

資料

広島県における降水中の非海塩由来硫酸イオン 及び硝酸イオン濃度変動について

松浦孝易, 調枝勝幸, 瀬戸信也, 大原真由美

Variation Trends of Non Sea Salt-Sulfate and Nitrate Concentrations in Precipitation in Hiroshima Prefecture

Takayasu Matsuura, Katsuyuki Choshi, Sinya Seto, Mayumi Oohara

(Received Oct.30,1999)

広島県における1990年度～1998年度の期間の非海塩由来硫酸イオン(nss-SO_4^{2-})濃度及び硝酸イオン(NO_3^-)濃度変動についてまとめた。 nss-SO_4^{2-} 濃度については、全ての地点で減少傾向にあった。 NO_3^- 濃度については、庄原市では減少傾向にあり、三原市では増加傾向にあった。他の地点では明確な増減傾向は見られなかった。酸性化に対する硫酸と硝酸の相対的な寄与を示す $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 濃度比は、全ての全地点で高くなる傾向にあり、 nss-SO_4^{2-} 濃度の減少が主な原因であった。

キーワード：酸性雨, 非海塩由来硫酸イオン(nss-SO_4^{2-}), 硝酸イオン(NO_3^-), $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 濃度比

緒言

酸性雨問題は単に雨が酸性化する現象ではなく、環境の酸性化であり、発生源から環境への影響までを含めた一連の過程が環境問題としての酸性雨である[1-2]。広島県では1980年より酸性雨の調査を行っている。この調査結果から、降雨毎に降り始めからの降雨量で各成分濃度及びpHが異なることが報告されている[3-5]。調査の初期段階では、人体及び植物への急性被害の観点から初期降雨における低pH及び成分イオンの高濃度が問題視されていた。一方、酸性雨の環境への長期影響を予察するには、降水全体を評価することが必要であると認識されるようになり、1983年度から広島市及び庄原市で、自動捕集装置（降水時に蓋が開き、降水のみを捕集する）による年間を通じた全降水調査を開始した。

更に広島県酸性雨調査5か年計画[6]では1990年度から1994年度までの5年間における降水、土壌、湖沼及び植生調査等多岐にわたる総合的な調査を行った。この長期モニタリングでは、県内全域の傾向把握も目的に含まれ、広い範囲で試料を捕集する必要があった。しかし、全ての地点で自動捕集装置を設置することは困難である。一方、1983年から、わが国で採用されているろ過式捕集法[7]は電力を必要とせず、簡単に測定地点を増加することができる。これらの利点により、ろ過式捕集法も採用して試料捕集地点を増やした。5か

年計画の終了後も酸性雨の長期的な変動傾向を把握するためモニタリング調査を継続している。

降水中の SO_4^{2-} は海塩由来成分(ss-SO_4^{2-})と非海塩由来成分(nss-SO_4^{2-})に区別される。このうち nss-SO_4^{2-} は NO_3^- とともに降水を酸性化する物質の指標として考えられている。ここでは、広島県内における降水中の nss-SO_4^{2-} 濃度及び NO_3^- 濃度の変動を把握するため、1990年度以降の自動捕集法及びろ過式捕集法のデータをまとめたので報告する。

方法

1. 試料捕集地点及び捕集方法

表1に捕集地点及び捕集方法を示し、図1に捕集地点を示した。雨水自動捕集装置及びろ過式捕集装置による試料の捕集は、酸性雨等調査マニュアル[8]及び酸性雨調査法[9]に基づいて行った。試料の捕集期間については、6～8月は気温が高く試料の変質が考えられるため、月に2回とした。その他の月については月に1回の頻度で試料を捕集した。倉橋町の自動捕集法については月に2回捕集した。

2. 分析方法

SO_4^{2-} 及び NO_3^- は、酸性雨等調査マニュアル[8]及び酸性雨調査法[9]に基づきイオンクロマトグラフィーに

表1 試料捕集地点および捕集方法

地 域	地 点	捕集方法	捕集地点の分類*
大竹市	大竹会館	ろ過式捕集	都市地域 (工業)
広島市	県庁屋上	ろ過式捕集, 自動捕集	都市地域 (都市)
呉市	呉市水道局	ろ過式捕集	都市地域 (工業)
倉橋町	国設倉橋島酸性雨測定所	ろ過式捕集, 自動捕集	田園地域
三原市	帝人(株)寮	ろ過式捕集	都市地域 (工業)
福山市	福山市保健所	ろ過式捕集	都市地域 (工業)
庄原市	県庄原合同庁舎屋上	ろ過式捕集, 自動捕集	田園地域

*湿性沈着モニタリング手引き書[10]による分類

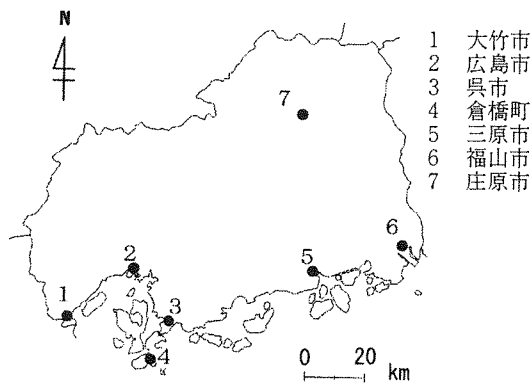


図1 試料捕集地点

より分析を行った。nss-SO₄²⁻については次式により算出した。

$$[nss-SO_4^{2-}] = [SO_4^{2-}] - 0.251 \times [Na^+]$$

[nss-SO₄²⁻]:nss-SO₄²⁻濃度 (μg/ml)

[SO₄²⁻]:SO₄²⁻濃度 (μg/ml)

[Na⁺]:Na⁺濃度 (μg/ml)

結果及び考察

1. nss-SO₄²⁻濃度

県内7地点における1990年度以降のnss-SO₄²⁻濃度の年平均値を表2及び図2に示した。なお自動捕集法での広島市1991, 1993年度, 庄原市1992, 1998年, ろ過式

捕集法での広島市1991, 1996年度, 庄原市1990, 1992, 1998年度, 大竹市1995年度, 倉橋町1991, 1992年度及び三原市の1995年度は欠測の月があるため年平均値は参考値とした。自動捕集法の倉橋町1993, 1998年度は機械の故障による欠測の月が多いため年平均値は除いた。以下のNO₃⁻濃度及びNO₃⁻/nss-SO₄²⁻濃度比についても同様の扱いとした。

広島市での年平均値は自動捕集法, ろ過式捕集法ともに1990年度から1992年度にかけて上昇傾向にあったが, 1992年度以降は減少傾向を示した。庄原市では, 自動捕集法ろ過式捕集ともに1990年度から1992年度にかけて上昇傾向にあったが, 1994年度以降は減少傾向を示した。倉橋町については, 自動捕集法は1990年度以降減少傾向にあった。ろ過式捕集法については, 調査期間が短く, 明確な増減傾向は認められなかった。大竹市, 呉市, 三原市及び福山市については1992年度以降減少傾向にあった。

環境庁の行った第2次酸性雨対策調査(1988年度~1992年度)と第3次酸性雨対策調査(1993年度~1997年度)の結果では, 第2次調査より第3次調査結果の方が低い傾向にあった[11]と報告されており, 広島県でも同様の傾向にあった。広島市, 庄原市及び倉橋町における自動捕集法の1993年度~1997年度の平均値と第3次調査の全国平均値1.40 μg/mlを比較すると, 広島市では1.74 μg/ml, 庄原市では1.46 μg/mlであり, 全国平均値より高い値であったが, 倉橋町では1.34 μg/mlであり若干低い値であった。

表2 nss-SO₄²⁻濃度の年平均値 (μg/ml)

	広島市 自動捕集	広島市 ろ過式捕集	庄原市 自動捕集	庄原市 ろ過式捕集	大竹市 ろ過式捕集	呉市 ろ過式捕集	三原市 ろ過式捕集	福山市 ろ過式捕集	倉橋町 自動捕集	倉橋町 ろ過式捕集
1990年度	2.39	2.75	1.62	2.22					2.23	
1991年度	2.62	3.17	2.04	2.44					2.32	
1992年度	2.81	3.22	2.59	2.82	4.50	4.17	3.80	3.81	2.11	
1993年度	1.68	1.87	1.16	1.53	2.30	2.34	2.18	2.14		
1994年度	2.32	2.98	2.80	3.12	3.58	4.06	3.42	3.34	1.87	
1995年度	1.63	2.32	1.48	2.03	2.86	3.05	2.02	1.81	1.37	1.43
1996年度	2.37	3.16	1.83	2.15	2.81	2.86	2.87	2.60	1.40	1.73
1997年度	1.32	1.70	1.04	1.75	2.42	2.37	2.47	2.51	1.10	1.27
1998年度	1.63	2.04	1.49	1.72	2.49	2.97	2.66	2.66		1.46

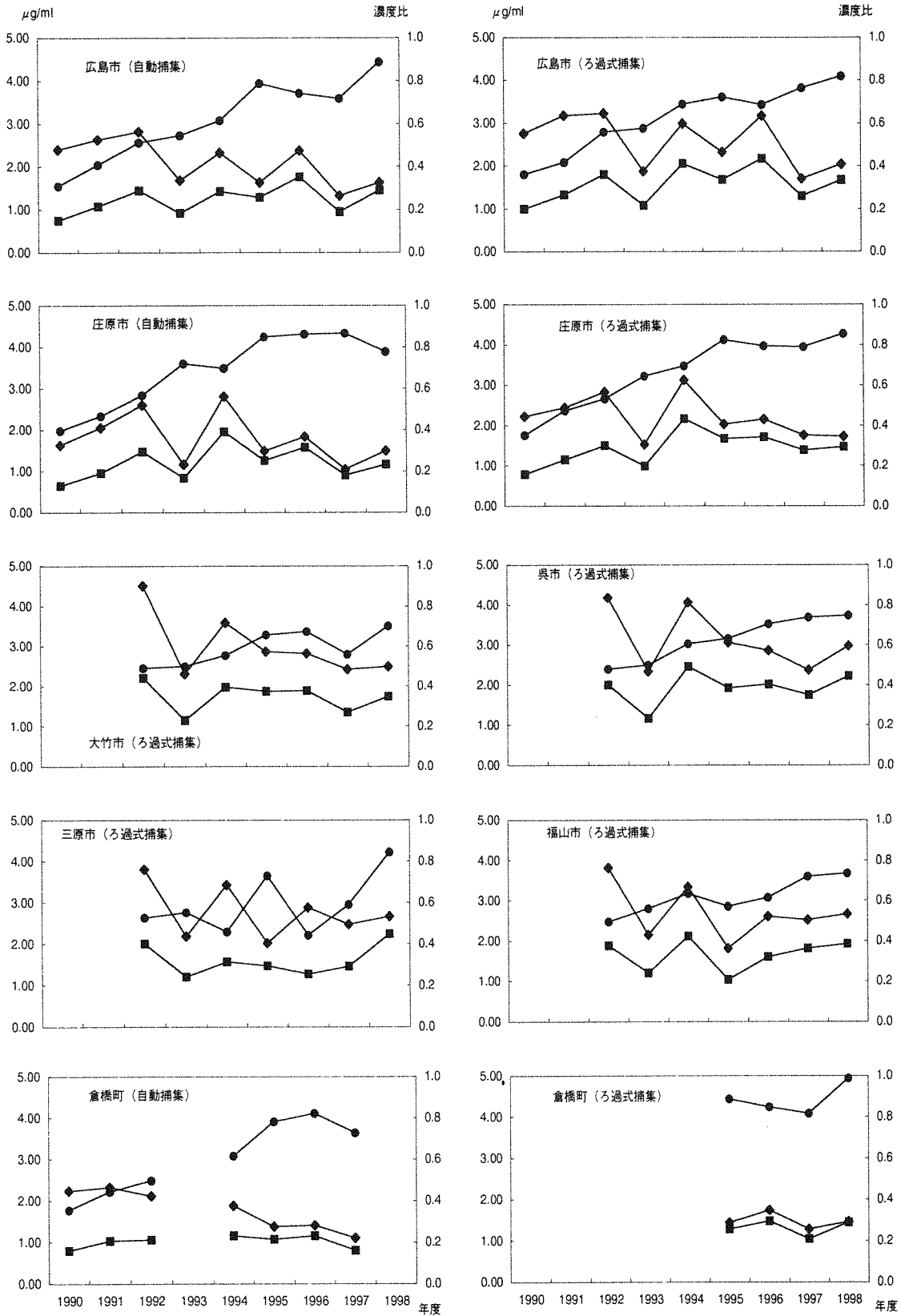


図2 各捕集地点における nss-SO₄²⁻濃度, NO₃⁻濃度及びNO₃⁻/nss-SO₄²⁻濃度比の年平均値
 ◆ : nss-SO₄²⁻濃度 (µg/ml), ■ : NO₃⁻濃度(µg/ml), ● : NO₃⁻/nss-SO₄²⁻濃度比

表3 NO₃⁻濃度の年平均値 (μg/ml)

	広島市 自動捕集	広島市 ろ過式捕集	庄原市 自動捕集	庄原市 ろ過式捕集	大竹市 ろ過式捕集	呉市 ろ過式捕集	三原市 ろ過式捕集	福山市 ろ過式捕集	倉橋町 自動捕集	倉橋町 ろ過式捕集
1990年度	0.74	0.99	0.64	0.78					0.79	
1991年度	1.07	1.32	0.95	1.15					1.03	
1992年度	1.44	1.80	1.47	1.50	2.20	2.00	2.00	1.88	1.05	
1993年度	0.91	1.08	0.83	0.99	1.15	1.17	1.20	1.20		
1994年度	1.42	2.05	1.95	2.17	1.98	2.46	1.57	2.11	1.15	
1995年度	1.28	1.67	1.25	1.67	1.87	1.92	1.47	1.03	1.07	1.27
1996年度	1.76	2.17	1.57	1.71	1.89	2.01	1.27	1.60	1.15	1.47
1997年度	0.94	1.30	0.90	1.38	1.35	1.75	1.45	1.81	0.80	1.04
1998年度	1.45	1.67	1.16	1.47	1.74	2.22	2.24	1.92		1.44

2. NO₃⁻濃度

県内7地点における1990年度以降のNO₃⁻濃度の経年変化を表3及び図2に示した。広島市の年平均値は自動捕集、ろ過式捕集ともに1992年度までは上昇傾向にあったが、1992年度以降は、明確な増減傾向は見られなかった。庄原市では、自動捕集法ろ過式捕集ともに1990年度から1992年度にかけて上昇傾向にあったが、1994年度以降は減少傾向にあった。大竹市、呉市、倉橋町及び福山市では明確な増減傾向は見られなかった。三原市では1993年度から1997年度まではほぼ横ばい傾向にあったが、1998年度は増加した。

環境庁の第2次酸性雨対策調査と第3次酸性雨対策調査の結果では、第2次調査、第3次調査ともにほぼ同レベルである[11]と報告されており、広島県でも同様の傾向にあった。広島市、庄原市及び倉橋町における自動捕集法の1993年度～1997年度の平均値と第3次調査の全国平均値0.89 μg/mlを比較すると、広島市では1.18 μg/ml、庄原市では1.16 μg/ml、倉橋町では0.99 μg/mlであり、いずれも全国平均値より高い値であった。

3. NO₃⁻/nss-SO₄²⁻濃度比

県内7地点における1990年度以降のNO₃⁻/nss-SO₄²⁻濃度比の経年変化を表4及び図2に示した。NO₃⁻/nss-SO₄²⁻濃度比は降水の酸性化に寄与する硝酸と硫酸の比率を示す指標として用いられている。倉橋町のろ過式捕

集法をのぞき、全ての地点で高くなる傾向にある。倉橋町での、ろ過式捕集法のNO₃⁻/nss-SO₄²⁻濃度比は1995年度から1997年度までは低くなる傾向にあったが、1998年度には高くなった。広島市でのNO₃⁻/nss-SO₄²⁻濃度比の上昇は1992年度まではNO₃⁻濃度の増加を、それ以降はnss-SO₄²⁻濃度の減少をそれぞれ反映している。庄原市では1995年度まではNO₃⁻濃度の増加を、それ以降はnss-SO₄²⁻濃度の減少を反映している。大竹市、呉市、倉橋町（自動捕集法）及び福山市ではnss-SO₄²⁻濃度の減少を反映している。三原市でもNO₃⁻/nss-SO₄²⁻濃度比は高くなる傾向にあるが、他の地点が徐々に高くなる傾向にあるのに対し、1996年度の年平均値0.44から1998年度には年平均値0.84と三年間で二倍近い値に急増した。ろ過式捕集法の中で三原市は、1996年度にNO₃⁻/nss-SO₄²⁻濃度比は県内で最も低い値であったが、1998年度には倉橋町、庄原市について三番目に高い値となった。三原市では他の地点とは異なりNO₃⁻濃度増加とnss-SO₄²⁻濃度減少の双方を同レベルで反映しているものと考えられる。

ろ過式捕集法での1998年度の値を比較すると、県内で最も高いNO₃⁻/nss-SO₄²⁻濃度比は倉橋町の0.99であり、最も低かったのは大竹市の0.70であった。NO₃⁻濃度は倉橋町で1.44 μg/ml、大竹市で1.74 μg/mlであり大竹市の方が高かった。nss-SO₄²⁻濃度は倉橋町では1.46 μg/ml、大竹市で2.49 μg/mlであり、NO₃⁻/

表4 NO₃⁻/nss-SO₄²⁻濃度比の年平均値

	広島市 自動捕集	広島市 ろ過式捕集	庄原市 自動捕集	庄原市 ろ過式捕集	大竹市 ろ過式捕集	呉市 ろ過式捕集	三原市 ろ過式捕集	福山市 ろ過式捕集	倉橋町 自動捕集	倉橋町 ろ過式捕集
1990年度	0.31	0.36	0.39	0.35					0.35	
1991年度	0.41	0.42	0.40	0.47					0.44	
1992年度	0.51	0.56	0.57	0.53	0.49	0.48	0.53	0.49	0.50	
1993年度	0.54	0.58	0.72	0.64	0.50	0.50	0.55	0.56		
1994年度	0.61	0.69	0.70	0.69	0.55	0.61	0.46	0.63	0.61	
1995年度	0.79	0.72	0.85	0.82	0.65	0.63	0.73	0.57	0.78	0.89
1996年度	0.74	0.68	0.86	0.79	0.67	0.70	0.44	0.61	0.82	0.85
1997年度	0.72	0.76	0.87	0.79	0.56	0.74	0.59	0.72	0.73	0.82
1998年度	0.89	0.82	0.78	0.85	0.70	0.75	0.84	0.73		0.99

nss-SO_4^{2-} 濃度比の違いは主に両地点の nss-SO_4^{2-} 濃度の違いを反映していた。

広島県における $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 濃度比の変動傾向は、全国的な nss-SO_4^{2-} 濃度の減少による $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 濃度比の上昇傾向[11]と一致していた。降水の酸性化への寄与は、現在は nss-SO_4^{2-} の方が大きい、 NO_3^- の寄与率が高くなる傾向にある。

広島市、庄原市及び倉橋町における自動捕集法の1993年度～1997年度の平均値と環境庁の第3次調査の全国平均値0.64を比較すると、広島市では0.68、庄原市では0.79、倉橋町では0.74であり、いずれも全国平均値より高い値であった。

また、自動捕集法とろ過式捕集法では、成分濃度の長期的な傾向は一致しており、長期傾向を検討する上で、安価で広域調査も可能なろ過式捕集法は有用な方法である。

まとめ

1990年度以降の降水中の nss-SO_4^{2-} 濃度及び NO_3^- 濃度を解析し以下の結果を得た。

- 1) nss-SO_4^{2-} 濃度は、全ての地点で減少傾向にあった。
- 2) NO_3^- 濃度は、庄原市では減少傾向にあり、三原市では増加傾向にある。他の地点では明確な増減傾向は見られなかった。
- 3) 1990年以降の $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 濃度比は、全ての地点で高くなる傾向にあった。

謝 辞

本報告は行政調査をまとめたものです。ご協力いただいた関係市、県水・大気・生活環境室、関係保健所及び支所の方々に深く感謝いたします。

文 献

- [1] 溝口次夫編著:酸性雨の科学と対策, 環境庁大気保全局大気規制課監修, (1994).
- [2] 原宏:天気42, 5, 264-271 (1995).
- [3] 大原真由美:広島県環境センター研究報告, 6, 44-52 (1984).
- [4] 大原真由美, 伊田泰康, 月野龍治, 正脇和則, 野戸義夫:広島県環境センター研究報告, 6, 53-56 (1984).
- [5] 大原真由美:日本気象学会関西支部例会講演要旨集第34号29-30 (1984).
- [6] 広島県:広島県酸性雨調査5か年計画事業報告書 (1996).
- [7] 環境庁酸性雨対策検討会大気分科会:酸性雨測定法に関する資料集 (1990).
- [8] 環境庁大気保全局:酸性雨等調査マニュアル(改訂版) (1990).
- [9] 環境庁大気保全局:酸性雨調査法(1993)ぎょうせい.
- [10] 環境庁大気規制課:湿性沈着モニタリング手引き書 (1998).
- [11] 環境庁酸性雨対策検討会:第3次酸性雨対策調査取りまとめ (1999).

