

降水に含まれる無機成分の化学的特徴 (第六報)

志田 惇一・広瀬 慎悟・菱沼 康一

工学部物質工学科

Chemical characteristics of Inorganic Constituents in precipitation (VI)

Junichi SHIDA, Shingo HIROSE and
Koichi HISHINUMA

*Department of Materials Science and
Engineering, Faculty of Engineering*

(平成8年8月28日受理)

Abstract

The characterization of the precipitation in Yonezawa was investigated and discussed. The precipitation samples from May 1989 to March 1996 in Yonezawa every rainfall and snowfall were analyzed concerning pH, electric conductivity (EC) and concentration of major ions (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-}). The results of the annual data observed in Yonezawa were as follows: (1) the annual means of pH are decreasing down and the one of EC are increasing over gradually every year after 1992 in Yonezawa. This suggests that the atmosphere around us becomes worse. (2) On monthly total concentration of major ions in precipitation, the concentration in spring, March or April became high remarkably. This was dependent on the pollutants from the soil in thaw or yellow sand transported by a west wind. (3) It was found that the precipitation collected in Yonezawa from 1989 to 1992 was clearer in three blocks of sampling stations, facing the Sea of Japan, the Pacific Ocean and the Inland Sea of Seto from Phase-II study of Acid Precipitation Survey over Japan by Japan Environmental Agency.

1. はじめに

環境庁は第二次酸性雨調査(1989~1992年度)の結果をまとめて公表した¹⁾。これによると、降水のpHは、全国28測定地点の全平均値が4.8、地点別の平均値は4.5~5.8の範囲にあった。第一次調

査(1983~1987年度)の結果²⁾(全地点平均値:pH4.7、地点別平均値:pH4.4~5.5)と比較してみると測定地点、採取期間がいくぶん異なるものの、顕著な差は見られず依然として酸性雨が降っていることになる。また、今回の調査結果を欧米

と比べてみるとわが国の降水のpHの範囲(4.5~5.8)は欧米(米国:4.2~6.1, 欧州:4.3~6.1)とほぼ同レベルであった。また、生態系などへの酸性成分の負荷を示す湿性沈着量についてみると、わが国の nss-SO_4^{2-} 沈着量(0.45~4.78 $\text{g/m}^2/\text{y}$)の最高値は米国の最大レベル(3.77 $\text{g/m}^2/\text{y}$)よりもやや大きい。NO₃⁻沈着量についてもわが国(0.19~2.53 $\text{g/m}^2/\text{y}$)の最高値は米国の最大レベル(1.8 $\text{g/m}^2/\text{y}$)よりもやや大きくなっている。

第一次および第二次調査期間の10年間(1983年度~1992年度), わが国の酸性雨のpHおよび各イオン沈着量は概ね横這いで推移し、欧米の酸性雨と同程度である。また、1989年度より整備を進めてきた国設酸性雨測候所の測定結果から日本海側の4つの離島局において、 SO_4^{2-} 濃度が秋から冬にかけて高くなることが明らかとなった。本土の日本海側地域でもこれと同様の傾向がみられている。この結果は第一次調査と同様であり酸性雨原因物質等が季節風に乗って運ばれてきている可能性を示唆するものである。

著者らは地球環境科学の立場から、山形県の内陸地方にある米沢市の降水を1989年5月から1994年2月まで観測を続け、その無機成分の化学的特徴について報告してきた^{9)~7)}。

今回は、1994年4月から1996年3月までのデータを解析し、これまでのデータと比較して過去6年間の経年変化をまとめた。その結果、環境庁の酸性雨調査にも見られるように恒常的に酸性雨・雪が降っていた。また、各成分ごとの第二次酸性雨調査の全国と米沢市との比較検討を行った結果、米沢市は全国と比べ、汚染の度合いは低いことが分かった。これは内陸に位置するための地域的な特徴であると考えられる。

2. 実験方法

降水試料は、前報⁷⁾と同様に山形大学工学部研究棟屋上(地面より約12m)で、一雨あるいは一雪ごとに、また24時間以上降り続いた場合は24時間ごとに採取した。試料の数は1994年度は降雨および降雪がそれぞれ67および27、1995年度はそれぞれ115および45であり、総降水量(mm)は1994年度では1422、1995年度は3112であった。

測定項目と主要イオンの定量法は前報⁷⁾と同様である。

3. 結果および考察

3.1 米沢市における測定結果

3.1.1 pH, 電気導率(EC)および無機溶存成分の濃度

Table 1 に米沢市における1994年度と1995年度の降水のpH, ECおよび無機溶存成分の濃度の測定結果を示す。

1989年から1995年までの米沢市における過去7年間のpHおよびECの値の年平均値をFig. 1およびFig. 2に示した。ECの値は降水水中に溶存するイオン成分の濃度和とみなせるから、その濃度が高いほど汚染されていると考えられる。1990年から1991年にかけて汚染の程度が減少しているが1992年から1993年まで徐々に増加している。pHとECは同様の傾向を示しているの、さらに汚染が進んでいることがうかがえる。しかし、1994年と1995年の雨試料のECの値が増加しているものの、pHに関しては減少傾向がみられない。これは中和成分であるNH₄⁺, Ca²⁺の濃度が増加したためであり、結果としてpHは高くなり、ECの値も増加する結果になったものと考えられる。1994年と1995年の雪試料はpHおよびECの値とも同様の傾向を示している。汚染の度合いはpHだけでなくECの値も考慮して評価されるものであるから、これまでの観測結果をみると米沢市において年々汚染が進んでいる傾向にあることが分かった。

3.1.2 月別にみたイオン濃度

1994年4月から1996年3月までの降水の月ごとのイオン組成図をFig. 3に示した。陽イオンと陰イオンのイオンバランスがよくとれているので、それぞれの測定値は信頼できることが裏付けられる。Fig. 3から分かることは各年とも冬季のイオン濃度和が夏季に比べて4から5倍高く、Na⁺, Cl⁻の海塩成分が支配的になっている。このことは前報⁷⁾と同様の傾向であり、冬季の強い季節風によって海塩粒子が日本海から輸送されてきたものと考えられる。

冬季以外でも降水量が少ない場合は、イオン濃度が濃縮されて高い値を取ることがあるが、冬季

Table 1 Values^{a)} of pH and electric conductivity (EC) and concentration of major ions in precipitation

		Minimum		Maximum		Median		Average ^{b)}	
		' 94	' 95	' 94	' 95	' 94	' 95	' 94	' 95
pH [-]	rain	4.03	3.91	7.82	6.90	4.85	4.98	4.71	4.69
	snow	3.50	4.39	5.98	7.72	5.16	4.83	4.91	4.79
EC [$\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$]	rain	3.83	3.04	150.3	136.3	19.5	22.4	27.6	28.06
	snow	5.92	7.98	76.8	132.3	25.2	29.7	25.2	34.8
NH_4^+ [$\mu\text{eq} \cdot \text{l}^{-1}$]	rain	2.16	0.582	375.2	110.1	21.6	15.7	36.3	19.5
	snow	3.46	2.10	62.0	83.6	8.86	9.37	10.1	10.9
Ca^{2+} [$\mu\text{eq} \cdot \text{l}^{-1}$]	rain	0.983	N.D.	234.5	125.4	10.5	9.28	20.2	12.3
	snow	1.20	3.03	76.1	109.0	10.9	15.5	10.1	12.5
K^+ [$\mu\text{eq} \cdot \text{l}^{-1}$]	rain	0.512	1.07	139.1	53.7	9.72	4.96	74.4	6.12
	snow	0.779	1.13	14.2	266.8	6.43	8.24	6.58	8.67
Mg^{2+} [$\mu\text{eq} \cdot \text{l}^{-1}$]	rain	N.D.	0.597	112.0	166.9	4.53	4.86	10.3	11.3
	snow	1.01	1.23	64.0	152.2	22.4	30.7	19.2	32.3
Na^+ [$\mu\text{eq} \cdot \text{l}^{-1}$]	rain	0.435	0.449	306.2	1125	9.60	19.3	33.2	43.5
	snow	2.60	8.92	272.6	669.9	119.0	90.5	97.1	13.4
NO_3^- [$\mu\text{eq} \cdot \text{l}^{-1}$]	rain	3.79	N.D.	216.9	183.9	18.6	15.7	28.1	18.5
	snow	2.73	3.42	124.8	81.0	9.22	11.5	17.7	9.66
SO_4^{2-} [$\mu\text{eq} \cdot \text{l}^{-1}$]	rain	2.75	N.D.	490.7	288.3	31.7	32.5	54.3	40.1
	snow	0.789	7.37	122.7	164.3	28.1	37.5	29.8	38.8
Cl^- [$\mu\text{eq} \cdot \text{l}^{-1}$]	rain	N.D.	N.D.	686.6	1232	29.1	23.5	51.3	51.1
	snow	0.917	9.21	377.8	711.4	129.4	148.4	110.8	17.6
nss- SO_4^{2-} [$\mu\text{eq} \cdot \text{l}^{-1}$]	rain	2.62	N.D.	478.2	193.3	28.7	24.2	50.7	34.5
	snow	N.D.	3.84	107.5	83.5	16.7	25.3	18.0	22.2
nss- Ca^{2+} [$\mu\text{eq} \cdot \text{l}^{-1}$]	rain	0.848	N.D.	230.0	123.2	9.50	6.85	18.9	10.5
	snow	0.997	2.28	70.5	98.8	3.86	6.91	5.86	7.73
nss- Cl^- [$\mu\text{eq} \cdot \text{l}^{-1}$]	rain	N.D.	N.D.	267.5	95.2	4.42	N.D.	11.2	3.72
	snow	N.D.	N.D.	59.9	99.6	N.D.	N.D.	4.25	12.1

a) The number of rain and snow samples are 67 and 27 in 1994, 115 and 45 in 1995, respectively. N.D.: Not detected.

b) The average is treated with the amount of precipitation.

に濃度が全体的に高いのは、季節風の影響が降水量より支配的であるためと考えられる。

1994年4月と1995年の3月にはイオン濃度が、冬季のよりも顕著に高くなった。これは、積雪中の汚染物質が雪解けによって濃縮され、それらが、微粒子となって大気中に分散して高濃度で降水中に取り込まれたためと考えられる。また、この季節には大陸からの黄砂が飛来してくるので⁷⁾、黄砂からの影響と考えられる。1995年は1994年に比べ

その影響が少なかった。さらに、冬季のイオン濃度が増加する月も10月からと1995年は例年よりも1ヶ月早く、毎年同じ月に同様の現象が現れるとは限らないが、1995年は例年よりも1ヶ月早い気象条件であったと言える。

3.2 第二次酸性雨調査による全国と米沢市との比較

今回、環境庁の第二次酸性雨調査のデータと同

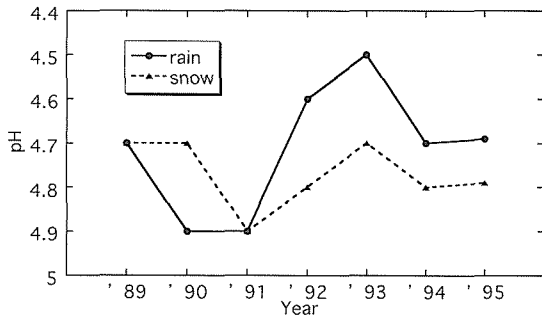


Fig. 1 Annual variations of pH in Yonezawa.

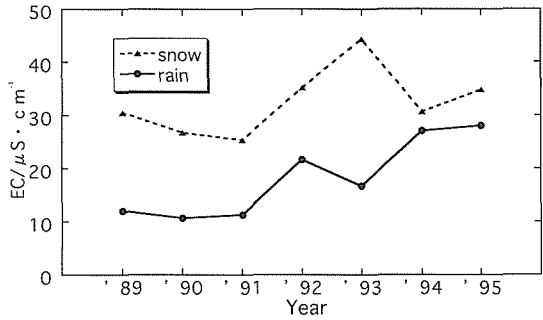


Fig. 2 Annual variations of EC in Yonezawa.

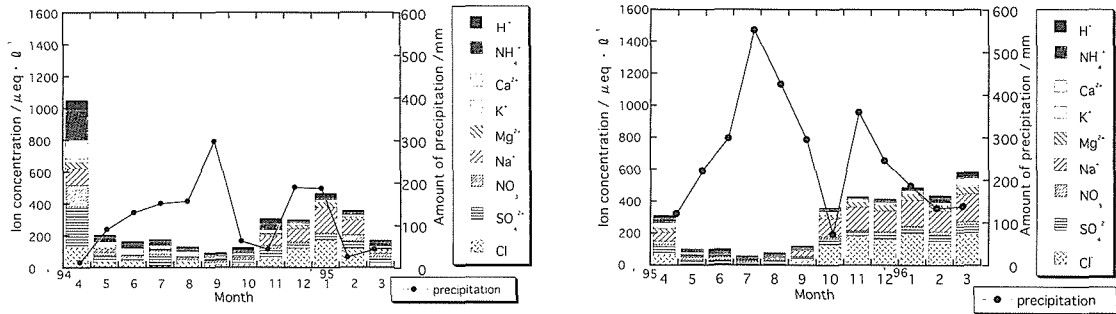


Fig. 3 Monthly variations of total ion concentration and amount of precipitation in Yonezawa.

時期の米沢市のデータとの比較検討を行った。第二次酸性雨調査によると pH は 4.5~5.8 の範囲にあり平均値は 4.8 である。pH は大阪, 京都, 倉敷, 川崎, 犬山, 倉橋島等の都市部以外に対馬, 筑後小郡, 松江, 新津, 新潟, 佐渡の日本海側で低くなっており, 大陸から酸性物質の飛来を示唆している。

3.2.1 各イオン成分の経年変化

Fig. 4 に nss-SO₄²⁻濃度の1989年から1992年までの経年変化を示す。酸性雨第二次調査の測定地点を日本海側, 太平洋側, 瀬戸内海に分け, 米沢市と比較した。日本海側が最も高く, ついで, 太平洋と瀬戸内海が同レベルで低くなり米沢市が一番低い結果となっている。日本海側が高い理由は, nss-SO₄²⁻が大陸から飛来していることを示すものである^{9)~13)}。米沢市では地域的に周囲からの影響が比較的少ないものと推測される。柳澤ら¹⁰⁾も米沢市の湿性降水物に含まれる nss-SO₄²⁻の濃度について調査して, 年間を通じて外部からの大気汚染物質

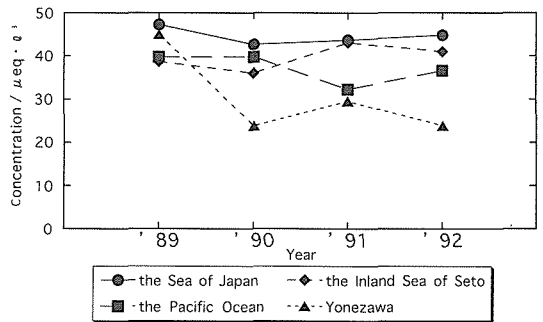


Fig. 4 Annual variation of nss-SO₄²⁻ concentration.

の移流は少なく, 降雨に含まれる SO₄²⁻は現地の人間活動に由来していると報告している。

Fig. 5 に NO₃⁻濃度の経年変化を示す。NO₃⁻の濃度に関しては SO₄²⁻ほど明確な地域差はなかった。これは NO₃⁻は, 現地周辺での発生割合に依存しているためと考えられる。米沢市でも全国と同レベルの NO₃⁻が沈着していることになる。

Fig. 6 に Ca^{2+} 濃度の経年変化を示す。これは明確な地域差が認められた。日本海側が最も濃度が高く、ついで太平洋側、瀬戸内、米沢市が最も低い結果であった。 Ca^{2+} の起源としては都市部のコンクリートや土壌、特に春先に現れる雪解けの粉塵、黄砂からのものと考えられるので、これらの影響による差が生じたものと思われる。

Fig. 4~6 では nss-SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、および Ca^{2+} 濃度とも経年変化はほとんどなく、このことは汚染は悪化はしていないが、改善もしていないという結果であり、今後とも継続的な監視が必要である。

3.2.2 各イオンの経月変化

nss-SO_4^{2-} 濃度について、1989年度から1992年度の各月ごとの平均値の変化を Fig. 7 に示す。日本海側と瀬戸内海が冬季に濃度が高く、夏季に低くなっている。これは前節でも述べたように冬季の季節風により大陸からの影響のためと考えられ

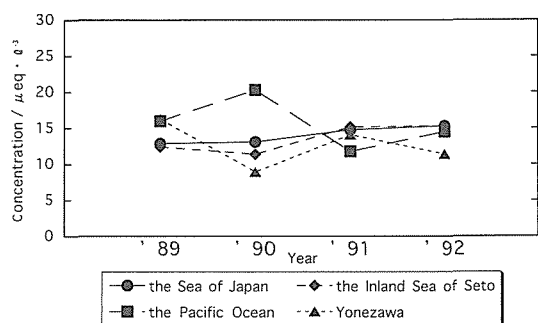


Fig. 5 Annual variation of NO_3^- concentration.

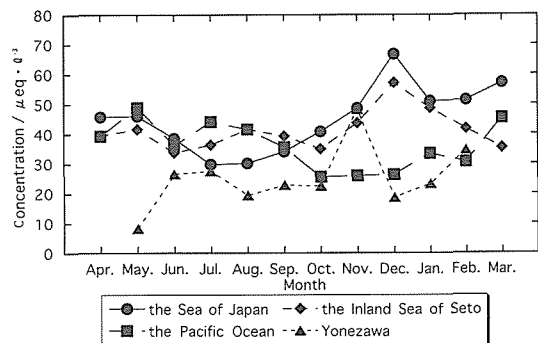


Fig. 7 Monthly variation of nss-SO_4^{2-} concentration.

る。太平洋側は夏季に濃度が高くなる傾向を示した。梅雨前線の影響ではないかと推測される。米沢市は明確な変化は無く内陸であるために周囲からの影響が比較的少ないと考えられる。

nss-SO_4^{2-} 濃度の離島における月ごとの変化を Fig. 8 に示す。ここでも日本海側は冬季に濃度が高くなり、大陸からの影響が確認できる。東シナ海、太平洋側は夏季にはほとんど汚染されていないことが分かる。しかし、これらの地域でも冬季において nss-SO_4^{2-} 濃度が増加する傾向にあり、日本海側と同様に季節風の影響であると考えられる。

NO_3^- 濃度の月ごとの変化を Fig. 9 に示す。 SO_4^{2-} と同様に日本海側と瀬戸内海が冬季に濃度が高く、夏季に低くなっており、太平洋側は夏季に濃度が高くなる傾向を示し、米沢市は明確な変化は認められなかった。

Ca^{2+} 濃度の月ごとの変化を Fig. 10 に示す。日本

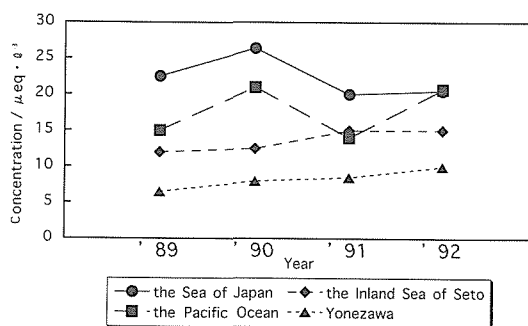


Fig. 6 Annual variation of Ca^{2+} concentration.

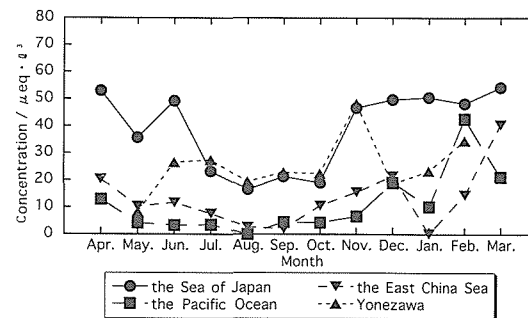


Fig. 8 Monthly variation of nss-SO_4^{2-} concentration at distant island.

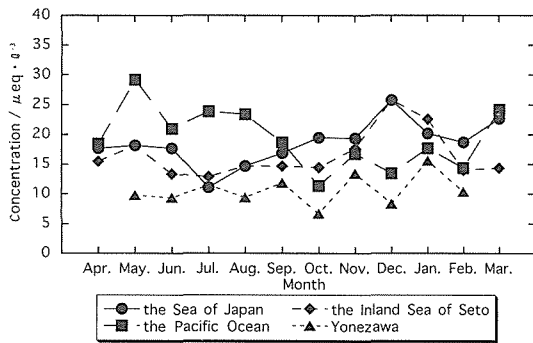


Fig. 9 Monthly variation of NO_3^- concentration.

海側と瀬戸内海側が冬季に増加する傾向にあるが、太平洋側および米沢市はそのような変化は見られなかった。このことも海塩性 Ca^{2+} や大陸からの CaSO_4 などが季節風の影響で飛来すると考えられる。3月に高い値を示しているのは黄砂などによる影響と推測される。

4. まとめ

本報をまとめると次のことが明らかになった。

- (1) 1989年5月から1996年3月までの米沢市で観測された降水のpHおよびECの値を解析した結果、1992年から徐々に汚染が進んでいることが分かった。
- (2) 降水のイオン濃度の平均値を月別にまとめて季節変化をみたところ、4月または3月に降水中のイオン濃度が顕著に増加していた。これは雪解け時の紛塵、大陸からの黄砂の影響と推測される。
- (3) 1989年から1992年までの環境庁第二次酸性雨調査のデータと米沢市とのデータを比較したところ日本海側が汚染の度合いが最も高く、次いで瀬戸内、太平洋側、最も低かったのは米沢市であった。これは、米沢市は汚染の度合いが比較的少ない。これは地理的条件によって現地性の成分以外は周囲からの影響が少ないためと考えられる。

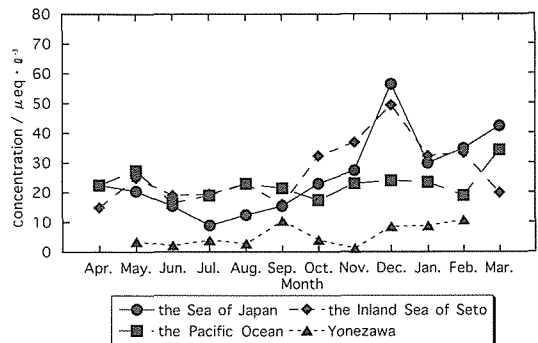


Fig. 10 Monthly variation of Ca^{2+} concentration.

本研究をまとめるにあたり、資料を提供していただいた山形県環境保健部環境保全課、同地方気象台、米沢市企画部企画課の方々に感謝いたします。

文献

- 1) 環境庁酸性雨対策検討会, “第二次酸性雨対策調査結果報告書” (1995).
- 2) 玉置ら, 大気汚染学会誌, 26, 1 (1991).
- 3) 志田ら, 山形大学紀要(工学), 21, No.2 83 (1991).
- 4) 志田ら, 山形大学紀要(工学), 22, No.1 27 (1992).
- 5) 志田ら, 山形大学紀要(工学), 22, No.2 117 (1993).
- 6) 志田ら, 山形大学紀要(工学), 23, No.1 25 (1994).
- 7) 志田ら, 山形大学紀要(工学), 23, No.2 79 (1995).
- 8) 田中, ぶんせき, 1991, 777.
- 9) 柳澤ら, 山形大学紀要(自然科学), 13, No. 3 239 (1994).
- 10) 柳澤ら, 分析化学, 43, 947, (1994).
- 11) 大泉ら, 日本化学会誌, 1991, 675.
- 12) 今井ら, 日本化学会誌, 1995, 629.
- 13) 今井ら, 日本化学会誌, 1996, 208.