

長崎県における酸性雨調査(2003年度)

山口 顕徳・森 淳子

Acidity and Ion Concentrations in Rain Water (2003)

Akinori YAMAGUCHI and Atsuko MORI

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

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は直接大気汚染の原因となるばかりでなく、それらの一部は大気中で硫酸および硝酸等の二次生成物質に酸化される。これらの二次生成物質(ガス,エアロゾル)は雨滴生成過程で核として捕捉された後、レインアウトやウォッシュアウト等により降水に取り込まれ、酸性雨の原因となっている。

このような酸性雨問題に対処するため、長崎県においては昭和 58 年から長崎市式見及び旧大村保健所で酸性雨調査を開始した¹⁾⁻⁸⁾。

平成 9 年度からは旧大村保健所の測定点は、諫早市の県央保健所に移動して調査を継続している。

また、環境省の委託を受けて離島の国設対馬酸性雨測定所及び国設五島酸性雨測定所においても酸性雨調査を実施している。

本報告では、長崎県が実施した長崎市式見及び県央保健所における平成 15 年度の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を図 1 に示す。各測定地点の概要は以下に示すとおりである。

(1)長崎市式見

長崎市の中心部から北西の郊外に位置し、周囲は山林及び田園地帯であり、測定地点の北東3km及び南東約 4 kmには住宅地が存在する。Na⁺や Cl⁻等の海塩粒子濃度の大きな要因となる海岸までの距離は西方約 1 kmである。

(2)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12時間交通量が約13,000台である国道34号線を経て田園地帯となっている。



図1 酸性雨測定地点

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。

測定項目は貯水量, pH, 電気伝導率(EC), SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, NH₄⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺の 11 項目であり、測定方法及び定量下限値等は表 1 に示すとおりである。なお、降水量については、貯水量から計算した。

調査結果

pH及び各イオン濃度の平均値は、貯水量により重み付けを行って計算した(加重平均値)。

また沈着量は、加重平均値に貯水量を乗じて求めた。

平成14年度の結果については、前報⁸⁾で報告済みである。しかし、県央保健所における貯水量から算出した降水量が、近傍の気象官署(諫早地域雨量観測

所)における観測結果と異なることが判明し、採取機器の故障により正常に採取できなかった試料が存在することがわかった。特に平成14年4, 8, 9, 10, 11, 12月、平成15年1, 3月は諫早地域雨量観測所との降水量の差が+ -20%以上であった。そこで、これらの観測月の濃度については採取できた試料について、貯水量で重み付けを行い月平均値とし表5に示した。また、月沈着量は、前記の月平均値に、諫早地域雨量観測所における降水量から換算した貯水量を乗じて便宜上の値とし表7に示した。

(1) pH及び酸性雨出現頻度

pHの出現頻度及び便宜上、酸性雨の定義をpH5.6以下とした酸性雨出現率を表2に示す。式見における平成15年度の酸性雨出現率は95.9%、県央保健所では98.6%であった。なお、14年度は式見で94.3%、県央保健所で93.5%であった。

pHの年平均値は式見4.73、県央保健所4.78であり、14年度とほぼ同様の値であった。

また、降水を中和する要因となる黄砂について、平成14,15年度における黄砂観測日を表3に示す。平成14年度は9日間、15年度は7日間観測されており、規模の大きな黄砂が観測された12年度の19日間を下回り、10日以内の観測日数であった。

(2)pHの経月変化

平成15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。例年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が、平成15年度も式見、県央ともに降水量の多い月はpHが高く、少ない月はpHが低い傾向がみられた。

(3)イオン成分濃度

表4にイオン成分年平均値を示す。平成15年度の年降水量は式見1,755mmで県央保健所2,024mmであった。

イオン成分濃度をみると、海岸に近い式見においてはCl⁻及びNa⁺、SO₄²⁻、Ca²⁺が県央保健所に比べ高い結果となっている。また、NO₃⁻についても同様に式見の値が高く、NH₄⁺については式見よりも県央保健所における結果が高い値を示していた。

式見における14年度と15年度の値を比較すると、15年度はNa⁺、Cl⁻の濃度が14年度に比べ高く、海塩由来成分の影響が示唆された。

次に、Na⁺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- SO₄²⁻及びnss- Ca²⁺を計算

してSO₄²⁻及びCa²⁺に占める非海塩性成分の割合を求めると各々、15年度は式見77%、72%、県央保健所85%、79%であり、14年度に比べ低くなっていた。

表1 測定方法及び検出下限値

項目	測定方法	検出下限値	定量下限値
pH	ガラス電極法	0.01(測定限界)	
EC	導電率計による方法	0.01 μs/cm	
SO ₄ ²⁻	イオンクロマトグラフ法	0.017 μg/ml	0.055 μg/ml
NO ₃ ⁻	"	0.010 μg/ml	0.034 μg/ml
Cl ⁻	"	0.003 μg/ml	0.008 μg/ml
NH ₄ ⁺	"	0.015 μg/ml	0.05 μg/ml
Na ⁺	"	0.009 μg/ml	0.03 μg/ml
K ⁺	"	0.006 μg/ml	0.02 μg/ml
Ca ²⁺	"	0.023 μg/ml	0.08 μg/ml
Mg ²⁺	"	0.002 μg/ml	0.005 μg/ml

表2 pHの出現頻度及び酸性雨出現率

pH階級	式見		県央保健所	
	H14	H15	H14	H15
2.61~2.99	0	0	0	0
3.00~3.59	0	0	0	0
3.60~3.99	7	6	1	1
4.00~4.59	36	38	22	26
4.60~4.99	17	31	17	26
5.00~5.60	23	19	18	16
5.61~5.99	5	2	3	1
6.00~6.59	0	2	1	0
6.60~6.99	0	0	0	0
7.00~	0	0	0	0
サンプル数	88	98	62	70
酸性雨出現率(%)	94.3	95.9	93.5	98.6
pH<4.00(%)	8.0	6.1	1.6	1.4
最低pH	3.69	3.64	3.70	3.97
最高pH	5.99	6.25	6.08	5.96
加重平均pH	4.73	4.73	4.86	4.78

表3 平成14・15年度の黄砂観測日

	平成14年度	平成15年度
黄砂発生日	4月1日	4月13日
	4月2日	3月11日
	4月3日	3月12日
	4月7日	3月15日
	4月8日	3月16日
	4月12日	3月30日
	4月17日	3月31日
	5月23日	
	11月12日	
	合計	9日間

長崎海洋気象台調べ

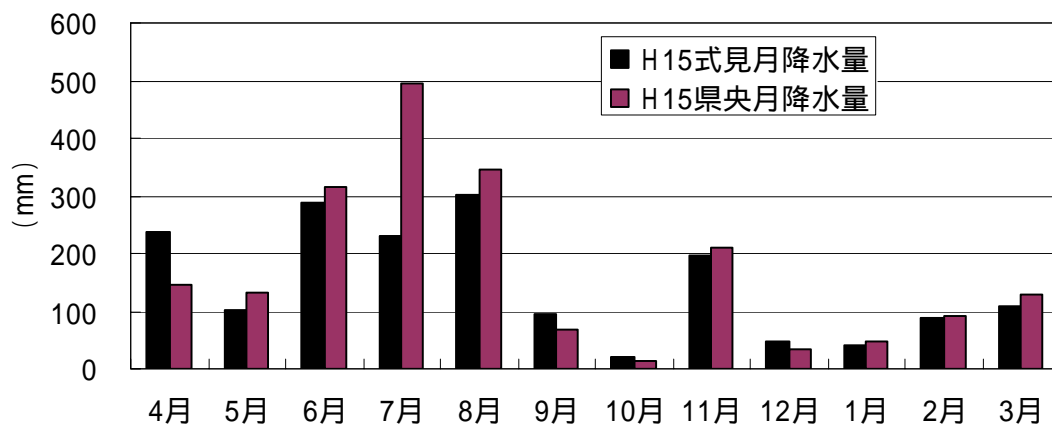


図2 平成15年度における降水量の経月変化

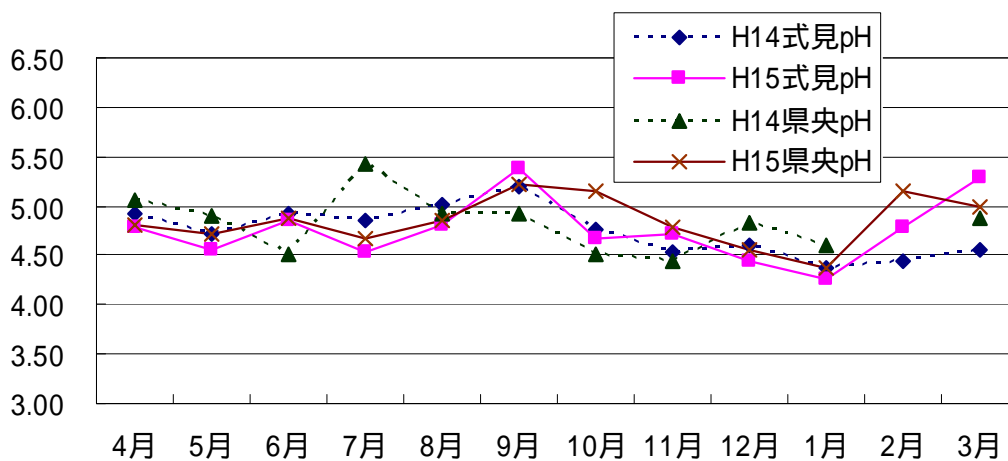


図3 平成14, 15年度におけるpHの経月変化

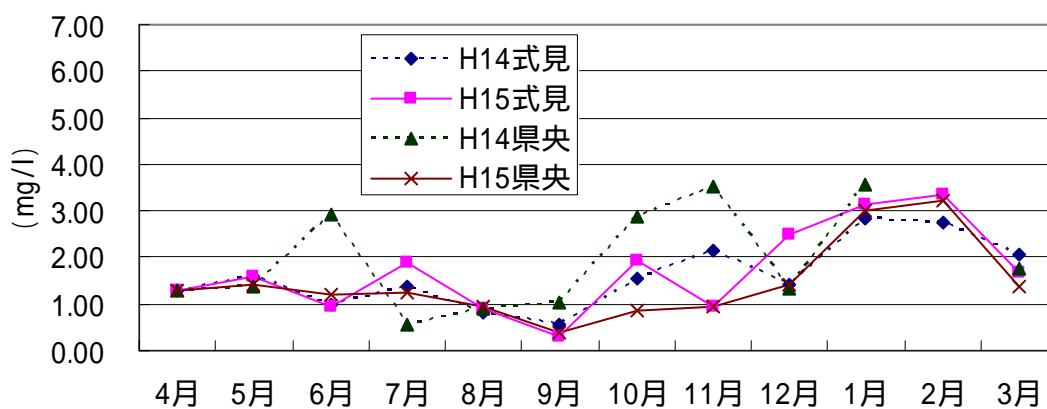


図4 平成14, 15年度における nss- SO₄²⁻濃度の経月変化

表5にイオン成分月平均値を示す。また図4には、表5において、人為的汚染の指標とされる nss-SO_4^{2-} の月変化を示す。 nss-SO_4^{2-} 濃度は夏季に低く、冬季に高い傾向がみられ、14年度においては、都市部である県央保健所における結果が郊外に位置する式見よりも高い傾向を示したが、15年度においては県央、式見ともに大きな差はみられなかった。

(4)イオン成分沈着量

表6にイオン成分年沈着量を示す。式見では海塩粒子の影響を受け Cl^- が最も多く、次いで SO_4^{2-} , Na^+ の順であった。県央保健所では、 SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ の順であった。表7に月別のイオン成分沈着量を示す。

まとめ

- (1) 平成15年度における酸性雨の出現頻度は95%以上であり、12年度のような黄砂の影響は認められなかった。
- (2) pHの平均値は式見で4.73、県央保健所で4.78であり、両測定地点で近い値が得られた。全国の降水のpHは4.4と5.0の間に集中している⁹⁾ことと照らし合わせると、いずれも全国の降水pHの範囲内であった。
- (3) pH4.00以下の強酸性雨の出現頻度は、式見における結果が県央保健所に比べ高くなっていた。
- (4) トータル SO_4^{2-} 及びトータル Ca^{2+} 濃度に占める海塩以外の発生源に起因するものの割合は、都市部である県央保健所における結果が式見に比べ高

い値であった。また、14年度に比べ式見、県央ともに低くなっていた。

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) 酸性雨対策検討会: 総合とりまとめ結果の評価と残された課題, 酸性雨対策調査総合とりまとめ, 202~215(2004年6月)

表 4 平成14, 15年度におけるイオン成分年平均値

調査地点	年度	年降水量 (mm)	pH	単位:mg/l										
				SO ₄ ²⁻ (a)	nss-SO ₄ ²⁻ (b)	b/a*100 (%)	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺ (c)	nss-Ca ²⁺ (d)	d/c*100 (%)	Na ⁺	H ⁺
式見	H14	1740	4.73	1.86	1.48	80	0.84	2.54	0.29	0.21	0.16	76	1.52	0.018
	H15	1755	4.73	1.80	1.38	77	0.86	2.92	0.27	0.23	0.16	72	1.68	0.019
県央保健所	H14	(1246)	4.86	1.61	1.43	89	0.82	1.21	0.38	0.16	0.13	81	0.71	0.014
	H15	2024	4.78	1.50	1.28	85	0.80	1.48	0.34	0.16	0.12	79	0.87	0.017

表 5 平成14, 15年度におけるイオン成分月平均値

調査地点	年度	項目	単位:mg/l												年平均値
			4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	
式見	H14	SO ₄ ²⁻	1.56	1.71	1.05	1.71	1.41	0.72	1.69	3.11	1.67	4.11	3.15	2.29	1.86
		nss-SO ₄ ²⁻	1.27	1.61	0.97	1.36	0.80	0.55	1.54	2.13	1.43	2.84	2.74	2.08	1.48
		NO ₃ ⁻	0.91	0.84	0.54	0.79	0.40	0.26	0.78	1.24	0.86	1.60	1.58	1.09	0.84
		Cl ⁻	1.88	0.74	0.57	2.24	4.10	1.07	0.99	6.86	1.34	8.63	2.61	1.33	2.54
		NH ₄ ⁺	0.32	0.32	0.20	0.36	0.16	0.08	0.29	0.28	0.20	0.41	0.60	0.37	0.29
		Ca ²⁺	0.33	0.12	0.08	0.15	0.17	0.07	0.14	0.42	0.17	0.42	0.34	0.30	0.21
		nss-Ca ²⁺	0.28	0.10	0.07	0.09	0.07	0.05	0.12	0.27	0.13	0.23	0.28	0.27	0.16
		Na ⁺	1.16	0.43	0.35	1.40	2.43	0.65	0.58	3.91	0.94	5.08	1.62	0.81	1.52
		H ⁺	0.012	0.019	0.012	0.014	0.010	0.006	0.017	0.029	0.024	0.042	0.037	0.028	0.018
	月降水量(mm)	217	207	137	204	229	106	132	134	83	91	51	150	1740	
	H15	SO ₄ ²⁻	1.43	1.67	1.38	2.24	1.03	0.96	2.50	1.06	4.65	4.80	4.54	2.35	1.80
		nss-SO ₄ ²⁻	1.27	1.58	0.93	1.89	0.89	0.32	1.93	0.94	2.49	3.14	3.37	1.68	1.38
		NO ₃ ⁻	0.67	0.80	0.63	1.40	0.64	0.15	1.49	0.54	1.61	1.89	1.92	0.86	0.86
		Cl ⁻	1.02	0.67	2.96	2.03	0.94	5.07	3.94	0.81	16.61	12.04	7.90	4.99	2.92
NH ₄ ⁺		0.23	0.27	0.25	0.48	0.22	0.11	0.36	0.09	0.28	0.39	0.63	0.21	0.27	
Ca ²⁺		0.16	0.12	0.13	0.14	0.06	0.14	0.44	0.09	0.56	0.50	1.08	0.73	0.23	
nss-Ca ²⁺		0.13	0.11	0.06	0.09	0.04	0.05	0.35	0.07	0.23	0.25	0.90	0.63	0.16	
Na ⁺		0.64	0.39	1.78	1.38	0.56	2.54	2.28	0.48	8.63	6.61	4.67	2.66	1.68	
H ⁺		0.016	0.027	0.014	0.030	0.015	0.004	0.021	0.019	0.037	0.054	0.016	0.005	0.019	
月降水量(mm)	238	103	288	229	303	93	19	196	46	41	89	109	1755		
県央保健所	H14	SO ₄ ²⁻	1.43	1.44	3.01	0.68	1.12	1.41	3.05	4.56	1.47	4.28		2.08	1.61
		nss-SO ₄ ²⁻	1.28	1.37	2.92	0.55	0.92	1.02	2.87	3.53	1.33	3.58		1.76	1.43
		NO ₃ ⁻	0.90	0.81	1.30	0.39	0.73	0.49	1.47	2.18	0.67	2.02		0.96	0.82
		Cl ⁻	1.03	0.45	0.87	0.85	1.31	2.56	1.29	7.09	0.82	4.27		1.95	1.21
		NH ₄ ⁺	0.39	0.40	0.84	0.18	0.21	0.19	0.64	0.66	0.23	0.69		0.41	0.38
		Ca ²⁺	0.26	0.11	0.17	0.07	0.14	0.13	0.27	0.74	0.19	0.48		0.21	0.16
		nss-Ca ²⁺	0.24	0.10	0.15	0.05	0.11	0.07	0.24	0.58	0.17	0.37		0.16	0.13
		Na ⁺	0.59	0.26	0.38	0.51	0.80	1.56	0.73	4.11	0.55	2.81		1.27	0.71
		H ⁺	0.009	0.013	0.032	0.004	0.012	0.012	0.031	0.037	0.014	0.025		0.013	0.014
	月降水量(mm)	(183)	259	158	283	(100)	(144)	(68)	(27)	(10)	(4)		(12)	(1246)	
	H15	SO ₄ ²⁻	1.41	1.47	1.43	1.45	1.01	1.15	0.94	1.03	1.54	3.79	4.12	1.68	1.50
		nss-SO ₄ ²⁻	1.30	1.41	1.21	1.26	0.94	0.37	0.85	0.96	1.43	3.01	3.22	1.36	1.28
		NO ₃ ⁻	0.93	0.74	0.77	0.97	0.51	0.23	0.77	0.49	0.84	1.67	1.87	0.71	0.80
		Cl ⁻	0.66	0.53	1.40	1.26	0.44	5.97	0.70	0.54	0.86	5.19	5.92	2.12	1.48
NH ₄ ⁺		0.44	0.45	0.50	0.30	0.25	0.10	0.32	0.20	0.23	0.59	0.59	0.21	0.34	
Ca ²⁺		0.15	0.08	0.09	0.07	0.07	0.17	0.15	0.10	0.11	0.34	1.04	0.39	0.16	
nss-Ca ²⁺		0.13	0.07	0.05	0.04	0.06	0.05	0.14	0.08	0.09	0.22	0.91	0.34	0.12	
Na ⁺		0.44	0.22	0.86	0.76	0.25	3.13	0.37	0.30	0.46	3.11	3.61	1.28	0.87	
H ⁺		0.016	0.019	0.014	0.021	0.014	0.006	0.007	0.017	0.027	0.043	0.0070	0.010	0.017	
月降水量(mm)	145	132	314	495	346	68	13	211	33	47	91	128	2024		

14年度県央保健所2月のデータは機器故障のため欠測

表 6 平成14, 15年度におけるイオン成分年沈着量

調査地点	年度	年降水量 (mm)	単位:mg/m ² /年								
			SO ₄ ²⁻	nss-SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	nss-Ca ²⁺	Na ⁺	H ⁺
式見	H14	1740	3241	2576	1455	4430	498	372	272	2647	32.2
	H15	1755	3155	2417	1504	5131	474	401	289	2944	32.6
県央保健所	H14	1785	3508	3052	1771	3051	743	401	330	1822	28.5
	H15	2024	3043	2600	1629	2998	686	319	252	1766	33.5

14年度県央保健所2月のデータは機器故障のため欠測、また、4,8,9,10,11,12,1,3月の降水量は、値が諫早地域雨量観測所の値よりも+20%以上差があり、機器の故障が示唆されるため、諫早地域雨量観測所の値を採用し、それから沈着量を算出した。

表 7 平成14, 15年度におけるイオン成分月別沈着量

調査地点	年度	項目	単位:mg/m ² /月												年沈着量
			4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	
式見	H14	SO ₄ ²⁻	338	355	144	349	323	76	223	417	138	375	160	342	3241
		nss-SO ₄ ²⁻	275	333	132	277	183	59	204	285	119	259	139	311	2576
		NO ₃ ⁻	196	174	74	161	91	28	103	167	71	146	80	163	1455
		Cl ⁻	407	154	78	458	940	114	131	920	111	787	132	199	4430
		NH ₄ ⁺	69	67	28	73	36	9	39	37	17	37	30	56	498
		Ca ²⁺	71	25	11	30	38	8	18	57	14	39	17	44	372
		nss-Ca ²⁺	61	22	9	19	17	5	15	37	11	21	14	40	272
		Na ⁺	252	89	47	287	557	69	76	525	78	464	82	122	2647
		H ⁺	2.66	4.02	1.61	2.93	2.23	0.68	2.24	3.86	2.03	3.80	1.87	4.26	32.2
	月降水量(mm)	217	207	137	204	229	106	132	134	83	91	51	150	1740	
	H15	SO ₄ ²⁻	340	173	398	514	312	89	49	207	214	198	406	255	3155
		nss-SO ₄ ²⁻	302	163	269	435	269	30	37	184	114	130	301	183	2417
		NO ₃ ⁻	158	82	182	322	194	14	29	106	74	78	172	94	1504
		Cl ⁻	243	69	854	465	283	474	76	159	762	496	707	542	5131
		NH ₄ ⁺	54	28	71	111	67	11	7	18	13	16	57	23	474
		Ca ²⁺	37	12	37	33	19	14	8	18	26	21	96	79	401
nss-Ca ²⁺		31	11	17	21	13	4	7	14	11	10	81	68	289	
Na ⁺		152	40	512	316	171	238	44	95	396	272	418	289	2944	
H ⁺		3.83	2.80	4.02	6.78	4.60	0.40	0.42	3.79	1.70	2.24	1.47	0.57	32.6	
月降水量(mm)	238	103	288	229	303	93	19	196	46	41	89	109	1755		
県央保健所	H14	SO ₄ ²⁻	391	368	477	193	180	117	330	625	149	416	262	3508	
		nss-SO ₄ ²⁻	351	352	462	157	148	85	310	484	135	347	222	3052	
		NO ₃ ⁻	246	207	205	112	118	41	159	299	68	196	121	1771	
		Cl ⁻	281	116	138	240	209	212	139	971	83	414	246	3051	
		NH ₄ ⁺	106	101	133	52	34	16	69	90	23	67	51	743	
		Ca ²⁺	71	28	27	20	22	11	29	101	19	47	27	401	
		nss-Ca ²⁺	65	25	24	14	18	6	26	80	17	36	21	330	
		Na ⁺	162	66	60	145	128	129	79	563	56	273	160	1822	
		H ⁺	2.39	3.21	5.02	1.08	1.87	1.00	3.30	5.09	1.46	2.40	1.66	28	
	月降水量(mm)	273	259	158	283	160	83	108	137	101	97	126	1785		
	H15	SO ₄ ²⁻	204	194	449	717	349	79	13	218	51	179	376	215	3043
		nss-SO ₄ ²⁻	188	187	381	623	327	25	11	202	47	143	293	174	2600
		NO ₃ ⁻	135	97	243	478	178	16	10	104	27	79	170	90	1629
		Cl ⁻	96	69	439	625	153	409	9	113	28	246	540	271	2998
		NH ₄ ⁺	64	60	156	150	87	7	4	42	8	28	54	27	686
		Ca ²⁺	21	10	27	36	26	11	2	20	4	16	95	50	319
nss-Ca ²⁺		19	9	17	22	22	3	2	18	3	10	83	44	252	
Na ⁺		64	29	271	377	86	215	5	63	15	147	330	164	1766	
H ⁺		2.27	2.50	4.25	10.53	4.92	0.42	0.09	3.55	0.90	2.04	0.637	1.33	33.5	
月降水量(mm)	145	132	314	495	346	68	13	211	33	47	91	128	2024		

14年度県央保健所2月のデータは機器故障のため欠測、また、4,8,9,10,11,12,1,3月の降水量は、値が諫早地域雨量観測所の値よりも+20%以上差があり、機器の故障が示唆されるため、諫早地域雨量観測所の値を採用し、それから沈着量を算出した。