

ろ過式捕集法による長野県内酸性雨の長期的推移

小林利典¹・鹿角孝男²・下寄かえで³・中込和徳⁴・
渡辺哲子⁵・小口文子¹・師岡 巧¹

1. はじめに

長野県では大気常時監視測定の一環としてろ過式捕集法による酸性降下物の調査を1986年度から行っており、現在も県内5地点で調査を継続している。

本報告では、大気汚染等測定結果¹⁾のデータを用いて、長野県における酸性雨調査結果について、長期的な推移や各地点の特徴等の解析を行った。また、2014年度の降水について、イオン成分に加えて金属等の微量元素成分の測定を行い、微量元素成分とイオン成分との関係を解析し、過去に行われた同様の報告と比較検討を行った。

2. 調査方法

2.1 調査地点及び調査実施年度

調査地点及び調査実施年度を図1、表1に示す。

なお、武石村、長谷村、浪合村、開田村及び本城村は調査当時の村名であり、現在は周辺市町村と合併している。

2.2 試料採取方法

試料はろ過式捕集法により1ヶ月単位で採取した。ろ過式捕集装置はロートを中心に仰角45度より上方に障害物のない、地上高5m以上に設置し、大気降下物は直径18cmのポリエチレン製ロートで受け、ガラスろ過器に取り付けた孔径0.8 μmのメンブランフィルターを通して、10Lの遮光ポリエチレン製ビンに捕集し、回収後冷蔵保存した。なお、白馬村は、国設八方尾根酸性雨測定所(標高1850m)を捕集地点とし降水量が多いため、直径9cmのロートを用いた。また、冬期間、降雪及び凍結によりろ過捕集

装置で試料採取が困難な場合は、降雪採取装置により試料採取した。降雪採取装置は口径15cm、長さ1mのステンレス製の筒にビニール袋を入れたものを用い、降下物は室温で溶解後、冷蔵保存した。

2.3 測定方法

降水成分の測定項目は降水量、pH、電気伝導率(EC)及び無機イオン成分(Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, NH₄⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻)とし、酸性雨等調査マニュアル^{2),3)}又は湿性沈着モニタリング手引き書^{4),5)}に準じて測定を行なった。なお、降水量は貯水量から算出した。

微量元素成分の測定は誘導結合型プラズマ質量分析計を用い、微量元素の一斉分析を行った。分析元素は一斉分析が可能な元素を測定し、過去の調査⁶⁾で測定した元素(Al, Mn, Fe, Cu, Zn, Pb)に加え、石油燃料の指標元素であるNiについて解析した。試料は採取した降水を孔径0.45 μmのメンブランフィルターでろ過し、50mLポリプロピレン製容器に50mL分取し、硝酸(超高純度試薬)0.5mL添加後、冷蔵保存した。容器は新品を希釈硝酸に数日つけ置きし、イオン交換水で十分洗浄したものを使用した。

2.4 データの扱い

解析には表1の調査期間のうち1989～2014年度のデータ¹⁾を用いた。1986～1988年度は調査期間が通年で行われなかったこと、また、分析項目が現在と異なっていたことから解析に用いなかった。また、異物混入や装置トラブル等により欠測あるいは参考値扱いのデータは除外した。

無機イオン成分濃度は年度毎の沈着量及び降水量の平均値より算出した。また、降水中には大気汚染物質由来のSO₄²⁻の他、海塩由来のSO₄²⁻も含まれて

1 長野県環境保全研究所 循環型社会部 〒380-0944 長野市安茂里米村 1978
2 長野県環境保全研究所 循環型社会部 〒380-0944 長野市安茂里米村 1978 (2016年3月退職)
3 長野県環境保全研究所 食品・生活衛生部 〒380-0944 長野市安茂里米村 1978
4 長野県環境保全研究所 循環型社会部 〒380-0944 長野市安茂里米村 1978
(現:長野県環境保全研究所 大気環境部 〒380-0944 長野市安茂里米村 1978)
5 長野県環境保全研究所 循環型社会部 〒380-0944 長野市安茂里米村 1978
(現:長野県環境保全研究所 企画総務部 〒380-0944 長野市安茂里米村 1978)

おり、人為起源の SO_4^{2-} を評価するため、 SO_4^{2-} 濃度については、 Na^+ を基準として海塩由来の濃度を差し引いた非海塩性 (nss-) イオンを用いた。

3. 結果及び考察

3.1 経年変化

3.1.1 pH 及び EC の経年変化

1993 年度以降継続して調査を行っている 5 地点



図 1 調査地点

(上田市・飯田市・松本市・長野市・白馬村) の pH 及び EC の経年変化を図 2 に示す。pH は 4.40 ~ 5.72 の範囲にあり、経年的に若干の上昇傾向が見られた。2000 ~ 2001 年度には白馬村を除く 4 地点で pH の特異的な低下がみられた^{7,8)}。EC は 0.73 ~ 3.61mS/m の範囲にあり、年度によってばらつきが見られるが、近年は 2.5mS/m 以下で推移していた。なお、2013 年度の降水時開放型捕集装置による湿性沈着の全国平均⁹⁾ は pH が 4.84, EC が 2.17 mS/m であり、降水の採取方法が異なるため、単純に比較できないが、全国平均と比べ県内の pH は高め、EC は低めの傾向であった。

3.1.2 NO_3^- 濃度と nss- SO_4^{2-} 濃度の経年変化

県内 5 地点の年間降水量、 NO_3^- 濃度及び nss- SO_4^{2-} 濃度の経年変化を図 3 に示す。なお、 SO_4^{2-} 濃度に占める、海塩由来の SO_4^{2-} 濃度は 3 ~ 5% (地点別平均値) であった。

nss- SO_4^{2-} 濃度は上田市、飯田市、松本市及び長野市では測定開始時 (1989 年度、ただし飯田市は 1991 年度) の濃度 (35.6 ~ 51.4 $\mu\text{eq/L}$) から 1999 年度まで増減を繰り返しながら 45 ~ 60% 減少した (13.6 ~ 28.0 $\mu\text{eq/L}$)。その後、2000 年度から数年間 20 $\mu\text{eq/L}$ 程度増加した後、若干の減少傾向を示し、近年は 15.1 ~ 33.2 $\mu\text{eq/L}$ の範囲にある。一方、降水量は白馬村を除き、経年的に大きな変化を示していない。これらのことから、調査期間において、大気中の nss- SO_4^{2-} 濃度は減少傾向にあると考えられる。

なお、藤田ら¹⁰⁾の東京都狛江市における結果でも、

表 1 調査実施年度

年度	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	00	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12	13	14
佐久市						○	○	○	○	○	○	○	○																
軽井沢町	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
上田市	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
武石村								○	○	○	○	○																	
諏訪市	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
富士見町								○	○	○	○	○	○																
伊那市						○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
長谷村								○	○	○	○	○	○																
飯田市						○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
浪合村								○	○	○	○	○	○																
木曾福島町						○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
開田村								○	○	○	○	○	○																
松本市	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
本城村								○	○	○	○	○	○																
大町市							○	○	○	○	○	○	○																
白馬村															○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
中野市							○	○	○	○	○	○	○																
山ノ内町															○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
長野市	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
信濃町							○	○	○	○	○	○	○																

○ : 調査を実施した年度を示す

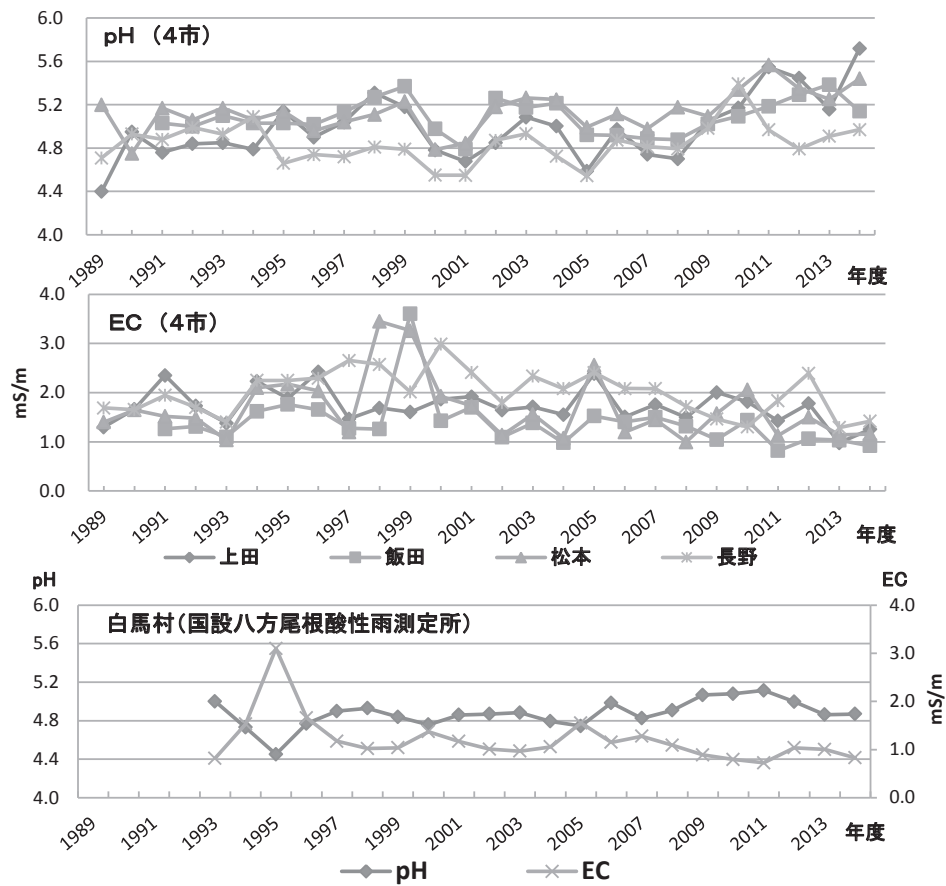


図2 長野県内5地点におけるpH及びECの経年変化

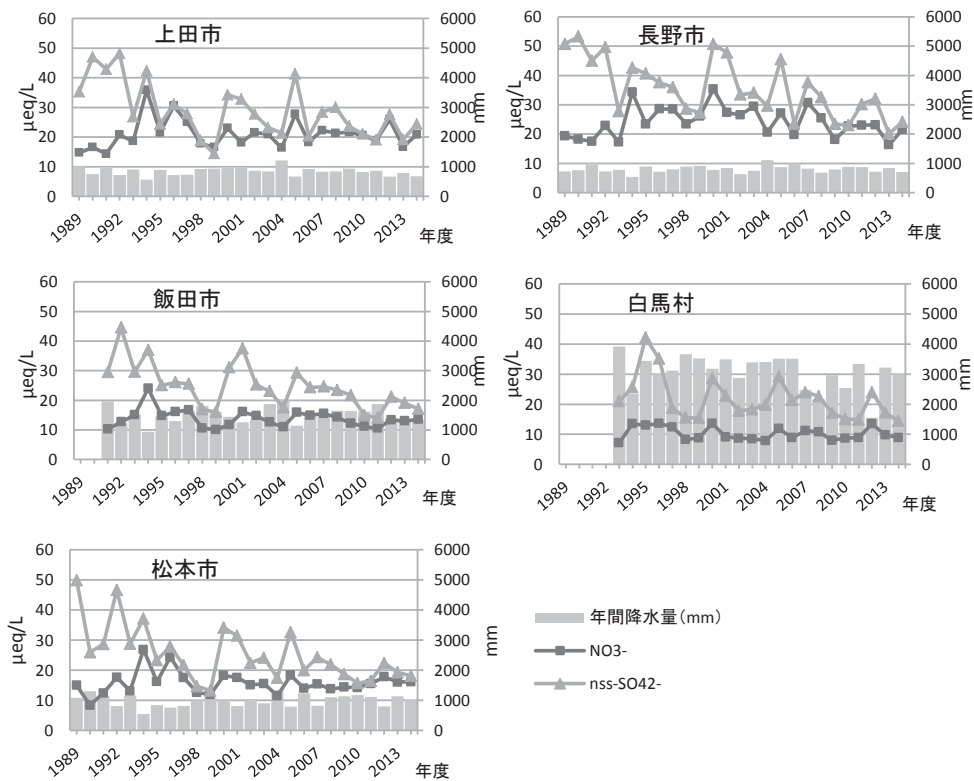


図3 年間降水量、NO₃⁻濃度及びnss-SO₄²⁻濃度の経年変化

1987年から1999年の期間で nss-SO_4^{2-} 濃度がおおよそ40から $22 \mu \text{eq/L}$ に約45%減少している。

白馬村では1995年、2000年及び2005年にピークを示し、2012年度は降水量が極端に少なく、近年では高い値 ($24.5 \mu \text{eq/L}$) を示した。

2000年から翌年にかけて降水量に関係なく各地点で nss-SO_4^{2-} 濃度が増加した。また、3.1.1に示したとおりpHが低下する現象が見られ、これらは2000年7月に噴火が始まった三宅島の火山ガスの影響と推定されている^{7),8)}。

NO_3^- 濃度は上田市、飯田市及び松本市では測定開始時の濃度 ($10.3 \sim 15.0 \mu \text{eq/L}$) から1990年代中頃に一時的な増加 ($10 \sim 20 \mu \text{eq/L}$ 程度) が見られたが、1999年度には測定開始時と同程度になり、その後横ばいの状態を示している。長野市では測定開始時 ($19.4 \mu \text{eq/L}$) から増加し、2000年度にピーク ($35.4 \mu \text{eq/L}$) となり、その後若干の減少傾向を示し、近年は測定開始時と同程度を示している。白馬村では測定期間を通じて増減が少なく、 $10 \mu \text{eq/L}$ 前後であった。

3.1.3 $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 濃度比の経年変化

イオン濃度の変化は降水量の影響を受けるため、降水の質的な変化を解析するために nss-SO_4^{2-} に対する NO_3^- の当量濃度比が用いられている¹¹⁾。県内5地点の $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 濃度比の経年変化を図4に示す。

上田市、松本市及び長野市では濃度比が測定開始の0.3~0.4から1999年度には、0.88~1.1に増加し、三宅島の噴火のあった2000~2001年度には0.5~0.7に減少し、その後は若干の増加傾向にある。近年の値は上田市で1990年代半ば、松本市及び長

野市で1990年代後半と同程度であった。なお、藤田ら¹¹⁾の、東京都狛江市における結果でも1999年までの大幅な濃度比の増加と2000~2001年度の三宅島火山噴火の影響による減少がみられる。

飯田市では1994~1999年度まで0.6付近で大きな変化はなく、2000年度から翌年にかけて0.24に減少したが、その後は増加し、近年では0.6~0.8と1990年代よりも高い値を示した。

一方、白馬村では2000~2001年度の三宅島火山噴火の影響が少なく、他の4地点ほど大きな減少は見られなかったが、近年は増加傾向にあり、1990年代後半と同程度の値である。

$\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 濃度比は1999年度の上田市を除き1.0以下のため降水の酸性化の原因として nss-SO_4^{2-} の寄与が大きいことを示している。また、濃度比の増加は3.1.2にも示したが nss-SO_4^{2-} 濃度の減少が大きく関与しており、これは燃料中の硫黄含有率の低減化が一つの要因と考えられる。

3.2 nss-SO_4^{2-} 及び NO_3^- と微量元素成分濃度の相関

大気エアロゾルにおける微量元素の主たる発生源は、Alは土壌、Niは石油燃焼、Mnは鉄鋼工業、Cu、Zn、Cd、およびPbは廃棄物焼却や鉄鋼工業とされている¹²⁾。

表2に nss-SO_4^{2-} 及び NO_3^- と微量元素成分濃度との相関を示す。

上田市では nss-SO_4^{2-} についてZnが、 NO_3^- についてAl及びZnが、微量元素成分ではAl-Cu、Fe-Cu及びFe-Pbの相関係数が0.8以上であった。鹿角ら⁶⁾は、上田市と同じ東信地域の軽井沢町で微量元素成分(Al、Fe、Cu、Zn及びPb)と、 nss-SO_4^{2-} 及び NO_3^- との間に高い相関が見られ、関東地方からの長距離

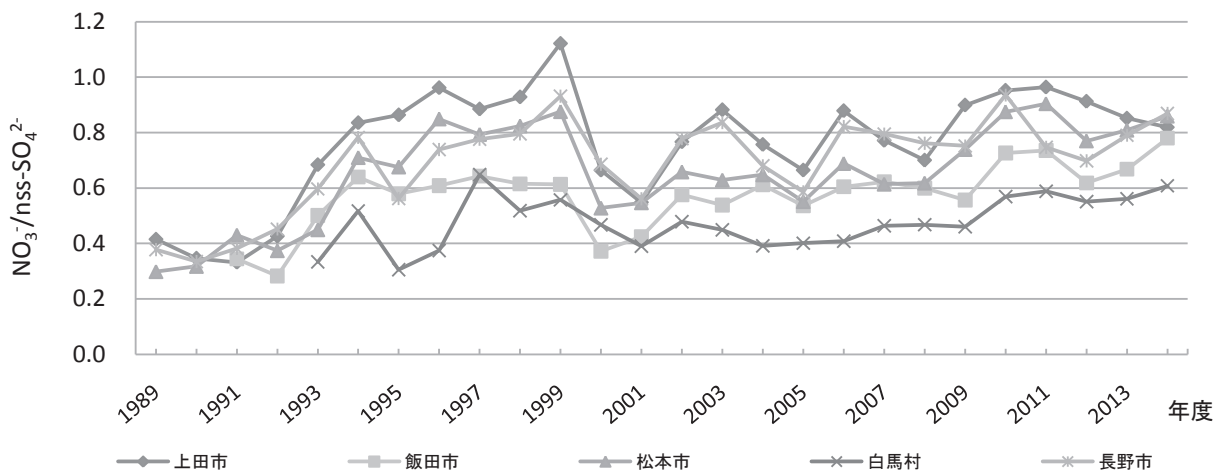


図4 $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 濃度比の経年変化

輸送を推察したと報告しているが、本報告では過去の報告とは異なる結果となった。

飯田市では nss-SO₄²⁻ について Al が、微量元素成分では Al-Fe, Al-Pb, Ni-Cu 及び Ni-Zn の相関係数が 0.8 以上であった。

松本市では高い相関は見られなかった。

長野市では nss-SO₄²⁻ について Al, Mn, Ni 及び Zn が、NO₃⁻ について Al, Mn, Zn 及び Pb が、微量元

素成分では Al-Pb, Mn-Zn, Fe-Pb 及び Ni-Zn の相関係数が 0.8 以上であった。

白馬村では NO₃⁻ については Mn が、微量元素成分では Fe-Ni の相関係数が 0.8 以上であった。鹿角ら¹³⁾は、白馬村で SO₄²⁻ と Pb が高い相関を示したと報告しているが、本報告では、白馬村で nss-SO₄²⁻ と相関を示した元素はなく、過去の報告とは異なる結果となった。本調査では微量元素に関するデータ

表2 nss-SO₄²⁻, NO₃⁻ 及び微量元素成分濃度の相関

上田市	nss-SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Al	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb
nss-SO ₄ ²⁻	—								
NO ₃ ⁻	0.84 *	—							
Al	0.68	0.90 *	—						
Mn	0.56	0.69	0.70	—					
Fe	0.40	0.71	0.76	0.71	—				
Ni	-0.02	0.20	0.31	-0.07	0.27	—			
Cu	0.47	0.74	0.88 *	0.55	0.88 *	0.50	—		
Zn	0.83 *	0.89 *	0.75	0.78 *	0.63	-0.10	0.55	—	
Pb	0.24	0.54	0.59	0.61	0.97 *	0.23	0.78 *	0.46	—

飯田市	nss-SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Al	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb
nss-SO ₄ ²⁻	—								
NO ₃ ⁻	0.84 *	—							
Al	0.90 *	0.70	—						
Mn	0.66	0.70	0.65	—					
Fe	0.71 *	0.49	0.84 *	0.72 *	—				
Ni	0.01	0.14	-0.05	0.53	0.24	—			
Cu	-0.28	-0.26	-0.22	0.18	0.08	0.85 *	—		
Zn	0.17	0.30	0.06	0.63	0.22	0.90 *	0.73 *	—	
Pb	0.76 *	0.61	0.85 *	0.66	0.74 *	0.27	0.18	0.43	—

松本市	nss-SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Al	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb
nss-SO ₄ ²⁻	—								
NO ₃ ⁻	0.94 *	—							
Al	0.35	0.23	—						
Mn	0.50	0.45	0.63	—					
Fe	-0.18	-0.09	0.42	0.31	—				
Ni	0.30	0.16	0.39	0.42	0.01	—			
Cu	0.08	0.13	0.33	0.56	0.55	0.39	—		
Zn	0.64	0.57	0.34	0.55	0.21	0.71 *	0.52	—	
Pb	0.11	0.01	0.75 *	0.27	0.07	0.53	0.29	0.14	—

長野市	nss-SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Al	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb
nss-SO ₄ ²⁻	—								
NO ₃ ⁻	0.91 *	—							
Al	0.86 *	0.91 *	—						
Mn	0.88 *	0.82 *	0.66	—					
Fe	0.38	0.55	0.63	0.16	—				
Ni	0.86 *	0.72 *	0.63	0.75 *	0.12	—			
Cu	0.33	0.35	0.33	0.08	0.27	0.60	—		
Zn	0.91 *	0.81 *	0.66	0.95 *	0.09	0.86 *	0.28	—	
Pb	0.69	0.81 *	0.83 *	0.41	0.84 *	0.47	0.42	0.40	—

白馬村	nss-SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Al	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb
nss-SO ₄ ²⁻	—								
NO ₃ ⁻	0.92 *	—							
Al	0.62	0.52	—						
Mn	0.78 *	0.83 *	0.71 *	—					
Fe	0.46	0.56	0.28	0.34	—				
Ni	0.53	0.68	0.13	0.42	0.94 *	—			
Cu	0.44	0.51	0.05	0.08	0.70	0.73 *	—		
Zn	0.61	0.50	0.24	0.24	-0.04	0.03	0.47	—	
Pb	0.19	-0.05	0.21	-0.05	-0.09	-0.14	0.04	0.07	—

: 0.8以上

* : 危険率1%で有意

数が少なく、より詳細な解析を行うためには、さらに調査や検討が必要であると考えられる。

文 献

- 1) 長野県環境部水大気環境課 (1986-2014) 大気汚染等測定結果
- 2) 環境庁大気保全局 (1988) 酸性雨等調査マニュアル
- 3) 環境庁大気保全局 (1990) 酸性雨等調査マニュアル (改訂版)
- 4) 環境省大気規制課 (1998) 湿性沈着モニタリング手引き書
- 5) 環境省水・大気環境局 (2001) 湿性沈着モニタリング手引き書 (第2版)
- 6) 鹿角孝男・塩澤憲一 (2002) 降水ろ過式採取法による長野県内の金属成分沈着量, 長野県衛生公害研究所研究報告, 25: 36-39
- 7) 薩摩林光・中込和徳・川村實・梶尾瑞王・植田洋匡 (2006) 三宅島火山ガスによる長野県の大気および降水への影響, 長野県環境保全研究所研究報告, 2: 29-36
- 8) 鹿角孝男・川村實・薩摩林光・西沢宏・野村健太郎 (2002) 長野県北部で観測された三宅島の火山ガスにより生成した高濃度硫酸エアロゾル, 大気環境学会誌, 37 (1): 75-80
- 9) 全国環境研協議会 (2015) 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
- 10) 藤田慎一・速水洋・高橋章・光瀬彦哲・三浦和彦・出田智義 (2012) 東京都狛江市における降水組成の経年変化, 環境科学会誌, 25 (1): 26-36
- 11) 藤田慎一 (2013) 日本列島における降水の $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 濃度比の経年変化, 大気環境学会誌, 48 (1): 12-19
- 12) 溝畑朗・真室哲雄 (1980) 堺における大気浮遊状物質中の諸元素の発生源の同定 (I), 大気環境学会誌, 15 (5): 198-206
- 13) 鹿角孝男・川村實・塩澤憲一・岩附正明・向井人史・村野健太郎 (2004) 八方尾根における降水中の微量金属成分測定, 環境科学会誌, 17 (2): 129-134

Long-term variation of acid deposition collected with filtration method in Nagano Prefecture

Toshinori KOBAYASHI¹, Takao KATSUNO², Kaede SHIMOZAKI³, Kazunori NAKAGOMI⁴,
Tetsuko WATANABE⁵, Fumiko OGUCHI¹ and Takumi MOROOKA¹

- 1 Recycling Society Division, Nagano Environmental Conservation Research Institute, 1978 Komemura Amori, Nagano 380-0944, Japan
- 2 Recycling Society Division, Nagano Environmental Conservation Research Institute, 1978 Komemura Amori, Nagano 380-0944, Japan
(Retired March 31, 2016)
- 3 Food and Pharmaceutical Sciences Division, Nagano Environmental Conservation Research Institute, 1978 Komemura Amori, Nagano 380-0944, Japan
- 4 Recycling Society Division, Nagano Environmental Conservation Research Institute, 1978 Komemura Amori, Nagano 380-0944, Japan
(Present: Atmospheric Environment Division, Nagano Environmental Conservation Research Institute, 1978 Komemura Amori, Nagano 380-0944, Japan)
- 5 Recycling Society Division, Nagano Environmental Conservation Research Institute, 1978 Komemura Amori, Nagano 380-0944, Japan
(Present: General Affairs and Research Planning Division, Nagano Environmental Conservation Research Institute, 1978 Komemura Amori, Nagano 380-0944, Japan)