

佐賀県における酸性雨調査（第10報）

成富裕子*、鶴田優子、土井由紀子**、光武隆久（*現健康福祉本部業務課、**元環境センター）

キーワード：酸性雨、湿性沈着、イオンクロマトグラフィー

はじめに

佐賀県では昭和61年度から酸性雨調査を実施しており所報に報告している。^{1~6)}

平成7年度からは従来のろ過式採取法に加え、降水時開放型捕集装置も用いて調査した。平成16年度から、佐賀市において降水時開放型捕集装置のみで採取し、現在全国環境研協議会の第4次酸性雨全国調査に参加している。

今回、平成11年度から平成16年度までの降水時開放型捕集装置での調査のとりまとめを行った。

調査地点の概要

佐賀市：県環境センター

緯度：33・16・09

経度：130・16・29

標高：4m

海岸からの距離：11km

佐賀市は北の脊振山系と南の有明海を有する佐賀平野の中央部に位置する人口約17万人の県庁所在地である。雨水採取場所は、約100m南に国道34号線が東西に走り、南へ延びる国道208号線と陸橋で交差しているところにある。周辺は、住宅・田畑で、国道沿いは事業所、レストラン等が並んでいる。

調査方法

雨水の採取：降水時開放型捕集装置
(Wet-onlyサンプラー)

捕集装置：小笠原計器製作所 US-400

捕集面積：1000 (cm²)

捕集間隔：1週間毎

採取中の試料冷却等：なし

サンプラー設置位置：地表

採取した試料は貯水量を計量後、あらかじめ超純水で洗浄したメンブランフィルターで濾過し、濾液を測定用とした。

調査項目：pH、電気伝導率 (EC)、SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻、NH₄⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、K⁺、Na⁺

pH：pH計（ガラス電極法）

電気伝導率：電気伝導率計

各イオン成分：イオンクロマトグラフ
(DIONEX製 DX-AQ)

分析方法は、湿性沈着モニタリング手引き書（第2版）に準拠した。

結果と考察

(1) 測定データの欠測

自動雨水採取装置の故障により平成13年11月のデータが欠測である。

(2) 降水量とpH、電気伝導率 (EC)

6年間の降水量とpH、EC、各イオン成分濃度を加重平均した年平均値を表1に示す。

年降水量は1522.1~2130.5mmの範囲にあり、平均1852.8mmであった。

年平均pHは4.65から4.80の範囲で平均4.75であり、6年間で大きな変動はなかった。

年平均電気伝導率は1.41~2.00mS/mで平均は1.59であった。

全国環境研協議会の第3次調査、第4次調査の全国平均（平成11、12、13、15年度）^{7~10)}を表2に示す。全国平均と比較す

ると、降水量は佐賀県が多く、pHは同じレベルであり、ECは低かった。

表1 イオン成分等の加重平均濃度（佐賀県）

| 佐賀 | 降水量 (mm) | pH | 導電率 (mS/m) | イオン成分等 ($\mu\text{mol/l}$) | | | | | | | | | | | |
|-------|-------------|------|---------------|---------------------------------|-----------------|---------------|-----------------|---------------|--------------|------------------|------------------|--------------|------------------------|----------------------|--|
| | | | | SO_4^{2-} | NO_3^- | Cl^- | NH_4^+ | Na^+ | K^+ | Ca^{2+} | Mg^{2+} | H^+ | nss SO_4^{2-} | nss Ca^{2+} | $\text{NO}_3^-/\text{nssSO}_4^{2-}$ 等量比 |
| H11年度 | 2,131 | 4.77 | 1.46 | 14.2 | 11.0 | 25.2 | 17.1 | 19.9 | 1.2 | 4.8 | 2.2 | 17.0 | 13.0 | 4.4 | 0.42 |
| H12年度 | 1,761 | 4.75 | 1.71 | 18.0 | 14.2 | 24.5 | 18.0 | 23.4 | 1.4 | 8.0 | 2.9 | 17.9 | 16.5 | 7.5 | 0.43 |
| H13年度 | 1,740 | 4.70 | 1.54 | 15.8 | 11.3 | 24.9 | 14.5 | 21.6 | 1.0 | 3.8 | 2.5 | 19.7 | 14.5 | 3.4 | 0.39 |
| H14年度 | 1,522 | 4.65 | 2.00 | 20.4 | 14.8 | 40.8 | 20.7 | 31.4 | 1.8 | 5.2 | 4.5 | 22.3 | 18.5 | 4.6 | 0.40 |
| H15年度 | 1,907 | 4.80 | 1.41 | 14.8 | 12.4 | 24.2 | 17.6 | 19.6 | 1.2 | 4.4 | 2.9 | 15.7 | 13.6 | 3.9 | 0.45 |
| H16年度 | 2,056 | 4.79 | 1.51 | 14.0 | 13.3 | 27.1 | 14.3 | 23.7 | 1.4 | 3.5 | 3.1 | 16.0 | 12.6 | 3.0 | 0.53 |
| 最大 | 2,131 | 4.80 | 2.00 | 20.4 | 14.8 | 40.8 | 20.7 | 31.4 | 1.8 | 8.0 | 4.5 | 22.3 | 18.5 | 7.5 | 0.53 |
| 最小 | 1,522 | 4.65 | 1.41 | 14.0 | 11.0 | 24.2 | 14.3 | 19.6 | 1.0 | 3.5 | 2.2 | 15.7 | 12.6 | 3.0 | 0.39 |
| 加重平均 | 1,853 | 4.75 | 1.59 | 16.0 | 12.7 | 27.4 | 16.9 | 22.9 | 1.3 | 4.9 | 3.0 | 17.9 | 14.6 | 4.4 | - |

表2 イオン成分等の加重平均濃度（全国平均）

| 全国平均 | 降水量 (mm) | pH | 導電率 (mS/m) | イオン成分等 ($\mu\text{mol/l}$) | | | | | | | | | | | |
|-------|-------------|------|---------------|---------------------------------|-----------------|---------------|-----------------|---------------|--------------|------------------|------------------|--------------|------------------------|----------------------|--|
| | | | | SO_4^{2-} | NO_3^- | Cl^- | NH_4^+ | Na^+ | K^+ | Ca^{2+} | Mg^{2+} | H^+ | nss SO_4^{2-} | nss Ca^{2+} | $\text{NO}_3^-/\text{nssSO}_4^{2-}$ 等量比 |
| H11年度 | 1,668 | 4.81 | 2.21 | 20.8 | 17.7 | 74.3 | 22.0 | 63.3 | 2.7 | 8.9 | 8.6 | 15.5 | 17.0 | 7.5 | 0.52 |
| H12年度 | 1,758 | 4.64 | 2.38 | 24.0 | 19.1 | 60.8 | 22.3 | 51.7 | 2.5 | 8.8 | 7.1 | 22.9 | 20.9 | 7.7 | 0.46 |
| H13年度 | 1,712 | 4.61 | 2.40 | 21.1 | 17.2 | 65.4 | 19.4 | 57.0 | 2.7 | 6.3 | 6.8 | 24.5 | 17.7 | 5.1 | 0.49 |
| H14年度 | | | | | | | | | | | | | | | |
| H15年度 | 1,729 | 4.63 | 2.49 | 21.2 | 19.1 | 71.5 | 22.6 | 60.6 | 3.0 | 5.9 | 7.3 | 23.4 | 17.6 | 4.6 | 0.54 |

全国環境研会誌：第26巻 第2号，第27巻 第2号，第28巻 第3号，第30巻 第2号より引用

(3) イオン成分濃度

ほとんど海塩由来と考えられる Na^+ 、 Cl^- については次のとおりである。

年平均 Na^+ 濃度は、 $19.6\sim 31.4\mu\text{mol/l}$ の範囲であり、加重平均は $22.9\mu\text{mol/l}$ であった。

年平均 Cl^- 濃度は、 $24.2\sim 40.8\mu\text{mol/l}$ の範囲であり、加重平均は $27.4\mu\text{mol/l}$ であった。

全国平均と比較すると Na^+ 、 Cl^- 濃度は全国の約 $1/3\sim 1/2$ 程度であった。

次に大気汚染物質由来と考えられるnss- SO_4^{2-} (注)、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、nss- Ca^{2+} (注)については次のとおりである。

酸性雨の原因となる酸性成分については、硫酸の指標である年平均nss- SO_4^{2-} 濃度は、 $12.6\sim 18.5\mu\text{mol/l}$ の範囲であり、加重平均は $14.6\mu\text{mol/l}$ であった。また、硝酸の指標

である年平均 NO_3^- 濃度は、 $11.0\sim 14.8\mu\text{mol/l}$ の範囲であり、加重平均は $12.7\mu\text{mol/l}$ であった。

全国平均と比較するとnss- SO_4^{2-} 濃度、 NO_3^- 濃度とも全国平均より低濃度であった。

一方、酸性を中和する塩基性成分については、年平均 NH_4^+ 濃度が、 $14.3\sim 20.7\mu\text{mol/l}$ の範囲であり、加重平均は $16.9\mu\text{mol/l}$ であった。また、塩基性カルシウム化合物の年平均nss- Ca^{2+} 濃度は、 $3.0\sim 7.5\mu\text{mol/l}$ の範囲であ

(注) 海水成分以外に由来する硫酸イオン、カルシウムイオン。nssとはnon sea salt(非海塩性)のこと。降水中成分は海水由来成分(海塩)と海塩由来以外の成分に分けられる。降水中に含まれる Na^+ すべて海塩由来であると仮定し、海水由来の成分濃度の比率は海水、大気、降水中と変化しないと仮定して算出するものである。¹¹⁾

り、加重平均は $4.4 \mu\text{mol/l}$ であった。

全国平均と比較すると NH_4^+ 、 nss-Ca^{2+} 濃度ともに全国平均より低濃度であった。

この6年間についてみると、年間雨量が少なかった平成14年度のイオン成分濃度が高かった。

nss-Ca^{2+} については、平成12年度が高かったが、これは黄砂飛来日数が多かったためと考えられた。

酸性化に対する寄与割合の指標である $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 等量濃度比の年平均値は、平成11から15年度は0.39~0.45であり、硝酸イオンより硫酸イオンによる寄与が大きかった。平成16年度は0.53で他の年度に比べて硝酸イオンの寄与が大きかった。これは NO_3^- 沈着量が平成16年度若干高かったためと考える。

6年間の $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 等量濃度比は全国平均より低かった。

(4) 降水量、pH、EC、イオン成分濃度の季節変動

6年間のイオン成分濃度等の年度別季節

変動を図1に示す。

降水量は梅雨、台風が多い6~9月が多く、平成14年度は6~9月が他の年より少なかったことから6年間で最低の降水量となった。

pHは雨量の少ない10~2月に低く、雨量の多い6~9月に高い傾向があった。

伝導率は雨量の少ない10~2月に高く、雨量の多い6~9月に低い傾向があった。

nss-SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 濃度は夏に低く、冬に上昇する傾向があった。

nss-Ca^{2+} 濃度は1月~4月の黄砂飛来時期に最大になり、他は大きな季節変動はなかった。

全国的な特徴、 nss-SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 濃度は夏に低く冬に高い報告¹⁰⁾と同じであった。硫酸と硝酸の寄与をみる $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 等量濃度比は年間を通じ大きな季節変動は見られなかった。

なお、平成11年度の12月は降水量が少なく、各イオン成分の濃度が高かったので、グラフ上では省いた。

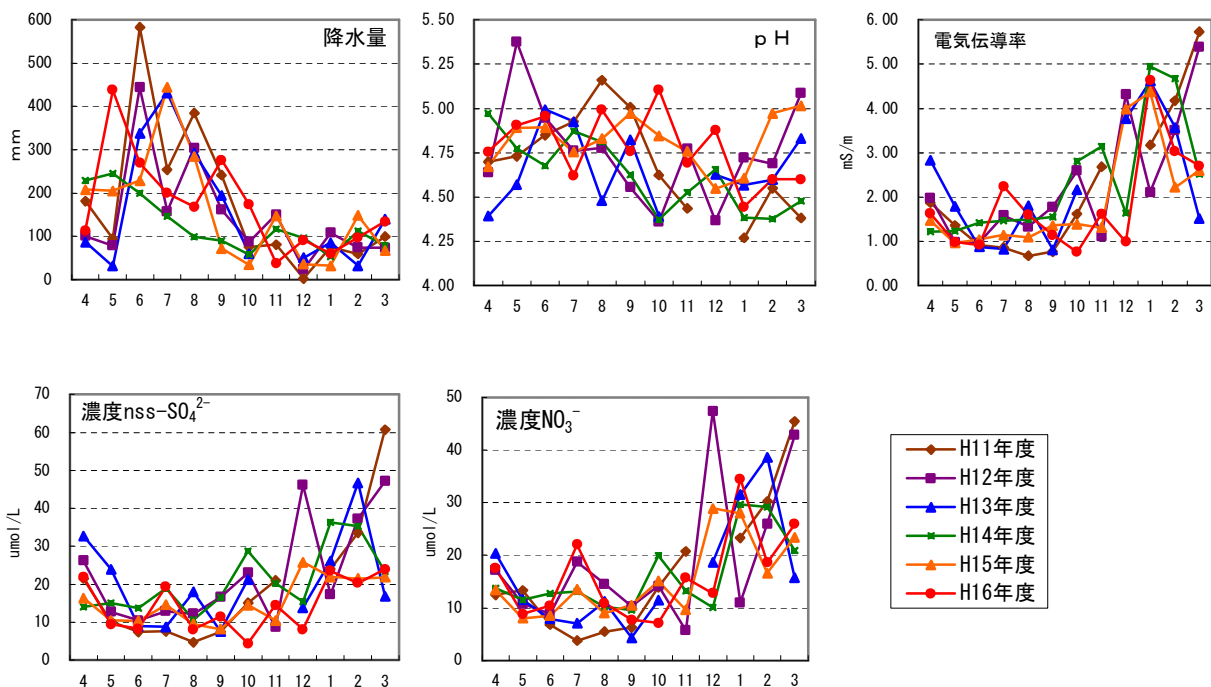


図1 6年間のイオン成分等の年度別季節変動 (1/2)

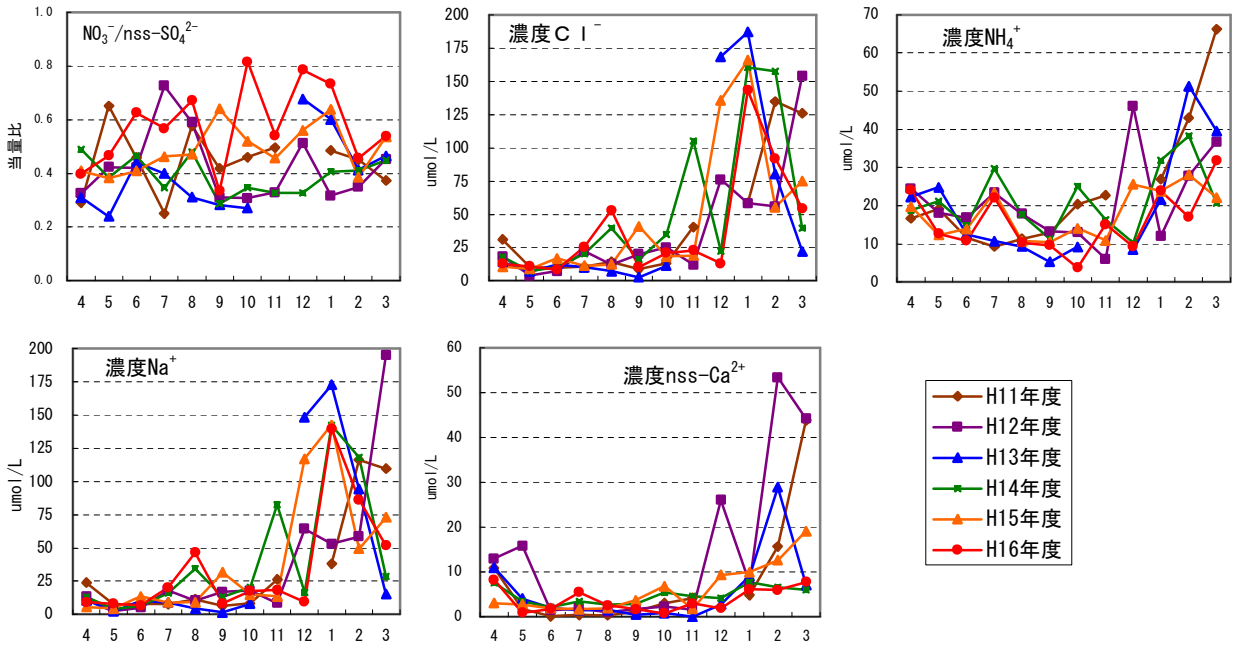


図1 6年間のイオン成分等の年度別季節変動(2/2)

(5) イオン成分組成 (%)

イオン成分組成の6年間平均したグラフを図2に示す。Na⁺、Cl⁻等海塩由来イオンは、全陽イオンの34%、陰イオンの42%を占め、全国平均¹²⁾ 60~70%に比べると低かった。佐賀県においては陽、陰イオンに占める海塩成分の割合が低く、非海塩成分の割合が高かった。

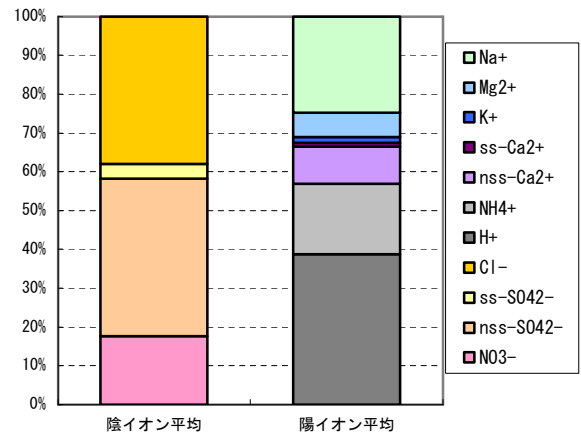


図2 イオン成分組成

(6) イオン成分年沈着量

6年間のイオン成分年沈着量を表3に示す。

海塩成分Na⁺沈着量は、37.4~48.7mmol/m²/年の範囲であり、平均は42.5mmol/m²/年であった。

海塩成分Cl⁻沈着量は、43.2~62.1mmol/m²/年の範囲であり、平均は50.7mmol/m²/年であった。

非海塩成分nss-SO₄²⁻沈着量は、25.2~29.1mmol/m²/年の範囲であり、平均は27.0mmol/m²/年であった。

NO₃⁻沈着量は、19.7~27.3mmol/m²/年の範囲

であり、平均は23.6mmol/m²/年であった。

酸性を中和する塩基性成分については次のとおりである。

NH₄⁺沈着量は、25.2~36.4mmol/m²/年の範囲であり、平均は31.3mmol/m²/年であった。

塩基性カルシウム化合物のnss-Ca²⁺沈着量は、5.9~13.1mmol/m²/年の範囲であり、平均は8.2mmol/m²/年であった。

H⁺沈着量は、30.0~36.3mmol/m²/年の範囲であり、平均は33.2mmol/m²/年であった。

全国平均^{7~10)}と比較すると、Na⁺、Cl⁻沈着量は全国の約1/2であり、NO₃⁻沈着量は全国より低く、nss-Ca²⁺沈着量は全国と変わらない

レベルであった。NH₄⁺、nss-SO₄²⁻沈着量は平成11年度のみ全国より高く、12年度以降は全国平均より低かった。

6年間でnss-SO₄²⁻沈着量はあまり変動がなく、NO₃⁻沈着量は平成16年度に若干高くな

っていた。NH₄⁺沈着量は平成11年度が高かったがその後あまり変動がなかった。

nss-Ca²⁺沈着量は平成11、12年度が高かったが、その後あまり変動はなかった。

表3 イオン成分等の年間沈着量

| | 降水量 (mm) | (mmol/m ²) | | | | | | | | | | |
|-------|-------------|-------------------------------|----------------------------------|------------------------------|-----------------|----------------|------------------------------|-----------------|----------------|------------------|---------------------|------------------|
| | | SO ₄ ²⁻ | nssSO ₄ ²⁻ | NO ₃ ⁻ | Cl ⁻ | H ⁺ | NH ₄ ⁺ | Na ⁺ | K ⁺ | Ca ²⁺ | nssCa ²⁺ | Mg ²⁺ |
| H11年度 | 2,131 | 30.3 | 27.8 | 23.4 | 53.6 | 36.3 | 36.4 | 42.3 | 2.5 | 10.2 | 9.3 | 4.8 |
| H12年度 | 1,761 | 31.6 | 29.1 | 24.9 | 43.2 | 31.5 | 31.7 | 41.2 | 2.5 | 14.0 | 13.1 | 5.1 |
| H13年度 | 1,740 | 27.4 | 25.2 | 19.7 | 43.4 | 34.3 | 25.2 | 37.5 | 1.8 | 6.7 | 5.9 | 4.4 |
| H14年度 | 1,522 | 31.0 | 28.2 | 22.5 | 62.1 | 34.0 | 31.5 | 47.7 | 2.7 | 8.0 | 6.9 | 6.9 |
| H15年度 | 1,907 | 28.3 | 26.0 | 23.6 | 46.2 | 30.0 | 33.5 | 37.4 | 2.3 | 8.3 | 7.5 | 5.4 |
| H16年度 | 2,056 | 28.8 | 25.9 | 27.3 | 55.7 | 33.0 | 29.4 | 48.7 | 2.9 | 7.3 | 6.2 | 6.4 |
| 最大 | 2,131 | 31.6 | 29.1 | 27.3 | 62.1 | 36.3 | 36.4 | 48.7 | 2.9 | 14.0 | 13.1 | 6.9 |
| 最小 | 1,522 | 27.4 | 25.2 | 19.7 | 43.2 | 30.0 | 25.2 | 37.4 | 1.8 | 6.7 | 5.9 | 4.4 |
| 加重平均 | 1,853 | 29.6 | 27.0 | 23.6 | 50.7 | 33.2 | 31.3 | 42.5 | 2.5 | 9.1 | 8.2 | 5.5 |

(7) 季節変動

イオン成分年沈着量等の年度別季節変動のグラフを図3に示す。

H⁺沈着量は、降水量が梅雨、夏季に少なかった平成14年度以外で、5月から8月に多かった。

nss-SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺沈着量は冬に低く、夏に高い傾向があった。

nss-Ca²⁺は、黄砂の飛来時期である春に最大となっていた。

平成15年7月はnss-SO₄²⁻、NO₃⁻とも他の月より高い値であったが、NH₄⁺沈着量も高かったため中和され、H⁺沈着量は少し低めの値となっていることが考えられた。

平成13年8月のnss-SO₄²⁻、NO₃⁻沈着量は平成15年7月よりも低い値であったが、中和するNH₄⁺沈着量が他の月と比べそれほど高い値でなかったためにH⁺沈着量が高い値になっていることが考えられた。

平成14年の3～4月は全国的に大規模な黄砂飛来があった。平成14年の黄砂飛来を観測した日は表5のとおりである。

2月から5月を表6のように3つの期間に区切り、各期間中のイオン成分を加重平均し、イオン成分組成(%)を図4に示す。黄砂飛来のなかった期間Ⅰ、Ⅲと飛来があった期間Ⅱを比較すると、次のことがわかった。

黄砂飛来期間は海塩由来成分Na⁺、ss-Mg⁺、K⁺、ss-Ca²⁺、Cl⁻濃度の割合が高くなっていた。黄砂飛来期間はH⁺濃度の割合が低く、nss-Ca²⁺、nss-Mg²⁺濃度の割合が高くなっていた。このことより、黄砂のアルカリ土類成分が降水に溶け込むことにより、H⁺濃度を低くし、東シナ海を渡る時に黄砂粒子に付着した海塩成分も降水に含まれていることが考えられた。

表4 黄砂飛来日数 (日)

| 年度 | H11 | H12 | H13 | H14 | H15 | H16 |
|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 黄砂飛来日 | 8 | 24 | 24 | 16 | 6 | 7 |

(佐賀気象台気象月報より)

(8) 黄砂の影響

近年黄砂の飛来日が増加している。期間中の黄砂飛来日数は表4のとおりである。特に

表5 平成14年 黄砂飛来日 (日)

| 3月 | 4月 | 11月 |
|------------------------------------|--|--------|
| 15, 16, 17 18, 21, 22 23, 31 | 1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10 11, 12, 13, 14, 15, 17, 18 | 12, 13 |

(佐賀気象台気象月報より)

表6

| | 期間 | 降水量 (mm) | 黄砂飛来日 (日) |
|-----|-----------|-------------|--------------|
| 期間Ⅰ | 2/19~3/15 | 105.5 | 0 |
| 期間Ⅱ | 3/18~4/22 | 259.7 | 23 |
| 期間Ⅲ | 4/22~5/20 | 258 | 0 |

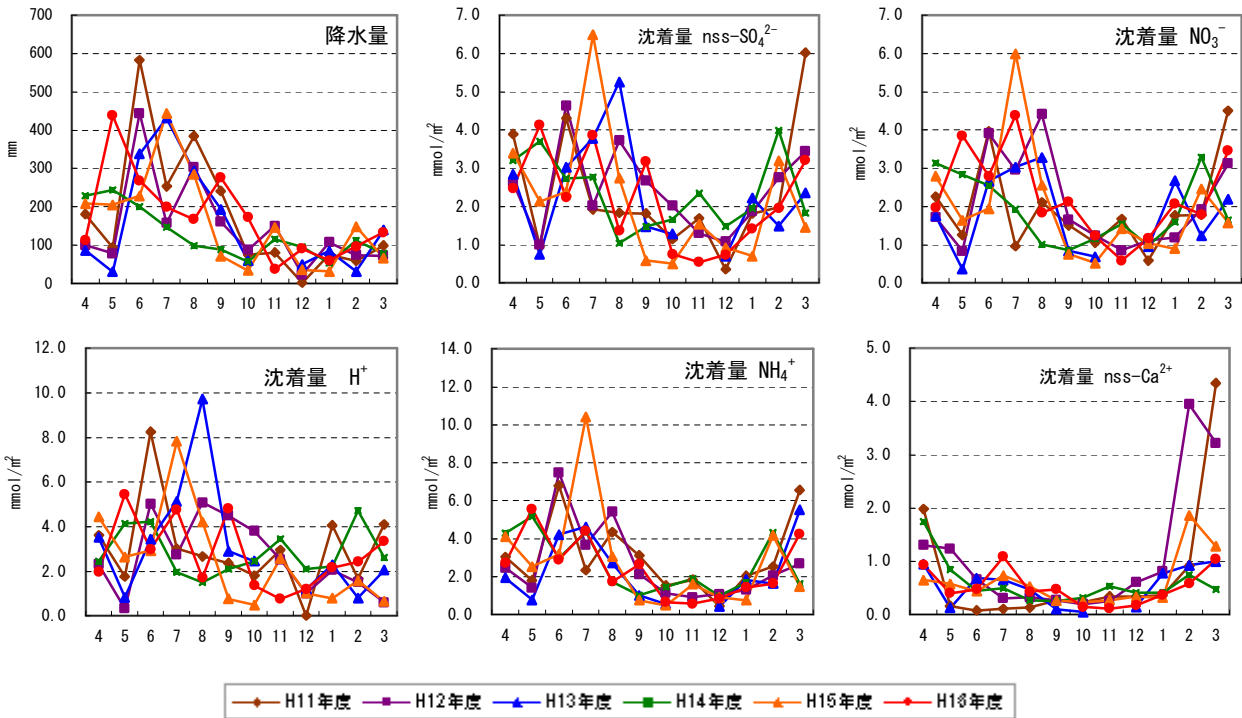


図3 イオン成分年沈着量等の年度別季節変動

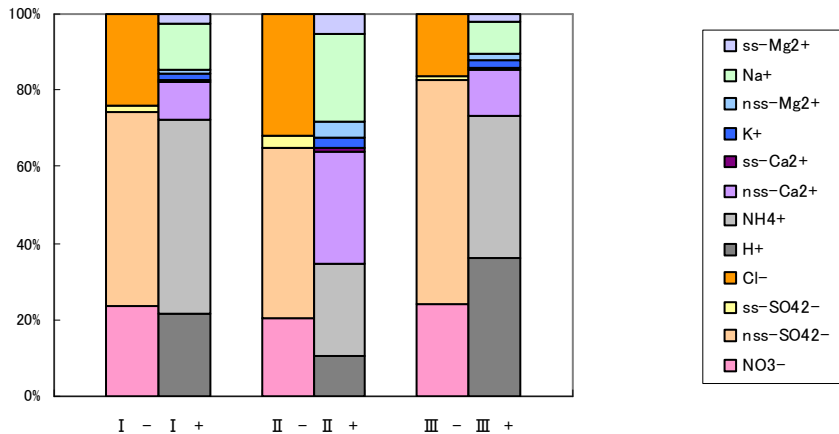


図4 イオン成分組成 (黄砂飛来)

まとめ

平成11年度から平成16年度の酸性雨調査のとりまとめを行った。

- 1) pHは6年間に大きな変動はなく、期間平均pHは4.75であった。
- 2) イオン成分濃度は期間中、年間雨量が少なかった平成14年度が高かったが、nss-Ca²⁺につ

いては平成12年度が高かった。これは平成12年度の黄砂飛来日数が多かったためと考えられた。

- 3) イオン成分濃度の季節変動は、 nss-SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 濃度は夏に低く、冬に上昇する傾向があった。
- 4) 期間中の nss-SO_4^{2-} 沈着量は大きな変動がなく、 NO_3^- 沈着量は平成16年度に若干高くなっていた。
- 5) イオン成分年沈着量の季節変動は、 nss-SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 沈着量は冬に低く、夏に高い傾向があった。
- 6) 平成14年の2月から5月の降水成分の解析をした。黄砂の飛来があった降水中には、海塩由来成分(Na^+ 、 ss-Mg^+ 、 K^+ 、 ss-Ca^{2+} 、 Cl^-)で nss-Ca^{2+} 、 nss-Mg^{2+} 濃度割合が高く、 H^+ 濃度割合が低かった。

昭和61年度から湿性沈着のモニタリングを継続しているが、依然として降水の酸性化が続いている。九州北部は大陸に近い位置であり、冬の大陸からの汚染物質の影響が懸念される。しかし日本海側と比較し冬期の降水量が少ないために、沈着量は低いと考えられる。

本県では、乾性沈着に取り組んでいないが、2002年10月から2003年3月に実施したフィルターパック法での共同調査¹³⁾では、九州北部三県と山口県の硫酸イオン濃度が全国平均濃度よりも高いことがわかっている。春期の硫酸イオンの高濃度については大陸からの移流が報告¹³⁾されており、大陸からの影響を考えるうえで、乾性沈着の調査への取組が課題である。

参考文献

- 1) 吉川信治、犬塚加代子ほか：酸性降下物の実態調査（第1報）、（第2報）、佐賀県環境センター所報、第7号（昭和63年）
- 2) 犬塚加代子、吉川信治ほか：酸性降下物の実態調査（第3報）（第4報）、佐賀県環境センター

所報、第8号（平成2年）

- 3) 穴井功一ほか：酸性降下物の実態調査（第5報）（第6報）、佐賀県環境センター所報、第9号（平成2・3年度）
- 4) 庄野節子：佐賀県における酸性雨調査（第7報）、佐賀県環境センター所報、第10号（平成4・5年度）
- 5) 庄野節子ほか：佐賀県における酸性雨調査（第8報）、佐賀県環境センター所報、第12号（平成7年度）
- 6) 光武隆久ほか：佐賀県における酸性雨調査（第9報）、佐賀県環境センター所報、第15号（平成10・11年度）
- 7) 全国環境研会誌 第26巻 第2号（79号）
- 8) 全国環境研会誌 第27巻 第2号（83号）
- 9) 全国環境研会誌 第28巻 第3号（88号）
- 10) 全国環境研会誌 第30巻 第2号（95号）
- 11) 酸性雨調査法 環境庁大気保全局大気規制課監修 26
- 12) 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(2004)
- 13) 九州北部三県及び山口県における浮遊粒子状物質成分調査報告書、日韓海峡沿岸環境技術交流協議会、2004年12月

