

# 降水中における酸性成分の動態に関する調査研究(第3報)

上田英弘<sup>1</sup>・重岡昌代<sup>1</sup>・篠塚正義<sup>2</sup>・水落敏朗<sup>3</sup>

## A Study of Movement of Acid Composition in Rainfall (Part III)

Hidehiro UEDA, Masayo SHIGEOKA,  
Masayoshi SHINOZUKA and Toshiro MIZUOCHI

### 要 旨

福岡市における酸性雨の特性を明らかにするため、早良区石釜の国民宿舎千石荘における降水の性状について、pH及び各イオン成分を用いて解析を行なった。

千石荘におけるpHの季節別頻度分布では、冬期の方が夏期よりもpHの低い降雨が多く出現する傾向が見られた。また、降水の酸性化に対してpH及び硫酸と硝酸のどちらの寄与が大きいかを示す指標である硝酸イオン/非海塩性硫酸イオンの比は、年々増加し硝酸イオンの寄与が大きくなってきている。しかし、平成8年度以降は0.5程度の値で推移しているため、今後の動向に注目していく必要があると思われた。

解析結果から、福岡市中心部から南西約20kmに位置し比較的清浄な地域といわれていた千石荘も、近年は都市部の影響を受けていることが推察された。

また、大気測定局の大気中NO<sub>x</sub>及びSO<sub>2</sub>と降水中のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>及びSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の濃度や頻度分布を比較したところ、異なる挙動を示した。

**Key Words** : 酸性雨 Acid Rain 福岡市 Fukuoka City 湿性沈着物 Wet deposition  
都市後背部 Hinderland Area close to Urban Area 非海塩性 non sea salt  
ろ過式採取装置 Rainwater sampler with filtration unit

### I はじめに

福岡市では市域における酸性雨の状況を把握するために平成2年度から平成8年度まで都市部の調査地点として博多区吉塚の旧衛生試験所(以下「衛試」という)、平成4年度から比較的清浄な地域とされる早良区石釜の国民宿舎千石荘(以下「千石荘」という)で酸性雨の調査を実施している。

第1報<sup>1)</sup>では、従前から使用しているろ過式採取装置(以下「ろ過式」という)と湿性沈着物のみ採取する自動式採取装置との比較、第2報<sup>2)</sup>では、都心部の採取地点を博多区吉塚から中央区地行浜へ変更したことに伴う

酸性成分の動態に関する比較等を行った。今回は、千石荘における降水の特徴を把握するため、pH等の各種指標値及び各イオン成分を用い、経年変化及び季節毎の特徴を考察した。

### II 調査方法

調査期間は、千石荘が平成4年度から平成10年度までの7年間であり、衛試は平成8年度までである。調査地点は図1に示す早良区石釜にある千石荘と博多区吉塚の衛試である。

千石荘は、福岡市の中心部から南西に約20kmの脊振山系の中腹、標高260m地点に位置し、脊振・雷山県立自然公園に含まれ、一般的に清浄な地域である。衛試は、本市中心部から東へ約2km、商店・住宅の中の住居地域にあり、近傍に国道3号及び都市高速道路が通っている。

1. 福岡市保健環境研究所 環境科学課
2. 福岡市保健環境研究所 環境科学課  
(現所属 福岡市教育委員会 保健体育課)
3. 福岡市環境局環境保全部 啓発推進課

調査試料の採取は、1週間単位でろ過式にて行なった。

測定項目は、pH、EC（導電率）と、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ のイオン成分及び降水量とした。各項目の測定分析方法は、酸性雨等調査マニュアル<sup>3)</sup>に基づき行なった。

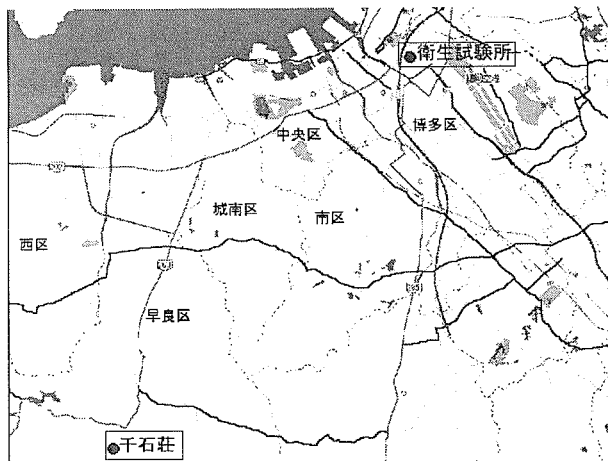


図1. 調査地点

### III 結果及び考察

#### 1. 各種指標値で見る千石荘における降水の特徴

##### 1) pH

##### (1) pHの経年変化

千石荘と衛試における降水の pH の経年変化及び環境庁による第3次酸性雨対策調査<sup>4)</sup>で得られた全国48地点における降水の平均 pH の経年変化を図2に示す。

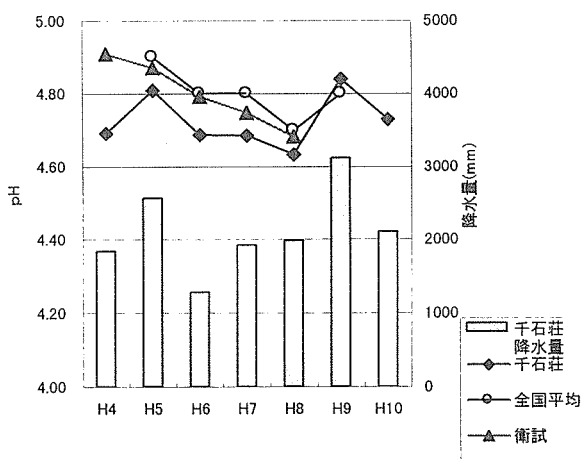


図2. pHの経年変化

平成4年度から10年度までの調査で、千石荘における降水の年平均 pH は 4.63 ~ 4.84、最大値は 7.14、最小値は 3.94 であった。千石荘は全国平均値より若干低い値で推移しているものの、全国平均とほぼ同様の経年変

化を示した。また、平成5年度、9年度と pH が高くなっているのは、図2に示すとおり降水量が多かったために  $\text{H}^+$  濃度が低くなっているからである。

一般的に、都市後背部では都市部より pH は低い傾向にあるといわれている<sup>5)</sup>。本市においても衛試と比較して千石荘における降水の pH は低い、これは過去に古賀<sup>6)</sup>が報告しているように、千石荘は都市部に比べ  $\text{Ca}^{2+}$  等の中和成分が少ないことが原因と考えられる。

##### (2) pHの頻度分布

pHの頻度分布は、最頻階級が4.5程度の標準的な一山型、それより低い一山型、それより高い一山型、二山型の4つのタイプに分類でき、ろ過式の場合、都市粉塵といった塩基性の粒子状物質が多く含まれる地点では、乾性沈着の影響で高 pH 側にピークが出現し、二山型の頻度分布を示すことがあると報告されている<sup>7)</sup>。平成10年度までの千石荘における降水の pH は図3のように最頻階級が4.5~5の標準的な一山型の頻度分布を示したので、千石荘は塩基性粒子物質の影響が少ない地点と考えられる。

また、pH 7以上が出現しているのはいずれも4月で气象台で黄砂が観測された時期であり、また、ろ紙に捕集された降水物が黄色であったことから黄砂の影響を受けたものと推測される。

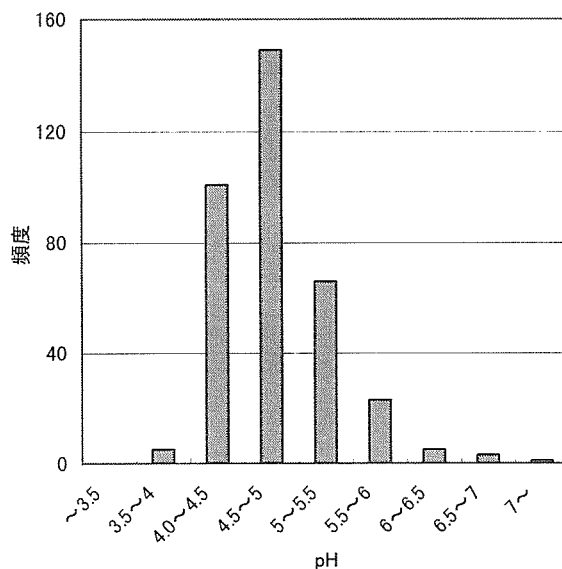


図3. pHの頻度分布

##### (3) 季節による pH 頻度分布の差

平成4年度から平成10年度に得られたデータを夏期(6~8月)と冬期(12~2月)に分けた季節毎の pH の頻度分布を図4に示す。千石荘では冬期に低 pH の降雨が出現する頻度が高く、夏期には高 pH の降雨が多く出現する傾向が見られた。

冬期に pH の低い降雨が多く出現するという傾向は、環境庁が第3次酸性雨対策調査として行なった全国調査で報告されているように、西日本及び日本海側の調査地点で多く認められており、千石荘も同様の結果が得られた。

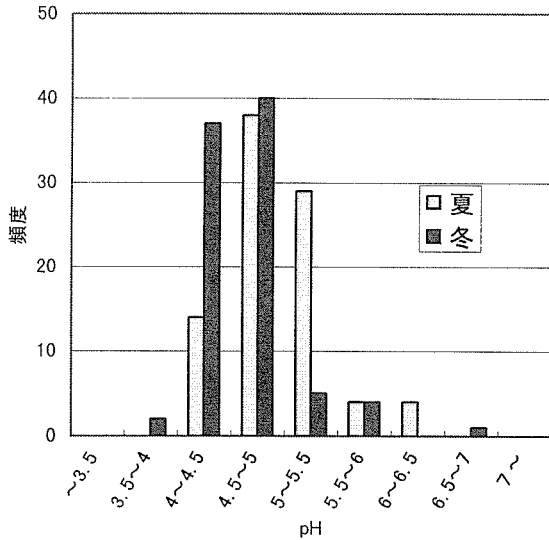


図4. 季節別 pH の頻度分布

(4) pH と電気伝導率の関係

降水の電気伝導率は降水中イオンの総量に比例すると考えられるため、pH と降水成分の概略的な関係は pH と電気伝導率との関係で示しうることが玉置らによって報告されている<sup>8)</sup>。低 pH 域で電気伝導率が高い、つまり、降水中のイオン総量が多い場合は  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、濃度の増加によるもので、高 pH 域でイオン総量が多い場合は中和成分濃度の増加によるもので、この pH と電気伝導率との間の関係は、最小値の座標がその降水の地域特性を示していることになる。

千石荘における7年間の降水の pH と電気伝導率との関係を図5に示す。千石荘においても、玉置らが示しているような「低 pH 域では電気伝導率が高くなれば pH

が低くなり、高 pH 域ではその逆になる傾向にある」ということが確認された。また、千石荘での電気伝導率が最小になる pH は、5.5 で東京各地と同じ値であった<sup>8)</sup>。

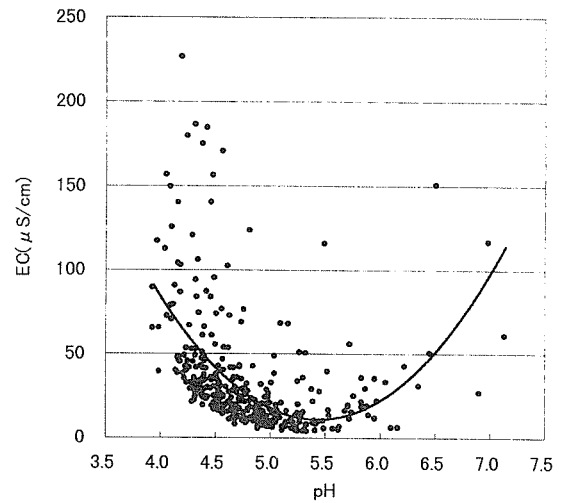


図5. pH と電気伝導率の関係

2) 主要イオンの沈着量

各イオンの沈着量を表1に示す。

千石荘は、衛試の値と比較すると近年は  $\text{Ca}^{2+}$  が少なく、海塩性の成分である  $\text{Na}^+$ 、その影響を受ける  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  が多いという以外はほぼ同程度の値を示している。特に、 $\text{NH}_4^+$  は平成4年度には  $18.9\text{meq/m}^2$  と、衛試より低い値であったが、平成10年度には  $42.9\text{meq/m}^2$  と増加している。また、 $\text{NO}_3^-$  も同様に、平成4年度には  $18.1\text{meq/m}^2$  であったが、7年度から増加しここ数年は  $30 \sim 34\text{meq/m}^2$  で推移し、衛試と同等の値となってきた。

3)  $\text{NO}_3^-$  及び  $\text{SO}_4^{2-}$  の挙動

(1)  $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$  の経年変化

$\text{nss-SO}_4^{2-}$  に対する  $\text{NO}_3^-$  の当量濃度比は降水の酸性化に硫酸イオンと硝酸イオンのどちらの寄与が大きいかを

	pH	降水量 mm	H	Na	NH4	K	Mg	Ca	Cl	NO3	SO4	
			meq/m <sup>2</sup>									
衛試	H4	4.91	1220.7	15.1	79.2	32.0	4.6	20.9	36.7	104.8	21.3	68.7
	H5	4.87	1970.1	26.5	66.9	44.7	4.6	19.3	40.0	74.9	25.7	72.7
	H6	4.79	908.0	14.7	56.6	17.9	2.7	15.1	31.7	74.1	18.6	43.8
	H7	4.75	1326.9	23.7	70.1	28.7	5.9	19.2	37.2	82.7	28.3	71.1
	H8	4.68	1343.7	27.9	148.4	43.8	9.0	37.9	46.4	179.9	34.4	86.6
千石荘	H4	4.69	1835.8	37.3	82.9	18.9	4.3	21.6	17.3	110.0	18.1	67.5
	H5	4.81	2564.1	39.8	102.2	20.6	6.2	30.5	32.6	112.0	19.3	65.6
	H6	4.69	1276.1	26.2	114.2	11.6	5.0	28.5	22.5	148.3	17.7	51.9
	H7	4.69	1923.0	39.1	93.2	27.1	9.3	24.1	29.3	106.2	29.9	76.8
	H8	4.63	1980.6	46.1	119.6	28.6	7.7	31.7	28.0	138.7	31.9	78.4
	H9	4.82	3115.1	45.0	108.3	37.5	7.4	27.2	22.1	134.4	33.6	77.7
H10	4.75	2103.2	37.8	122.2	42.9	8.7	29.5	30.9	154.5	34.0	79.8	

示す指標である。一般に硝酸イオンは自動車排ガス等の人為的発生源から生ずるため  $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$  の増加は都市化の指標ともされている。表2及び図6に示すように、調査を開始した平成4年度は0.32と低い値であったが、年々上昇し、都市部の影響を受けていると推察される。しかし、ここ数年は0.5程度の値で推移しているため、今後の動向に注目していく必要があると思われる。

表2. 千石荘における各種指標値の経年変化 (μeq/l)

	pH	$\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$		$\text{NO}_3^+/\text{nss-SO}_4^-$ (A)	$\text{NH}_4^+/\text{nss-Ca}$ (N)	-log (nS+N+nCl) (*注)	(A)-(N) D値
		nss-Ca	nss-SO <sub>4</sub>				
H4	4.69	1.38	0.32	41.20	17.74	4.31	23.46
H5	4.81	0.73	0.36	28.34	19.03	4.55	9.31
H6	4.69	0.66	0.46	43.80	22.85	4.25	20.95
H7	4.69	1.07	0.46	50.37	27.63	4.30	22.74
H8	4.63	1.26	0.50	48.44	25.94	4.31	22.50
H9	4.82	2.22	0.53	34.36	19.87	4.43	14.49
H10	4.75	1.68	0.52	47.12	32.60	4.28	14.52

(\*注)-log(nss-SO<sub>4</sub>+NO<sub>3</sub>+nss-CI)

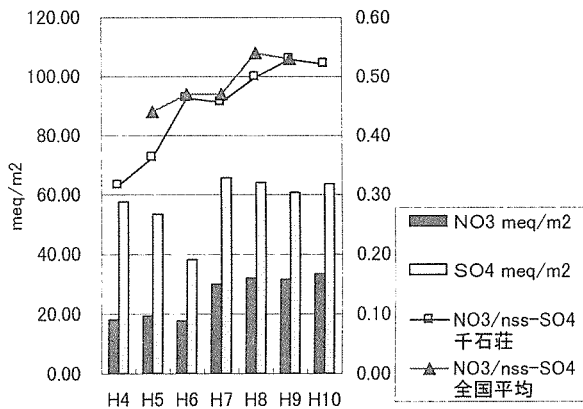


図6  $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$  の経年変化

## (2) $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ と pH の関係

pHの高低による硫酸イオン、硝酸イオンの寄与の割合をみるため、平成10年度に得られた降水のデータをpH0.5単位で区切り、各階級ごとに  $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$  比の平均値を求めた。  $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$  と pH の増減の傾向は、低pHほど  $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$  比の大きいタイプ、その逆のタイプ、pH5~7を中心に低pHほど、また高pHほど  $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$  比が大きくなるタイプ、その逆のタイプ、pHと  $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$  比との関係が明確でないタイプに分けられる<sup>9)</sup>。図7に示すように、千石荘では、雨水のpHが低くなるのにしたがって、  $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$  比が大きくなる傾向を示した。降水の酸性化に対して  $\text{NO}_3^-$  の寄与が大きいということは、両者のうち  $\text{NO}_3^-$  の方がよりpHの低下をもたらす可能性のあることを示唆している。pHの低下に寄与する主なイオンは全国的に見ると  $\text{SO}_4^{2-}$  であるが、都市部では  $\text{NO}_3^-$  の寄与が高くなると報告されている<sup>9)</sup>。

以上の解析結果から見て、比較的清浄地と言われている千石荘も、都市部の影響を受けてきていると推察された。

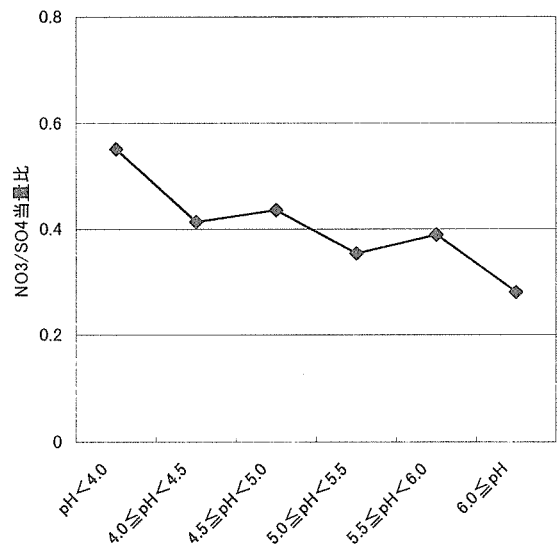


図7.  $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$  と pH の関係

## 2. 一般大気測定局データとの比較

本市一般環境大気測定局(市役所局)での常時監視データの  $\text{NO}_2$ 、 $\text{SO}_2$  濃度の経年変化を図7に、  $\text{NO}_2/\text{SO}_2$  比を図8に示す。  $\text{NO}_2/\text{SO}_2$  比は、  $\text{NO}_2$  濃度が漸増し、  $\text{SO}_2$  濃度が減少しているため、図6の降水中の  $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$  比と同様に年々増加していた。

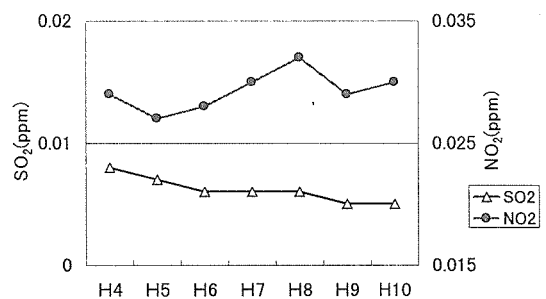


図7. 市役所局の  $\text{NO}_2$ 、 $\text{SO}_2$  濃度の経年変化

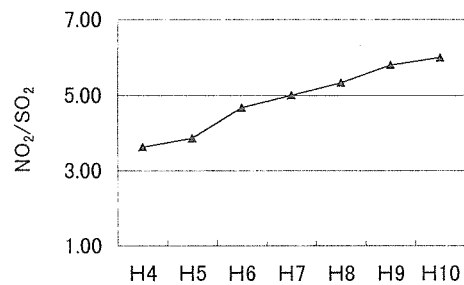


図8. 市役所局の  $\text{NO}_2/\text{SO}_2$  比の経年変化

また、季節別の頻度分布を図10及び図11に示す。  
NO<sub>2</sub>・SO<sub>2</sub>ともに冬期の方が夏期より高濃度であった。

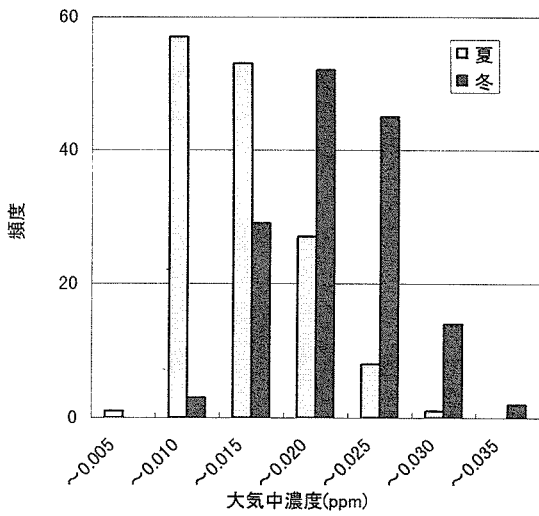


図10. 大気中 NO<sub>2</sub> 濃度の季節別頻度分布

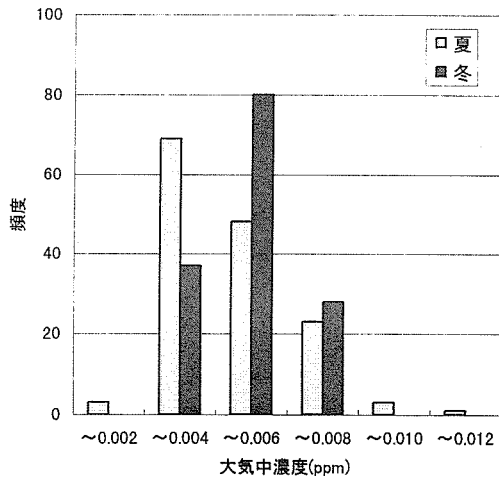


図11. 大気中 SO<sub>2</sub> 濃度の季節別頻度分布

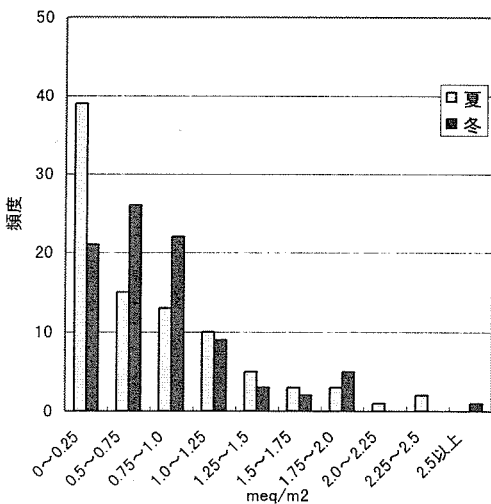


図12. 降水中の NO<sub>3</sub><sup>-</sup>沈着量の季節別頻度分布

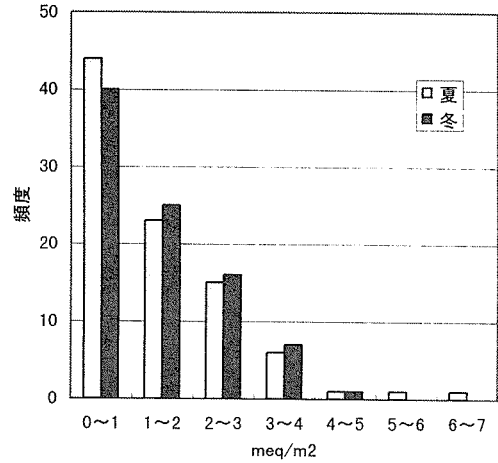


図13. 降水中の SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>沈着量の季節別頻度分布

季節別の NO<sub>3</sub><sup>-</sup>沈着量及び SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>沈着量の頻度分布を図12及び図13に示す。その結果、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>は冬期に沈着量が多い傾向を示したが SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は季節による沈着量の違いが認められず、大気中の SO<sub>2</sub> 濃度とは異なる挙動を示した。

横浜市の調査では、大気中 SO<sub>2</sub> 濃度の上昇が降水中の SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>に反映されていなかったが、乾性沈着は大気中の濃度と類似の傾向を示したと報告されている<sup>10)</sup>。

平成11年度からは、本市においても湿性沈着、乾性沈着の分別採取を行う予定であり、今回の結果との比較は今後の検討課題と思われる。

#### IV まとめ

##### 1. 各種指標値で見る千石荘における降水の特徴

千石荘における降水の年平均 pH は 4.63 ~ 4.84 で、都市部と比べて低い値であったが、これは都市部に比べて Ca<sup>2+</sup> が少ないことが原因と考えられる。また、pH の季節別頻度分布では、冬期の方が夏期よりも pH の低い降雨が多く出現する傾向が見られた。

千石荘における降水中の各イオンの沈着量は、Ca<sup>2+</sup> が都市部の衛試と比べ少なく、NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 及び、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> が衛試と同様の値を示した。また、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> などの動向を見ても、比較的清浄といわれてきた千石荘も都市部の影響を受けてきていると考えられた。

##### 2. 一般大気測定局とのデータの比較

大気中の NO<sub>2</sub> 及び SO<sub>2</sub> 濃度と降水中の NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 及び SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 沈着量の季節別頻度分布を比較すると、降水中の NO<sub>3</sub><sup>-</sup> は夏期に低く冬期に高いという大気中の濃度と同様の傾

向が見られたが、 $\text{SO}_4^{2-}$ は大気中の濃度とは異なり、夏期冬期とも差は見られなかった。

今後は湿性沈着、乾性沈着の分別採取を行ない、さらに詳細な検討を行なう予定である。

## 文 献

- 1) 大江慎他：降水における酸性成分の動態に関する調査研究(第1報)，福岡市保健環境研究所報，22，87～91，1997
- 2) 重岡昌代他：降水における酸性成分の動態に関する調査研究(第2報)，福岡市保健環境研究所報，23，145～150，1998
- 3) 環境庁大気保全局 監修：酸性雨調査マニュアル(改訂版)，1990
- 4) 環境庁酸性雨対策検討会：第3次酸性雨対策調査と

りまとめ

- 5) 玉置元則：我国の雨水の化学的性状，環境技術，14，132～146，1985
- 6) 古賀公泰他：全国規模から見た福岡市における酸性雨の特徴について，福岡市衛生試験所報，20，177～182，1995
- 7) 北村守次他：わが国の酸性雨の pH とその頻度分布パターン，日本化学会誌，6，913～919，1991
- 8) 玉置元則他：一降水毎に採取した神戸の降水の化学，日本化学会誌，6，930～935，1991
- 9) 森淳子他：酸性沈着物における硝酸イオンと硫酸イオンの当量比に関する考察，日本化学会誌，6，920～929，1991
- 10) 横浜市における  $\text{NO}_3^-$ ・ $\text{SO}_4^{2-}$ 等の湿性・乾性沈着の経年変化，酸性雨に関する調査研究報告書(Ⅱ)，横浜市環境科学研究所，21～32，1998