

島根県における酸性雨の長期変動*

宮 廻 隆 洋**・佐 川 竜 也***
藤 原 誠**・多 田 納 力**

キーワード ①酸性雨 ②Wet-only ③湿性沈着 ④NO₃⁻ ⑤nss-SO₄²⁻ ⑥nss-Ca²⁺

要 旨

1985年4月～2002年3月まで島根県の松江市，江津市，川本町（川本は1988年4月より開始）の3地点で酸性雨に関する調査を行った。96年8月の降水時開放型捕集装置（Wet-only）の導入に伴い，従来のろ過式採取装置（Bulk）と並行試験を行い，Bulkは乾性沈着の影響によりWet-onlyに比べnss-SO₄²⁻，NO₃⁻は約10%，nss-Ca²⁺は約20%沈着量が多かった。Bulkによる測定結果を補正し，湿性沈着量の長期変動をみると，pHにおいては顕著な経年変動はみられなかったが，NO₃⁻沈着量は85～96年にかけて上昇し，以後横ばいで推移している。nss-SO₄²⁻沈着量は近年やや減少傾向がうかがえる。各成分における季節別の沈着量は冬季がもっとも多く，この原因として季節風による大陸からの汚染物質の移流が考えられる。なお2000年度のnss-SO₄²⁻沈着量の増加は三宅島の噴火，nss-Ca²⁺沈着量の増加は黄砂飛来の影響が示唆された。

1. はじめに

当研究所では，島根県における酸性雨の実態を把握し，その酸性化機構を解明するという目的で，1984年7月から予備調査を行ったところ，pHが5.6以下の酸性雨が恒常的に降っていることが確認された¹⁾。このため85年4月から県内のいくつかの地点で継続した酸性雨の実態調査を行っている。調査開始以来使用してきたろ過式採取装置（Bulk）は，常時開放型であるため非降雨時の乾性沈着の寄与が認められる^{2～5)}。そこで，96年8月に湿性沈着のみを採取できる降水時開放型捕集装置（Wet-only）を導入し，97年度から正式に稼動した。Bulkによる96年度までの調査結果については，降水の酸性化の傾向は認められないもの

の，とくにNO₃⁻沈着量の増加が明確であったと山口らが報告している⁶⁾。今回，Wet-onlyによる97～2001年度の調査結果を加え，酸性雨に影響する主要5成分（H⁺，NH₄⁺，nss-Ca²⁺，NO₃⁻，nss-SO₄²⁻）の85～2001年度の長期変動および近年の三宅島噴火あるいは黄砂の影響について解析結果を報告する。

2. 調査方法

調査地点は，図1のとおり松江市，江津市，川本町の3地点である。これらの地点は，住宅，田園が多く近くに局所発生源のない松江を田園地域として，近くに発生源となる工場がある江津を都市地域として，また川本は海岸から離れた内陸部

* The long term change of acidic deposition in Shimane Prefecture

** Takahiro MIYAZAKO, Makoto FUJIHARA, Tsutomu TATANO (島根県保健環境科学研究所) The Shimane Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science

***Tatsuya SAGAWA (浜田健康福祉センター) Hamada Health and Welfare Center

に位置し、海塩の影響が少ない遠隔地域としてそれぞれ選定し、松江、江津は1985年度から、川本は88年度から調査を開始している。97年度からはWet-only採取装置（小笠原計器製作所US-410型。松江は2001年6月までUS-400型）により松江は週ごと、江津・川本は月2回試料採取を行った。pHはガラス電極法、電気伝導度（EC）は電気伝導法、各種イオン成分はイオンクロマトグラフにより測定を行った。測定方法の詳細は、環境省作成の酸性雨調査マニュアル^{7,8)}に従った。降水量については採取口面積と採取量から算出した。

なお松江の2001年10月29日～11月16日の期間は研究所の外壁改装工事のため、試料採取を中断した。また川本の2001年12月26日～2002年2月26日

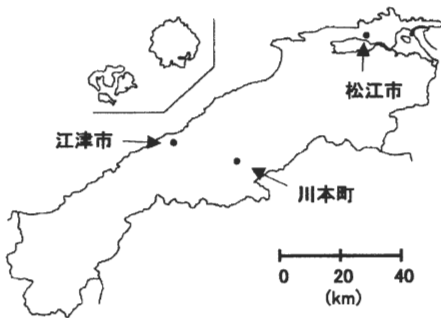


図1 調査地点

の2カ月間は採取装置の感雨器故障によりごく一部しか採取できなかったため、この期間を含むデータについては欠測とした。

3. 結果と考察

3.1 Wet-onlyとBulkの並行試験

島根県における酸性雨の影響調査が1985年4月に開始して以来、Bulkにより試料採取が行われてきた。しかしBulkでは乾性沈着の寄与があること、また環境省のマニュアル⁸⁾においても試料採取法がWet-onlyによるものであることから、97年度以降は湿性沈着のみを採取できるWet-onlyで行っている。このためBulkにはどの程度乾性沈着の寄与があるのかを把握することは85年からの長期変動をみるうえで重要である。そこでWet-onlyが導入された96年8月から2年間、県内の上記3地点で2つの採取装置による並行採取を行い、その沈着量を比較し図2に示した。NO₃⁻、nss-SO₄²⁻、nss-Ca²⁺はばらつきが少なく、両採取法の相関係数は0.9以上の高い相関を示したが、NH₄⁺の相関係数は0.75とやや低かった。

そこで、Bulkにおける乾性沈着量を補正するために地点別、成分別のWet-only/Bulk比（W/B比、年間値）を求め表に示した⁵⁾。pHではWet-onlyとBulkに差はみられなかったが、各成分の沈着

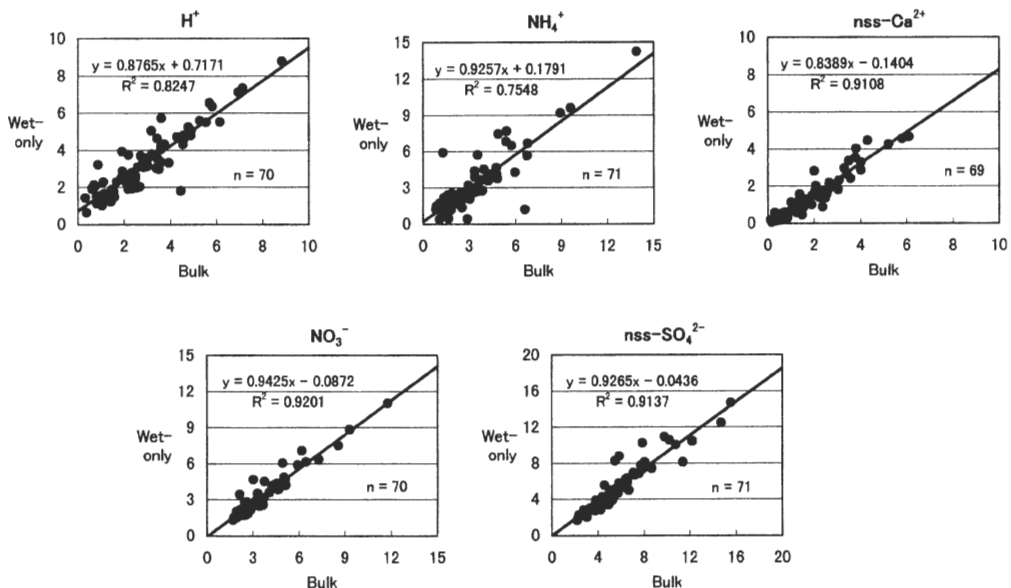


図2 全試料における主要5成分沈着量のWet-onlyとBulkとの相関

表 3 地点における降水量, pH, 主要 5 成分沈着量の wet-only/Bulk 比の年間値および標準偏差 σ

| | 降水量 | | | pH | | | H ⁺ | | | NH ₄ ⁺ | | | NO ₃ ⁻ | | | nss-SO ₄ ²⁻ | | | nss-Ca ²⁺ | | |
|----|------|----------|----|------|----------|----|----------------|----------|----|------------------------------|----------|----|------------------------------|----------|----|-----------------------------------|----------|----|----------------------|----------|----|
| | W/B | σ | n | W/B | σ | n | W/B | σ | n | W/B | σ | n | W/B | σ | n | W/B | σ | n | W/B | σ | n |
| 松江 | 1.04 | 0.15 | 24 | 0.99 | 0.03 | 24 | 1.21 | 0.79 | 24 | 0.92 | 0.34 | 24 | 0.91 | 0.14 | 24 | 0.90 | 0.13 | 24 | 0.76 | 0.31 | 24 |
| 江津 | 1.01 | 0.16 | 23 | 1.00 | 0.02 | 23 | 1.06 | 0.47 | 23 | 1.06 | 0.30 | 23 | 0.87 | 0.18 | 23 | 0.90 | 0.16 | 23 | 0.74 | 0.19 | 22 |
| 川本 | 1011 | 0.15 | 24 | 1.00 | 0.03 | 23 | 1.16 | 0.63 | 23 | 0.97 | 0.79 | 24 | 0.95 | 0.22 | 24 | 0.96 | 0.15 | 24 | 0.81 | 0.28 | 23 |

量は H⁺を除いてほぼ W/B < 1 であり, NO₃⁻や nss-SO₄²⁻は約10%の乾性沈着の影響が確認できた。また EC および Mg²⁺, K⁺などの海塩由来成分についても同様であった。とくに nss-Ca²⁺沈着量の W/B 比は 3 地点とも他成分に比べて低く, 約23%の乾性沈着の寄与があった。

またこれら 5 成分について W/B 比を経月変化でみたところ, NO₃⁻, nss-SO₄²⁻は地点ごと, 月ごとにみてもばらつきが少なかった。一方, H⁺や NH₄⁺, nss-Ca²⁺は月ごとに変動が大きく, とくに NH₄⁺や nss-Ca²⁺が 3 地点とも冬季 (12~2 月) はばらつきが少なかったものの, 夏季 (6~8 月) にばらつきが大きくなる傾向があった。

3.2 1985 年からの長期変動

3.2.1 経年変化

1985~96年度の Bulk のデータについて, 表 1 の補正係数を用いて補正を行い, 主要 5 成分の経年変化を図 3 に示した。

nss-SO₄²⁻沈着量は若干の減少傾向がみられ, NO₃⁻沈着量は85~96年度に明らかに増加していたが, それ以降はほとんど変わらなかった。したがって NO₃⁻/nss-SO₄²⁻当量比は85年当初に比べ, 近年はおよそ 2 倍の0.6程度と NO₃⁻沈着量の寄与が大きかった。

地点間で比較すると, NO₃⁻沈着量は江津が他地点に比べ少なく, nss-Ca²⁺沈着量は松江が多かった。また nss-SO₄²⁻沈着量は他の成分に比べ地点間の差が非常に小さかった。県内のガス・エアロゾル調査結果⁹⁾において, nss-SO₄²⁻は SO₂ガスと異なり広域的に同レベルの濃度であることから, 降水中の nss-SO₄²⁻沈着量はエアロゾル濃度と深く関係していることがうかがえる。一方, NH₄⁺沈着量は Wet-only において地点間の差が小さかったのに対し, Bulk は年ごと, 地点ごとにみても変動が大きく, Bulk においては NH₄⁺の採

取に問題があることがわかった。

3.2.2 季節変化

松江市における NO₃⁻, nss-SO₄²⁻, NH₄⁺, nss-Ca²⁺の沈着量について季節ごと (春季: 3~5 月, 夏季: 6~8 月, 秋季: 9~11 月, 冬季: 12~2 月) の経年変化を図 4 に示した。なお Bulk による測定値は季節ごとの W/B 比により補正をしてある。NO₃⁻沈着量は冬季において 3 地点とも顕著な増加がみられた。また nss-SO₄²⁻沈着量も冬季が多く, nss-Ca²⁺沈着量は同様に冬季が多いものの, ここ 2 年は春季で大きく増加した。冬~春季は北西の季節風が卓越することから, 中国や韓国から排出された汚染物質が長距離輸送されてきたものと考えられる。

3.2.3 酸性成分の中和について

経年変化において NO₃⁻沈着量は増加しているが, H⁺沈着量にその傾向がみられず pH もほとんど変わっていない。また主要 5 成分でイオンバランス (C/A 比) の経年変化をみると, 0.8~1.0 とほぼバランスがとれていた。このため NO₃⁻沈着量の増加に見合うだけの中和成分の沈着量も増加しているものと考えられる。図 3, 4 をみると, とくに冬~春季に NH₄⁺沈着量と NO₃⁻沈着量の経年変化はほぼ同じような増加傾向にあることが分かる。一方で, nss-Ca²⁺, nss-SO₄²⁻沈着量にはそのような傾向はみられない。そこで NH₄⁺と NO₃⁻の関係を検証するため, 3 地点における夏・冬季の NH₄⁺/NO₃⁻当量比の経年変化を図 5 に示した。

夏季に比べて冬季は地点間の差は小さく, NH₄⁺/NO₃⁻比も 1.0 前後で推移していた。これは NO₃⁻に見合うだけの NH₄⁺が常に存在してきたことを示し, 両者が結合して NH₄NO₃などの粒子として降水中に取り込まれ, 地表面に湿性沈着したことを示唆する¹⁰⁾。同様に nss-SO₄²⁻について

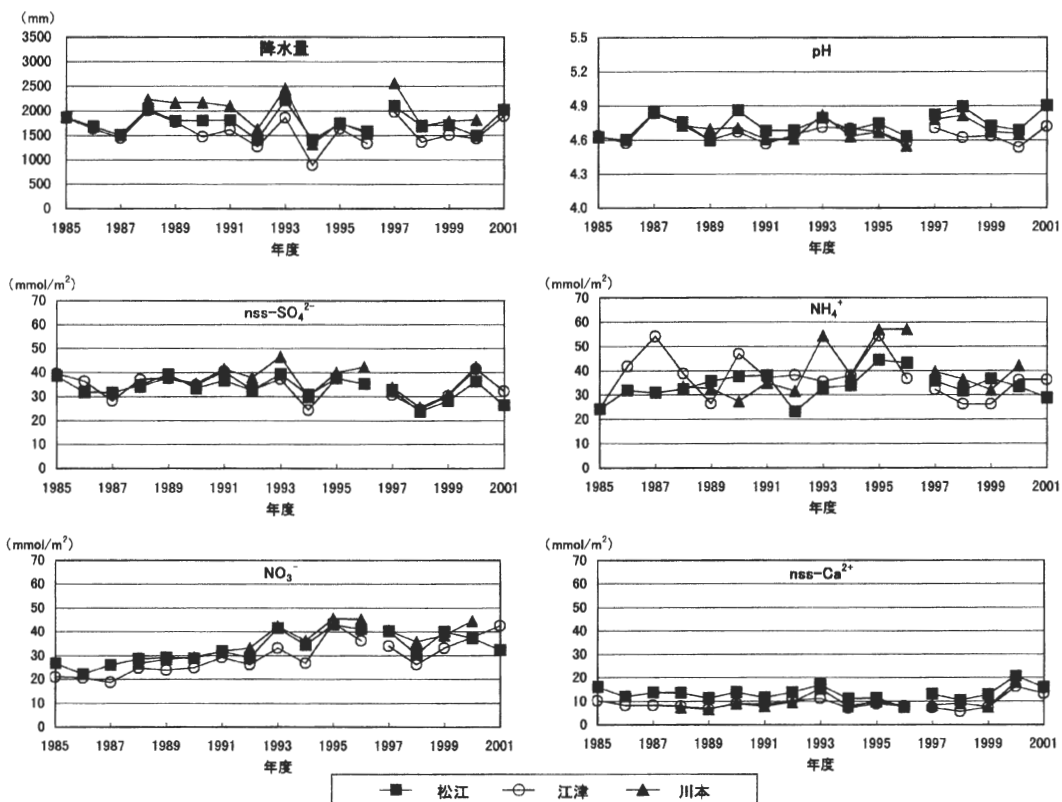


図3 3地点における降水量、pHおよび $nss-SO_4^{2-}$ 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 $nss-Ca^{2+}$ 沈着量の経年変化（1985～1996年度：Bulk法，1997～2001年度：Wet-only法）
*2001年度の川本は次測

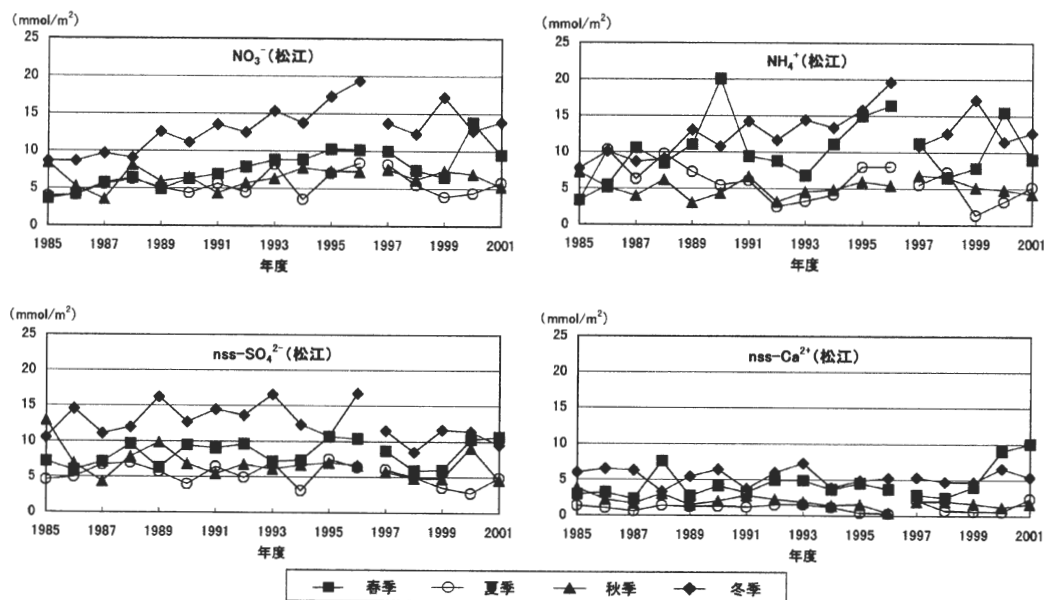


図4 松江市における季節ごとの NO_3^- 、 NH_4^+ 、 $nss-SO_4^{2-}$ 、 $nss-Ca^{2+}$ 沈着量の経年変化

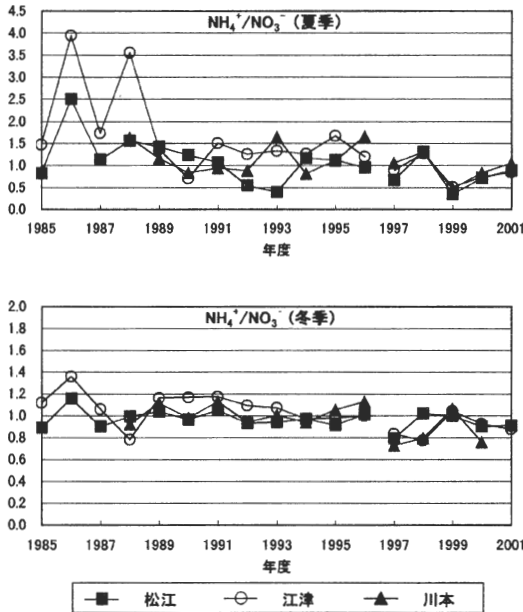


図5 夏・冬季におけるNH₄⁺/NO₃⁻当量比の経年変化

H⁺, nss-Ca²⁺との当量比を求めると、冬季がもっとも変動が小さくその比も0.8~1.0で推移していた。したがって冬季においてnss-SO₄²⁻はH₂SO₄, CaSO₄として降下してきたものと考えられる。しかし輸送・生成過程などの詳細については更なる検証が必要である。

3.3 自然的要因による湿性沈着への影響

3.3.1 三宅島噴火の影響

三宅島の雄山が2000年7月8日に噴火し、多くの火山灰や火山ガス等が放出された。それに伴い、火山性ガスの影響と見られる高濃度のSO₂が東海・関東をはじめ各地域で観測されており¹¹⁾、島根県においても9~10月にかけて噴火の影響と思われる高濃度SO₂を2回観測した。そこで、ここ数年県内で採取された湿性沈着に三宅島噴火の影響があるかどうかの検討を行った。

噴火前後である1999年4月~2002年3月までの3年間について、松江におけるpH, nss-SO₄²⁻沈着量, nss-SO₄²⁻/NO₃⁻当量比の経月変化を図6に示した。2000年度は他の年に比べ、8~11月にかけてpHが低下していた。とくに江津と川本では、9月のpHの落込みが顕著であった。またnss-SO₄²⁻沈着量は2000年9月に大きく増加しており、その時のnss-SO₄²⁻/NO₃⁻当量比は通常の3

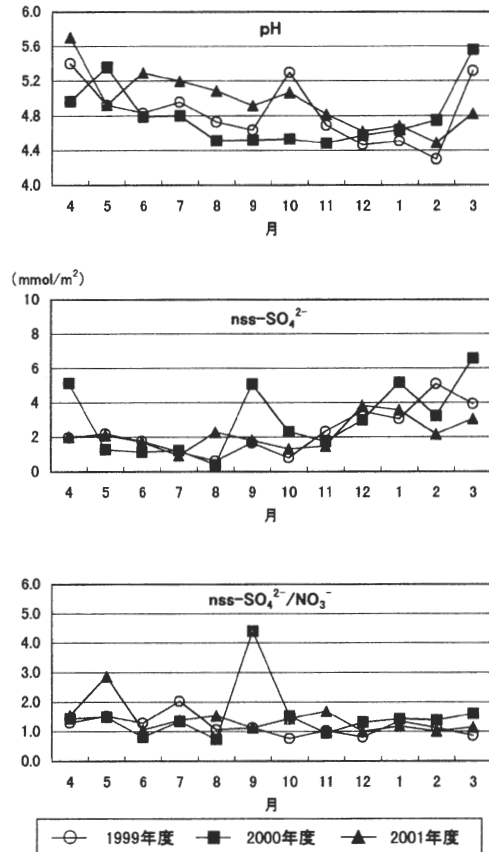


図6 松江市におけるpH, nss-SO₄²⁻沈着量, nss-SO₄²⁻/NO₃⁻当量比の経月変化(1999~2001年度)

倍程度高かった。その後は一転して減少し、11月には例年と同じ水準になった。

噴火によるSO₂の放出量は11月以降もほとんど変化がないのに対し¹²⁾、県内の測定局では高濃度のSO₂が観測されなくなった。これは、冬季に西系統の風が卓越することが原因だと思われる。

9月の1カ月間における試料の測定結果をみると、中旬~下旬の試料については3地点とも多量の降水量にも関わらずpHが低く、nss-SO₄²⁻沈着量も多かった。実際、降雨の観測された9月22日には松江や安来、出雲などの県内の測定局をはじめ近畿地方でも高濃度のSO₂が観測され¹³⁾、またこのとき東風の頻度も高かったことから、湿性沈着にも噴火の影響が現われているのではないかと考えられる。

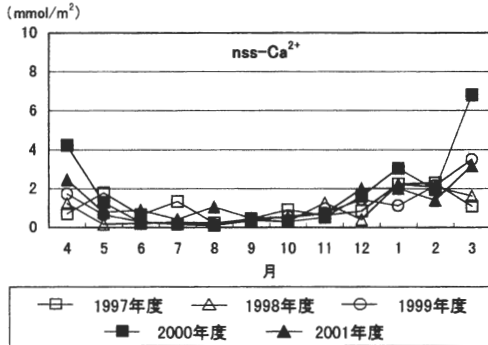


図7 松江市におけるpH, nss-Ca²⁺沈着量の経月変化(1997~2001年度)

3.3.2 黄砂の影響

黄砂は中国大陸内陸部の砂漠地帯を起源とし、毎年3~5月に日本に飛来する頻度が多くなる。中国では近年中国北部の砂漠化が拡大していることが問題になっており、その影響からか全国の気象台による黄砂の延べ観測日数(1地点=1日として算出)がここ数年増加しつつある¹⁴⁾。また2002年3月22日に飛来した大規模な黄砂は日本全国で観測され、SPM濃度も大きく上昇した。

黄砂に含まれるアルカリ性の方解石(CaCO₃)により降水中の酸性成分が中和されるため¹⁵⁾、しばしばこの時期にpHが6を超える降水がみられる。そこで黄砂の影響を確認するため、最近5年間の松江市におけるnss-Ca²⁺沈着量について経月変化を図7に示した。

6~11月は3地点とも各年度でnss-Ca²⁺沈着量にほとんど差が見られないものの、3~5月は年度による差が大きく、とくに2000年度が多かった。年により黄砂の飛来頻度に違いがみられることから、図8に松江市における90~2001年春季の黄砂観測日数およびnss-Ca²⁺、H⁺の各沈着量の経年変化を示した。2000~2001年はそれ以前に比べ、黄砂の飛来頻度の増加によりnss-Ca²⁺沈着量が急激に増え、H⁺沈着量は逆に減少する傾向がみられた。このことから、Ca²⁺沈着量の増加によって降水中の酸性成分が中和されていることがわかる。

4. まとめ

- ① 1996年8月~98年7月にかけてWet-onlyとBulkの並行試験を行ったところ、nss-Ca²⁺沈

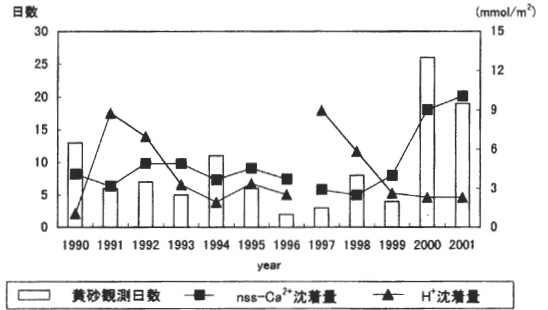


図8 松江市における春季の黄砂観測日数およびnss-Ca²⁺、H⁺沈着量の経年変化(1990~2001年, 3~5月)

着量において最大で26%の乾性沈着の寄与が認められた。

- ② Bulkにおける乾性沈着の寄与を補正した湿性沈着の長期変動は、pH, nss-SO₄²⁻沈着量は長期変動が小さいこと、NO₃⁻沈着量は96年度までは増加傾向にあったがそれ以降変化が小さいことがわかった。季節変化をみると、冬~春季にNO₃⁻、NH₄⁺、nss-SO₄²⁻の沈着量が多かった。
- ③ 冬季においてNO₃⁻、NH₄⁺の沈着量は同じような経年変化を示し、NH₄⁺/NO₃⁻当量比もほぼ1.0で推移した。
- ④ 2000年9月の低pHおよびnss-SO₄²⁻沈着量の増加は三宅島噴火の影響と推測された。また、近年の黄砂の飛来頻度の増加によりnss-Ca²⁺沈着量も大きく増加した。

—引用文献—

- 1) 山口幸祐, 中尾允, 田中文夫, 多田納力: 島根県における酸性雨の実態. 島根県衛生公害研究所報, 27, pp. 77~84, 1985
- 2) 平木隆年, 玉置元則: 神戸地域における湿性および乾性降下量. 兵庫県公害研究所報告, 18, pp. 23~30, 1986
- 3) 野口泉, 坂田康一: 降水・陸水試料の採取方法とデータの評価. ぶんせき, 10, pp. 45~49, 1998
- 4) 西川嘉範, 田口圭介, 井上香織, 吉村健一郎: ろ過式および自動式の採雨装置による酸性降下物成分の比較. 全公研会誌, 24, pp. 206~211, 1999
- 5) 佐川竜也, 中尾允, 多田納力, 藤原誠, 寺西正充, 山口幸祐: Wet-only採取装置とろ過式採取装置で採取した降水の組成比較. 第40回大気環境学会講演要旨集, p491, 1999
- 6) 山口幸祐, 多田納力, 田中文夫, 和久利浩幸, 藤原誠, 佐川竜也, 中尾允, 五明田幸: 島根県における酸性雨の実態(1985/1996年度). 島根県衛生公害研究所報, 38,

- pp.33～51, 1997
- 7) 環境庁：酸性雨等調査マニュアル，1983
 - 8) 環境省地球環境局環境保全対策課，酸性雨研究センター：湿性沈着モニタリング手引き書（第2版），2001
 - 9) 多田納力，佐川竜也，藤原誠，寺西正充，中尾允：大気中のガスとエアロゾル成分調査結果．島根県衛生公害研究所報，41，pp97～104，1999
 - 10) 藤田慎一：東アジアの酸性雨—広域観測データによる降水化学の総合評価—，大気環境学会誌，37，pp. 1～22，2002
 - 11) 全国環境研協議会・酸性雨調査研究部会：第3次酸性雨調査報告書（平成12年度）．全国環境研会誌，27，pp.102～107，2002
 - 12) 気象庁，産総研，東工大：三宅島亜硫酸ガス放出量データ，2001，11
 - 13) 全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部酸性雨研究会，山川和彦，山神真紀子：三宅島噴火に伴う東海・近畿・北陸地域の硫酸化物高濃度事例．全国環境研会誌，26，pp.243～248，2001
 - 14) 気象庁：報道発表資料，2002．4．15
 - 15) 金森悟，金森暢子，西川雅高，溝口次夫：黄砂の化学像，名古屋大学水圏科学研究所編，大気水圏の科学黄砂，p 124，1991