

# 京都府北部の清浄地域における酸性雨の長期的動向

辻 昭博 日置 正 藤波直人

キーワード：湿性沈着、バックグラウンド地域、水溶性イオン成分

## はじめに

大気汚染物質が降水に溶けて地上に沈着する現象は、酸性雨として一般に広く認識されている。酸性雨は、地域環境問題に留まらず、原因となる汚染物質が国境を越えて輸送される恐れから、地球環境問題とも位置づけられている。府では、酸性雨による環境影響を把握するために、1990年度から酸性雨測定局を順次増やし、降水成分の長期にわたる常時監視を続けてきた。府北部の丹後半島に位置する弥栄酸性雨測定局（以下「弥栄局」という。）は、遠隔地域（バックグラウンド地域）調査地点に位置づけられた国設酸性雨測定所として1994年度から湿性沈着モニタリング調査を実施して、2002年度末に国設酸性雨測定所として廃止されて以降、現在に至るまで府単独の酸性雨測定局としてモニタリング調査を継続している。

そこで本報告では、弥栄局を対象に、環境省が実施した1994年度～2002年度の調査データに、府が独自に実施した2003年度～2006年度の調査データを加えた計13年間の調査結果にもとづいて、酸性雨の長期的動向をとりまとめたので報告する。

## 調査方法

### 1. 調査地点

調査地点は図1に示す。弥栄局は、北緯 $35^{\circ} 41' 55''$ 、東経 $135^{\circ} 9' 32''$ にあり、2002年度まで遠隔地域（バックグラウンド地域）調査地点に位置づけられた国設酸性雨測定所であった。日本海側の丹後半島の山間の僻地で、海岸から約7kmの距離にある。周囲はほとんどが針葉樹林又は雑木林であり、近傍に固定発生源はなく、常時自動車走行のある道路にも面していない。水力発電所及び発電所への連絡道路を除けば人工建造物がほとんど無い清浄地域である。

1997年10月から1999年3月までの自動測定機による調査によると、月平均濃度の範囲は $\text{SO}_2$ が $1\sim 3\text{ppb}$ 、SPMが $9\sim 23\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $\text{NO}$ が $1\sim 2\text{ppb}$ 、 $\text{NO}_2$ が $0\sim 2\text{ppb}$ 、 $\text{O}_3$ が $13\sim 51\text{ppb}$ であった<sup>1)</sup>。2004年4月から2006年3月までのパッシブサンプラー法による調査によると、月平均濃度の範囲は $\text{SO}_2$ が $6\sim 32\text{nmol}/\text{m}^3$ 、 $\text{HNO}_3$ が $2\sim 14\text{nmol}/\text{m}^3$ 、 $\text{HCl}$ が $10\sim 27\text{nmol}/\text{m}^3$ 、 $\text{O}_3$ が $1332\sim 2476\text{nmol}/\text{m}^3$ 、 $\text{NH}_3$ が $7\sim 89\text{nmol}/\text{m}^3$ 、 $\text{NO}_2$ が $43\sim 225\text{nmol}/\text{m}^3$ であった<sup>2)</sup>。測定

(平成20年9月1日受理)



図1 調査地点

法は異なるものの、これら2期の $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_2$ 及び $\text{O}_3$ 濃度の観測結果は、ほぼ同一レベルを維持していた。 $\text{O}_3$ を除いて一般環境大気測定局と比べてきわめて低濃度となっており、近傍からの汚染がほとんどないと考えられた。

### 2. 調査期間

1994年度～2006年度の13年間のデータを解析対象とした。なお、2002年度までの9年間のデータは、環境省酸性雨対策調査総合とりまとめデータ集<sup>3)</sup>及び環境省ホームページ<sup>4)</sup>から引用した。2003年度～2006年度の府の単独調査によるデータについては、付表1として末尾に示す。季節区分は、3～5月を春季、6～8月を夏季、9～11月を秋季、12～2月を冬季とした。

### 3. 測定方法

1994年度から2004年度末までは、小笠原計器製作所US-420形分離型により、1日単位の降水を自動捕集・冷蔵保存して、2週間毎に巡回回収した。2005年度以降は、小笠原計器製作所US-330H形により、半月単位の降水を自動捕集・冷蔵保存して、半月毎に巡回回収した。また両装置とも寒冷地用として融雪ヒーターが組み込まれている。機器は更新されたものの、一貫して降水時間開放型自動捕集装置を使用しており、月単位のデータを解析する場合はデータの連続性がほぼ損なわれていないと考えられる。

回収した試料は、導電率(EC)及びpHを測定するとともに、イオンクロマトグラフ法によりイオン成分( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ 及び $\text{Ca}^{2+}$ )を分析した。降水量は、1994年度から2004年度末までは転倒ます型雨量計小笠原計器製作所RS-222型により測定し、2005年度以降は小笠原計器製作所RS-112型により測定した。両装置とも寒冷地用として融雪ヒーターが組み込まれている。なお、国設酸性雨測定所が廃止となった2003年度以降も、湿性沈着モニタリング手引書<sup>9)</sup>に準じて測定の精度管理をおこなった。

1日単位あるいは半月単位で捕集された降水の試料濃度を降水量加重平均して月平均濃度、年平均濃度とした。月あるいは年平均濃度と降水量の積を月沈着量、年沈着量とした。月及び年平均濃度について、期間の有効データが降水量の80%未満の場合は参考値として解析から除外した。

非海塩由来成分の算出は、 $\text{Na}^+$ を全て海塩由来成分とみなして、海塩組成比<sup>6)</sup>から $\text{SO}_4^{2-}$ 及び $\text{Ca}^{2+}$ の海塩由来成分(以下「ss- $\text{SO}_4^{2-}$ 」及び「ss- $\text{Ca}^{2+}$ 」とする。)を算出し、その残りを非海塩由来成分(以下「nss- $\text{SO}_4^{2-}$ 」及び「nss- $\text{Ca}^{2+}$ 」とする。)とした。

## 結果と考察

### 1. 降水の酸性度

pHの月平均値の時系列データを図2に示す。月平均pH値の範囲は4.20~5.25であり、13年間の平均pH値は4.67であった。季節別平均pH値を求めると、春季4.77>夏季4.65>秋季4.52>冬季4.38の順であり、冬季に最も強い酸性度が認められた。

### 2. 成分組成

降水中には $\text{H}^+$ 以外に、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 及び $\text{Ca}^{2+}$ の8種のイオンが主成分として含まれている。一般に、海塩由来成分は $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Na}^+$ 及び $\text{Mg}^{2+}$ であり、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 及び $\text{K}^+$ の一部も含まれる。海塩由来成分のss- $\text{SO}_4^{2-}$ 及びss- $\text{Ca}^{2+}$ を除外して考えると、降水の酸性化に寄与する成分は、nss- $\text{SO}_4^{2-}$ 及び $\text{NO}_3^-$ であり、中和に寄与する塩基性成分は $\text{NH}_4^+$ 及びnss- $\text{Ca}^{2+}$ である。

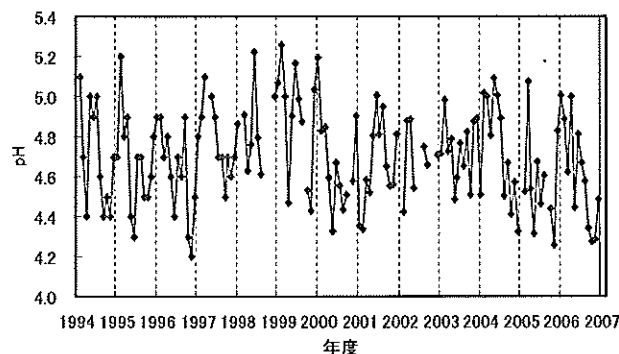


図2 pHの月平均値の時系列データ

主たる人為起源成分はnss- $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 及び $\text{NH}_4^+$ であり、主たる土壌起源成分はnss- $\text{Ca}^{2+}$ である。

13年間の平均イオン成分組成を図3に示す。陰イオン及び陽イオンの総量は、214.7  $\mu\text{eq/L}$ 及び218.1  $\mu\text{eq/L}$ でイオンバランスは概ね良好であった。僅かに陰イオンが不足する原因としては、測定対象外の $\text{HCO}_3^-$ の存在が考えられた<sup>7)</sup>。イオン成分の総量のうち、人為起源成分の成分和が15.2%を占め、土壌起源成分が1.7%を占めていたが、大部分は海塩由来成分が占めていた。 $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$ 比は、海塩組成比の1.18<sup>6)</sup>とほぼ一致する1.15であり、また $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ 比は、海塩組成比の0.231<sup>6)</sup>とほぼ一致する0.245であったことから、 $\text{Cl}^-$ 及び $\text{Mg}^{2+}$ はほぼ全量が海塩由来であることが確認された。酸性成分のnss- $\text{SO}_4^{2-}$ 及び $\text{NO}_3^-$ 、塩基性成分の $\text{NH}_4^+$ 及びnss- $\text{Ca}^{2+}$ の平均濃度は、nss- $\text{Ca}^{2+}$  7.2  $\mu\text{eq/L}$ < $\text{NO}_3^-$  16.5  $\mu\text{eq/L}$ ≒ $\text{NH}_4^+$  17.3  $\mu\text{eq/L}$ <nss- $\text{SO}_4^{2-}$  32.3  $\mu\text{eq/L}$ の順となり、降水の酸性度に対してnss- $\text{SO}_4^{2-}$ の寄与が大きいことがわかった。 $\text{NO}_3^-$ と $\text{NH}_4^+$ がほぼ等量であることから、見かけ上、降水のpHはnss- $\text{SO}_4^{2-}$ とnss- $\text{Ca}^{2+}$ の差により決定されると考えられた。この結果は、新潟県の田園地域調査地点である新津の観測結果<sup>8)</sup>と一致している。

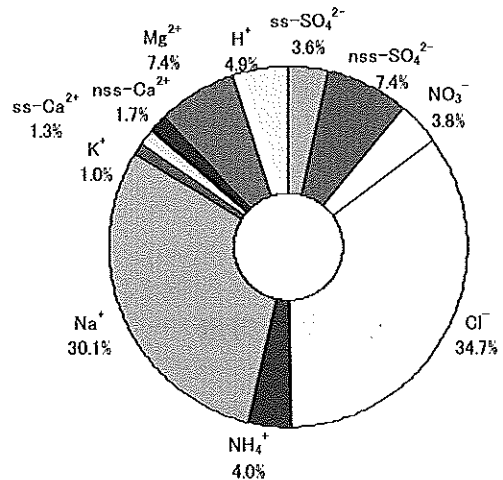


図3 平均イオン成分組成

季節別イオン成分組成を図4に示す。季節別の総イオン当量濃度は、夏季155  $\mu\text{eq/L}$ <春季345  $\mu\text{eq/L}$ <秋季658  $\mu\text{eq/L}$ <冬季1,100  $\mu\text{eq/L}$ の順であり、冬季は夏季の7倍であった。海塩由来成分の割合は、夏季45%<春季67%<秋季82%≒冬季84%の順で、秋季・冬季に最も寄与が大きいことがわかった。一方、人為起源成分の割合は、冬季11%≒秋季13%<春季23%<夏季38%の順で、夏季に最も寄与が大きいことがわかった。

### 3. 成分間の相関性

各成分の月平均濃度を用いて回帰分析を行い、相関係数を求めた。これらの相関係数を表1に示す。 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 及び $\text{Mg}^{2+}$ の4成分は相互に強い相関( $r>0.85$ )が認められるが、2.で述べたように、同一の起源(海塩)に由来するためと考えられた。また、nss- $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 及び

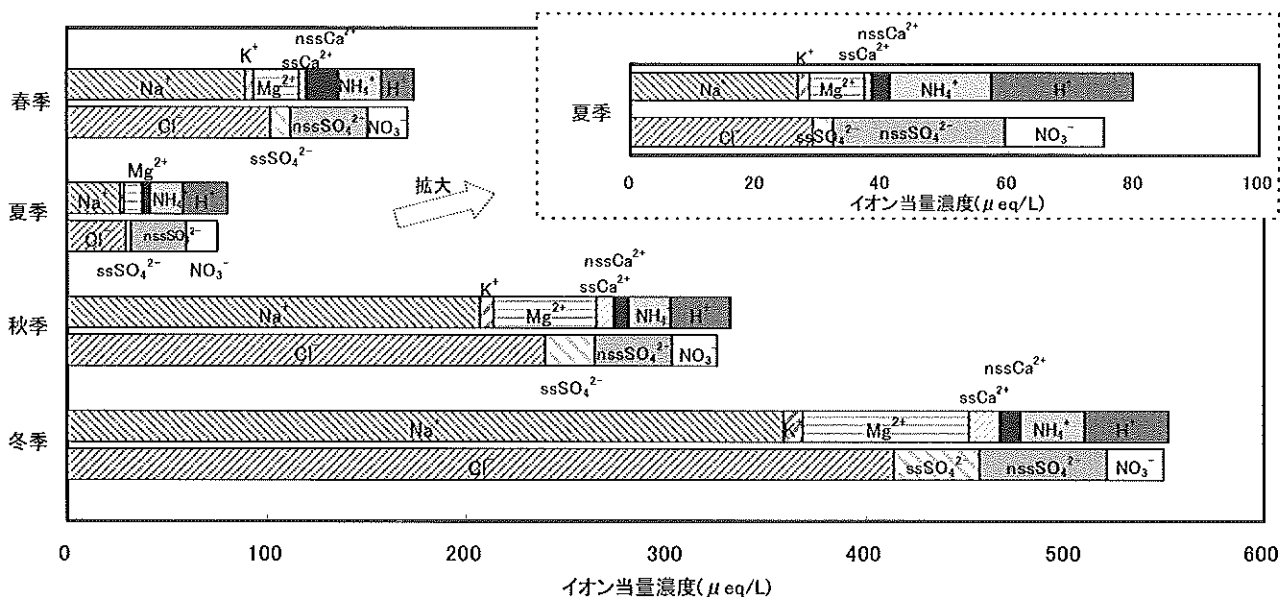


図4 季節別イオン成分組成

表1 成分間の相関係数

	nss-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>	nss-Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	H <sup>+</sup>
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1								
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.89	1							
Cl <sup>-</sup>	0.51	0.43	1						
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.87	0.87	0.45	1					
Na <sup>+</sup>	0.51	0.43	1.00	0.46	1				
K <sup>+</sup>	0.58	0.49	0.90	0.57	0.90	1			
nss-Ca <sup>2+</sup>	0.52	0.53	0.29	0.58	0.28	0.40	1		
Mg <sup>2+</sup>	0.48	0.43	0.93	0.43	0.93	0.85	0.30	1	
H <sup>+</sup>	0.74	0.65	0.38	0.55	0.38	0.36	0.00	0.36	1

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>の3成分は相互に強い相関 (r>0.87) が認められた。これら3成分はH<sup>+</sup>とも相関が認められた。したがって、nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>及びNH<sub>4</sub><sup>+</sup>の3成分は連動して降水の酸性度へ影響を与えていると考えられた。nss-Ca<sup>2+</sup>は他成分との相関が弱かった。主にCaCO<sub>3</sub>として存在していると考えられ、5.で後述するように、春季の黄砂現象の寄与とみられる影響が大きく、人為起源成分のnss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>及びNH<sub>4</sub><sup>+</sup>の3成分とは連動せずに、春季を中心にpHへ影響を与えていると考えられた。

4. 潜在する酸性成分による汚染度の評価

降水のpH値は、酸性成分と塩基性成分の中和の結果であるが、中和が全くなかったと仮定した時のpHに相当する量をpAiと定義して、pHと併せて潜在する酸性成分による汚染度を把握する方法が知られている<sup>9)</sup>。

$$pAi = -\log([nss-SO_4^{2-}] + [NO_3^-]) \dots (1)$$

(ただし、各成分の濃度単位はeq/Lとする。)

(1)式で定義されるpAiを用いて、各成分の月平均値から算出したpAiとpHの関係を図5に示す。図中の直線はpH=pAiであり、中和を全く受けない場合、この直線上にプロットされ、中和を受けるほどその右側へプロットされる。全期間を通じて直線より右側にプロットがあり、とくに春季は大きく右にずれたプロットが多いことから、春季は塩基性成分の寄与が大きいのことがわかった。pAi値の範囲は3.82~5.14であり、降水量加重平均による平均pAi値は4.31であった。1.で示したように、季節別平均pH値は冬季4.38<秋季4.52<夏季4.65<春季4.77の順であり、春季に最も高いが、季節別平均pAi値を求めると、冬季4.04<秋季4.21<春季4.23<夏季4.37の順となっており、pH値の順とは違っていた。春季はpH値とpAi値の差が0.54まで広がっており、中和が進んでいるためにpHの上昇がみられていることがわかった。

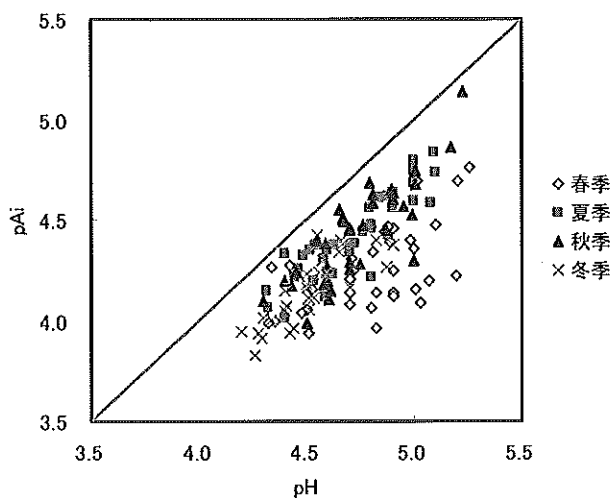


図5 pHとpAlの関係

### 5. 成分濃度の季節変動

成分濃度の月別平均値を図6に示す。pHは、12～2月にかけて低下しており、最低値は1月、最高値は5月にみられた。その最低値と最高値の差は0.39を示した。人為起源成分の $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ は、いずれも11～4月にかけて増えており、最高値は2月、最低値は9月にみられた。その最高値/最低値の比は2.3～3.0を示した。海塩由来成分の $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ は、9～4月にかけて増えており、最大値は1月にみられた。その最高値/最低値の比は6.2～19.6を示した。土壌由来成分の $\text{nss-Ca}^{2+}$ は11～5月にかけて増えており、最大値は3月にみられた。その最高値/最低値の比は8.4を示した。 $\text{nss-Ca}^{2+}$ の季節変動は、大陸から飛来する黄砂が主な原因ではないかと考えられた<sup>7)</sup>。最高値/最低値の比は、海塩由来成分や土壌由来成分では大きく、人為起源成分では小さいことがわかった。

### 6. 沈着量の季節変動

5で示した成分濃度の場合と同様に、降水量及び沈着量の月別平均値を図7に示す。降水量は、比較的秋季と冬季に多くなる傾向があった。人為起源成分の $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ は、いずれも11～3月にかけて増えており、最高値は1月、最低値は8月にみられた。その最高値/最低値の比は4～5を示した。海塩成分の $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ は、9～3月にかけて増えており、最高値は1月にみられた。その最高値/最低値の比は24～32を示した。 $\text{H}^+$ は、11～2月にかけて増えており、最高値は1月にみられた。その最高値/最低値の比は5を示した。土壌由来成分の $\text{nss-Ca}^{2+}$ は11～4月にかけて増えており、最高値は3月にみられた。その最高値/最低値の比は15を示した。 $\text{nss-Ca}^{2+}$ の季節変動は、大陸から飛来する黄砂が主な原因ではないかと考えられた<sup>7)</sup>。最高値/最低値の比は、海塩由来成分や土壌由来成分では大きく、 $\text{H}^+$ を含めた人為起源成分では小さいことがわかった。沈着量の月別平均値は、4で示した成分濃度の月別平均値と比べると、各イオン成分とも最高値/最低値の比が大きく広がり、明確な季節

変動がみられた。3月は酸性成分が増えているが、塩基性成分の $\text{nss-Ca}^{2+}$ による中和により、高いpHが観測されていると考えられた。

### 7. 成分濃度の長期変動

全13年間、156ヶ月分のデータセットのうち、成分の欠測あるいは参考値は17ヶ月分であり、その発生率は11%であった。とくに冬季の欠測が多く、10ヶ月分を占めた。時系列データから長期的な増減の傾向を判断するためには、こうした欠測値を補完するとともに、季節変動の影響を取り除く必要がある。欠測値の補完方法は、欠測値の特性に合わせて、適切な方法を選択すべきであるが、ここでは季節変動が明確であることと、濃度及び沈着量が共に最も増大する冬季の欠測が多いことから、欠測値は前後年平均法<sup>10)</sup>で補完することとした。季節変動の影響は、12ヶ月移動平均値(前後6ヶ月移動平均値)を求めることで取り除くこととした。欠測値の補完方法として採用した前後年平均法<sup>7)</sup>は、欠測月の値を12ヶ月前の値と12ヶ月後の値の平均値と定義するもので、補完に用いる値も欠測している場合はさらに12ヶ月前の値を使用した。

成分濃度の時系列データと12ヶ月移動平均値を併せて図8に示す。移動平均の推移から、降水酸性度に寄与する $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 及び $\text{nss-Ca}^{2+}$ は、いずれも2000年度頃と2005年度頃にピークがみられた。しかし、期間全体では明確な増加あるいは減少の変動傾向は認められなかった。 $\text{H}^+$ はさらに2002年度にもピークがあるが、期間全体では明確な増加あるいは減少の変動傾向は認められなかった。また、海塩由来成分も、期間全体で明確な変化傾向は認められなかった。

### 8. 沈着量の長期変動

7で示した成分濃度の場合と同様に、降水量及び沈着量の時系列データと12ヶ月移動平均値を併せて図9に示す。移動平均の推移から、降水酸性度に寄与する $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 及び $\text{nss-Ca}^{2+}$ は、7の成分濃度の場合でみられた2000年度頃のピークが不明瞭であった。さらに、2003年度頃に一旦減少したものの、2004年度には反転して元のレベルへ回復した。期間全体では、明確な増加あるいは減少の変動傾向は認められなかった。2000年度頃は降水量が減少しており、ピークが不明瞭になった要因と考えられた。 $\text{H}^+$ も概ね同様の推移を示し、期間全体では明確な増加あるいは減少の変動傾向は認められなかった。また、海塩由来成分も、期間全体で明確な変化傾向は認められなかった。

一般に、 $\text{nss-SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 比を求めることで、降水の多少等の地域的な気象条件によらず、これら2種の酸性成分の相対的な寄与の大きさを比較できる。そこで、月沈着量の $\text{nss-SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 比の時系列データと12ヶ月移動平均値を併せて図10に示す。ここではイオン当量濃度の比を求めている。期間全体の $\text{nss-SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 比の平均値は1.90であった。1994年8月及び1999年11月の2ヶ月を除い

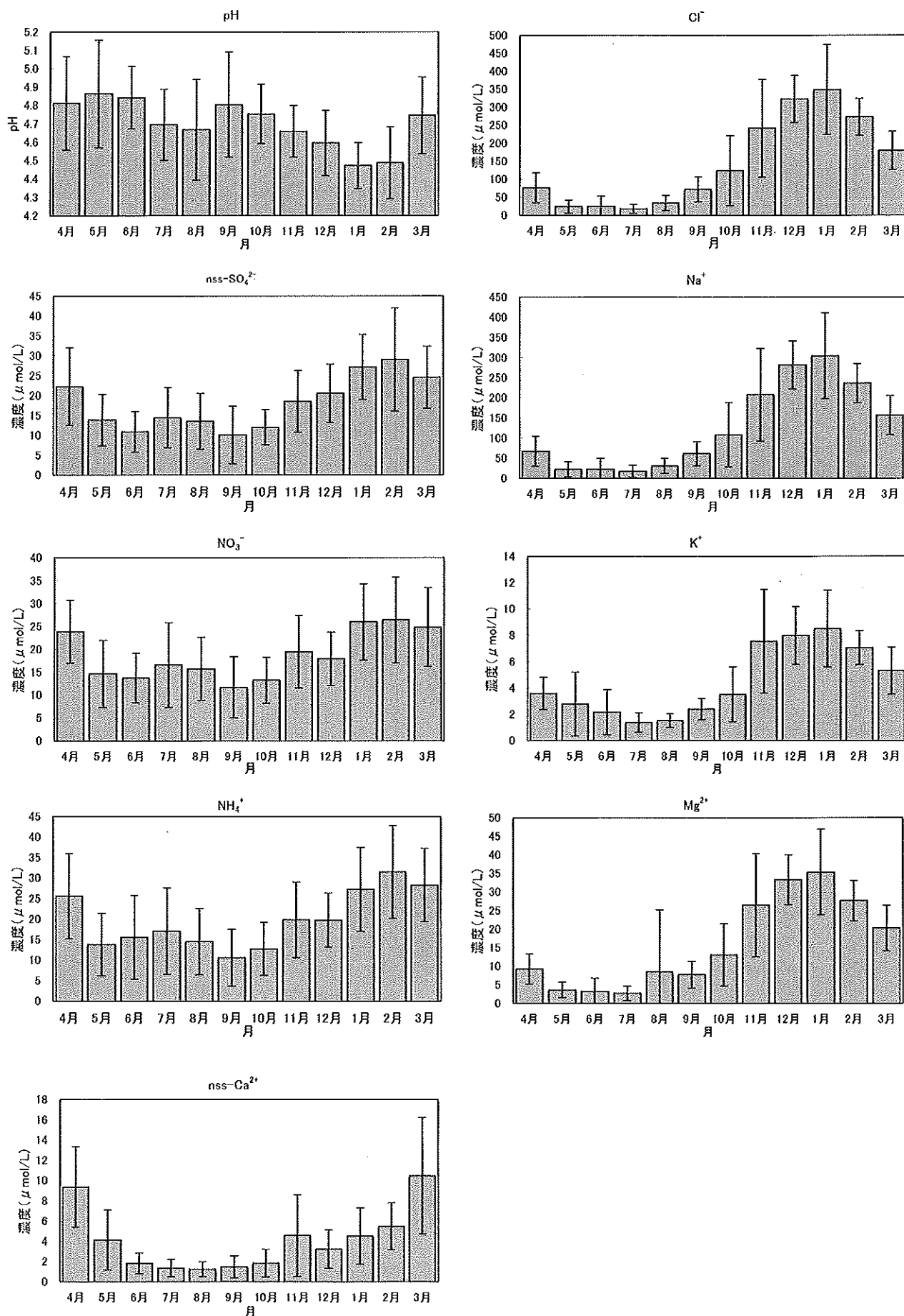


図6 成分濃度の月別平均値  
データは平均値±標準偏差として示す。

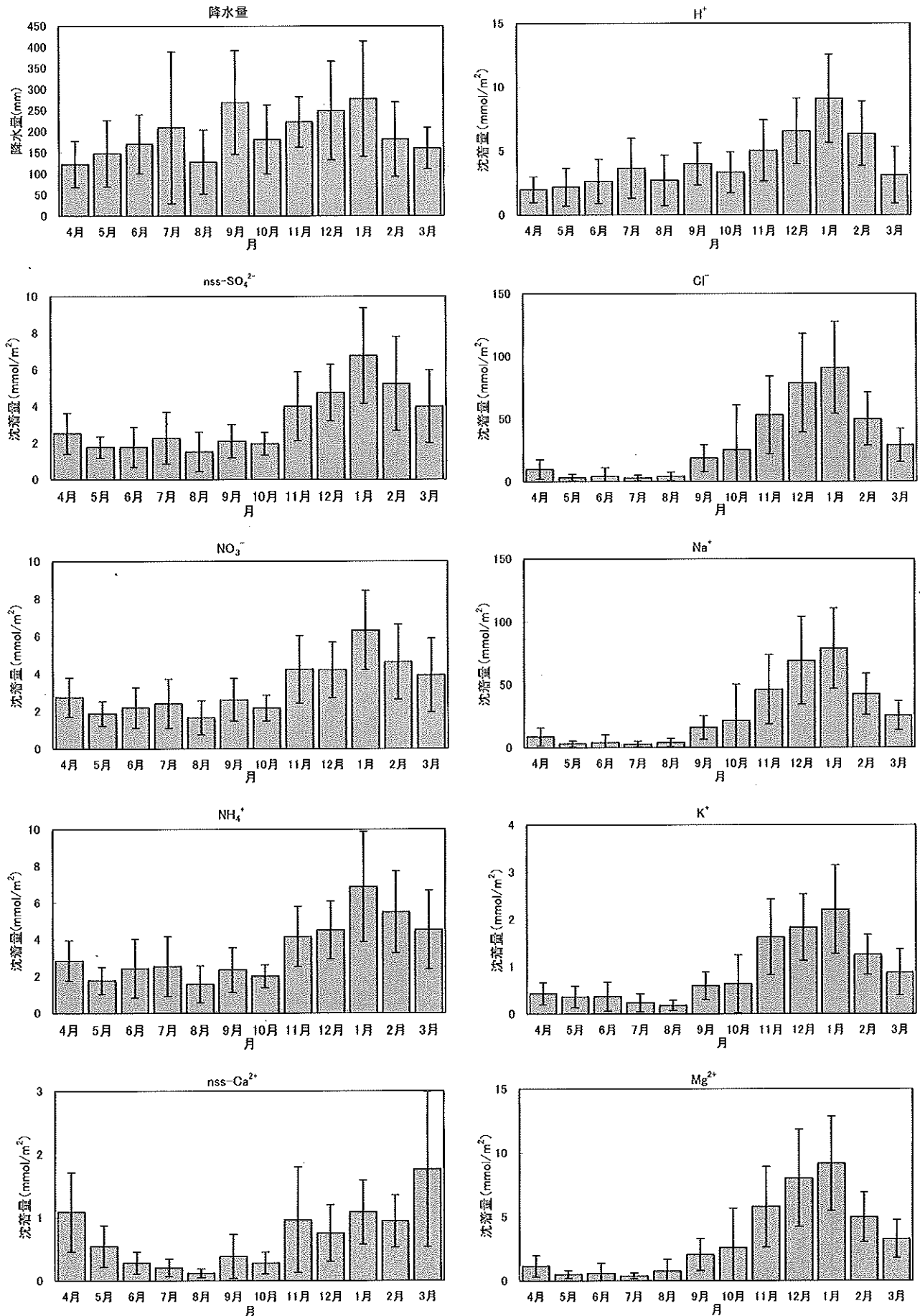


図7 降水量及び沈着量の月別平均値  
データは平均値±標準偏差としてしめす。

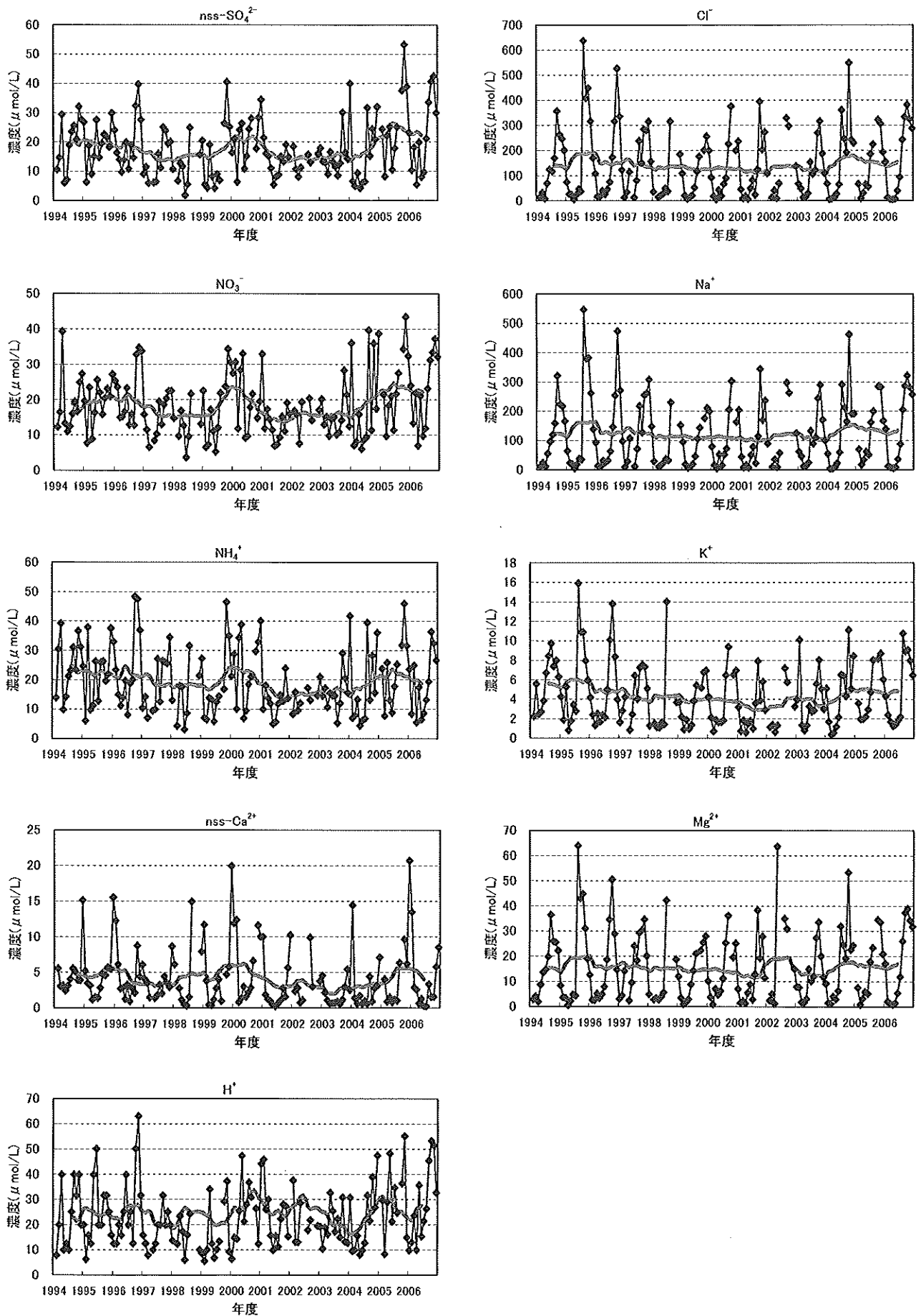


図8 成分濃度の時系列データと12ヶ月移動平均

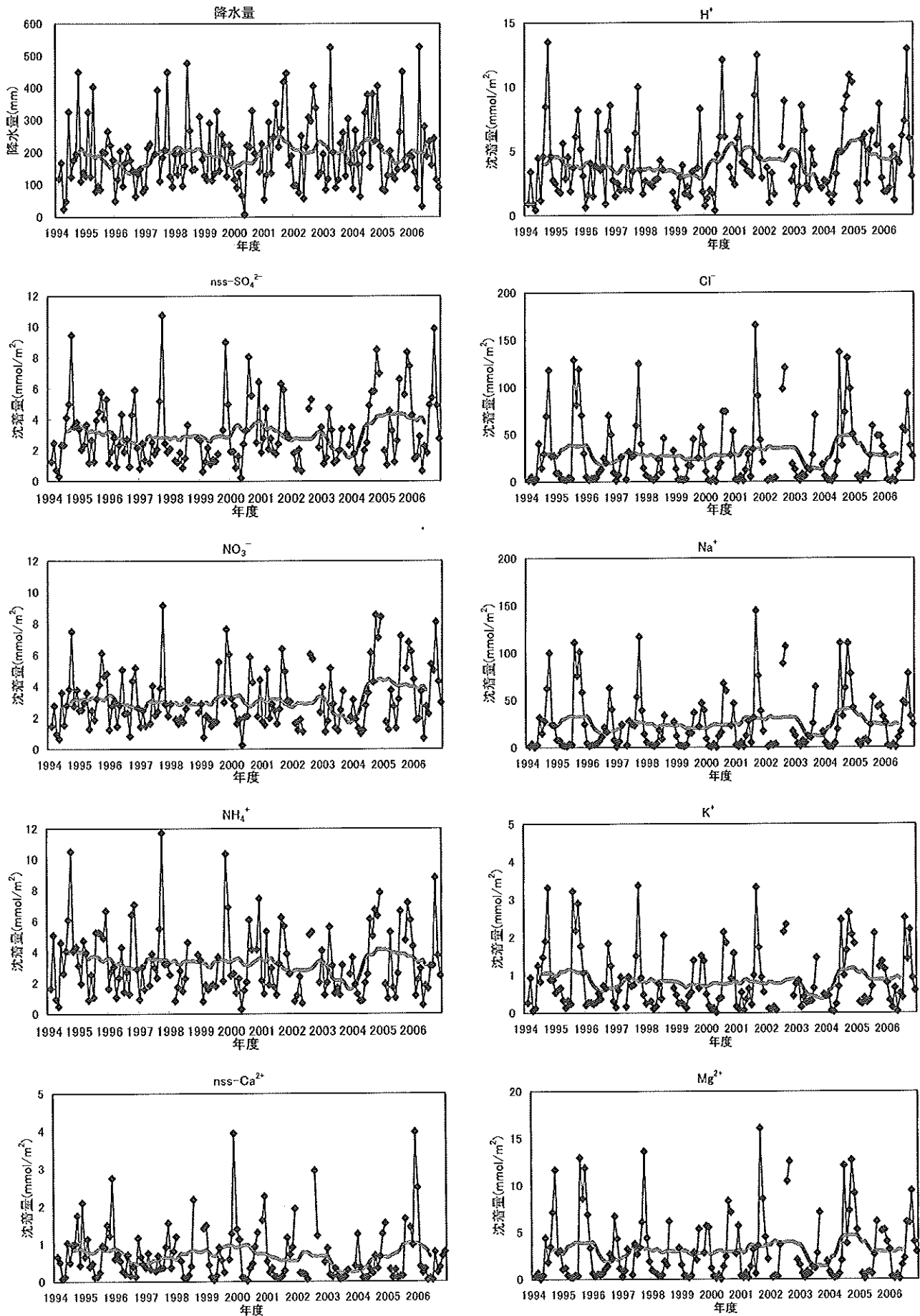


図9 降水量及び沈着量の時系列データと12ヶ月移動平均



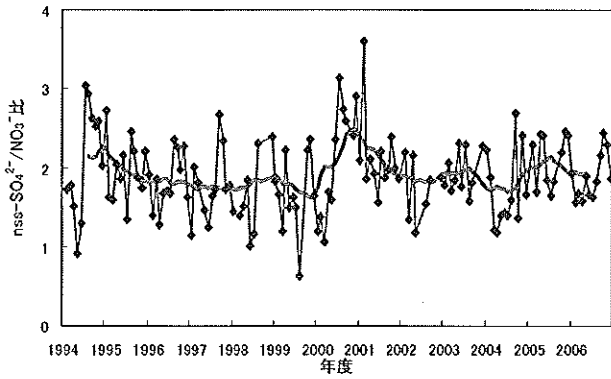


図10 沈着量の $nss-SO_4^{2-}/NO_3^-$ 比

た137ヶ月の比は1以上であったことから、ほぼ全期間を通じて $NO_3^-$ よりも $nss-SO_4^{2-}$ の寄与が大きいことがわかった。移動平均の推移から、2000年9月～2001年5月の期間に値が上昇しており、最高値の2001年5月の3.60、次いで2000年10月の3.14はいずれもこの上昇した期間に含まれる。上昇が認められる期間を除けば、期間全体の推移は、横這いの傾向がみられた。2000年8月から三宅島で大規模噴火が発生しており、継続的に放出された大量の $SO_2$ ガスの影響を受け<sup>11)</sup>、 $nss-SO_4^{2-}$ の割合が増加した可能性が考えられた<sup>12)</sup>。関連して、酸性雨対策調査総合とりまとめ報告書の三宅島噴火の影響解析で、噴火後1年間は噴火前4年間と比較して、本州の田園地域を中心に、降水中の $nss-SO_4^{2-}$ 沈着量及び $nss-SO_4^{2-}/(nss-SO_4^{2-} + NO_3^-)$ 比の有意な増加がみられたとしているが<sup>13)</sup>、今回の結果はこの報告とも整合している。

9. 他の酸性雨測定地点との関係

公開されている国設酸性雨測定所における湿性沈着モニタリングデータから、月沈着量及び月降水量を利用して、弥栄局と各国設酸性雨測定所との間で回帰分析を行い、相関係数を求めた。測定所によって測定期間や欠測期間が異なるが、特に考慮せずに回帰分析を行っている。これらの相関係数を表2に示す。ここで、地域区分は酸性雨対策調査総合とりまとめ報告書<sup>13)</sup>と同一区分としており、弥栄局は本州中北部日本海側に分類する。降水量をみると、本州中北部日本海側の越前岬 ( $r=0.68$ )、次いで輪島と相関性が認められた。海塩由来成分の $Cl^-$ 、 $Na^+$ 及び $Mg^{2+}$ をみると、北海道日本海側の札幌、本州中北部日本海側の尾花沢、佐渡、佐渡関岬、新潟、新潟巻、輪島、立山、越前岬及び山陰の松江との間で相関係数0.7以上の強い相関が認められた。冬季の日本海の高塩飛沫の影響が、日本海沿岸に共通して及んでいるものと考えられた。一方、太平洋側、瀬戸内海沿岸、東シナ沿岸及び南西諸島の地点とはほとんど相関は認められなかった。

酸性成分をみると、 $nssSO_4^{2-}$ は、本州中北部日本海側の立山 ( $r=0.64$ )、次いで越前岬と相関性が認められた。また $NO_3^-$ は、本州中北部日本海側の越前岬 ( $r=0.58$ )、

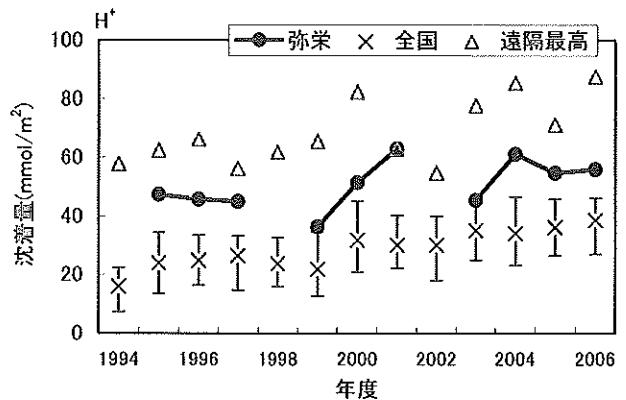
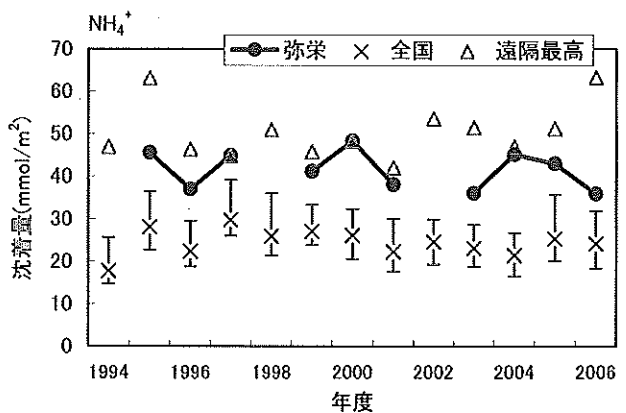
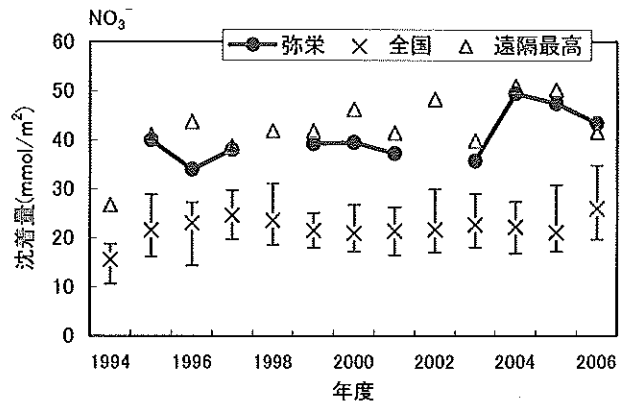
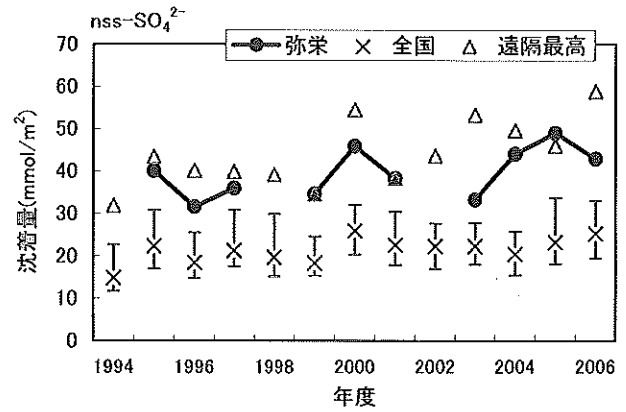


図11 弥栄局及び全国の年沈着量

弥栄は、弥栄局を示す。全国は、国設酸性雨測定所の中央値を示す。さらに、その誤差線の先端は25%あるいは75%タイル値を示す。遠隔最高は、表2に示した遠隔地域調査地点の最高値を示す。

表2 弥栄局と他の酸性雨測定地点との間の相関係数

地域区分	属性区分	地点名	nss-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>	nss-Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	H <sup>+</sup>	降水量
北海道 日本海側	遠隔	利尻	-0.10	-0.19	0.48	-0.18	0.51	0.42	0.30	0.49	-0.08	-0.01
	都市	札幌	0.27	0.23	0.70	0.13	0.70	0.68	0.56	0.70	0.36	0.30
	田園	野幌	0.03	0.07	0.45	-0.14	0.45	0.21	0.03	0.42	0.35	0.15
本州中北部 日本海側	遠隔	竜飛岬	-0.17	-0.23	0.21	-0.26	0.20	0.19	0.31	0.21	-0.05	0.04
	田園	尾花沢	0.52	0.23	0.78	0.24	0.78	0.58	0.57	0.79	0.49	0.42
	遠隔	佐渡	0.47	0.25	0.83	0.24	0.80	0.69	0.32	0.73	0.54	0.42
	遠隔	佐渡関岬	0.39	0.34	0.72	0.30	0.71	0.73	0.83	0.72	0.31	0.40
	都市	新潟	0.44	0.23	0.81	0.29	0.81	0.64	0.48	0.80	0.47	0.49
	田園	新津	0.52	0.25	0.85	0.28	0.83	0.61	0.30	0.81	0.54	0.30
	田園	新潟巻	0.55	0.45	0.71	0.36	0.72	0.72	0.79	0.72	0.46	0.51
	遠隔	輪島	0.54	0.36	0.86	0.40	0.84	0.79	0.47	0.84	0.61	0.63
	遠隔	八方尾根	0.28	0.18	0.56	0.05	0.60	0.29	0.56	0.44	0.34	0.32
	田園	立山	0.64	0.34	0.80	0.47	0.80	0.66	0.62	0.79	0.67	0.55
山陰	遠隔	越前岬	0.63	0.58	0.81	0.46	0.79	0.69	0.66	0.78	0.62	0.68
	遠隔	隠岐	0.45	0.36	0.55	0.41	0.57	0.45	0.63	0.57	0.38	0.45
	都市	松江	0.48	0.53	0.78	0.43	0.78	0.65	0.47	0.78	0.50	0.52
	都市	益田	0.24	0.23	0.46	0.17	0.49	0.34	0.54	0.53	0.26	0.43
太平洋側	都市	幡豆湖	0.43	0.50	0.68	0.41	0.67	0.71	0.82	0.66	0.42	0.26
	遠隔	落石岬	-0.22	-0.31	0.22	-0.24	0.23	0.21	0.42	0.25	-0.32	-0.12
	田園	八幡平	-0.05	-0.08	0.40	-0.16	0.39	0.22	0.30	0.35	-0.06	0.09
	田園	篔岳	-0.08	-0.13	0.25	-0.18	0.29	-0.08	0.43	0.16	0.08	0.26
	都市	仙台	-0.22	-0.29	0.00	-0.27	0.01	-0.19	0.17	-0.09	-0.13	0.20
	田園	筑波	-0.18	-0.30	-0.01	-0.34	0.02	-0.22	0.25	-0.10	0.08	0.19
	都市	鹿島	-0.02	0.01	0.19	-0.13	0.27	0.11	0.05	0.18	0.12	0.18
	都市	東京	-0.38	-0.28	-0.13	-0.22	-0.06	-0.22	-0.39	-0.37	-0.06	0.21
	都市	市原	0.06	-0.04	-0.02	-0.01	0.01	0.06	0.23	0.06	0.10	0.13
	都市	川崎	-0.30	-0.26	0.02	-0.31	0.05	-0.20	-0.01	-0.07	0.02	0.06
	田園	丹沢	-0.12	-0.36	-0.09	-0.39	-0.05	-0.25	0.35	-0.07	0.03	0.20
	田園	犬山	-0.11	-0.20	-0.04	-0.24	0.00	-0.03	0.32	-0.07	0.03	0.35
	都市	名古屋	-0.04	-0.11	-0.15	-0.11	-0.11	-0.07	0.25	-0.14	0.07	0.31
	田園	伊自良湖	-0.16	-0.20	0.45	-0.20	0.44	-0.14	0.49	0.36	0.06	0.28
	遠隔	潮岬	-0.17	-0.06	-0.15	-0.10	-0.16	-0.06	0.19	-0.14	-0.06	0.06
	遠隔	足指岬	-0.07	0.09	-0.17	0.01	-0.15	-0.24	0.26	-0.13	-0.03	0.21
	遠隔	構原	-0.08	0.06	-0.11	0.14	-0.12	-0.08	0.68	-0.01	-0.04	0.01
遠隔	小笠原	-0.13	0.06	-0.04	-0.01	-0.04	-0.06	-0.02	-0.02	-0.01	-0.22	
瀬戸内海 沿岸	田園	京都八幡	-0.13	-0.17	-0.15	-0.20	-0.11	-0.23	0.11	-0.22	0.11	0.27
	都市	尼崎	-0.06	-0.12	-0.20	-0.10	-0.17	-0.21	0.45	-0.21	0.05	0.31
	都市	大阪	-0.07	-0.10	-0.18	-0.17	-0.07	-0.04	0.30	-0.20	0.08	0.34
	都市	倉敷	-0.17	-0.16	-0.17	-0.15	-0.09	-0.04	0.17	-0.20	0.00	0.29
	田園	倉橋島	-0.06	-0.03	-0.13	0.00	-0.12	-0.11	0.44	-0.14	-0.02	0.22
	都市	宇部	-0.01	-0.01	-0.12	-0.04	-0.12	-0.12	0.17	-0.02	-0.09	0.11
東シナ海 沿岸	田園	大分久住	-0.04	0.02	-0.24	-0.07	-0.18	-0.15	0.39	-0.11	0.03	0.14
	遠隔	対馬	-0.17	-0.14	-0.08	-0.17	-0.07	-0.30	0.06	-0.09	0.06	0.14
	都市	北九州	-0.02	-0.04	-0.03	-0.14	0.00	-0.03	0.08	-0.02	-0.10	0.33
	田園	筑後小郡	-0.05	0.00	0.30	-0.08	0.30	-0.20	0.40	0.31	0.01	0.22
	都市	大牟田	-0.09	-0.11	-0.18	-0.06	-0.16	-0.01	0.36	-0.19	-0.10	0.16
	遠隔	五島	-0.08	0.00	-0.10	-0.17	-0.10	-0.15	0.24	-0.01	0.05	0.12
	遠隔	えびの	0.00	0.02	-0.06	0.00	-0.04	-0.01	0.34	0.00	0.00	0.18
南西諸島	遠隔	屋久島	0.27	0.23	0.30	0.25	0.29	0.22	0.34	0.31	0.38	0.05
	遠隔	奄美	0.22	0.07	0.02	-0.01	0.02	-0.03	0.40	0.04	0.27	-0.04
	遠隔	沖縄国頭	0.26	0.05	-0.13	-0.01	-0.12	-0.14	0.37	-0.11	0.15	0.05
	遠隔	辺戸岬	0.14	0.13	0.02	-0.10	0.01	0.00	0.08	0.01	0.10	-0.15

次いで山陰の松江と相関性が認められた。国設酸性雨測定所の中でも越前岬は、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>がやや弱い相関であることを除けば、降水量及び沈着量の変動が最も類似する傾向が認められた。弥栄局と同じ地域区分で距離が最も近い地点であるためと考えられた。

弥栄局と全国の国設酸性雨測定所の沈着量を比較した。弥栄局及び全国の年沈着量を図11に示す。ここで、弥栄局の1994、1998及び2002年度は参考値のため除外している。また、国内人為発生源の影響を受けにくい遠隔地域調査地点の最高値を併せて示している。弥栄局では、nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>及びH<sup>+</sup>年沈着量のいずれも、常に全

国の75%タイル値を越えて観測されていた。また、遠隔地域調査地点として評価した場合には、各成分とも遠隔地域調査地点の最高値との差は小さく、とくにNO<sub>3</sub><sup>-</sup>は、常に全国最高レベルで観測されていた。弥栄局は冬季の欠測が多いことを考慮すれば、実際の沈着量はさらに高い値とも考えられる。これらの結果は、全国的に評価しても、弥栄局の人為起源成分の沈着量が高いことを示しており、遠隔地域調査地点として越境汚染の影響を評価するうえでも、重要な観測地点であることを示唆している。

## おわりに

弥栄局の降水は、北西の季節風の影響を受けやすい冬季に人為起源成分の濃度及び沈着量が増大することから、長距離輸送された越境汚染の影響を強く受ける可能性が示唆された。13年間の長期変動から、人為起源成分の明確な増加あるいは減少の変動傾向は認められなかった。しかし、2020年の中国のNO<sub>x</sub>排出量は、2000年の排出量より44%増加すると予想されており<sup>14)</sup>、弥栄局でも越境汚染の寄与割合が増加を続けると考えられる。国内の人為発生源の影響が極めて少ない弥栄局は、越境汚染の観測地点として成果をあげており<sup>15,16)</sup>、全国的に注目される貴重な地点である。地球規模の環境問題を評価・解析するためにも、弥栄局における酸性雨常時監視は意義深いと考えられる。

## まとめ

1. 国設酸性雨測定所としての1994年度～2002年度の9年間と、府の酸性雨局としての2003年度～2006年度の4年間の計13年間分の弥栄局における酸性雨測定データを整理して、基礎的な検討を行った。
2. 全13年間の平均pH値は4.67であった。季節別には、冬季に最も低く (pH4.38)、春季に最も高くなった (pH4.77)。
3. 海塩由来成分がイオン組成の大部分を占めていた。酸性及び塩基性成分の中では、nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が降水の酸性化へ最も寄与していた。季節別にみると、イオン当量濃度は夏季が最も低く、冬季が最も高かった。
4. nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>及びNH<sub>4</sub><sup>+</sup>は、相互に強い相関があり、H<sup>+</sup>との間にも相関性があることから、降水の酸性度へ影響を与えている主要成分と考えられた。
5. pHは春季に最も高くなったが、pAiは夏季に最も高くなった。春季は塩基性成分による中和の寄与が大きいため、高いpHが観測されることがわかった。
6. 季節変動では、Cl<sup>-</sup>、Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>及びK<sup>+</sup>は9～3月に増えており、1月に最高値を示した。nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>及びNH<sub>4</sub><sup>+</sup>はいずれも11～3月に増えており、1月に最高値を示した。nss-Ca<sup>2+</sup>は11～4月に増えており、3月に最高値を示した。H<sup>+</sup>は11～2月に増えており、1月に最高値を示した。3月は塩基性成分のnss-Ca<sup>2+</sup>による中和により、高いpHを示していると考えられた。
7. 長期変動では、期間全体で明確な増加あるいは減少の変動傾向は認められなかった。沈着量のnssSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の比から、2000年9月～2001年5月にかけて、相対的なnssSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の上昇が認められ、三宅島噴火の影響ではないかと考えられた。
8. 他の酸性雨測定地点との相関性を検討したところ、酸性成分のnss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は立山 (r=0.64) 次いで越前岬と相関が認められた。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>は越前岬 (r=0.58) 次いで松江と相関が認められた。越前岬は、降水量及び

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>を除く全成分の相関性が認められ、弥栄局と距離が最も近い地点であるためと考えられた。

9. 他の酸性雨測定地点の測定値と比較したところ、人為起源成分は全国の75%タイル値を常に上回っていた。遠隔地域調査地点の中でも、とくにNO<sub>3</sub><sup>-</sup>は全国最高レベルであった。

## 引用文献

- 1) 堀口貞明ほか：森林地域における大気環境調査、本誌、45、39 (2000)
- 2) 辻昭博ほか：京都府におけるフィルターパック法及びパッシブ法による乾性沈着調査、本誌、52、59 (2007)
- 3) 財団法人日本環境衛生センター酸性雨研究センター編：環境省酸性雨対策調査総合とりまとめデータ集、CD-ROM (2004)
- 4) 環境省酸性雨対策調査モニタリングデータ (<http://www.env.go.jp/earth/acidrain/index.html>)
- 5) 環境省地球環境局、財団法人日本環境衛生センター酸性雨研究センター：湿性沈着モニタリング手引書第2版 (平成13年3月)
- 6) 国立天文台編：理科年表、丸善、931 (2006)
- 7) Noguchi I: Ionic imbalance due to hydrogen carbonate from asian dust, Atmos. Environ. 38, 6969 (2004)
- 8) 武直子、大泉毅：新潟県の田園地域における降水組成とその経年変化～国設新津酸性雨測定所の長期モニタリング結果～、新潟県保健環境科学研究所年報、17、83(2002)
- 9) Hara H: Four-Year Results of Acid Precipitation Based on a Wet-only Sampling Network in Japan, J.Agric.Meteorol. 48, 735 (1993)
- 10) 関根嘉香ほか：国設大気測定網(NASN)浮遊粒子状物質観測データにおける欠測値の補完、東海大学理学部紀要、41、141 (2006)
- 11) 風早康平：三宅島火山SO<sub>2</sub>観測、 (<http://staff.aist.go.jp/kazahaya-k/vindex.html>)
- 12) 西沢 匡人、茅野 政道：三宅島噴火により生成された硫酸エアロゾルによる東アジアにおける沈着量増加の推定—数値モデルを用いたシミュレーション結果の解析—、エアロゾル研究、20、290 (2005)
- 13) 環境省酸性雨対策検討会：酸性雨対策調査総合とりまとめ報告書 (平成16年6月)
- 14) Ohara T et al: An Asian emission inventory of anthropogenic emission sources for the period 1980-2020, Atmos.Chem.Phys. 7, 4419 (2007)
- 15) 日置正ほか：日本海沿岸で粒径別連続採取したエアロゾル中の水可溶性イオン種および微量金属成分による長距離輸送現象の解析—2002年春の黄砂イベントを中心に—、エアロゾル研究、21、160 (2006)

16) 日置正ほか：降水中微量元素元素濃度比と鉛同位体比による長距離輸送と地域汚染の解析、大気環境学会誌、43、100 (2008)

付表1 弥栄局における湿性沈着の平均濃度及び降水量 (2003年度～2006年度)

年-月	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>	pH	EC	降水量
	μmol/L										
2003-4	21.70	20.18	66.63	21.03	62.51	3.94	5.88	7.90	4.71	2.70	195
2003-5	16.11	12.96	48.79	14.53	45.93	10.12	3.13	7.68	4.98	1.80	85
2003-6	13.75	15.20	13.22	17.21	12.65	1.35	1.37	1.91	4.73	1.51	119
2003-7	9.80	9.79	15.02	10.69	13.61	0.82	0.95	1.60	4.79	1.23	526
2003-8	18.02	14.39	29.36	15.52	24.05	1.36	1.23	3.15	4.49	2.18	200
2003-9	21.22	15.02	153.66	14.67	133.21	3.28	3.62	14.98	4.59	3.56	91
2003-10	16.99	10.15	106.53	14.62	89.50	2.74	2.76	10.16	4.76	2.48	116
2003-11	15.27	10.84	122.95	5.33	111.07	2.85	2.89	12.13	4.65	2.92	229
2003-12	27.59	14.18	269.33	12.03	244.55	5.60	6.24	27.32	4.82	5.12	261
2004-1	47.54	28.30	316.44	29.10	289.82	8.04	9.11	33.55	4.51	7.32	127
2004-2	26.76	21.42	187.69	20.64	170.40	5.08	9.12	20.08	4.87	4.11	304
2004-3	20.27	12.48	109.67	15.63	100.50	2.99	4.70	11.79	4.89	2.92	165
2004-4	43.24	36.01	68.03	41.76	55.29	5.12	15.63	9.16	4.51	3.66	87
2004-5	6.88	7.07	5.76	7.07	3.93	1.69	1.50	1.51	5.02	0.67	268
2004-6	5.24	8.15	8.76	7.89	4.73	0.37	0.71	1.21	5.00	0.71	164
2004-7	10.00	15.85	13.07	13.29	10.05	0.55	1.90	4.03	4.80	1.23	63
2004-8	5.61	6.09	27.86	4.39	22.46	1.18	1.08	2.94	5.09	0.84	197
2004-9	9.72	8.62	64.77	6.18	59.46	2.15	2.23	6.19	5.01	1.53	324
2004-10	24.06	9.44	360.60	6.77	290.61	6.50	6.72	31.92	4.89	5.05	379
2004-11	44.46	39.64	247.64	39.49	212.60	6.42	9.00	24.69	4.50	5.99	155
2004-12	25.17	11.35	193.04	13.21	165.06	4.35	4.29	19.21	4.67	3.95	381
2005-1	52.38	35.93	549.44	28.27	462.41	11.12	12.47	53.35	4.41	9.25	238
2005-2	32.56	17.49	242.51	15.62	191.97	5.11	7.28	22.61	4.57	4.56	406
2005-3	43.58	38.68	229.54	36.02	192.49	8.44	11.26	24.26	4.32	5.45	218
2005-4	14.73	15.59	13.80	9.49	20.54	5.69	8.26	3.53	5.21	1.00	86
2005-5	28.64	21.40	67.11	23.83	69.96	3.57	5.55	7.57	4.53	2.84	81
2005-6	9.29	9.69	10.06	7.75	17.40	1.97	1.26	0.88	5.08	3.48	128
2005-7	24.37	18.35	30.85	25.87	34.59	1.97	2.29	3.30	4.54	0.83	204
2005-8	28.92	20.95	65.45	13.11	62.22	2.22	2.16	5.93	4.32	2.19	130
2005-9	13.61	11.40	55.96	8.83	51.40	2.93	2.33	5.14	4.67	1.81	118
2005-10	27.60	21.66	186.36	17.78	162.03	4.74	4.52	17.95	4.46	4.34	147
2005-11	37.22	27.49	224.14	25.25	200.16	8.04	10.66	23.42	4.61	5.25	263
2005-12	23.15	15.08	227.30	8.93	196.10	5.26	6.46	22.43	4.78	4.12	450
2006-1	54.70	34.35	321.86	31.82	284.81	8.17	15.80	34.47	4.44	6.84	150
2006-2	70.37	43.43	307.40	45.94	282.90	8.71	12.33	33.55	4.26	7.93	157
2006-3	48.97	32.32	192.65	31.58	167.51	6.03	24.33	20.95	4.83	4.43	192
2006-4	31.58	24.02	154.78	23.60	139.53	4.32	16.49	17.17	5.01	1.94	185
2006-5	11.20	13.32	12.74	8.45	13.19	2.38	3.18	2.10	4.88	1.05	139
2006-6	18.67	21.84	6.42	24.92	7.46	1.71	2.75	1.30	4.63	1.70	89
2006-7	5.82	6.99	5.10	5.55	5.45	1.26	0.75	0.90	5.00	0.70	527
2006-8	20.45	21.02	7.92	17.46	9.26	1.42	1.49	1.48	4.45	1.99	33
2006-9	10.23	9.73	39.49	6.49	35.89	1.84	1.06	5.42	4.81	1.37	281
2006-10	15.02	11.91	94.48	8.66	87.88	2.17	1.53	11.88	4.67	2.38	188
2006-11	33.56	23.17	242.68	13.19	205.46	10.76	7.77	26.07	4.58	5.09	234
2006-12	50.84	31.22	333.03	19.40	286.19	8.91	7.42	37.37	4.34	7.13	161
2007-1	60.09	33.37	381.07	36.34	321.43	9.07	8.51	38.92	4.27	7.94	243
2007-2	59.42	37.17	325.15	32.41	281.63	7.97	11.90	34.33	4.29	7.30	116
2007-3	45.43	32.12	288.08	26.64	257.45	6.46	14.08	31.85	4.48	7.13	92

(注) 網掛けは参考値

年度	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>	pH	EC	降水量
	μmol/L										
2003	18.67	13.87	105.79	13.98	95.66	3.21	3.87	11.12	4.75	2.80	2576
2004	25.05	17.18	195.89	15.68	162.15	4.72	5.87	18.98	4.67	3.80	2879
2005	32.30	22.55	166.84	20.46	149.47	5.22	8.40	17.29	4.59	4.03	2103
2006	26.32	18.97	144.26	15.72	125.34	4.63	5.48	15.89	4.61	3.36	2285