

佐賀県における酸性雨調査 (第 11 報)

石橋博、光武隆久、財田直之* (*退職)

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、全国環境研協議会の第 4 次酸性雨全国調査にも参加している。

今回、平成 17 年度から平成 19 年度までの調査のとりまとめをおこなったので報告する。

調査地点の概要

佐賀県佐賀市：県環境センター

緯度：33° 16′ 09″

経度：130° 16′ 29″

標高：4 m

海岸からの距離：11 k m

佐賀市は北部に脊振山系と、南部に有明海を有する佐賀平野の中央部に位置し、人口約 24 万人の県庁所在地である。雨水の採取を行っている場所（佐賀県環境センター屋上）は、佐賀県の主要幹線であり、県内を東西に走る国道 34 号線から北側に約 100 m、また、南へ延びる国道 208 号線と立体交差している付近に位置している。

周辺は、住宅、田畑で、国道沿いは事業所、飲食店等が並んでいる。

調査方法

雨水採取：降水時開閉型捕集補修装置
(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：1,000 (c m²)

捕集間隔：原則 1 週間ごとに採取

採取中の試料冷却等：なし

採取装置設置位置：センター屋上

採取した試料は貯水量（雨水採取量）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ろ過し、ろ液を測定試料とした。

調査項目：pH、電気伝導度 (EC)、

SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻、NH₄⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、K⁺、Na⁺

pH：pH計（ガラス電極法）

電気伝導度：電気伝導度計

イオン成分：イオンクロマトグラフ

(DIONEX 製 DX-AQ)

なお、降水量は試料量と捕集面積から算出している。ただし、オーバーフロー等により試料量が把握できなかった場合は、佐賀地方気象台の観測結果を代用している。

また、各調査にあたっては、「酸性雨調査法」、「湿性沈着モニタリング手引き書」を参考に実施した。

測定値の信頼性については、イオンバランス、電気伝導率バランスにより評価している。

結果及び考察

(1) 降水量、pH、電気伝導率 (EC)

3 年間の降水量、pH、電気伝導率 (EC) ならびに各イオン成分濃度の年間平均値（加重平均値）を表 1 に、全国環境研協議会の第

表1 佐賀県の降水量、pH、電気伝導率 (EC) ならびに各イオン成分濃度の年間平均値

佐賀県	降水量	pH	導電率	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	H ⁺	nss-SO ₄ ²⁻	nss-Ca ²⁺	NO ₃ ⁻ /nss-SO ₄ ²⁻
	mm		mS/m	μmol/l											
H17年度	1,286	4.66	2.34	25.6	20.1	56.3	29.2	42.3	2.1	7.1	5.6	21.7	23.0	6.2	0.44
H18年度	1,450	4.75	1.91	23.0	18.7	42.0	25.9	31.5	3.3	5.7	4.2	17.7	21.1	5.0	0.44
H19年度	1,501	4.55	2.36	25.9	20.6	32.8	23.5	27.8	2.5	9.3	3.9	28.0	24.2	8.7	0.43
平均	1,412	4.65	2.20	24.8	19.8	43.7	26.2	33.9	2.6	7.4	4.6	22.5	22.8	6.6	0.44

(※降水量は単純平均値)

表2 全国の降水量、pH、電気伝導率 (EC) ならびに各イオン成分濃度の年間平均値

全国平均	降水量	pH	導電率	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	H ⁺	nss-SO ₄ ²⁻	nss-Ca ²⁺	NO ₃ ⁻ /nss-SO ₄ ²⁻
	mm		mS/m	μmol/l											
H16年度	2,006	4.70	2.51	18.9	15.6	91.4	17.3	78.9	2.9	5.4	9.3	20.0	14.1	3.6	0.55
H17年度	1,518	4.58	3.05	26.1	22.0	96.6	25.6	84.1	3.7	7.4	10.1	26.1	21.0	5.6	0.52
H18年度	1,829	4.65	2.44	20.9	18.1	72.1	20.7	62.2	2.6	6.1	7.6	22.2	17.1	4.7	0.53
平均	1,784	4.64	2.67	22.0	18.6	86.7	21.2	75.1	3.1	6.3	9.0	22.8	17.4	4.6	0.54

(※降水量は単純平均値)

4次調査による全国平均値を表2に示す。

佐賀県の年間降水量は1,286mm~1,501mmの範囲で、平均は1,412mmであった。

pHの年平均値は4.55~4.75の範囲で、平均は4.65であった。

電気伝導度の年平均値は1.91mS/m~2.36mS/mの範囲であり、平均値は2.20mS/mであった。

全国環境研協議会の第4次調査の全国平均値と比較すると、降水量、導電率は佐賀県が低く、pHはほぼ同程度であった。

(2) イオン成分濃度

① 自然的発生起源イオン成分

Na⁺、Cl⁻については、自然的発生(海洋由来)起源の成分である。

Na⁺は、年平均濃度が84.6μmol/l~112.1μmol/lの範囲にあり、加重平均は、33.9μmol/lであった。

Cl⁻は、年平均濃度が105.3μmol/l~155.3μmol/lの範囲にあり、加重平均は、43.7μmol/lであった。

年度ごとに全国平均と比較すると、いずれも全国平均の概ね1/2程度であった。

② 人為的起源イオン成分

一方、人為的起源(大気汚染物質由来)と考えられるnss-SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺、nss-Ca²⁺については、以下のとおりであった。

酸性雨の原因である酸性イオン成分については、硫酸の指標となるnss-SO₄²⁻の年間平均濃度が40.8μmol/l~44.2μmol/lの範囲にあり、加重平均濃度は22.8μmol/lであった。

また、硝酸の指標であるNO₃⁻の年間平均濃度が45.7μmol/l~48.2μmol/lの範囲にあり、加重平均濃度は19.8μmol/lであった。

全国平均と比較すると、同程度もしくは若干高濃度であった。

また、塩基性成分の濃度については、NH₄⁺の年間平均濃度が42.8μmol/l~55.8μmol/lの範囲にあり、加重平均濃度は26.2μmol/lであった。

同じく、塩基性カルシウム化合物であるnss-Ca²⁺の年間平均濃度が14.2μmol/l~22.5μmol/lの範囲にあり、加重平均濃度は6.6μmol/lであった。

塩基性成分についても、全国平均と比較するといずれもやや高濃度であった。

なお、nss-Ca²⁺については、今回の報告期間で比較する限り、平成19年度の5月が他の年

度に比べて高かったが、これは黄砂の飛来日数が他年度の同月に比べて多かったためであると推測される。

$\text{NO}_3^-/\text{nss}\cdot\text{SO}_4^{2-}$ 当量比の年平均値により、降雨の酸性化に対する寄与割合をみると、0.43～0.44の範囲であり、全国平均をやや下回っていた。3年間の当量比は全国平均より低く、酸性化に対する寄与は、硝酸イオンより硫酸イオンによるものが大きかった。

(3) 降水量、pH、ECならびにイオン成分濃度の季節変動

①降水量経年変化を図1に示す。

降水量はおおむね夏季に多く、冬季に少ない状況であった。

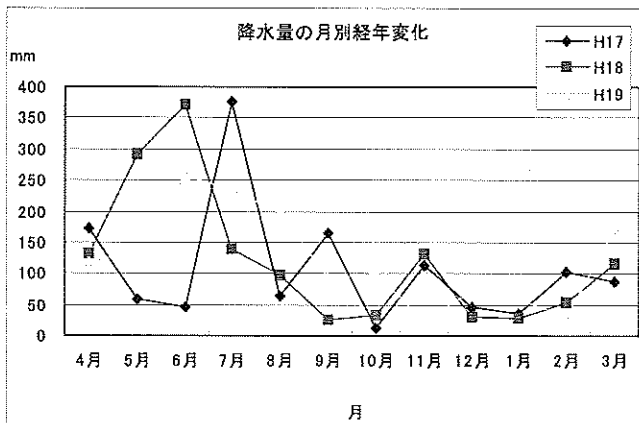


図1 降水量の経年変化

②pHの経年変化を図2に示す。

pHは、おおむね10月以降冬季にかけて低く、雨量の多い夏季に高い傾向があった。

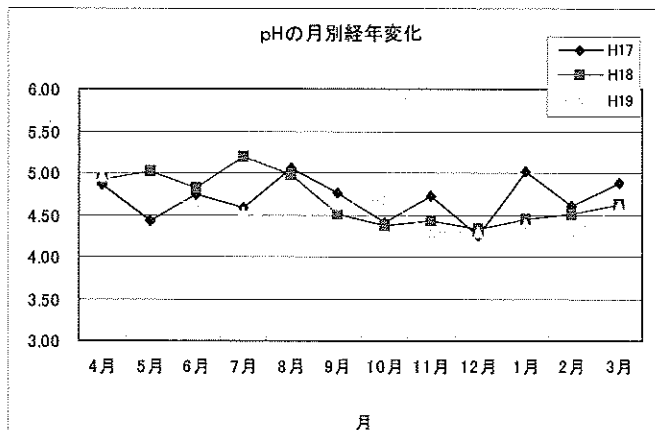


図2 pHの経年変化

③電気伝導度の経年変化を図3に示す。

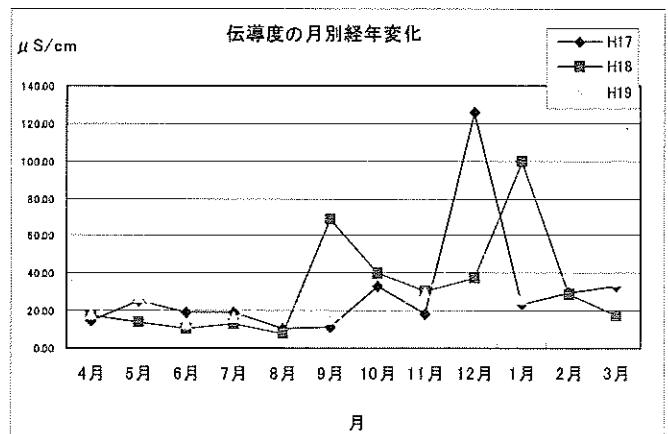


図3 伝導度の経年変化

電気伝導度は、雨量の少ない冬季に高く、雨量の多い夏季に低い傾向があった。

ただし、図に示したように、平成18年度の9月が特異的に高い結果になっている。

この件については、イオン成分濃度の季節変動の項であらためて述べる。

④イオン成分濃度の経年変化を図4に

Na^+ 、 Cl^- の相関を図5に示す。

$\text{nss}\cdot\text{SO}_4^{2-}$ 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 濃度は秋期以降冬季にかけて高い傾向が認められた。

$\text{nss}\cdot\text{Ca}^{2+}$ 濃度は、夏期に低く黄砂飛来時の1月～5月初旬までの期間で最大となっている。

硫酸と硝酸の寄与をみる $\text{NO}_3^-/\text{nss}\cdot\text{SO}_4^{2-}$ 当量濃度比は、各年度おおむね0.3～0.7の範囲にあり、年間を通じて季節変動は特に認められなかった。

また、ほとんどが海洋由来と考えられている Na^+ について、 Cl^- との月別の全データを用いた散布図も示したが、両者には有意な相関が認められ、 Cl^- も海洋由来のものであると考えられる。

ここで、③電気伝導度の項でも述べた平成18年度のデータについて検討した結果を述べる。

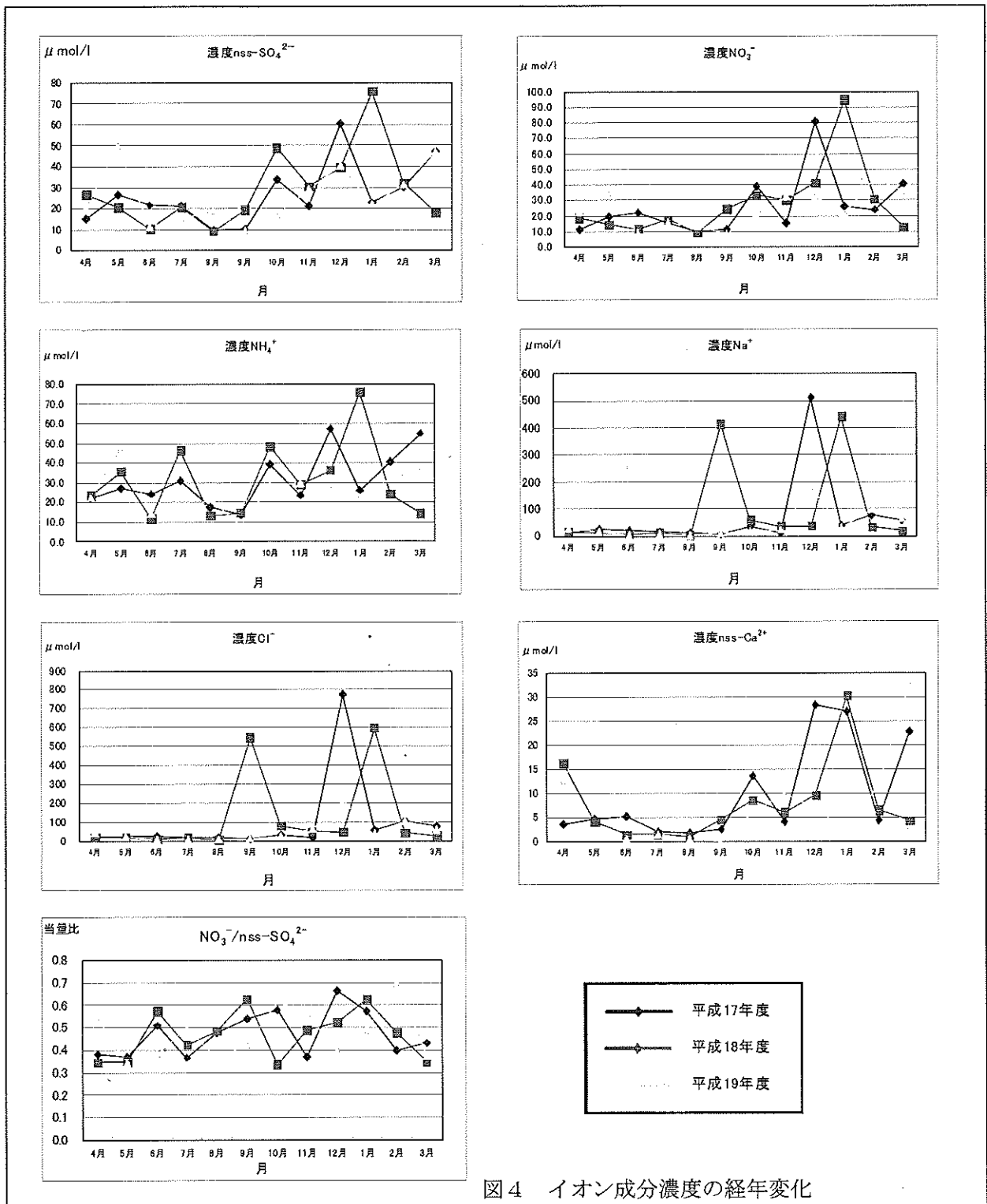


図4 イオン成分濃度の経年変化

一般的に、降水量の関係で夏期には低い値を示すことが多い電気伝導度が平成18年9月のデータが特異的に高い。同様にイオン成分について見てみると、 Na^+ 、 Cl^- 濃度に関して、平成17年度、19年度に比べて特異的に高い値となっていることが分かる。

この原因について調査していたところ、佐賀県は、この年の9月17日に長崎県佐世保

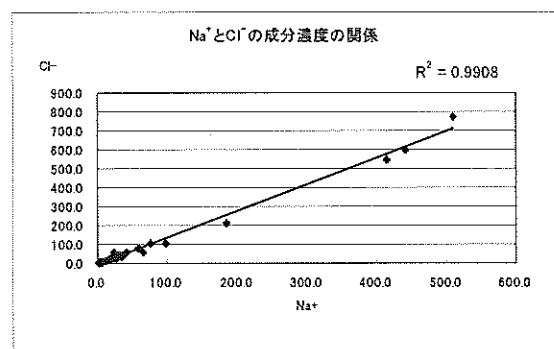


図5 Na^+ 、 Cl^- の相関

市に上陸した台風13号の被害を受けており、同台風の県内通過の時間帯が有明海の満潮時と重なり、さらに南から強風が吹いていたため、佐賀市内でも潮風害が広範囲に発生していたことがわかった。

当センター付近の幹線道路でも、街路樹の南側に面した部分（有明海側）が枯れる等の被害が見られており、 Na^+ 、 Cl^- イオン成分濃度の上昇、ならびに電気伝導度の値が上昇した原因は、この台風による潮風害によるものと思われる。

(4) イオン成分組成

イオン成分組成の平均グラフを図6に示す。 Na^+ 、 Cl^- 等の海洋由来イオンは、陰イオン陽イオンそれぞれにおおむね30%~40%の範囲にあり、佐賀県では陰イオン、陽イオン成分いずれも海洋性由来のイオン成分の割合が低いことがわかる。

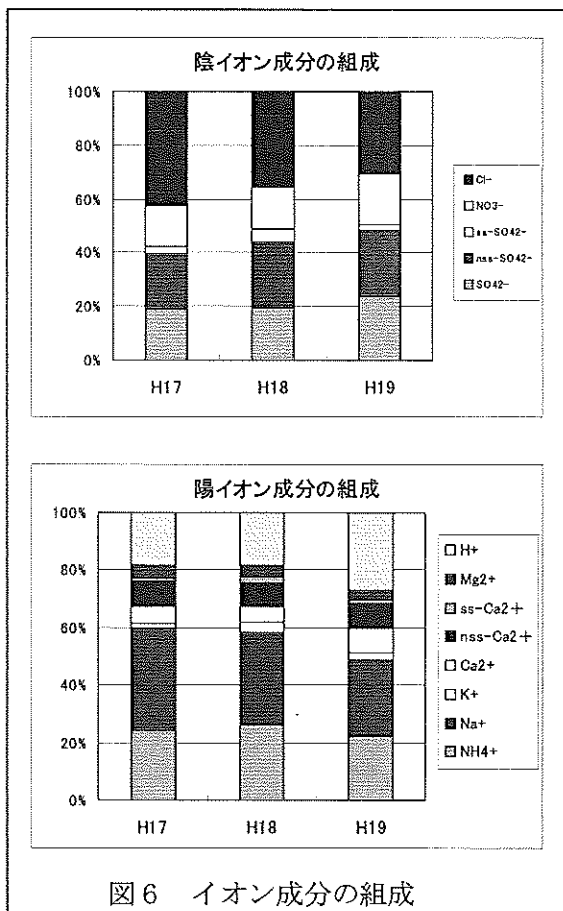


図6 イオン成分の組成

(5) イオン成分の年間沈着量

佐賀県における3年間の降水量と、イオン成分の年間沈着量を表3に、全国環境研協議会の第4次調査による全国平均値（ただし、イオン成分に関しては主要イオン成分のみ）を表4に示す。

海洋由来成分の Na^+ 沈着量、 Cl^- 沈着量は、それぞれ $41.7\sim 54.4\text{mmol/m}^2$ 、 $49.3\sim 72.4\text{mmol/m}^2$ の範囲で、平均値は 47.2mmol/m^2 、 60.9mmol/m^2 であった。

また、非海洋由来成分である nss-SO_4^{2-} 沈着量は、 $29.4\sim 36.4\text{mmol/m}^2$ の範囲であり、平均値は 32.2mmol/m^2 であった。

NO_3^- 沈着量は、 $25.8\sim 30.9\text{mmol/m}^2$ の範囲であり、平均値は 27.9mmol/m^2 であった。

一方、塩基性成分については、 NH_4^+ 沈着量が $35.2\sim 37.6\text{mmol/m}^2$ の範囲であり、平均値は 36.8mmol/m^2 であった。

nss-Ca^{2+} 沈着量は、 $7.0\sim 12.8\text{mmol/m}^2$ の範囲であり、平均値は 9.3mmol/m^2 であった。

H^+ 沈着量は、 $25.7\sim 42.1\text{mmol/m}^2$ の範囲であり、平均値は 31.9mmol/m^2 であった。

主要イオン成分について全国平均と比較すると、いずれも非海洋性イオンである nss-SO_4^{2-} 、 nss-Ca^{2+} の沈着量が全国平均を上回っており、 NH_4^+ 沈着量についても全国平均値を上回っていた。その他 NO_3^- 、 H^+ の沈着量は、全国平均値を若干下回る結果であった。

また、前回報告（参考文献1）した佐賀県の過去の測定結果（平成11年度~16年度の平均値）と比べると、 H^+ 沈着量が約4%減少している他は、おおむね10%~20%上昇傾向にあり、特に K^+ 沈着量は約50%上昇していた。

沈着量に影響を与える降水量については、今回報告した平成17年度~19年度の降水量の方が少なくなっており、降雨量の差による上昇とは考えにくい。

表3 佐賀県における降水量と、イオン成分の年間沈着量

	降水量	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	H ⁺	nss-SO ₄ ²⁻	nss-Ca ²⁺
	(mm)	(mmol/m ²)										
平成17年度	1286	32.9	25.8	72.4	37.6	54.4	2.7	9.1	7.2	27.8	29.6	8.0
平成18年度	1450	33.3	27.1	60.9	37.6	45.6	4.8	8.3	6.1	25.7	30.6	7.0
平成19年度	1501	38.9	30.9	49.3	35.2	41.7	3.7	14.0	5.9	42.1	36.4	12.8
最大値	1501	38.9	30.9	72.4	37.6	54.4	4.8	14.0	7.2	42.1	36.4	12.8
最小値	1286	32.9	25.8	49.3	35.2	41.7	2.7	8.3	5.9	25.7	29.6	7.0
平均値	1412	35.1	27.9	60.9	36.8	47.2	3.7	10.5	6.4	31.9	32.2	9.3

表4 全国の降水量と、主要イオン成分の年間沈着量

	降水量	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	H ⁺	nss-SO ₄ ²⁻	nss-Ca ²⁺
	(mm)	(mmol/m ²)				
平成16年度	1,924	30.4	30.7	37.2	27.6	6.4
平成17年度	1,399	30.0	36.3	37.3	28.0	7.3
平成18年度	1,622	31.9	37.6	33.9	28.4	8.1
最大値	1,924	31.9	37.6	37.3	28.4	8.1
最小値	1,399	30.0	30.7	33.9	27.6	6.4
平均値	1,648	30.8	34.9	36.1	28.0	7.3

(6) イオン成分沈着量の季節変動

イオン成分の年間沈着量の年度別季節変動を図6に、主要イオン成分の年間沈着量の年度別季節変動を図7に示す。

H⁺沈着量は、降水量と関連があり、ほぼ降水量の変動と似通った動向を見せている。

年間を通しては、5月～8月にかけて沈着量が多かった。

nss-SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺沈着量は春期から夏期にかけて高い傾向にあり、冬期には低い傾向が認められた。ただし、平成17年度にあつては、春期から夏期にかけての降水量が平年に比べて少なく、これらの沈着量も多年度に比べて低い傾向にあつた。

nss-Ca²⁺沈着量は、黄砂の飛来時期である3月～5月にかけて年間を通して最大の沈着量となっている。

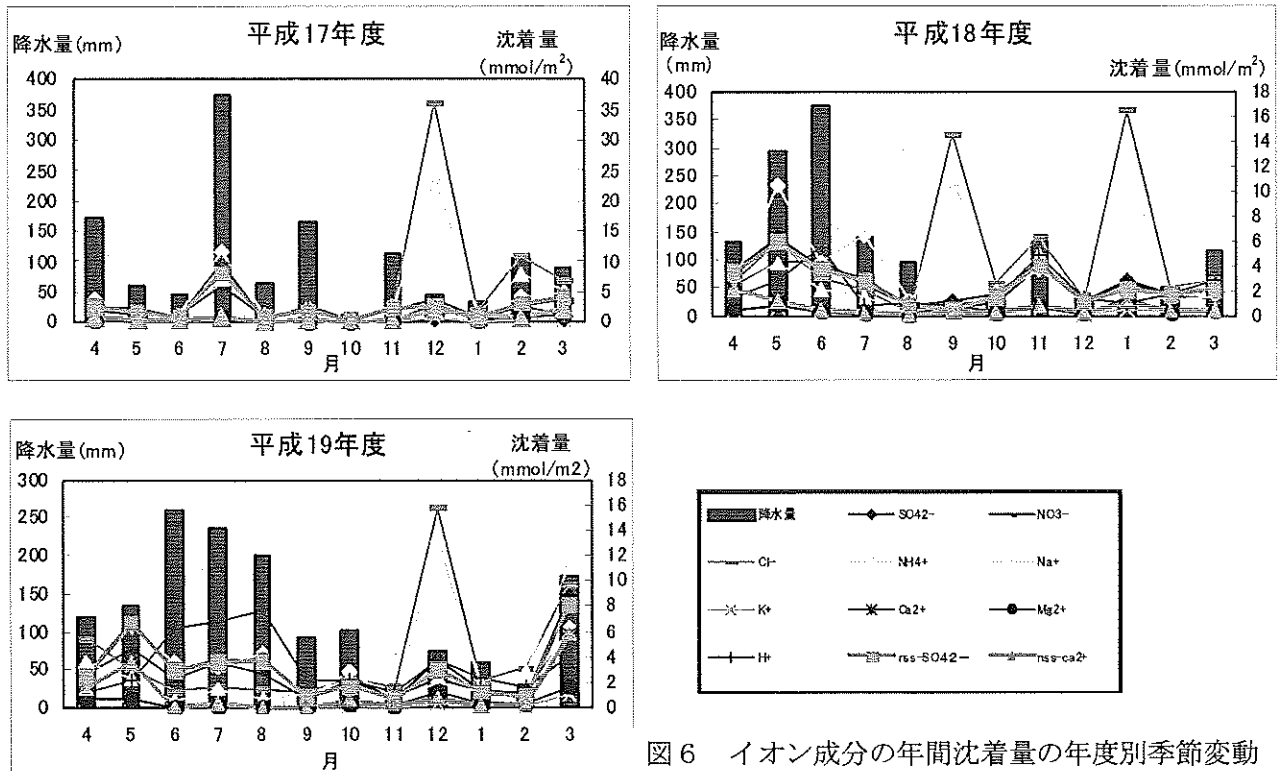


図6 イオン成分の年間沈着量の年度別季節変動

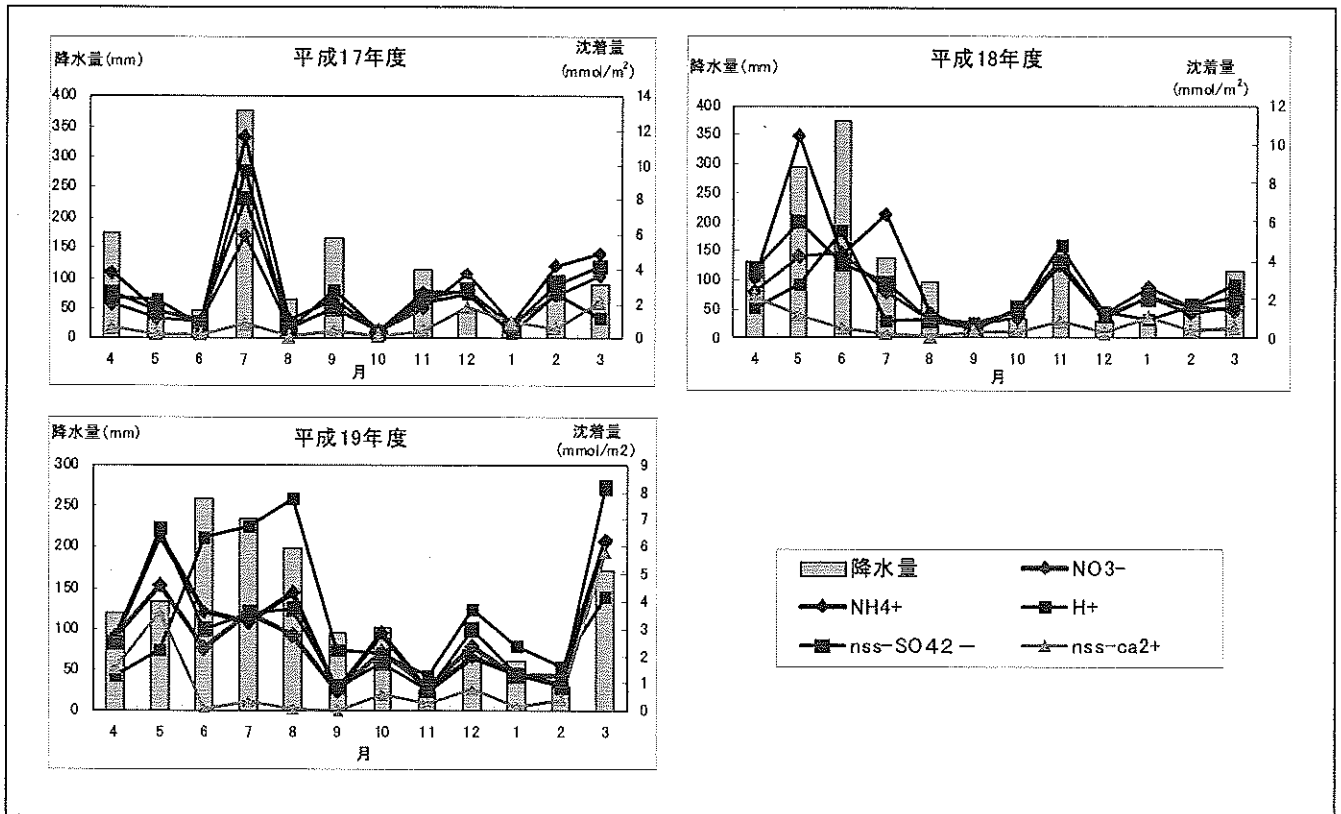


図7 主要イオン成分の年間沈着量の年度別季節変動

まとめ

平成17年度から19年度にかけての酸性雨調査のとりまとめをおこなった。

3年間という期間ではあるが

- (1) pHは3年間で大きな変動は認められず、3年間の平均値は4.65であった。
- (2) イオン成分濃度は、nss-Ca²⁺で平成19年度の5月に高い値を示していた。

このことについては、前回の報告(参考文献1)にもあるように、黄砂の影響によるものと推測され、平成19年度5月の黄砂観測日数は6日と、他年度に比べ黄砂の飛来が多かった。

Na⁺、Cl⁻等の海洋由来イオンは、今回報告した期間の月別の全データを用い、相関を確認したが、有意な相関が認められ、Cl⁻も海洋由来のものであることが推測できた。

また、同イオン成分に関しては、平成18

- 年度9月に、他年度に比べ特異的に高い値を示していた。このことについては、当該月に佐賀県に甚大な潮風被害をもたらした台風13号の影響によるものと考えられた。
- (3) イオン成分の季節変動については、nss-SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺沈着量は春期から夏期にかけて高い傾向にあり、冬期には低い傾向が認められた。

当センターでは、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。

過去のモニタリング結果を含めて、降水は酸性雨の状況にある。

酸性雨を含めて、環境に関する調査は、長い年月をかけてデータを集積し、これを解析する作業が重要になる。今後は、過去のデータを用い、潜在水素イオン等の解析も含めながら、土壌の酸性化等、酸性雨がもたらす環境の変化についても調査できればと考えている。

佐賀県でも平成 20 年 5 月に観測史上初の光化学オキシダント注意報を発令したが、光化学オキシダントの問題でも議論されている越境汚染、大陸からの大気汚染物質の移流の問題は、九州北部に位置することから、今後さらに検討を要する課題である。

当センターは、平成 21 年度から初めて乾性沈着調査を実施する予定であり、今後大陸からの越境汚染を含め、酸性雨調査の充実を図りたい。

参考文献

- 1) 佐賀県環境センター所報 第 18 号 (平成 18 年度)
- 2) 全国環境研究会誌 第 31 巻 第 3 号 (100 号)、第 4 号 (101 号)
- 3) 全国環境研究会誌 第 32 巻 第 3 号 (104 号)、第 4 号 (105 号)
- 4) 全国環境研究会誌 第 33 巻 第 3 号 (108 号)
- 5) 酸性雨調査法 環境庁大気保全局大気規制課監修
- 6) 湿性沈着モニタリング手引書 (第 2 版)