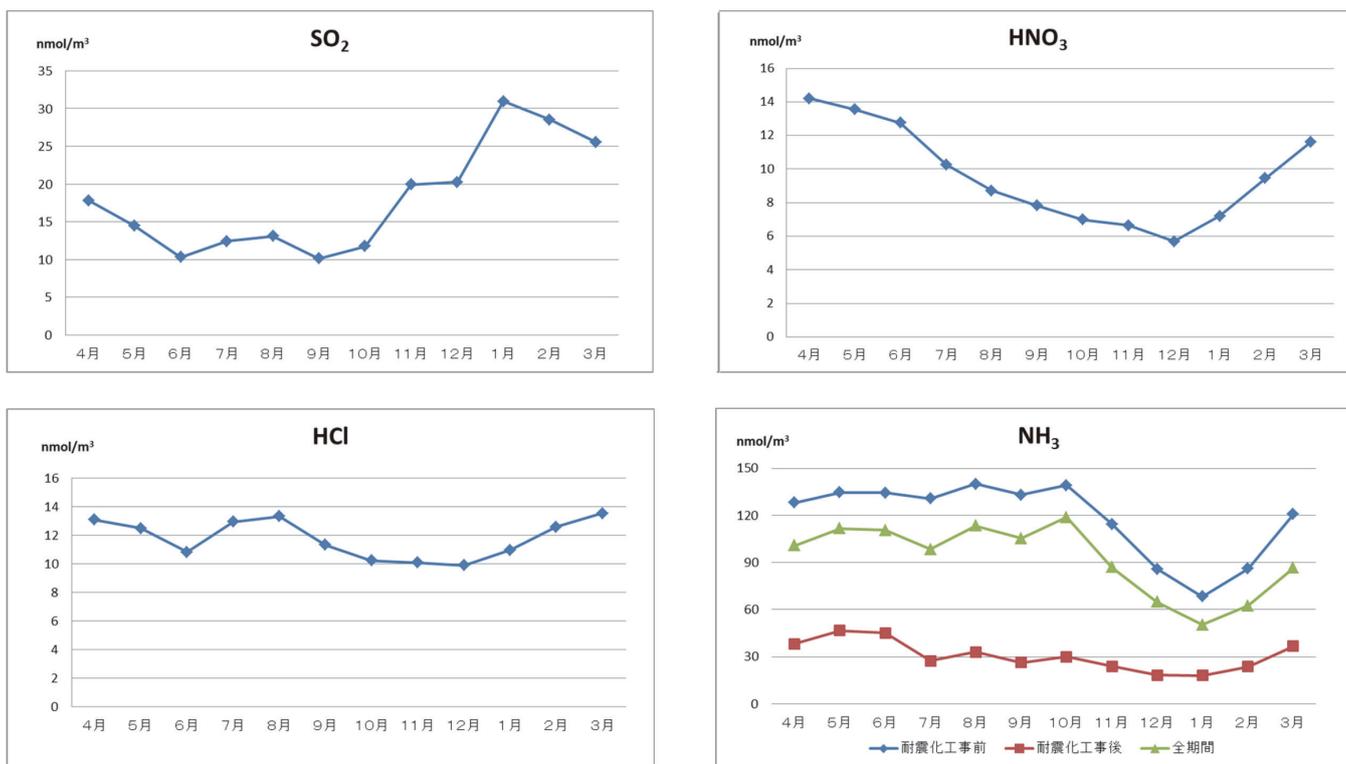


図16 乾性沈着（ガス状成分）の経月変化（2000年度から2017年度まで）

表 3 乾性沈着測定項目の相関関係 (n=206)

	SO_4^{2-} (p)	NO_3^- (p)	Cl^- (p)	Na^+ (p)	K^+ (p)	Ca^{2+} (p)	Mg^{2+} (p)	NH_4^+ (p)	HNO_3 (g)	SO_2 (g)	HCl (g)	NH_3 (g)
nss-SO_4^{2-} (p)	1.00											
NO_3^- (p)	0.16	1.00										
Cl^- (p)	-0.23	0.45	1.00									
Na^+ (p)	0.23	0.34	0.35	1.00								
K^+ (p)	0.60	0.49	0.14	0.42	1.00							
nss-Ca^{2+} (p)	0.22	0.57	0.25	0.27	0.39	1.00						
Mg^{2+} (p)	0.40	0.66	0.28	0.63	0.57	0.71	1.00					
NH_4^+ (p)	<i>0.90</i>	0.23	-0.21	0.10	0.57	0.08	0.25	1.00				
HNO_3 (g)	0.72	0.03	-0.24	0.16	0.48	0.15	0.32	0.60	1.00			
SO_2 (g)	0.25	0.53	0.18	0.14	0.33	0.20	0.32	0.32	0.16	1.00		
HCl (g)	0.35	0.19	0.19	0.50	0.36	0.10	0.41	0.23	0.38	0.28	1.00	
NH_3 (g)	0.33	0.13	0.08	0.23	0.45	0.08	0.25	0.38	0.10	0.00	0.20	1.00

注 斜体 ≥ 0.8 , $0.8 >$ 太字 ≥ 0.6

NO_3^- (p) 濃度は1月から4月にかけて高く、夏季に低かった。夏季に低い値となっているのは、揮発性粒子である NH_4NO_3 の解離が進むためと考えられる。



nss-Ca^{2+} (p) 濃度は春季に高い傾向が見られた。前述したとおり、本県では春季に黄砂を観測した日が多く、黄砂の飛来の影響を受けて濃度が高くなったと考えられる。

Cl^- (p) 濃度は2月が最も高く、6月が最も低かった。濃度が低下する要因については、海塩粒子によるクロリンロスが考えられる。この影響は気温が上昇する夏季に大きくなり、FP法で捕集さ

れたF₀ろ紙上でも副反応（アーティファクト）として起こり、測定結果にも影響を与える。



クロリンロスについて検証するため、夏季または冬季の1ヶ月単位での Na^+ (p) 濃度と Cl^- (p) 濃度または Cl^- (p), HCl (g) 濃度の総和の関係について、図17に示した。夏季、冬季ともに、 $(\text{Cl}^- \text{ (p)} + \text{HCl (g)})/\text{Na}^+ \text{ (p)}$ 比に比べて $\text{Cl}^- \text{ (p)}/\text{Na}^+ \text{ (p)}$ 比が海塩比から離れており、クロリンロスが示唆される。また、 Cl^- (p) 濃度が低くなる夏季は、冬季に比べて $\text{Cl}^- \text{ (p)}/\text{Na}^+ \text{ (p)}$ 比が海塩比から離れており、この反応は夏季に影響が大きいと考えられる。

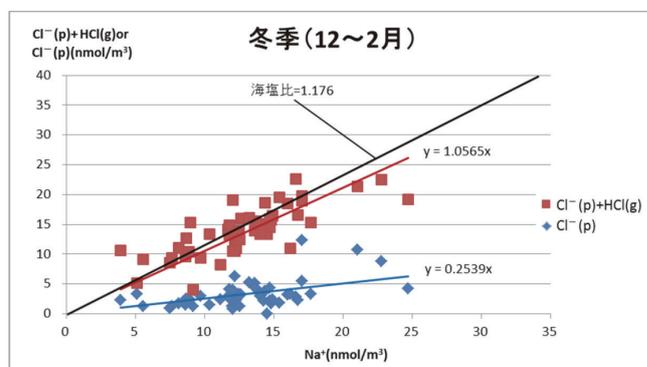
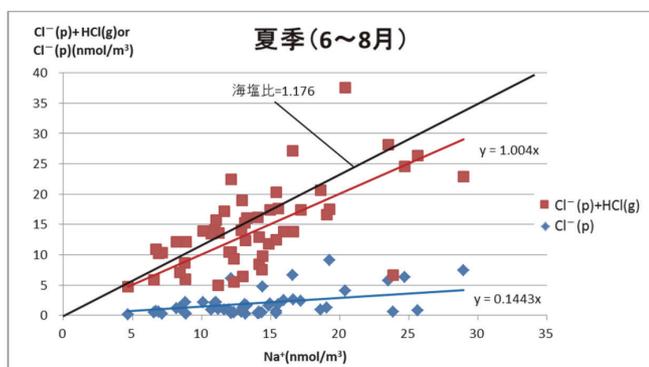


図17 Na^+ (p) と Cl^- (p) または Cl^- (p) + HCl (g) の関係

また、海塩の影響が大きいほどこの反応の影響を受けやすいため、夏季に台風が多いことと、降水量が夏季に多く、冬季に少ないことも、 Cl^- (p) 濃度が夏季に低くなることに影響した可能性がある。

Mg^+ (p), K^+ (p) 及び Na^+ (p) 濃度は大きな季節変動は見られなかったが、春季に高くなる傾向が見られた。

3. 2. 2. 2 ガス状成分

SO_2 (g) 濃度は6月から10月にかけて低く、1月から3月にかけて高い傾向が見られた。冬季の暖房等の使用に伴う地域汚染の影響や、アジア大陸に近い地域では、大陸から排出されるガスの影響を受けていると考えられている³⁾。

HNO_3 (g) 濃度は4月が最も高く、12月に最も低くなるまで減少し、1月以降再び濃度が上昇していた。酸性雨全国調査において本県が属する「西部」の地域区分では、香北と同様に春季に濃

度が最も高くなるが、他の地域では春季から夏季にかけて高くなる傾向が見られた。春季から夏季にかけて濃度が高くなる要因としては、気温の上昇に伴い光化学反応が活発になり、窒素酸化物から HNO_3 への酸化が促進されるためや、揮発性粒子である NH_4NO_3 の解離が進むためと考えられている³⁾。

HCl (g) 濃度の季節変動は大きくないが、6月を除き春季から夏季にかけて高く、 HNO_3 (g) 濃度と同様に12月に最も低くなる傾向が見られた。可逆的反應である(1)、(3)式は、気温上昇や湿度低下により平衡が右に傾き、気温低下や湿度上昇により平衡が左に傾くため、冬季に HCl (g) や HNO_3 (g) の濃度が低くなったと考えられる。



NH_3 (g) 濃度は2012年度に行われた耐震化工事後、年平均値が大きく減少していたため、耐震化工事の前後を区別して、月別平均値を図16に示した。耐震化工事前は春季から秋季にかけて濃度が

高く、冬季に低い傾向であったが、耐震化工事後は3月から6月にかけて高く、7月から2月にかけて低い傾向となっており、工事前後で違いが見られた。酸性雨全国調査においては、夏季に濃度が高く、冬季に低くなる傾向があり、この要因として、気温が上昇すると NH_4NO_3 などの揮発性粒子が解離することによりガス化し、逆に気温が低下すると粒子化することによると考えられている³⁻⁶⁾。

4. 火山の影響

湿性沈着の nss-SO_4^{2-} 及び乾性沈着の nss-SO_4^{2-} (p)濃度は、香北でも全国平均においても2005年度から2007年度までは増加傾向が見られ、それ以降は減少傾向が見られた。この要因のひとつとして、中国における SO_2 排出量が2006年度をピークに減少したことが影響したと考えられる。しかし、2006年度以降に濃度の上昇が見られた年度もあった。

SO_4^{2-} 生成の原因となる SO_2 発生源には、化石燃料の燃焼や火山からの放出などがあり、これらの国内発生源の影響についても検討する必要がある。桜島の年間噴火回数²⁵⁾を図18に示したが、2009年以降増加しており、香北において湿性沈着の nss-SO_4^{2-} 濃度及び乾性沈着の nss-SO_4^{2-} (p)濃度が上昇した2013年度について火山の影響を検討した。

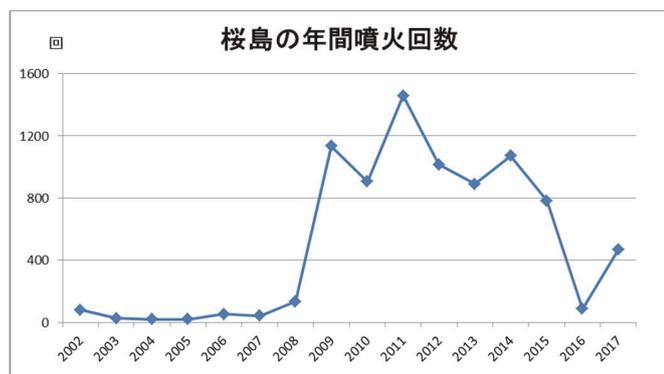
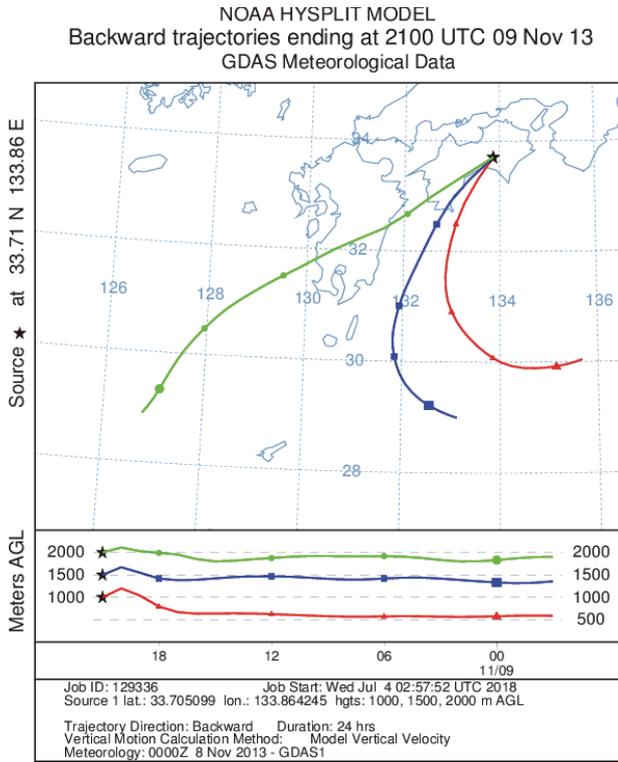


図18 桜島の年間噴火回数

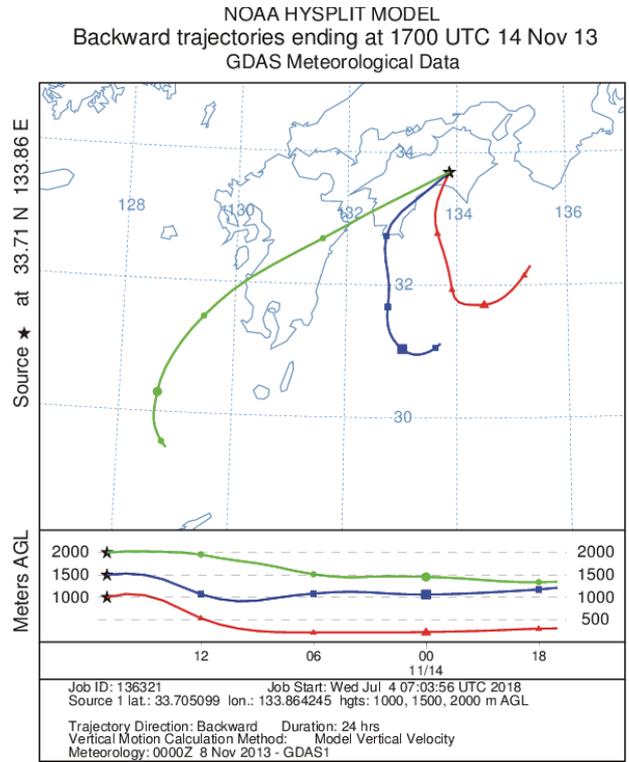
汚染源を推定するために、香北を到達点とする後方流跡線解析²⁶⁾を行った。解析に使用するデータとしては日単位が望ましいが、香北における試料捕集周期は約2週間である。このため、湿性沈着については、濃度が高かった試料の捕集期間中で降水を観測した日時を到達時に、乾性沈着については、濃度が高かった試料の捕集期間中の各日の12時を到達時に設定した後方流跡線解析を図19及び図20に示した。到達時刻は協定世界時に換算した。

湿性沈着で最も濃度の高かった試料は、2014年1月10日から1月27日までの期間であった。 nss-SO_4^{2-} は冬季に高くなる傾向を示すが、2000年度から2017年度の同月月別平均値と比較して3.4倍高く、季節変動を考慮しても高い値となっていた。この期間中、1月25日と1月26日に降水を観測され、比較的降水量の多かった1月25日は九州方面からの流跡線であり、桜島や阿蘇山の影響が考えられる。また、同月月別平均値と比較して最も濃度が高くなっていた試料は2013年11月5日から11月18日までの期間であり、3.9倍高かった。この期間中は11月10日と11月15日に降水を観測し、両日とも高度1,500m以下は太平洋方面からの流跡線であったが、高度2,000mの流跡線は九州方面からであり、火山の影響を受けた可能性が考えられる。

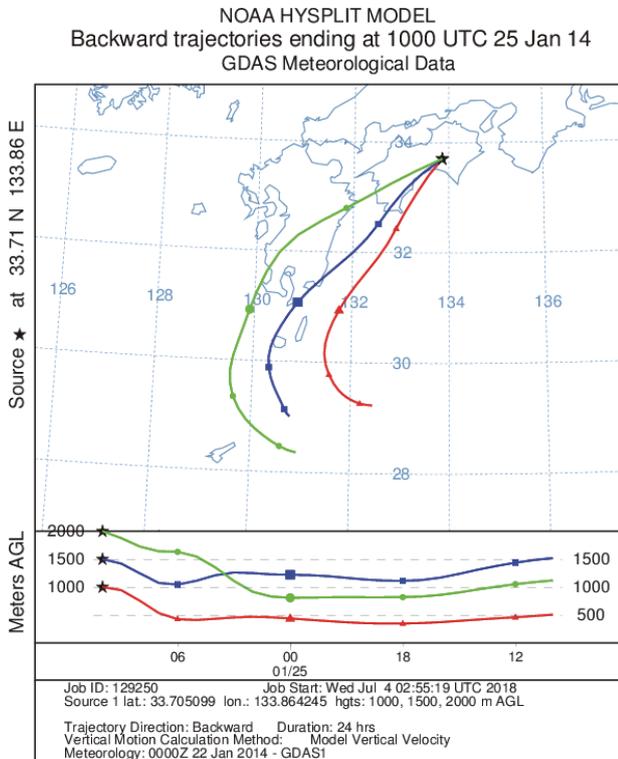
乾性沈着で最も濃度の高かった試料は、2013年7月16日から7月29日までの期間であった。 nss-SO_4^{2-} (p)は夏季に高くなる傾向を示すが、同月月別平均値と比較しても1年間の中で最も高い1.9倍であったので、この期間について検証した。期間中、九州南部や中部方面からの流跡線に比べ、九州北部方面からの流跡線が多く、アジア大陸からや海洋からの流跡線もあった。FP法では高濃度日の特定が難しく、県内4ヶ所に設置された一般大気環境測定局の SO_2 自動測定機のデータにおいても目立った濃度の上昇はなく、アジア大陸からの移流や火山の影響の他、地域汚染の影響についても検討する必要があると考えられる。



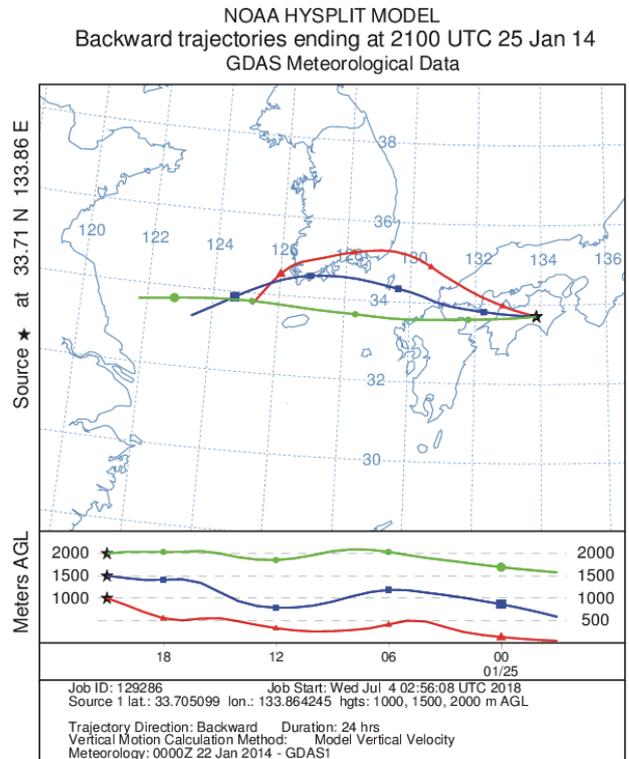
(2013年11月10日)



(2013年11月15日)



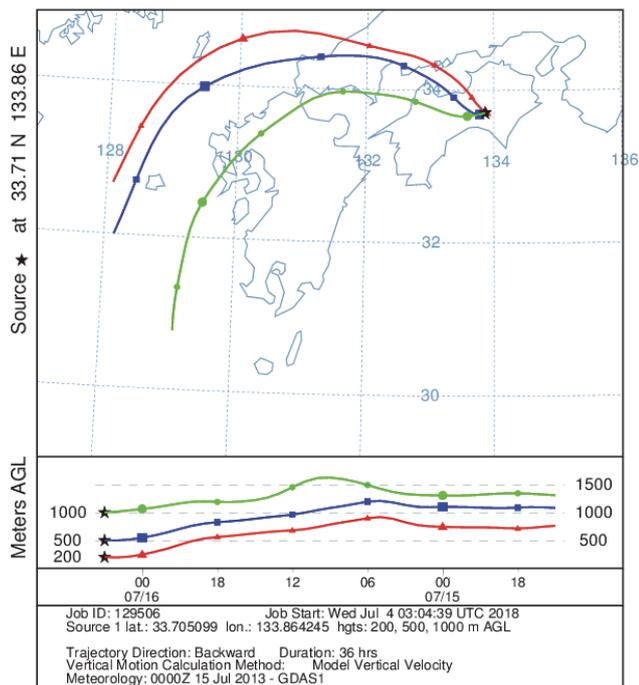
(2014年1月25日)



(2014年1月26日)

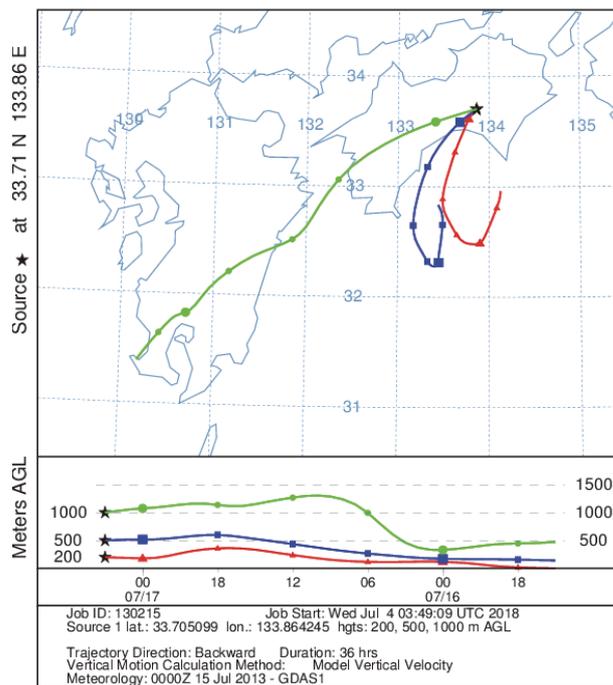
図19 後方流跡線解析（湿性沈着の nss-SO_4^{2-} が高濃度になった試料の捕集期間中における降水日）

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 0300 UTC 16 Jul 13
GDAS Meteorological Data



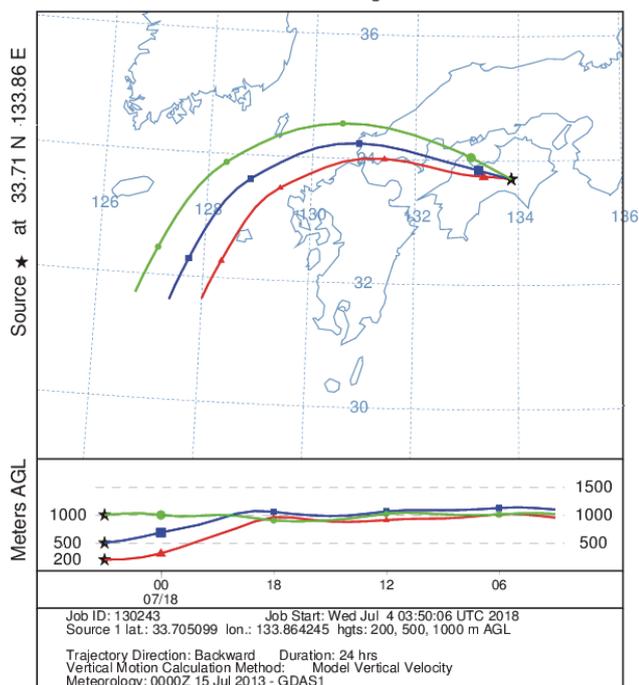
(2013年 7月16日)

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 0300 UTC 17 Jul 13
GDAS Meteorological Data



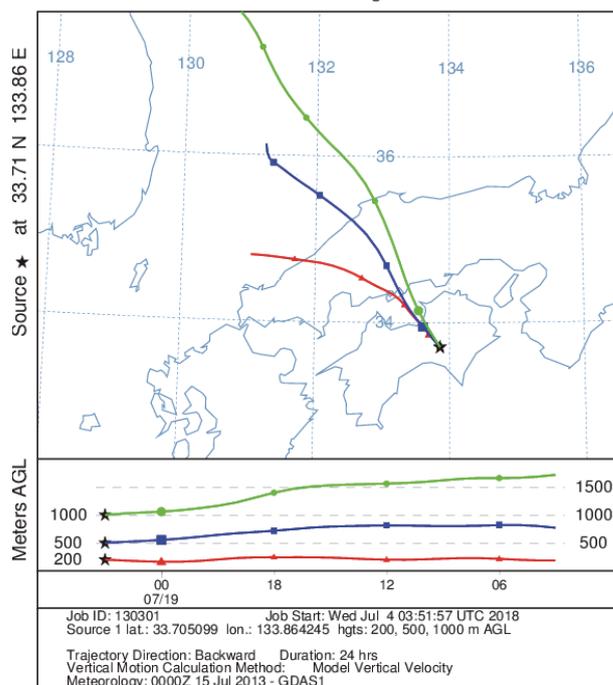
(2013年 7月17日)

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 0300 UTC 18 Jul 13
GDAS Meteorological Data



(2013年 7月18日)

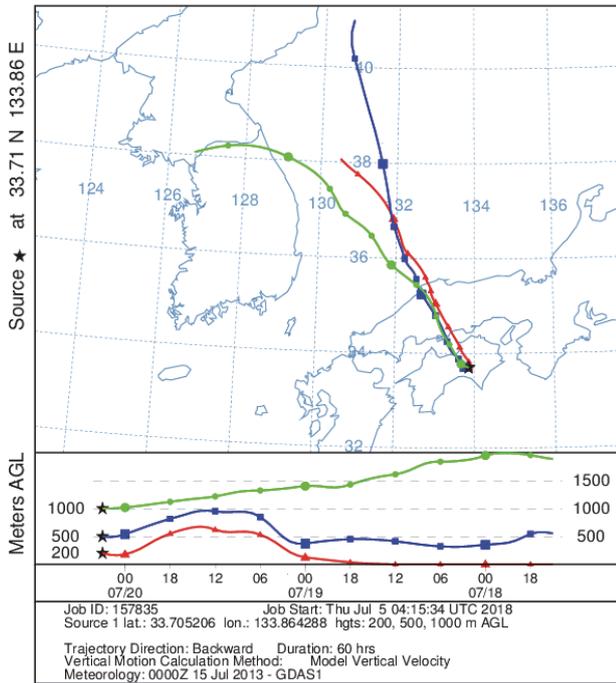
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 0300 UTC 19 Jul 13
GDAS Meteorological Data



(2013年 7月19日)

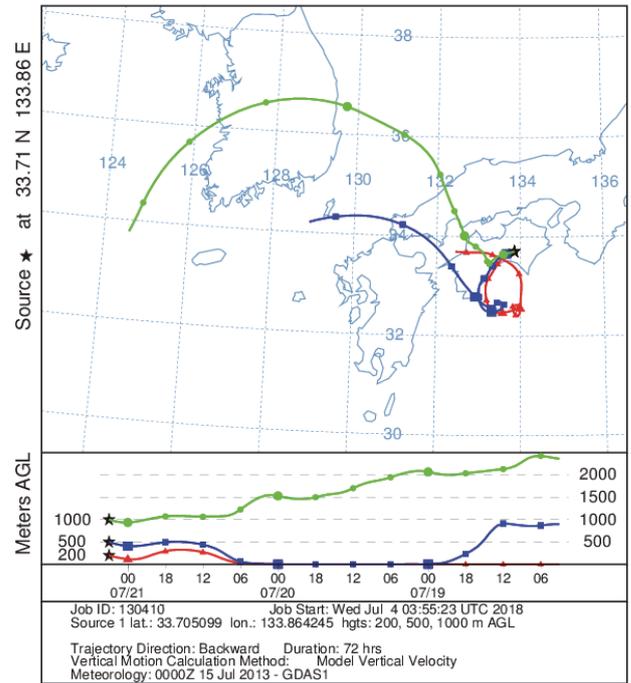
図20 後方流跡線解析 (乾性沈着の nss-SO_4^{2-} が高濃度になった試料の捕集期間)

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 0300 UTC 20 Jul 13
GDAS Meteorological Data



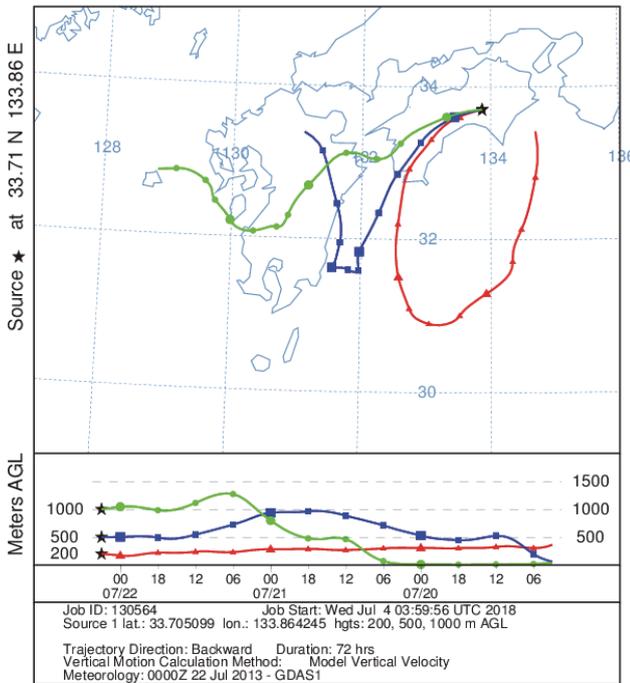
(2013年 7月20日)

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 0300 UTC 21 Jul 13
GDAS Meteorological Data



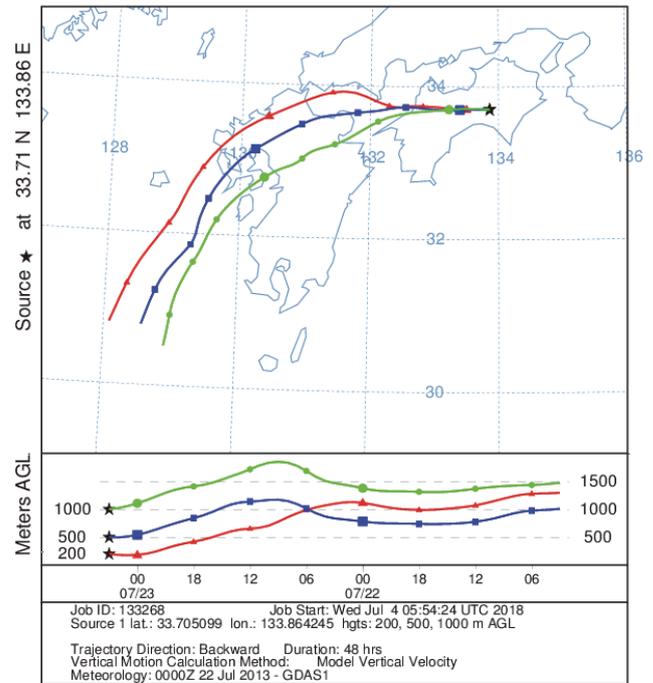
(2013年 7月21日)

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 0300 UTC 22 Jul 13
GDAS Meteorological Data



(2013年 7月22日)

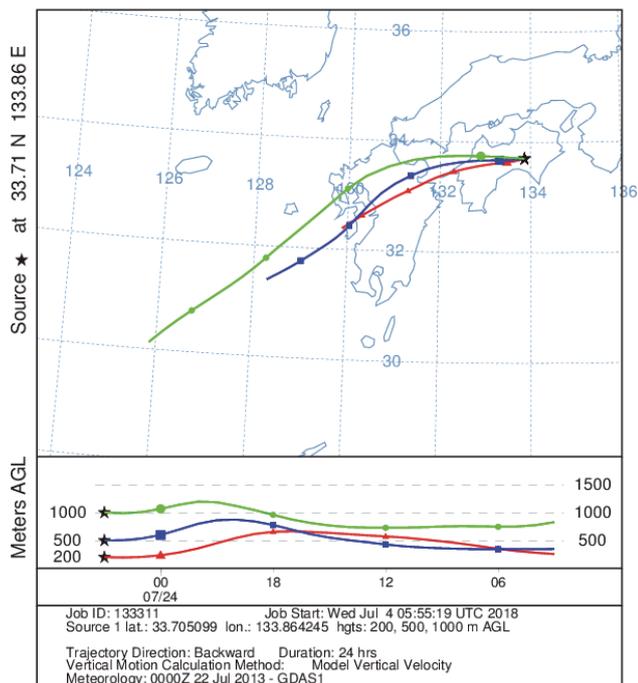
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 0300 UTC 23 Jul 13
GDAS Meteorological Data



(2013年 7月23日)

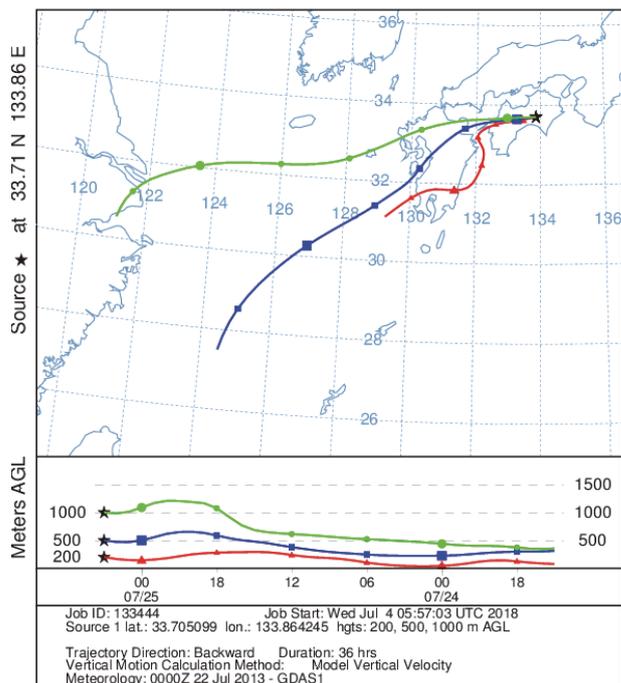
図20 後方流跡線解析（乾性沈着の nss-SO_4^{2-} が高濃度になった試料の捕集期間）

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 0300 UTC 24 Jul 13
GDAS Meteorological Data



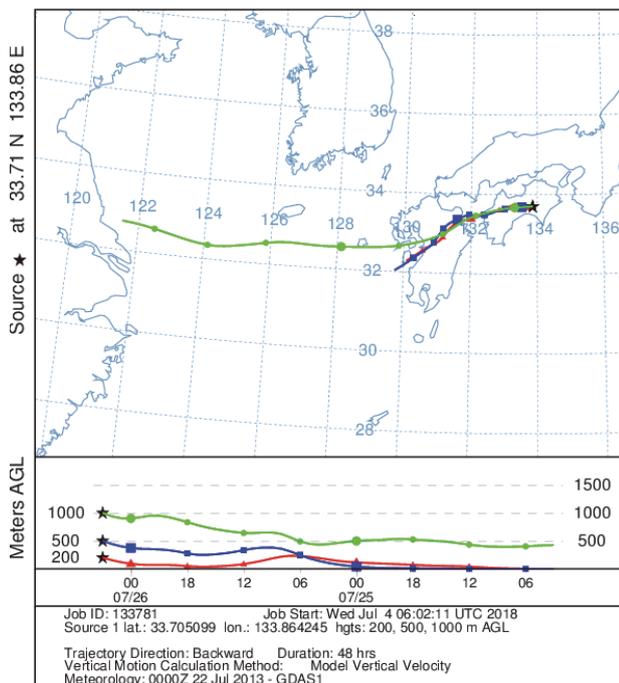
(2013年 7月24日)

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 0300 UTC 25 Jul 13
GDAS Meteorological Data



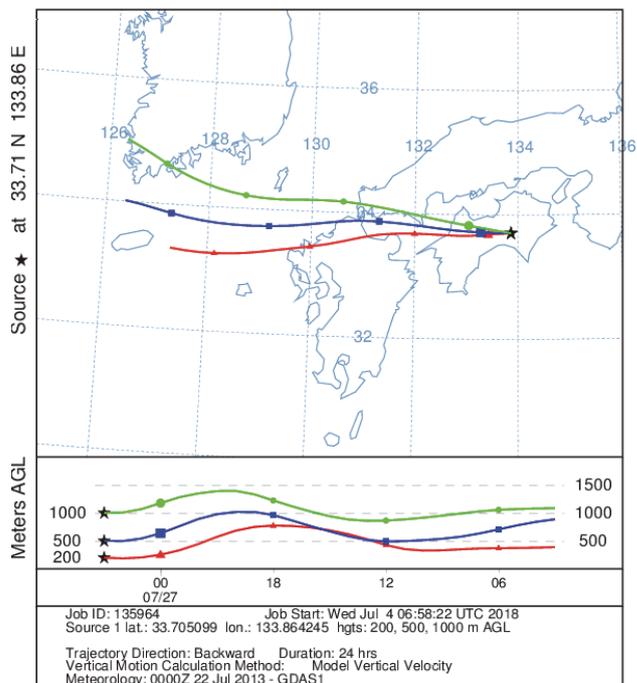
(2013年 7月25日)

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 0300 UTC 26 Jul 13
GDAS Meteorological Data



(2013年 7月26日)

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 0300 UTC 27 Jul 13
GDAS Meteorological Data



(2013年 7月27日)

図20 後方流跡線解析 (乾性沈着の nss-SO_4^{2-} が高濃度になった試料の捕集期間)

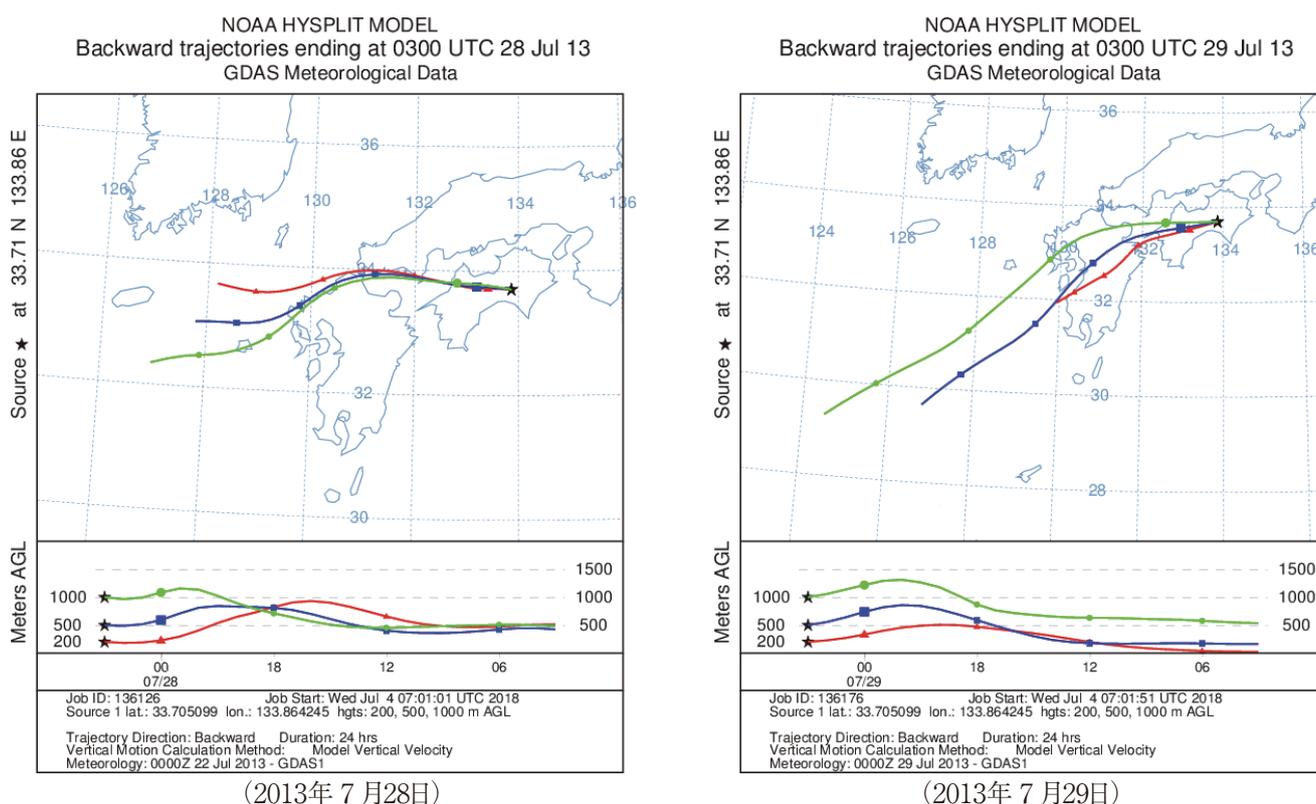


図20 後方流跡線解析（乾性沈着の $nss-SO_4^{2-}$ が高濃度になった試料の捕集期間）

5. まとめ

pHは香北、全国平均ともに2009年度以降、上昇傾向である。

香北の降水量は全国平均に比べて多く、降水量の少ない冬季にpHは低くなる。

湿性沈着の各イオン濃度の年平均値は、全国と比較して低い値で推移しており、減少または横ばい傾向である。季節変動については、 $nss-SO_4^{2-}$ 、 NO_3^- 及び NH_4^+ 濃度は1月から4月にかけて高い傾向を示し、相互に強い正の相関が見られ、アジア大陸からの汚染物質の影響を受けていると考えられる。 $nss-Ca^{2+}$ 濃度は3月から4月にかけて高く、黄砂の影響を受けていると考えられる。

乾性沈着の年平均値は、 $nss-SO_4^{2-}$ (p) 及び NH_4^+ (p) 濃度は全国中央値と同程度で推移し、その他の成分は NH_3 (g) を除いて低い値で推移しており、減少または横ばい傾向である。 NH_3 (g) 濃度は調査地点の耐震化工事後、大幅に減少した。

$nss-SO_4^{2-}$ (p) 及び NH_4^+ (p) 濃度は3月から7月にかけて高くなり、強い正の相関を示し、大気中で $(NH_4)_2SO_4$ などとして存在することを示唆する。

NO_3^- (p) 及び Cl^- (p) 濃度は冬季に高くなり、

HNO_3 (g) 及び HCl (g)、 NH_3 (g) 濃度は春季や夏季に高くなる。これは大気中で生じる粒子とガスの間の様々な反応のうち、測定結果に影響を与える反応は可逆反応であり、冬季は粒子化が進み、春季や夏季はガス化が進むためと考えられる。

香北における湿性沈着の $nss-SO_4^{2-}$ 濃度に影響を与える要因としては、アジア大陸からの汚染物質の他、火山から放出されるガスも関与していると考えられる。

参考文献等

- 1) 環境省：越境大気汚染・酸性雨長期モニタリング報告書（平成20～24年度），2014
- 2) 環境省：湿性沈着モニタリング手引き書（第2版）
- 3) 全国環境研協議会：全国環境研会誌，42，(3)，83-126，2017
- 4) 全国環境研協議会：全国環境研会誌，41，(3)，2-37，2016
- 5) 全国環境研協議会：全国環境研会誌，40，(3)，98-142，2015
- 6) 全国環境研協議会：全国環境研会誌，39，(3)，

- 100-146, 2014
- 7) 全国環境研協議会:全国環境研究会誌, 38, (3), 84-126, 2013
- 8) 全国環境研協議会:全国環境研究会誌, 37, (3), 110-158, 2012
- 9) 全国環境研協議会:全国環境研究会誌, 36, (3), 106-146, 2011
- 10) 全国環境研協議会:全国環境研究会誌, 35, (3), 88-138, 2010
- 11) 全国環境研協議会:全国環境研究会誌, 34, (3), 193-223, 2009
- 12) 全国環境研協議会:全国環境研究会誌, 33, (3), 126-196, 2008
- 13) 全国環境研協議会:全国環境研究会誌, 32, (3), 78-152, 2007
- 14) 全国環境研協議会:全国環境研究会誌, 31, (3), 118-186, 2006
- 15) 全国環境研協議会:全国環境研究会誌, 30, (2), 58-135, 2005
- 16) 全国環境研協議会:全国環境研究会誌, 28, (3), 2-27, 2003
- 17) 全国環境研協議会:全国環境研究会誌, 27, (2), 68-126, 2002
- 18) 気象庁:予報用語, http://www.jma.go.jp/jma/kishou/known/yougo_hp/toki.html
- 19) 中国環境状況広報:<http://www.mep.gov.cn/hjzl/zghjzkgb/lnzghjzkgb/>
- 20) 藤田慎一:日本列島における降水の $\text{NO}_3^-/\text{nssSO}_4^{2-}$ 濃度比の経年変化, 大気環境学会誌, 48, (1), 12-19, 2013
- 21) 気象庁:台風の上陸数, <http://www.data.jma.go.jp/fcd/yoho/typhoon/statistics/landing/landing.html>
- 22) 松本利恵ら:非海塩由来塩化物イオン沈着に対する廃棄物焼却施設の影響, 大気環境学会誌, 41, (3), 135-143, 2006
- 23) 気象庁:黄砂, http://www.data.jma.go.jp/gmd/env/kosahp/kosa_data_index.html
- 24) 尾崎吉純ら:高知県における酸性雨調査(第16報)本県の大気中の粒子状物質, ガス状物質濃度の特徴について(2006年度から2015年度), 高知県環境研究センター所報, 33, 45-63, 2016
- 25) 気象庁:火山活動解説資料, http://www.data.jma.go.jp/svd/vois/data/tokyo/STOCK/monthly_v-act_doc/monthly_vact.php
- 26) NOAA:HYSPPLIT Trajectory Model, https://www.ready.noaa.gov/HYSPLIT_traj.php