

## 長崎県における酸性雨調査(2013 年度)

田村 圭、土肥 正敬

## Acidity and Ion Concentrations in Rain Water (2013)

Kei TAMURA, Masataka DOI

Key words: acid rain, pH, non sea salt sulfate

キーワード: 酸性雨、pH、非海塩性硫酸イオン

## はじめに

酸性雨は化石燃料の燃焼により大気中に排出された硫黄酸化物や窒素酸化物の一部が大気中で硫酸および硝酸等の二次生成物質に酸化され、これらの二次生成物質が雨滴生成過程で核として捕捉され降水に取り込まれることによって起こる。また、酸性雨の原因となる物質は、国内からの発生に加え大陸からの移流も指摘されている。

このような酸性雨問題に対処するため、長崎県は昭和 58 年から長崎市式見及び旧大村保健所(大村市西三城町 12 番地)で酸性雨調査を開始した<sup>1)~10)</sup>。平成 17 年度からは長崎市式見及び県央保健所での機器保守管理、酸性雨分析は民間委託されており、平成 20 年度からは長崎市式見における調査を終了し、県央保健所 1 箇所での調査を継続している。また、長崎県内には 2 箇所の国設酸性雨局があり、環境省の委託を受けて国設対馬酸性雨測定所では酸性雨調査を継続している。国設五島酸性雨測定所においては平成 20 年度をもって酸性雨調査を終了し、現在は大気関係の測定を継続している。

本報告では、県央保健所における平成 25 年度の酸性雨調査結果について報告する。

## 調査地点の概要

県内の酸性雨測定地点及び国設局(五島酸性雨測定所を含む)を図 1 に示す。本調査結果に関わる測定地点の概要は以下に示すとおりである。

## 県央保健所

平成 10 年 1 月から測定を開始した。諫早市中心部の北方に位置し、調査地点の西側は住宅地が広がっている。東側は交通量が多い旧国道 34 号線を経て田園地帯となっている。

## 調査方法

雨水の採取は小笠原計器(株)製 US-400 をベースとして、10 検体の一降雨試料が連続して採取できるように改造した雨水採取器により実施した。

雨水の採取、分析は民間委託されており、測定項目は貯水量、pH、電気伝導率(EC)、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ の 11 項目である。測定方法は湿性沈着モニタリング手引き書(第 2 版)<sup>11)</sup>に準じた。なお、降水量については、貯水量から計算した。

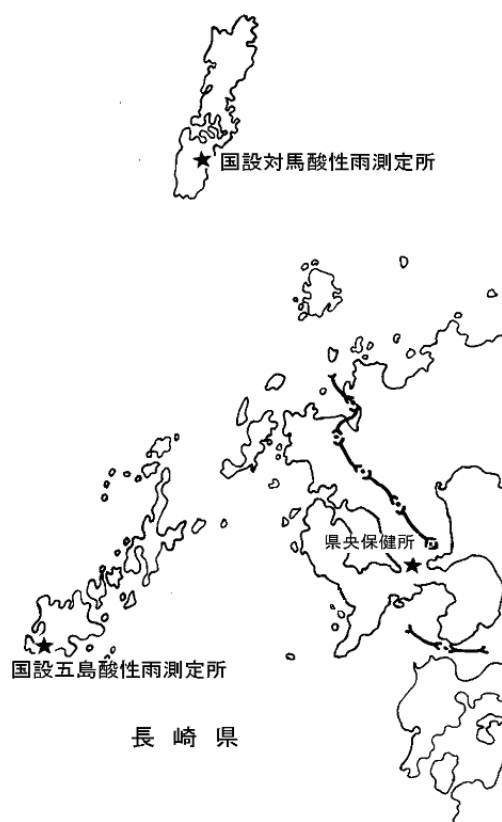


図 1 酸性雨測定地点

## 調査結果

### 1 pH及び酸性雨出現頻度

pHの出現頻度及び酸性雨の定義をpH5.6以下とした場合の酸性雨出現率を表1に示す。県央保健所における平成25年度の酸性雨出現率は97.3%であり、サンプル数が平成24年度と比較して少なかったものの、ほとんど変化は無かった。

平成25年度のpHの年平均値は4.76であった。

降水を中和する要因やイオン濃度などに影響を与える黄砂について、平成24、25年度における観測日を表2に示す。気象庁HPによれば、平成25年度に黄砂が長崎県で観測された日数は2日間であり、その日数は近年及び平成24年度に比べ少なく、10月、1月に観測されているのが特徴的であった。例年のように、九州地方では4月に黄砂が観測された地点もあるが、本県では観測されていない。

### 2 pHの経月変化

平成24、25年度の降水量の経月変化を図2に、pHの月別平均値の経月変化を図3に示す。平成25年度の月別降水量は、梅雨明けが例年に比べ早かったこともあり7月はかなり少なかった。年間降水量は平成24年度と比較すると平成25年度は少なかった。

例年pHの加重平均値は、雨の多い夏季に高く、雨の少ない冬季には低い傾向を示す。平成25年度の結果においてもおおむねそのような傾向を示していたが、7月の加重平均値は低くなっていた。7月の降水量が少なかったことが影響していたと推測されるが、7月にはpH3.87の雨が観測されていた。

### 3 イオン成分濃度

平成24、25年度におけるイオン成分年平均値を表4に、イオン成分月平均値を表5に示す。

Na<sup>+</sup>のすべてが海塩由来であると仮定し、海水中の濃度比を用いてnss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>及びnss-Ca<sup>2+</sup>を計算し、降水中のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>及びCa<sup>2+</sup>に占める非海塩性成分の割合を求めると、平成25年度の年平均値はそれぞれ87%、76%であり、平成24年度の年平均値と比較すると、それぞれ割合は低くなった。

人為的汚染の指標となるnss-Ca<sup>2+</sup>濃度、nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度及びNO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度の経月変化を図4、5、6に示す。一般的にイオン成分濃度は雨の多い夏季に低く、雨

の少ない冬季に高い傾向を示す。平成25年度に長崎県で黄砂が観測されたのは10月及び1月であるが、降水量も関係していると推測されるものの、nss-Ca<sup>2+</sup>濃度が黄砂観測日の前後の試料で特徴的である事例はなかった。nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度は雨量が少ない7月及び冬季に高く、例年の傾向を示していた。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度をみると、雨量の少ない7月に特徴的に高く、人為的な汚染が強く表れたのではないかと推測された。その他の傾向については、平成24年度と大きな違いはなかった。

表1 pHの出現頻度及び酸性雨出現率

pH階級	県央保健所	
	H24	H25
2.61～2.99	0	0
3.00～3.59	0	0
3.60～3.99	8	6
4.00～4.59	31	27
4.60～4.99	31	23
5.00～5.60	10	17
5.61～5.99	3	1
6.00～6.59	1	0
6.60～6.99	0	1
7.00～	0	0
サンプル数	84	75
酸性雨出現率 (%)	95.2	97.3
pH < 4.00 (%)	9.5	8.0
最低pH	3.65	3.70
最高pH	6.27	6.78
加重平均pH	4.61	4.76

表2 平成24、25年度の黄砂観測日

	H24年度	H25年度
黄砂発生日	3月8日	10月11日
	3月9日	1月1日
	3月10日	
	3月19日	
	3月20日	
合計	5日間	2日間
気象庁HPより		

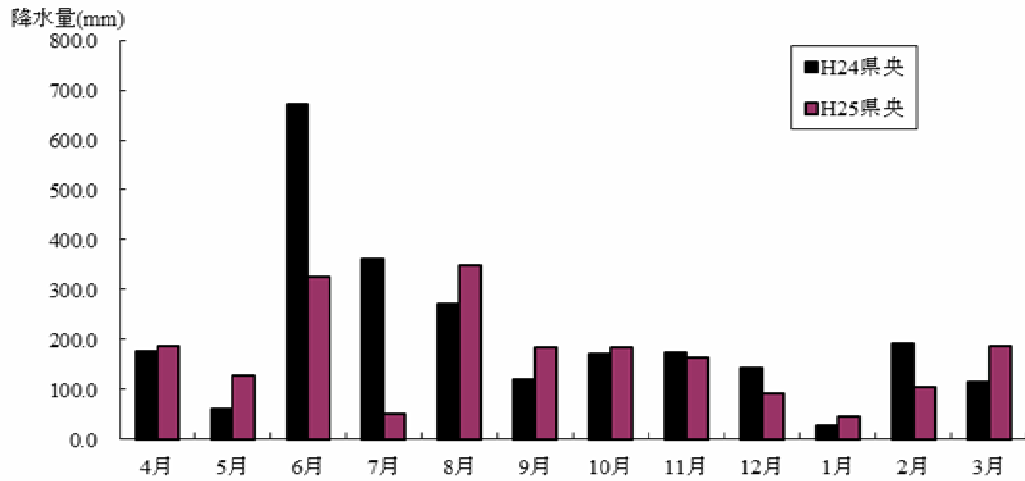


図 2 平成 24,25 年度における降水量の経月変化

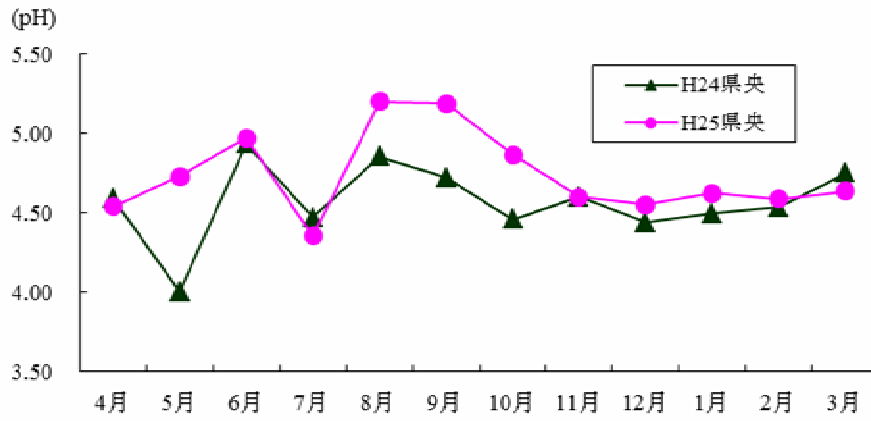


図 3 平成 24,25 年度における pH の経月変化

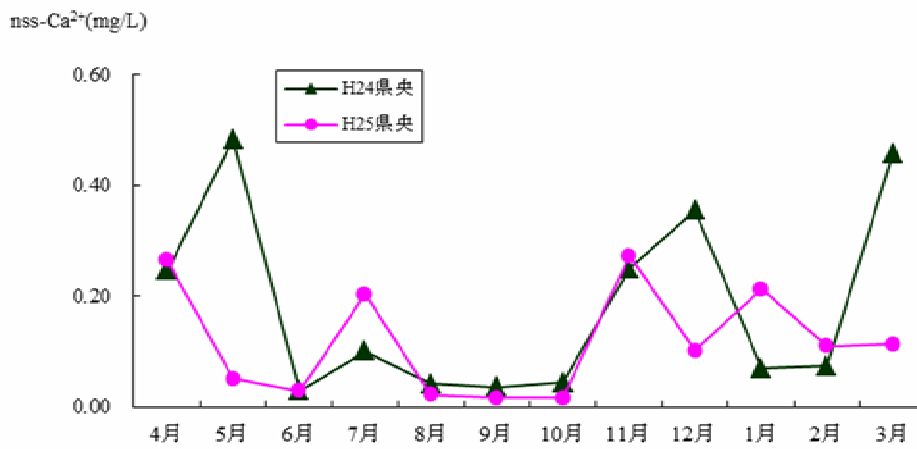


図 4 平成 24,25 年度における nss- Ca<sup>2+</sup> の経月変

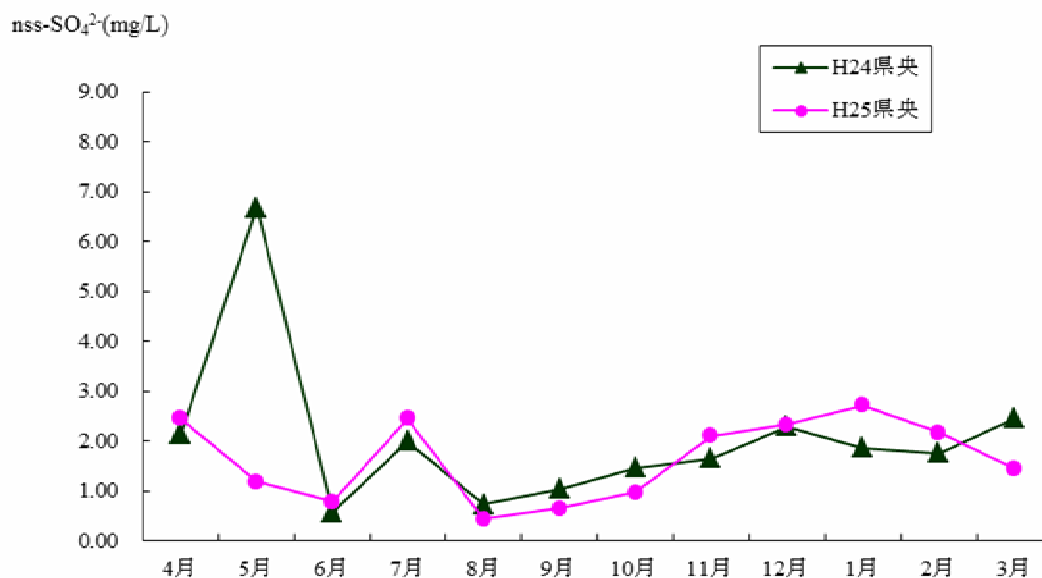


図5 平成 24,25 年度における nss- SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の経月変

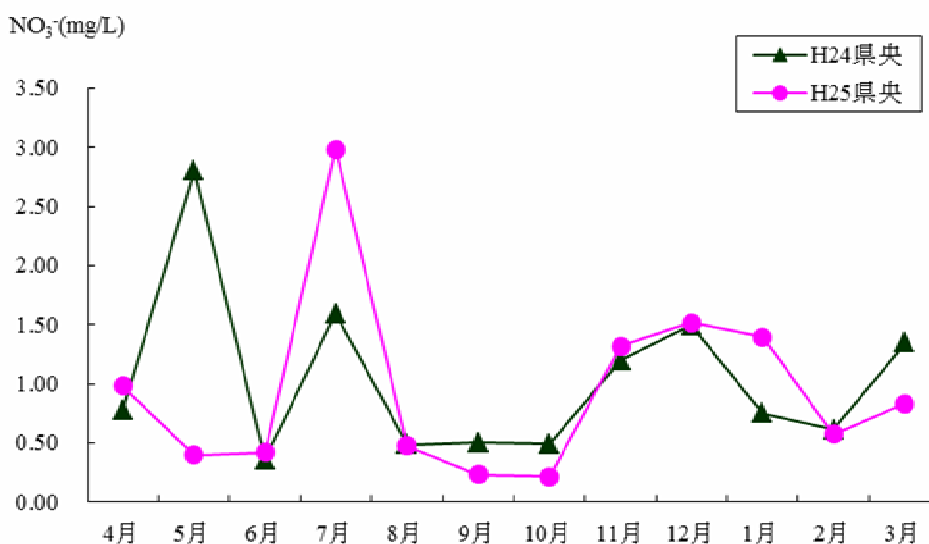


図6 平成 24,25 年度における NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の経月変化

#### 4 イオン成分沈着量

表6にイオン成分年沈着量を、表7に月別のイオン成分沈着量を示した。平成25年度の年沈着量はSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が最も多く、次いでCl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>という結果であり、平成24年度と比べ全体的に総量は少ないものの大きな変化はなかった。一般的に降水量が多ければ沈着量も増加する。しかし降水量が平成25年度において平均的であった4月と11月に、イオン沈着量が多かった。特に4月はnss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、nss-Ca<sup>2+</sup>の沈着が特徴的であり、11月はnss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、nss-Ca<sup>2+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>及び海塩粒子の影響を受けていたと推測された。

#### まとめ

- 平成25年度における酸性雨の出現率は平成24年度と大きな差はなく例年並みであった。平成25年度における降水のpHが4.00より小さい強酸性雨の出現率は、平成24年度より低かった。この出現は7月、12月に見られた。またpH6以上であった降雨は4月に見られた。
- 平成25年度におけるpHの加重平均値は4.76であり、平成24年度よりも高くなった。また平成24年度の全国のpHの地点別年平均値は4.51～5.37であり、全地点の平均は4.76であった。<sup>12)</sup>平成25年度の結果は全国の降水pHの範囲内であったと言える。
- 平成25年度は黄砂観測日が2日と少なく、黄砂の

影響が比較的少なかったと考えられ、 $\text{nss- Ca}^{2+}$ の沈着量は平成24年度よりも少なかった。7月のpHは年間を通して低く、降水量が少なかった影響もあるが、 $\text{NO}_3^-$ 及び $\text{nss- Ca}^{2+}$ 濃度が平成24年度と比較し高かった。

4 平成25年度のイオン沈着量は、降水量の多い時期に高い傾向を示した。しかし平均的な降水量である4月や11月に沈着量が多かった。降水量が測定値に影響を与えていることは明らかであるが、今後はpHやイオン沈着量と光化学オキシダントや $\text{PM}_{2.5}$ 濃度等との関連について考察をする必要がある。

#### 参 考 文 献

- 1) 吉村 賢一郎, 他: 酸性雨調査(第1報), 長崎県衛生公害研究所報, 25, 91~96(1983)
- 2) 吉村 賢一郎, 他: 酸性雨調査(第2報), 長崎県衛生公害研究所報, 26, 130~134(1984)
- 3) 吉村 賢一郎, 他: 酸性雨調査(第3報), 長崎県衛生公害研究所報, 27, 29~36(1985)
- 4) 吉村 賢一郎, 他: 酸性雨調査(第4報), 長崎県衛生公害研究所報, 28, 15~24(1986)
- 5) 釜谷 剛, 他: 長崎県における酸性雨調査(1999年度), 長崎県衛生公害研究所報, 45, 37~39(1999)
- 6) 釜谷 剛, 他: 長崎県における酸性雨調査(2000年度), 長崎県衛生公害研究所報, 46, 32~36(2000)
- 7) 山口 顕徳, 他: 長崎県における酸性雨調査(2001年度), 長崎県衛生公害研究所報, 47, 41~46(2001)
- 8) 山口 顕徳, 他: 長崎県における酸性雨調査(2002年度), 長崎県衛生公害研究所報, 48, 66~70(2002)
- 9) 山口 顕徳, 他: 長崎県における酸性雨調査(2003年度), 長崎県衛生公害研究所報, 49, 52~57(2003)
- 10) 横瀬 健, 他: 長崎県における酸性雨調査(2004年度), 長崎県衛生公害研究所報, 50, 38~43(2004)
- 11) 環境省地球環境局環境保全対策課酸性雨研究センター: 第2章 各論, 湿性沈着モニタリング引き書(第2版), 28~53(2001)
- 12) 環境省: 平成24年度酸性雨調査結果(湿性沈着モニタリング結果)

表 4 平成 24, 25 年度におけるイオン成分年平均値

単位:mg/L

調査地点	年度	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	b/a*100	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	nss-Ca <sup>2+</sup>	d/c*100	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>
		(a)	(b)	(%)				(c)	(d)	(%)				
県央保健所	H24	1.66	1.51	91	0.85	1.04	0.31	0.15	0.13	85	0.58	0.10	0.03	0.024
	H25	1.51	1.32	87	0.70	1.40	0.20	0.12	0.09	76	0.77	0.10	0.05	0.017

表 5 平成 24, 25 年度におけるイオン成分月平均値

単位:mg/L

調査地点	年度	項目	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	イオン成分 年平均値及 び年降水量		
県央保健所	H24	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.35	6.71	0.60	2.13	0.84	1.40	1.54	1.96	2.79	1.98	1.83	2.77	1.66		
		nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.15	6.68	0.57	2.00	0.74	1.04	1.47	1.65	2.29	1.87	1.76	2.46	1.51		
		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.77	2.81	0.36	1.60	0.49	0.51	0.49	1.20	1.50	0.75	0.61	1.35	0.85		
		Cl <sup>-</sup>	1.41	0.66	0.26	0.93	0.70	2.50	0.58	2.09	3.41	0.78	0.46	1.91	1.04		
		NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.36	1.48	0.13	0.63	0.19	0.16	0.16	0.27	0.33	0.23	0.27	0.55	0.31		
		Ca <sup>2+</sup>	0.28	0.49	0.03	0.12	0.06	0.09	0.06	0.30	0.43	0.09	0.08	0.50	0.15		
		nss-Ca <sup>2+</sup>	0.25	0.48	0.03	0.10	0.04	0.04	0.04	0.25	0.35	0.07	0.07	0.46	0.13		
		Na <sup>+</sup>	0.79	0.12	0.13	0.52	0.40	1.43	0.30	1.22	1.96	0.43	0.25	1.23	0.58		
		Mg <sup>2+</sup>	0.18	0.07	0.03	0.09	0.08	0.20	0.06	0.19	0.25	0.05	0.04	0.19	0.10		
		K <sup>+</sup>	0.05	0.03	0.00	0.01	0.01	0.05	0.01	0.06	0.10	0.05	0.03	0.12	0.03		
		H <sup>+</sup>	0.025	0.099	0.012	0.034	0.014	0.019	0.035	0.025	0.036	0.032	0.029	0.018	0.024		
		降水量mm		177	61	673	361	272	121	172	175	144	28	192	115	2489	
		県央保健所	H25	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.64	1.25	0.88	3.11	0.68	0.68	1.07	2.59	2.98	3.02	2.22	1.60	1.51
				nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.45	1.19	0.79	2.46	0.44	0.65	0.98	2.12	2.34	2.72	2.17	1.46	1.32
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.98			0.40	0.42	2.98	0.48	0.23	0.22	1.32	1.52	1.40	0.58	0.84	0.70		
Cl <sup>-</sup>	1.32			0.47	0.65	4.39	1.65	0.20	0.73	3.20	4.86	1.94	0.36	1.17	1.40		
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.45			0.11	0.15	0.51	0.11	0.06	0.07	0.33	0.37	0.43	0.27	0.18	0.20		
Ca <sup>2+</sup>	0.29			0.06	0.04	0.30	0.06	0.02	0.03	0.34	0.20	0.26	0.12	0.13	0.12		
nss-Ca <sup>2+</sup>	0.26			0.05	0.03	0.20	0.02	0.02	0.02	0.27	0.10	0.21	0.11	0.11	0.09		
Na <sup>+</sup>	0.72			0.23	0.34	2.60	0.97	0.10	0.35	1.88	2.54	1.18	0.21	0.57	0.77		
Mg <sup>2+</sup>	0.11			0.03	0.04	0.29	0.11	0.02	0.05	0.24	0.34	0.14	0.04	0.10	0.10		
K <sup>+</sup>	0.06			0.01	0.03	0.11	0.04	0.01	0.02	0.10	0.12	0.09	0.04	0.07	0.05		
H <sup>+</sup>	0.029			0.019	0.011	0.044	0.006	0.006	0.014	0.025	0.028	0.024	0.026	0.023	0.017		
降水量mm				188	129	326	50	349	186	183	164	92	46	105	186	2003	

表 6 平成 24, 25 年度におけるイオン成分年沈着量

単位: mg/m<sup>2</sup>/年

調査地点	年度	年降水量 (mm)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	nss-Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>
			県央保健所	H24	2489	4129	3765	2125	2578	781	369	314	1448
	H25	2003	3026	2636	1410	2805	407	244	185	1553	202	97	34.2

表 7 平成 24, 25 年度におけるイオン成分月別沈着量

単位: mg/m<sup>2</sup>/月

調査地点	年度	項目	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	イオン成分 年沈着量及 び年降水量
			県央保健所	H24	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	415.7	406.4	405.7	769.5	227.9	169.0	265.5	343.6	399.9	
		nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	380.9	404.6	383.9	722.6	200.9	125.5	252.7	290.1	329.4	52.7	339.2	282.8	3765.2
		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	136.8	169.9	244.4	576.7	132.8	61.1	85.2	209.7	214.8	21.2	117.7	154.8	2125.1
		Cl <sup>-</sup>	249.0	40.0	174.9	337.1	189.0	302.3	99.8	366.8	489.5	21.9	88.3	219.6	2578.2
		NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	63.7	89.6	87.2	227.4	50.5	19.6	28.4	47.6	46.8	6.5	51.4	62.7	781.4
		Ca <sup>2+</sup>	48.7	29.5	22.6	43.2	15.2	10.9	9.5	51.8	61.6	2.4	16.0	57.7	369.1
		nss-Ca <sup>2+</sup>	43.4	29.2	19.3	36.1	11.1	4.3	7.6	43.7	50.9	1.9	14.2	52.4	314.1
		Na <sup>+</sup>	138.8	7.3	86.7	186.9	107.7	173.3	51.0	213.3	281.0	12.2	48.6	141.4	1448.2
		Mg <sup>2+</sup>	31.6	4.3	20.5	31.2	20.7	23.9	10.2	33.4	36.4	1.4	8.0	22.1	243.7
		K <sup>+</sup>	8.3	1.9	3.3	2.8	3.0	6.1	1.4	10.7	14.2	1.3	6.1	13.4	72.5
		H <sup>+</sup>	4.5	6.0	7.8	12.2	3.8	2.3	6.0	4.4	5.2	0.9	5.6	2.0	60.7
		降水量mm	177	61	673	361	272	121	172	175	144	28	192	115	2489
	H25	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	495.5	160.6	287.1	155.5	237.3	125.4	195.0	423.9	275.2	139.8	232.6	297.7	3025.6
		nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	461.4	153.2	259.0	122.9	152.4	120.8	178.9	346.6	216.2	126.1	227.2	270.9	2635.7
		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	184.8	51.6	137.1	149.2	167.2	43.3	40.3	215.9	140.2	64.7	60.3	155.7	1410.3
		Cl <sup>-</sup>	249.0	60.4	211.1	219.6	575.5	36.8	133.9	524.4	449.2	89.7	37.6	217.6	2804.8
		NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	85.5	14.3	49.3	25.7	37.5	10.9	13.7	53.9	34.1	19.8	28.2	34.4	407.3
		Ca <sup>2+</sup>	54.9	7.6	13.6	15.1	20.4	3.6	5.2	56.4	18.3	11.9	12.3	25.1	237.2
		nss-Ca <sup>2+</sup>	49.7	6.5	9.3	10.2	7.6	2.9	2.8	44.7	9.4	9.8	11.5	21.0	178.2
		Na <sup>+</sup>	135.8	29.4	112.0	129.9	338.1	18.3	64.1	307.8	234.9	54.5	21.7	106.7	1553.2
		Mg <sup>2+</sup>	20.9	3.6	14.5	14.7	39.1	3.0	8.3	38.6	31.6	6.4	3.7	17.9	209.5
		K <sup>+</sup>	11.3	1.9	9.9	5.7	13.8	2.4	3.8	16.2	11.2	4.3	4.5	12.3	97.3
		H <sup>+</sup>	5.4	2.4	3.5	2.2	2.2	1.2	2.5	4.1	2.6	1.1	2.7	4.3	34.2
		降水量mm	188	129	326	50	349	186	183	164	92	46	105	186	2003