

VII 報 文

Ⅶ 報 文

秋田県における酸性雨モニタリング調査結果について

——— 秋田・大館・横手における酸性雨の状況 ———

高 嶋 司

秋田県では、酸性雨の状況を把握するため、平成2年度から降水のpHについてモニタリング調査を継続して行っているが、秋田、大館、横手の3地点については降水のイオン成分の調査も併せて行っている。この3地点の降水成分の調査結果をもとに、pHと成分濃度との関係、地域特性等について検討した。

降水のpHは調査対象期間において3地点の平均値が4.8～5.0で全国酸性雨対策調査の全国平均値とほぼ同じ値であった。pHの経年変化を調べたところ、横手は横這いの傾向であったが秋田、大館において、わずかであるがpHの低下傾向が認められた。降水のイオン成分濃度をみると、陰イオンでは、pHが低くなるにつれて nss-SO_4^{2-} 、 NO_3^- 濃度が高くなる傾向がみられ、陽イオンでは、pHが高くなると nss-Ca^{2+} の濃度が高くなる傾向がみられた。イオン成分濃度について経年変化を調べたところ、秋田、大館において陰イオンでは NO_3^- がやや増加する傾向にあり、陽イオンでは Ca^{2+} が減少する傾向が認められた。これらの要因がpHの低下傾向に寄与したものと考えられる。

1 はじめに

酸性雨は、地球の温暖化などとともに地球環境問題として大きな関心を集めている。これらは汚染物質等の長距離輸送による広域的な大気汚染を起因とするが、その中でも酸性雨は、地域的な発生源の影響を受けることも大きな特徴である。

秋田県では、酸性雨の状況を把握するため、平成2年度から県内8保健所に降水採取装置を設置し、降水のpHについてモニタリング調査を実施しているが、秋田、大館、横手の3保健所については降水のイオン成分の調査も併せて行っている。

平成2年度から9年度に得られた3地点の降水成分の調査結果をもとに、pHと成分濃度の関係、地域特性等について検討したので報告する。

2 調査方法

2.1 調査地点

表1及び図1に調査地点を示す。

2.2 調査対象期間

平成2～9年度（平成2年7月～平成10年3月）

2.3 採取方法

月曜日から次週月曜日までの7日間を1検体とした。降雨期（4月～12月）は図2左のろ過式降水採取器を、降雪期（12～3月）は図2右の降雪採取器を用いた。降雪期は採取した試料を自然融解し、 $0.8\ \mu\text{m}$ のメンブレンフィルターでろ過したものを検体とした。

表1 調査地点の概要

地点名	設置場所
秋田	秋田市中通4丁目 秋田保健所屋上（現秋田市保健所） 海岸から約5km
大館	大館市中道2丁目 大館保健所屋上 海岸から約45km
横手	横手市旭川1丁目 横手保健所屋上 海岸から約50km

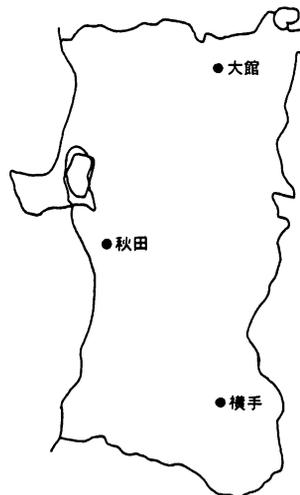


図1 調査地点の位置

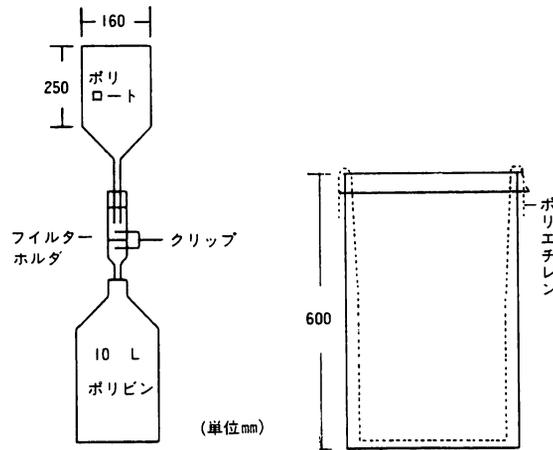


図2 降水採取器及び降雪採取器

2.4 調査項目

降水量, pH, 電気伝導率(EC)及び SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ の8項目のイオン成分を調査した。

2.5 分析方法

分析方法を表2に示す。

表2 分析項目と分析方法

分析項目	分析方法
pH	JIS K 0120.12.1
EC	JIS K 0120.13
SO_4^{2-}	イオンクロマト法
NO_3^-	//
Cl^-	//
Na^+	原子吸光法(H2～3年度) イオンクロマト法(H4年度～)
K^+	//
Ca^{2+}	//
Mg^{2+}	//
NH_4^+	インドフェノール吸光光度法 (H2～3年度) イオンクロマト法(H4年度～)

3. 調査結果及び考察

降水量で重み付けをした平均成分濃度を表3に示した。

3.1 降水量について

平均月間降水量の経年変化を図3に示す。

なお、降水量については、大館・横手については保健所担当者が、秋田については環境技術センター担当者が計測した留水量から算出したものである。

調査対象期間の平均月間降水量は秋田が150mm、横手が149mm、大館が133mmであり、地点別にみると大館が他の地点に比べて少なかった。年毎の変動は各地点とも概ね似通った傾向を示している。

次に調査対象期間の平均月間降水量の月別変化を図4に示す。地点別にみると、大館が8月、秋田が7月、横手が1月に降水量が多く、地域による差があった。降水量の少ない月は3地点とも3月であった。

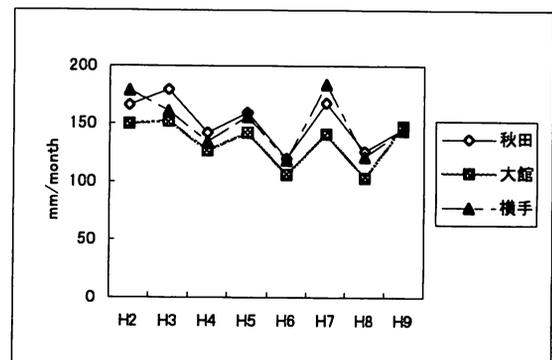


図3 降水量の経年変化

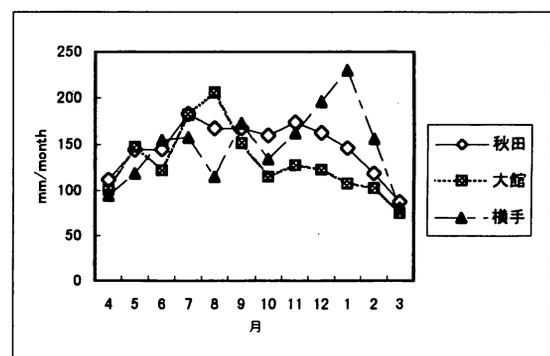


図4 降水量の月別変化

表3 降水の平均成分濃度

秋田	N	降水量	pH	EC	H ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺
H2	35	166	4.93	51.2	11.8	79.5	16.3	244.1	206.2	6.1	54.6	54.7	30.2
H3	49	179	5.07	44.1	8.5	78.2	15.7	178.0	156.6	4.5	42.5	36.9	35.9
H4	47	142	4.74	47.2	18.2	80.5	18.6	205.6	174.2	5.8	29.4	42.8	39.9
H5	50	159	5.01	46.6	9.7	78.1	15.4	244.3	207.6	4.7	32.2	51.3	27.6
H6	47	119	4.76	49.0	17.5	84.4	22.3	217.8	196.8	5.7	36.2	41.5	40.6
H7	51	168	4.75	45.7	17.9	80.9	20.3	263.4	225.3	7.2	26.5	49.5	32.6
H8	48	126	4.67	46.0	21.2	81.1	24.9	230.1	201.6	7.1	29.9	44.9	41.2
H9	48	145	4.79	37.9	16.2	69.1	23.2	195.4	175.3	5.9	22.9	40.8	40.0
平均	375	150	4.83	45.4	14.9	78.4	19.5	220.6	191.5	5.8	33.6	45.0	35.9

大館	N	降水量	pH	EC	H ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺
H2	33	149	5.06	39.7	8.6	67.7	16.1	190.5	159.8	5.3	50.1	43.1	24.6
H3	38	152	4.94	22.9	11.4	55.7	14.4	65.5	56.5	2.6	31.8	14.1	26.8
H4	48	126	4.75	37.5	17.8	79.4	20.9	146.0	128.8	5.3	34.9	27.9	39.7
H5	49	142	4.93	35.3	11.9	63.7	13.9	150.6	130.2	4.6	36.9	31.4	24.9
H6	44	105	4.84	35.3	14.3	67.2	17.5	139.8	121.7	5.1	43.4	26.0	29.6
H7	38	140	4.97	27.6	10.8	55.1	19.0	89.1	73.4	4.1	26.6	16.3	27.5
H8	45	103	4.76	41.2	17.5	79.2	26.2	169.4	140.1	6.5	38.0	32.5	43.8
H9	48	147	4.72	28.9	18.9	56.5	20.5	102.5	88.7	3.9	26.6	22.2	31.9
平均	343	133	4.84	33.2	14.5	65.0	18.4	129.8	111.0	4.6	35.5	26.4	30.9

横手	N	降水量	pH	EC	H ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺
H2	33	179	5.00	33.5	10.0	46.1	12.4	145.5	126.3	5.3	28.6	31.9	18.5
H3	46	161	5.03	33.9	9.4	56.3	13.6	150.0	135.7	4.3	36.9	27.1	20.1
H4	46	134	4.77	39.8	17.0	63.6	17.7	167.5	147.7	5.0	30.1	34.7	29.1
H5	49	156	5.06	14.5	8.7	52.2	13.7	179.6	151.7	4.9	29.7	37.1	19.9
H6	46	118	5.00	35.2	10.0	59.0	18.0	150.2	136.8	4.4	35.2	27.6	25.3
H7	52	184	4.92	43.6	12.1	58.4	17.0	215.4	181.5	5.3	24.9	38.1	24.2
H8	40	121	5.00	29.9	9.9	54.2	23.4	129.1	106.7	4.2	29.5	26.7	30.9
H9	47	144	4.94	29.4	11.4	44.5	17.7	131.2	113.7	4.7	27.2	26.3	26.4
平均	359	149	4.96	32.6	11.1	54.3	16.4	161.7	140.1	4.8	30.1	31.6	24.0

注1) 単位 EC: μ S/cm, H⁺, SO₄²⁻等イオン成分: 当量濃度 μ eq/l
降水量は平均月間降水量(mm/month)を表す。

注2) 本調査は平成2年7月から開始しており、平成2年度については、平成2年7月から平成3年3月までのデータで平均値を算出した。

注3) Nは各年度の検体数である。無降水や降水が少なく測定不能等の場合は欠測として除いている。
なお、Nは平均ではなく総数を表している。

3.2 ECについて

調査対象期間におけるECの年平均値を図5に、月別変化を図6に示す。年平均値は秋田が45.4 μ S/cm、大館が33.2 μ S/cm、横手が32.6 μ S/cmで秋田が最も高い値であった。月別変化をみると、秋田では12月、大館、横手では1月に最も高い値となり、全般的に冬季が高くなる傾向を示した。

このことについては、冬季に北西の風が卓越し、降水中の海塩由来粒子量が増えるためと考えられ、特に海岸に近い秋田が、その影響が大きく受けると考えられ

る。

降水量とECの関係を見ると、図7のとおり降水量の少ない年に高いECを、降水量の多い年に低いECを示す傾向にあり、大館においてその特徴が顕著であった。イオン成分は降り始めに比較して、後の降水になるほど濃度が低くなるため、降水中に溶存しているイオン成分の合計量を表すECは降水量が多くなるにつれて小さくなる傾向が豊田¹⁾らにより報告されているが、本調査においても同様な傾向がみられた。

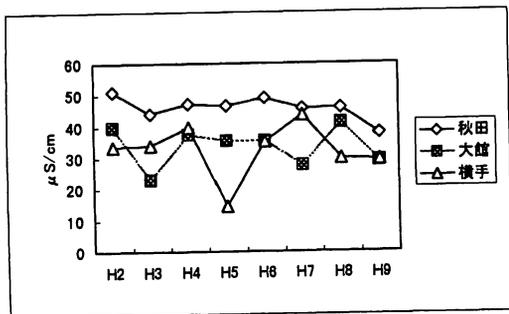


図5 ECの経年変化

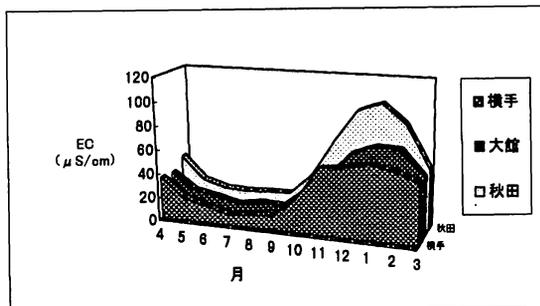


図6 ECの月別変化

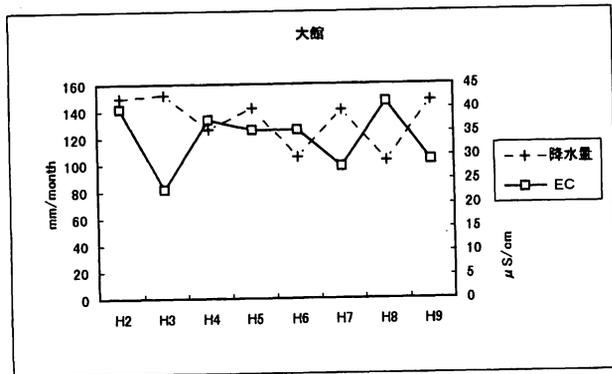


図7 ECと降水量の関係

3.3 pHについて

表3に示すとおり、調査対象期間のpHの平均値は、秋田が4.83、大館が4.84、横手が4.96であり、横手が他の地点に比べやや高い値を示した。平成2年度から平成8年度の全国酸性雨対策調査²⁾における全国平均値は4.79となっており本県の平均値はやや高くなっている。これは全国酸性雨対策調査では捕集装置に降水時開放型を採用しており、本県で使用しているろ過式採取装置を使用すると、降水時開放型よりpHは0.1～0.2高くなるといわれている³⁾。このことを勘案すれば、本県の平均値は全国平均値とほぼ同じレベルであるといえる。

各地点におけるpHの経年変化を図8に示した。各年度の平均値から近似直線を求め、上昇、横這い、下降傾向にあるかを推計した。

これよりpHは秋田と大館においてわずかであるが下降傾向にあり、横手はほぼ横這い傾向にあることがわかった。

ここで、秋田における水素イオン濃度と降水量の関係を図8に示す。このグラフは1週間ごとの水素イオン濃度と降水量をプロットしたものである。水素イオン濃度が高い降水、すなわちpHの低い降水は降水量の少ない時に出現する傾向にあることが推定される。

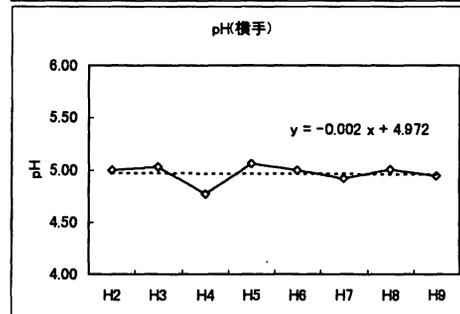
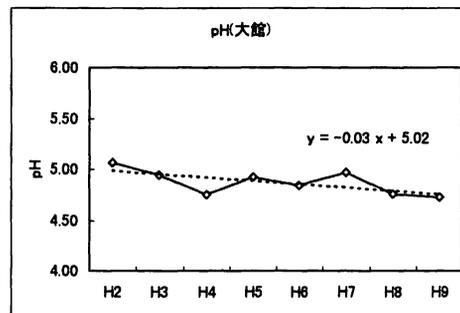
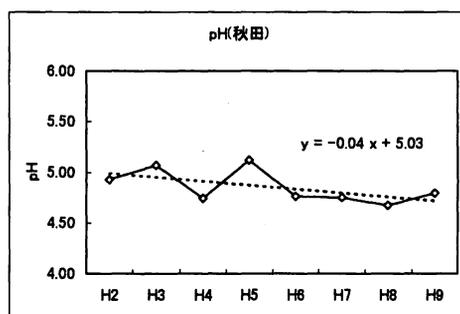


図8 pHの経年変化

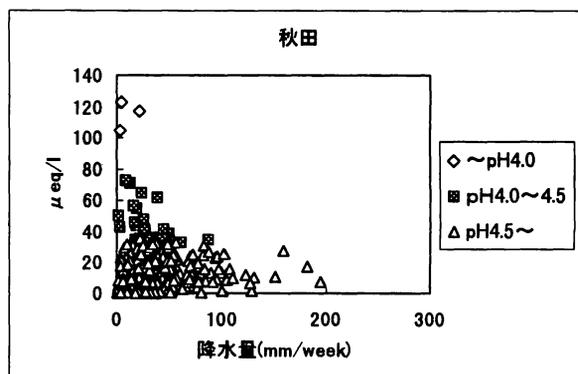


図9 水素イオン濃度と降水量の関係

3.4 イオン成分濃度について

イオン成分の平均濃度をみると、Na⁺については秋田が 189.5 μ eq/l、大館が 113.5 μ eq/l、横手が 140.2 μ eq/l であり、沿岸部の秋田が他の地点より約 1.4 ~ 1.7 倍高かった。Cl⁻や Mg²⁺についても同様な傾向を示している。

Na⁺、Cl⁻、Mg²⁺は海水の主要成分であることから、沿岸部ほど海塩粒子の影響が強いことがわかる。

各地点とも海塩の影響が強くているので、人為的影響をみるため、海塩(sea-salt)と海塩を除いた部分(非海塩, non-sea-salt)に分けて検討した。なお、海塩の指標は Na⁺を用いた。

図 10 に海塩、非海塩に分けた pH の階級別 (4.0 未満, 4.0 ~ 4.5, 4.5 ~ 5.0, 5.0 ~ 6.0, 6.0 以上) による陰イオン、陽イオン成分の平均濃度を示した。

pH が 5.0 ~ 6.0 の階級で総体の陰イオン、陽イオン濃度が各地点とも最も低くなっている。加藤らが実施した横浜市の調査⁴⁾においても同様な結果となったが、

加藤らは、バックグラウンドの降水は成分濃度が極めて低く、この時の降水は CO₂ が溶解しているだけで pH の値が 5.6 付近になることをこの現象が裏付けていると考えている。

陰イオンをみると、pH が低くなるにつれて、nss-SO₄²⁻、NO₃⁻濃度は高くなる傾向がみられ、pH5.0 ~ 6.0 において最も低くなり、pH6.0 以上になると、また濃度はやや高くなる傾向がみられた。特に秋田、大館において NO₃⁻が pH4.0 以下で他の階級に比べて濃度が高いことが注目される。

陽イオンでは、pH が低くなると NH₄⁺の濃度が高くなる傾向がみられ、pH6.0 以上になると nss-Ca²⁺の濃度が NH₄⁺より高くなる傾向がみられた。

これらのことから、nss-SO₄²⁻、NO₃⁻ が pH の低下に関与する成分であり、とりわけ NO₃⁻ が強く関与するものと考えられる。

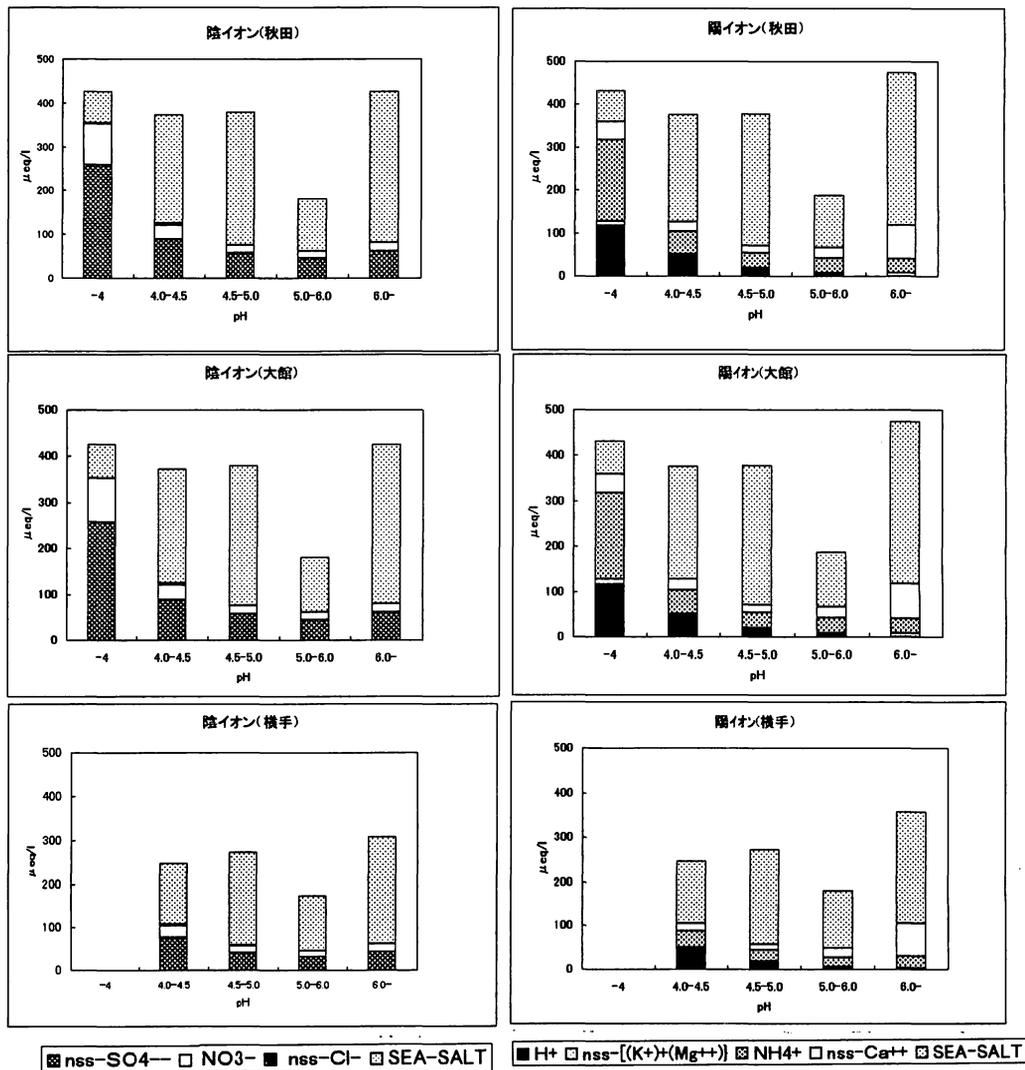


図 10 pH階級別平均濃度

一方、 $nss-Ca^{2+}$ 、 NH_4^+ が pH 低下を抑制する成分であり、特に $nss-Ca^{2+}$ が強く関与していると考えられる。

次に海塩成分による降水の pH への影響であるが、図 10 に示したように、pH が低いとき、海塩濃度が低く、pH が高くなるにつれて海塩濃度の割合が高くなっている。言い換えれば、本県の降水においては、降水中の pH を高める成分として海塩成分が大きく影響を与えていると考えられる。これについては、豊田らが行った川崎市の調査結果においても同様な結果となっている。

$nss-SO_4^{2-}$ 、 NO_3^- 、 $nss-Ca^{2+}$ 、 NH_4^+ について成分濃度の経年変化を図 11 に示した。

$nss-SO_4^{2-}$ については 3 地点ともほぼ横這い、 NO_3^- については 3 地点ともやや上昇傾向であった。

これらの成分の増減理由については、前駆物質である NO_x 、 SO_x について大気中の濃度との関係を検討する必要があると考える。

$nss-Ca^{2+}$ については秋田、大館は下降傾向、横手はほ

ぼ横這い、 NH_4^+ については 3 地点ともやや上昇傾向であった。 $nss-Ca^{2+}$ については平成 3 年からスパイクタイヤが使用禁止となったことによって、雪解けから春にかけて浮遊粉塵が減少したことが秋田、大館で $nss-Ca^{2+}$ 濃度が下降した要因のひとつと思われる。 NH_4^+ については、植物や畜産業、人間活動や土壌微生物の活動などにより大気中の濃度が高くなる^{2) 5)} といわれているが、上昇傾向となる原因については今後の検討課題としたい。

これらのことから、秋田、大館において降水の水素イオン濃度がやや上昇傾向、すなわち pH がやや低下傾向にある原因として、pH を低下させる成分である NO_3^- がやや上昇傾向にあること、pH の低下を抑制する成分である $nss-Ca^{2+}$ が下降傾向にあることが推測される。また、横手については $nss-Ca^{2+}$ が横這いであることが、pH が低下傾向とならなかった原因のひとつと推測される。

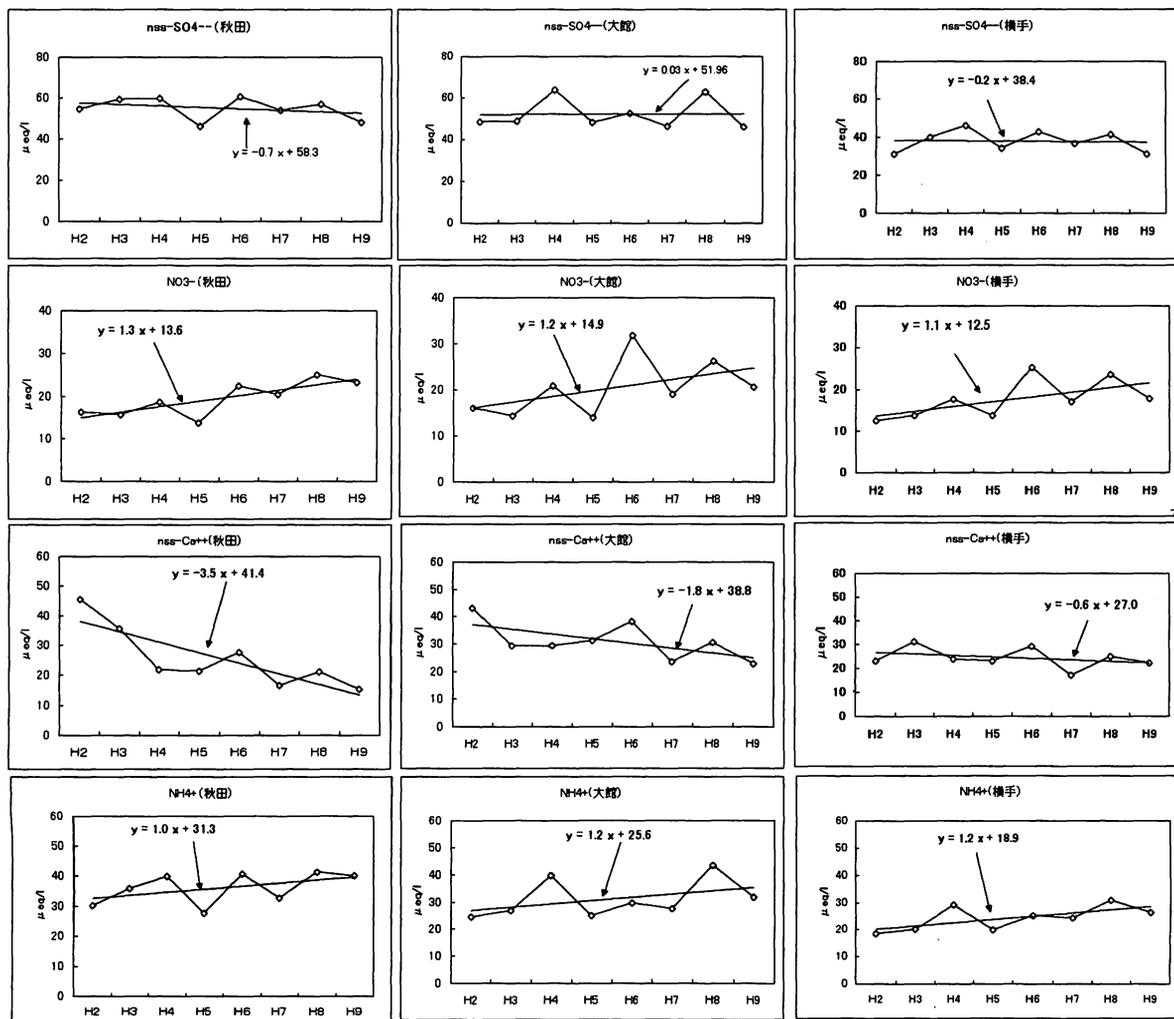


図 11 成分濃度の経年変化

4 まとめ

平成2年度から9年度に得られた調査結果をもとに、3地点のpHと成分濃度との関係、地域特性等について把握した。

- (1) 降水の電気伝導率(EC)は地点別でみると海岸に近い秋田が最も高く、季節的には3地点とも季節風の影響を強く受ける冬季に高くなる傾向がみられた。また、降水量の少ない年度にECが高くなる傾向がみられた。
- (2) 過去8年間の調査結果から推計すると、降水のpHは秋田、大館においてわずかではあるが低下する傾向にあり、横手については横這いであることがわかった。
- (3) 酸性の強い降水は降水量の少ない時に出現する傾向があることがわかった。
- (4) 降水のイオン成分をみると、 nss-SO_4^{2-} 、 NO_3^- はpHが低くなるほど増加していく傾向がみられ、酸性化への寄与が大きいと考えられる。一方、pHが高くなるほど nss-Ca^{2+} の占める割合が高くなることから nss-Ca^{2+} は降水のpHを高めていると考えられる。
- (5) 降水の海塩成分はpHが高くなるほど増加する傾向にあることから、海塩成分は降水のpHを高めるのではないかと考えられる。
- (6) 降水のイオン成分濃度について、過去8年間の経年変化から推計すると、陰イオンでは NO_3^- が3地点ともやや上昇傾向を示し、陽イオンでは nss-Ca^{2+} が秋田、大館で下降傾向、横手はほぼ横這い傾向を示した。
- (7) (6)のことから、秋田、大館においてわずかであるが、pHが年々低下傾向にあるのは降水中の NO_3^- の増加および nss-Ca^{2+} の減少に起因するものと考えられる。

本調査において、各年度に検体を採取した各保健所の担当者、分析を担当した環境技術センターの担当者の皆様に深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 豊田恵子, 井上俊明, 大道道孝, 島田ひろ子, 張山嘉道: 川崎市における酸性雨(第3報) 川崎市公害研究所年報, 24, 5~13 (1998)
- 2) (株)数理計画: 酸性雨実態把握調査報告書(環境庁委託業務結果報告書), 1, 1998
- 3) 玉置元則, 小山功: 地上から見た日本の酸性雨—酸性雨調査・研究で得られた成果と今後の課題— 大気汚染学会誌, 26(1), 1~22 (1991)
- 4) 加藤善徳, 矢本てるみ: 日本各地の降水のpHと酸性能力, 横浜市環境科学研究所報, 17, 27~33 (1993)
- 5) 村野健太郎: 酸性雨と酸性霧, 裳華房, 42, 1993