

資 料

岐阜県における酸性雨の動向調査研究 (2013 年度～2018 年度)

菅原吉規, 金森信厚

要 旨

国設伊自良酸性雨測定所における 2013 年 4 月～2019 年 3 月まで過去 6 年間の湿性沈着(雨水)試料について微量金属元素の定量分析をおこない、沈着量を算出した。沈着量は全体として緩やかな減少傾向が見られた。また、非海塩性硫酸イオンと微量金属元素との相関を求めたところ Se, Sb, Zn, Cr 間は 0.9 以上, Cs, V 間は 0.85 以上の相関が認められた。金属元素間では Se, Sb, Zn 間で相互に 0.9 以上の相関が認められた。また, Cs, Pb 間及び Ce, La 間でも 0.9 以上の相関が認められた。

キーワード：大気汚染, 酸性雨, 成分分析

1 はじめに

酸性雨とは、二酸化硫黄 (SO_2) や窒素酸化物 (NO_x) などを起源とする酸性物質が雨・雪・霧などに溶け込み、通常より強い酸性を示す現象であり、河川や湖沼、土壌を酸性化して生態系に悪影響を与えるほか、コンクリートを溶かしたり、金属に錆を発生させたりして建造物や文化財に被害を与えるりと考えられている。

現在、岐阜県で継続的に酸性雨の採取・分析を行っているのは環境省より委託を受けた国設伊自良酸性雨測定所(図 1)のみであり²⁾、測定項目は pH, EC, イオン成分 8 種 (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) である³⁾。

本研究では、これらの項目に加えて誘導結合プラズマ質量分析装置(以下 ICP-MS)による無機金属成分の分析を加えることにより詳細な原因分析が可能となるか解析を行った。



図 1 国設伊自良酸性雨測定所

2 方法

2.1 試料

国設伊自良酸性雨測定所における

2013 年 4 月～2019 年 3 月までの湿性沈着(雨水)のうち、 $0.45 \mu\text{m}$ メンブレンフィルターろ過後冷蔵保管してあった試料について分析を行った。年度ごとの試料数は表 1 のとおりである。

2.2 分析

試料に硝酸を 1% 加えて 24 時間以上静置したのち ICP-MS (Agilent 7800) を用いて元素 30 種の定量分析を行った。測定元素は Na, Al, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Mo, Cd, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Sm, Hf, Ta, W, Pb, Th である。ただし, Na, K, Ca については試料採取時にイオンクロマトグラフで定量しているため、解析にはイオンクロマトグラフの結果を用いた。

表 1 採取年度ごとの試料数

採取年度	試料数
2013	39
2014	45
2015	40
2016	48
2017	44
2018	39
合計	255

3 解析

3.1 沈着量の算出

分析値と試料採取時の重量から算出した雨量を用いて定量した元素 30 種の単位面積当たりの沈着量 ($\mu\text{g}/\text{m}^2$) を算出した。

3.2 沈着量の推移の検討

測定した元素 30 種について、年度ごと及び季節ごとの沈着量の変動に増加または減少の傾向がみられるか解析を行った。

3.3 元素相互の関連性の検討

測定した元素 30 種それぞれと、試料採取当時イオンクロマトグラフにて測定した硫酸イオンのうち、非海塩性硫酸イオン（試料中のナトリウムイオンすべてが海水由来であるとみなして海水由来の硫酸イオンを算出し、硫酸イオン測定値から差し引いたもの。以下 $nss-SO_4^{2-}$ ）との相関係数を求めた。

4 結果と考察

4.1 各元素の沈着量について

定量分析を行った元素 30 種について総沈着量の水準を以下に示す（図 2）。

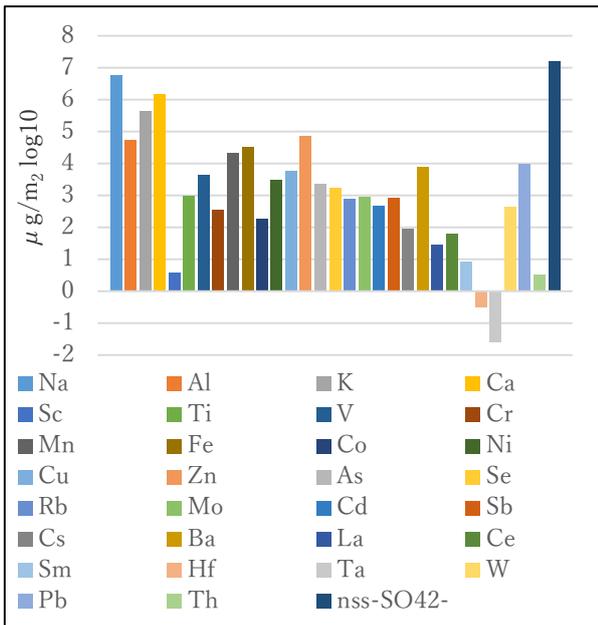


図 2 測定元素の沈着量

海塩由来である Na, K, Ca は高値を示した。

その他では土壌由来とされる Al, Mn, Fe, 廃棄物燃焼・金属精錬が成因とされる Zn, 鉱山・金属精錬が成因とされる Cu, As 等が比較的多く検出された。一方、Sc(72), Hf(42), Ta(2), Th(106) については検出率が 50%未満だった（カッコ内は検出数）。

4.2 沈着量の推移について

各元素 6 年間の総沈着量を 6 で除した値を 100 として沈着量の年次推移を以下に示す（図 3）。年度ごとの雨量変化は 15%以下であった。

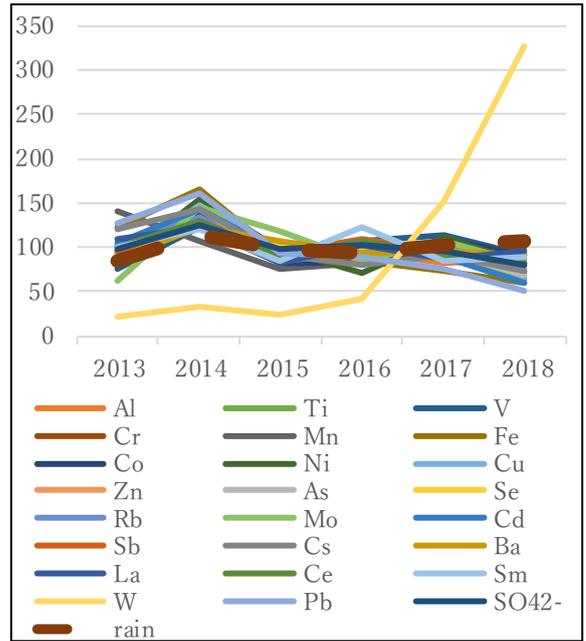


図 3 測定元素の年次推移

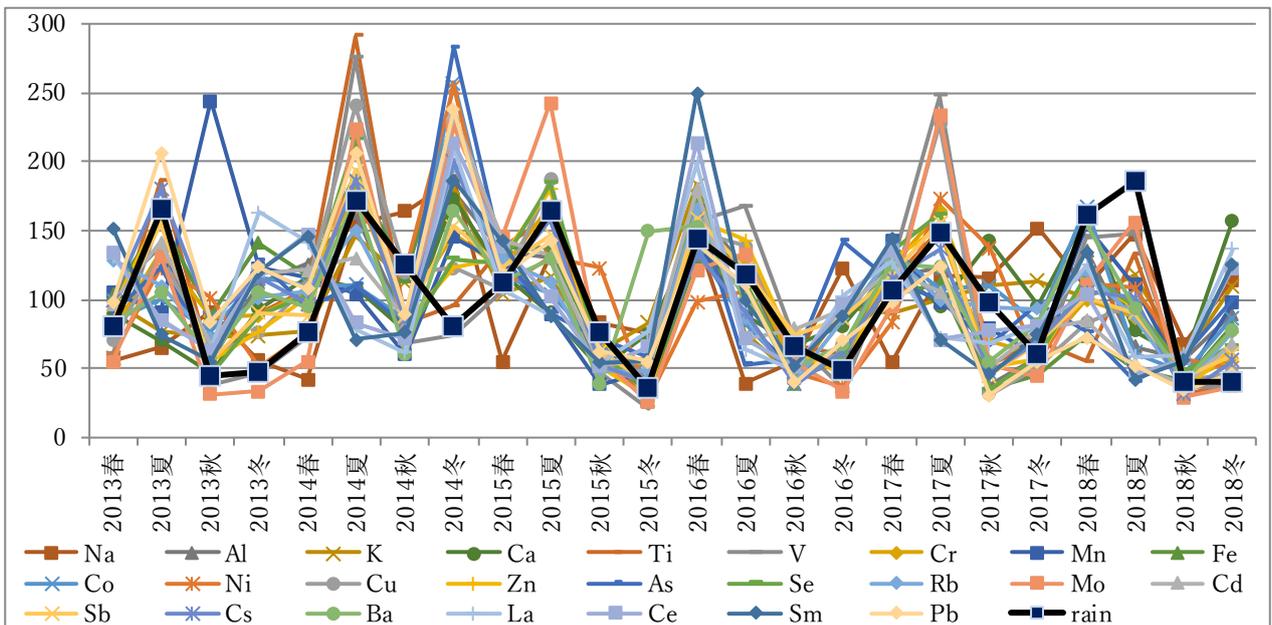


図 4 四半期別沈着量推移

特に Pb については低下傾向がみられた。ただし、W については顕著な増加傾向がみられた。

季節的変動はおおむね降雨量に比例しており、春季及び夏季に高く秋季及び冬季には減少する傾向がみられた。しかし、沈着量が高かった 2014 年度については冬季も高い水準を示した(図 4)。

4.3 元素相互の関連について

元素 30 種及び nss-SO₄²⁻について、各試料ごとに濃度を比較して相関係数を求めた(表 2)。化石燃料の燃焼が主な由来と考えられる nss-SO₄²⁻と Se, Sb, Zn, Cr 間には 0.9 以上, Cs, V 間には 0.85 以上の高い相関が認められた。同様に Se, Sb, Zn 間で相互に 0.9 以上の相関が認められた。また, Cs, Pb 間及び Ce, La 間でも 0.9 以上の相関が認められた。一般に土壌由来元素と言われている

Al, Ti, Fe, Ba, Co, Ce 間についてあまり高い相関が認められなかった。同様に石油燃焼が由来とされる Ni, V 間でも低い相関となった。これらは試料の前処理としてメンブレンフィルターによる粗大粒子の除去を行っていることが原因と考えられる。

5 まとめ

国設伊自良酸性雨測定所における 2013 年 4 月～2019 年 3 月まで過去 6 年間の湿性沈着(雨水)試料について微量金属元素の定量分析をおこない、当該地域における微量金属元素の沈着量とその推移に関する知見を得た。今後も継続して測定することにより岐阜県の大気汚染状況を把握する一助になると思われる。

表 2 各元素及び nss-SO₄²⁻の相関関係

	Se	Sb	Zn	Cr	Cs	Al	Rb	Fe	Pb	Cd	Ba	Cu	V	Ce	Co	As	Ca	K	Ti	Sm	Mo	La	Ni	Mn	Na	Th	Sc	Ta	Hf	W	nss-SO ₄ ²⁻
Se	1.00	0.93	0.93	0.89	0.90	0.81	0.79	0.79	0.84	0.78	0.68	0.79	0.86	0.55	0.58	0.65	0.52	0.56	0.78	0.53	0.74	0.47	0.61	0.40	0.35	0.21	0.27	0.17	0.18	0.29	0.95
Sb	0.93	1.00	0.94	0.89	0.90	0.80	0.80	0.83	0.88	0.84	0.68	0.80	0.82	0.55	0.57	0.72	0.48	0.55	0.78	0.51	0.67	0.47	0.61	0.38	0.33	0.16	0.19	0.14	0.18	0.26	0.93
Zn	0.93	0.94	1.00	0.90	0.90	0.82	0.77	0.79	0.83	0.75	0.66	0.82	0.85	0.51	0.59	0.58	0.53	0.55	0.78	0.48	0.70	0.43	0.63	0.40	0.37	0.16	0.29	0.23	0.13	0.30	0.95
Cr	0.89	0.89	0.90	1.00	0.86	0.85	0.78	0.82	0.83	0.75	0.74	0.81	0.77	0.61	0.65	0.62	0.56	0.56	0.70	0.56	0.65	0.53	0.66	0.45	0.35	0.19	0.15	0.10	0.19	0.23	0.90
Cs	0.90	0.90	0.90	0.86	1.00	0.81	0.82	0.85	0.92	0.86	0.65	0.73	0.70	0.60	0.58	0.73	0.48	0.54	0.68	0.53	0.60	0.54	0.56	0.45	0.34	0.12	0.29	0.20	0.20	0.27	0.89
Al	0.81	0.80	0.82	0.85	0.81	1.00	0.77	0.86	0.80	0.76	0.73	0.71	0.61	0.76	0.69	0.64	0.66	0.55	0.56	0.67	0.49	0.72	0.51	0.47	0.34	0.33	0.27	0.23	0.24	0.16	0.83
Rb	0.79	0.80	0.77	0.78	0.82	0.77	1.00	0.77	0.75	0.79	0.71	0.61	0.58	0.78	0.67	0.74	0.70	0.81	0.60	0.71	0.53	0.69	0.52	0.57	0.52	0.34	0.19	0.09	0.19	0.18	0.77
Fe	0.79	0.83	0.79	0.82	0.85	0.86	0.77	1.00	0.87	0.82	0.60	0.71	0.59	0.69	0.62	0.75	0.53	0.48	0.63	0.62	0.49	0.60	0.51	0.44	0.26	0.27	0.16	0.07	0.27	0.06	0.82
Pb	0.84	0.88	0.83	0.83	0.92	0.80	0.75	0.87	1.00	0.88	0.63	0.73	0.64	0.58	0.52	0.78	0.37	0.48	0.67	0.48	0.53	0.51	0.50	0.37	0.27	0.06	0.12	0.08	0.22	0.09	0.84
Cd	0.78	0.84	0.75	0.75	0.86	0.76	0.79	0.82	0.88	1.00	0.59	0.58	0.49	0.72	0.58	0.89	0.50	0.49	0.53	0.64	0.39	0.63	0.40	0.40	0.25	0.22	0.14	0.05	0.23	0.05	0.75
Ba	0.68	0.68	0.66	0.74	0.65	0.73	0.71	0.60	0.63	0.59	1.00	0.59	0.57	0.60	0.60	0.53	0.59	0.65	0.50	0.52	0.51	0.58	0.47	0.47	0.40	0.31	0.21	0.15	0.13	0.19	0.66
Cu	0.79	0.80	0.82	0.81	0.73	0.71	0.61	0.71	0.73	0.58	0.59	1.00	0.78	0.39	0.47	0.44	0.37	0.50	0.72	0.33	0.67	0.33	0.59	0.30	0.39	0.05	0.16	0.14	0.08	0.30	0.82
V	0.86	0.82	0.85	0.77	0.70	0.61	0.58	0.59	0.64	0.49	0.57	0.78	1.00	0.25	0.41	0.35	0.35	0.45	0.81	0.25	0.85	0.19	0.68	0.29	0.31	0.05	0.26	0.23	0.03	0.45	0.88
Ce	0.55	0.55	0.51	0.61	0.60	0.76	0.78	0.69	0.58	0.72	0.60	0.39	0.25	1.00	0.63	0.69	0.73	0.60	0.28	0.89	0.23	0.92	0.30	0.46	0.35	0.47	0.14	0.02	0.24	-0.03	0.53
Co	0.58	0.57	0.59	0.65	0.58	0.69	0.67	0.62	0.52	0.58	0.60	0.47	0.41	0.63	1.00	0.54	0.68	0.51	0.38	0.61	0.41	0.56	0.64	0.47	0.34	0.44	0.25	0.16	0.19	0.10	0.59
As	0.65	0.72	0.68	0.62	0.73	0.64	0.74	0.75	0.78	0.89	0.53	0.44	0.35	0.69	0.54	1.00	0.48	0.50	0.40	0.63	0.29	0.59	0.34	0.35	0.28	0.27	0.09	0.00	0.29	0.00	0.61
Ca	0.52	0.48	0.53	0.56	0.48	0.66	0.70	0.53	0.37	0.50	0.59	0.37	0.35	0.73	0.68	0.48	1.00	0.64	0.33	0.69	0.33	0.69	0.38	0.54	0.50	0.69	0.28	0.13	0.14	0.14	0.50
K	0.56	0.55	0.55	0.56	0.54	0.55	0.81	0.48	0.48	0.49	0.65	0.50	0.45	0.60	0.51	0.50	0.64	1.00	0.44	0.53	0.48	0.55	0.45	0.48	0.85	0.30	0.20	0.10	0.03	0.24	0.52
Ti	0.78	0.78	0.78	0.70	0.68	0.56	0.60	0.63	0.67	0.53	0.50	0.72	0.81	0.28	0.38	0.40	0.33	0.44	1.00	0.31	0.72	0.21	0.54	0.29	0.29	0.04	0.11	-0.04	0.08	0.26	0.80
Sm	0.53	0.51	0.48	0.56	0.53	0.67	0.71	0.62	0.48	0.64	0.52	0.33	0.25	0.89	0.61	0.63	0.69	0.53	0.31	1.00	0.23	0.77	0.27	0.43	0.29	0.55	0.19	-0.06	0.23	-0.01	0.52
Mo	0.74	0.67	0.70	0.65	0.60	0.49	0.53	0.49	0.53	0.39	0.51	0.67	0.85	0.23	0.41	0.29	0.33	0.48	0.72	0.23	1.00	0.18	0.67	0.23	0.40	0.05	0.27	0.18	-0.03	0.37	0.74
La	0.47	0.47	0.43	0.53	0.54	0.72	0.69	0.60	0.51	0.63	0.58	0.33	0.19	0.92	0.56	0.59	0.69	0.55	0.21	0.77	0.18	1.00	0.23	0.46	0.36	0.41	0.14	0.04	0.23	0.02	0.44
Ni	0.61	0.61	0.63	0.66	0.56	0.51	0.52	0.51	0.50	0.40	0.47	0.59	0.68	0.30	0.64	0.34	0.38	0.45	0.54	0.27	0.67	0.23	1.00	0.30	0.35	0.10	0.25	0.17	-0.01	0.32	0.65
Mn	0.40	0.38	0.40	0.45	0.45	0.47	0.57	0.44	0.37	0.40	0.47	0.30	0.29	0.46	0.47	0.35	0.54	0.48	0.29	0.43	0.23	0.46	0.30	1.00	0.35	0.34	0.19	0.10	0.12	0.17	0.41
Na	0.35	0.33	0.37	0.35	0.34	0.34	0.52	0.26	0.27	0.25	0.40	0.39	0.31	0.35	0.34	0.28	0.50	0.85	0.29	0.29	0.40	0.36	0.35	0.35	1.00	0.16	0.18	0.11	-0.04	0.24	0.30
Th	0.21	0.16	0.16	0.19	0.12	0.33	0.34	0.27	0.06	0.22	0.31	0.05	0.05	0.47	0.44	0.27	0.69	0.30	0.04	0.55	0.05	0.41	0.10	0.34	0.16	1.00	0.25	0.04	0.15	0.01	0.21
Sc	0.27	0.19	0.29	0.15	0.29	0.27	0.19	0.16	0.12	0.14	0.21	0.16	0.26	0.14	0.25	0.09	0.28	0.20	0.11	0.19	0.27	0.14	0.25	0.19	0.18	0.25	1.00	0.65	-0.03	0.48	0.26
Ta	0.17	0.14	0.23	0.10	0.20	0.23	0.09	0.07	0.08	0.05	0.15	0.14	0.23	0.02	0.16	0.00	0.13	0.10	-0.04	-0.06	0.18	0.04	0.17	0.10	0.11	0.04	0.65	1.00	-0.02	0.28	0.20
Hf	0.18	0.18	0.13	0.19	0.20	0.24	0.19	0.27	0.22	0.23	0.13	0.08	0.03	0.24	0.19	0.29	0.14	0.03	0.08	0.23	-0.03	0.23	-0.01	0.12	-0.04	0.15	-0.03	-0.02	1.00	-0.06	0.16
W	0.29	0.26	0.30	0.23	0.27	0.16	0.18	0.06	0.09	0.05	0.19	0.30	0.45	-0.03	0.10	0.00	0.14	0.24	0.26	-0.01	0.37	0.02	0.32	0.17	0.24	0.01	0.48	0.28	-0.06	1.00	0.30
nss-SO ₄ ²⁻	0.95	0.93	0.95	0.90	0.89	0.83	0.77	0.82	0.84	0.75	0.66	0.82	0.88	0.53	0.59	0.61	0.50	0.52	0.80	0.52	0.74	0.44	0.65	0.41	0.30	0.21	0.26	0.20	0.16	0.32	1.00

文献

- 1) 辻野 喜夫:大気環境学会誌 33 巻 6 号 p94-103 1998
- 2) 環境省:酸性雨長期モニタリング計画(平成 14 年 3 月)

- 3) 環境省:湿性沈着モニタリング手引き書(第 2 版 平成 13 年 3 月)
- 4) 日置正ほか:大気環境学会誌 44 巻 2 号 p91-101 2009

Research on trends in acid rain in Gifu Prefecture (2013-2018)

Yoshiki SUGAHARA, Nobuatsu KANAMORI

Gifu Prefectural Research Institute for Health and Environmental Sciences:
1-1, Naka-fudogaoka, Kakamigahara, Gifu 504-0838, Japan