

資料 (Data)

県内における酸性雨のイオン成分の変遷

十河孝夫, 池田佳世*, 岡 敬一**
 (調査研究部, *横須賀三浦地域県政総合センター, **元環境科学センター)

Transition of ion components included in acid rain in Kanagawa

Takao SOGO, Kayo IKEDA* and Keiichi OKA**
 (Research Division, *Yokosuka-Miura Region Prefectural Administration Center,
 **Former Staff)

キーワード：酸性雨, pH, イオン

1 はじめに

近年, 東アジア地域は急速に工業化が進んでおり, それに伴い大気汚染物質も増加している。この東アジアの大気問題の中で酸性雨に関しては, 1998年に「東アジア酸性雨モニタリングネットワーク (EANET)」が設立された。EANETは東アジアにおける酸性雨問題の状況に関する共通理解を形成し, 酸性雨による環境への悪影響を防ぐため, 国や地域レベルでの政策決定に有益な情報を提供し, 参加国間での酸性雨問題に関する協力を推進する事を目的として, 13か国が参加する国際的な取り組みとして稼働している。

日本では1970年代に関東地方に酸性度の強い雨が降り, 健康被害や農作物被害が発生したことをきっかけに1980年代後半に全国で酸性雨調査が行われるようになった。その後, 調査

方法を統一し, 共同で解析や報告を行う目的で全国環境研協議会による酸性雨全国調査が開始された。本調査は1991年度からの第1次調査に始まり, 2009年度からは第5次調査^{1,2)}を実施している。第5次調査は日本全域における酸性沈着による汚染実態を高精度に把握することを目的としている。

神奈川県は第1次調査より参加しており, 本報では最近5か年の神奈川県及び県内4市の測定データと, 全国平均値^{1,2)}との比較及び各イオン成分の変遷について報告する。

2 調査方法

2.1 調査地点

調査地点は図1に示す6地点で実施した。県では環境科学センター(平塚市)及び犬越路測定局(丹沢山地)の採取及び測定を行い, 残り



図1 神奈川県内の酸性雨調査地点

の4地点については各市が採取、測定を行った。なお、機器故障等により、相模原市は平成 26 年度より（イオン成分は平成 23 年度より）、藤沢市は平成 26 年度より、小田原市は平成 24 年度より欠測である。また川崎市については平成 25 年 2 月より研究所の移転に伴い、測定地点を変更した。

2. 2 調査対象及び雨水の採取、分析方法

調査対象は、湿性沈着モニタリング手引き書³⁾に従い、pH、導電率、陰イオン3種（塩化物イオン (Cl⁻)、硝酸イオン (NO₃⁻)、硫酸イオン (SO₄²⁻)）及び陽イオン5種（アンモニウムイオン (NH₄⁺)、ナトリウムイオン (Na⁺)、カリウムイオン (K⁺)、カルシウムイオン (Ca²⁺)、マグネシウムイオン (Mg²⁺)）とした。各測定局屋上には雨水捕集装置が設置されており、採取された雨水は捕集装置に内蔵された保冷庫中のタンクに保存される。雨水は1週間分貯められたものを原則1週間に一度回収し（犬越路のみ1日分ずつ採取したものを2週間に一度回収する）、pH及び導電率を測定後、フィルターで雨水を濾過し、イオンクロマトグラフを用いて陰イオン及び陽イオンを測定した。表1に環境科学センターで使用している雨水捕集装

置、pHメータ、導電率計、イオンクロマトグラフの機種等を示す。

3 調査結果

3. 1 pH

最近5か年の雨水のpHの月平均値（降水量に基づく加重平均）を図2に、最近5か年の降水量の月合計値を図3に示す。pHは概ね4~6.5の間で推移しており、pH 5.6以下と定義される酸性雨は各年75~100%の割合で出現していた。同年度内での傾向は、pHは夏季に低く、晩秋から初春にかけて高い傾向が見られた。平塚、川崎、犬越路の3地点におけるpHの年平均値は最近5か年で4.91~5.04とわずかに上昇しているもののほぼ横ばいであった。平成22年度から25年度までの全国平均値（平成24年度、25年度は暫定値を基に計算）は4.73~4.80と横ばい（4年間での最低値は平成24年度の4.73）であり、神奈川県内の降水は全国平均よりややpHが高かった（表2）。

表1 装置概要

	型式	メーカー
雨水捕集装置	US-330H	株小笠原計器製作所
pHメータ	F-51,9615-10D	株HORIBA
導電率計	CM-40S,CG-511B	株東亜
イオンクロマトグラフ	IC-2010	株TOSOH
分離カラム(陰イオン)	TSKgel SuperIC-Anion HS	株TOSOH
分離カラム(陽イオン)	TSKgel SuperIC-Cation HS	株TOSOH

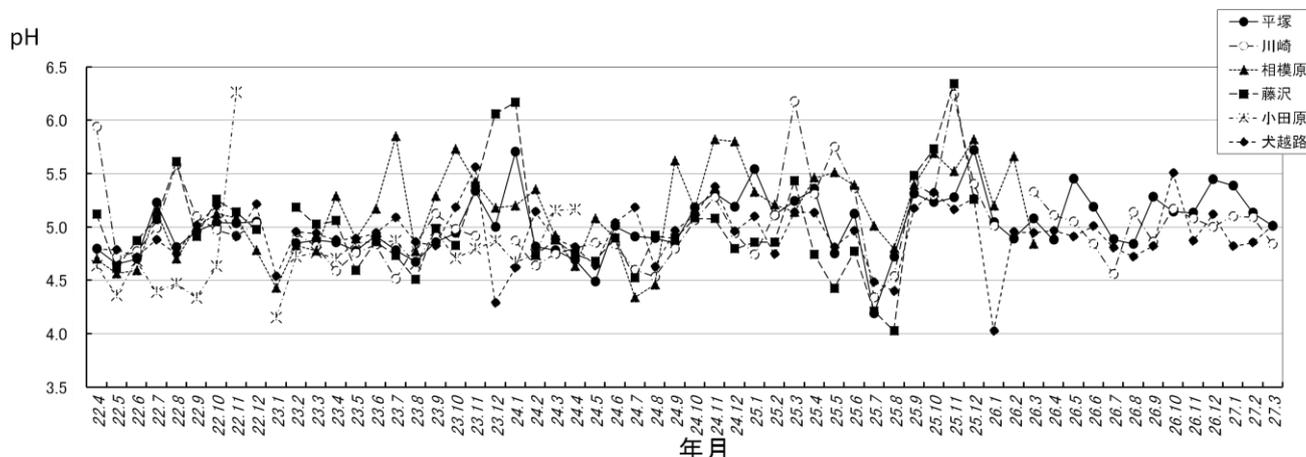


図2 pHの月別推移

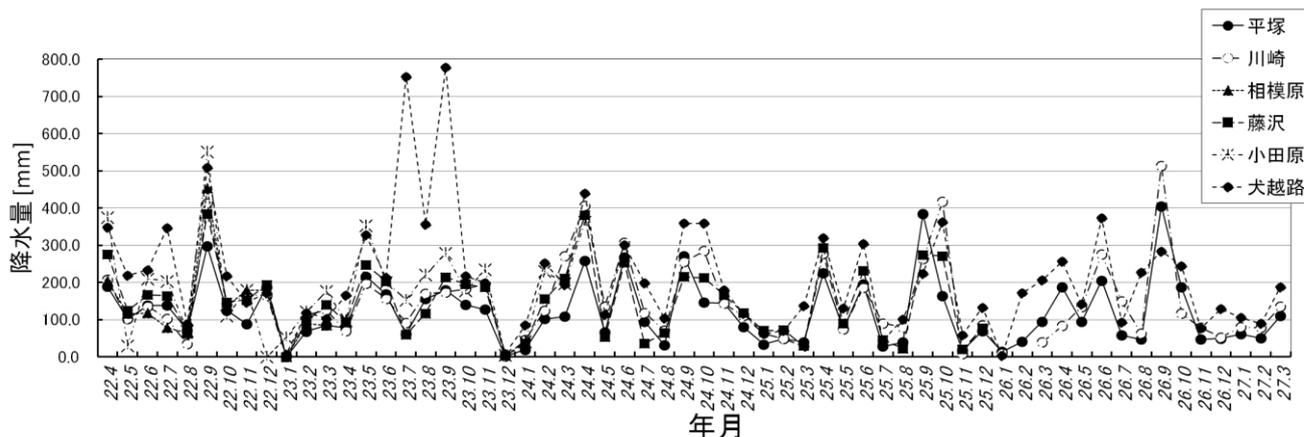


図3 降水量の月別推移

3. 2 陰イオン (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻)

最近5か年の塩化物イオンの月平均値を図4に示す。なお、各イオンの月平均値は降水量に基づく加重平均により求めた。塩化物イオンは同年度内で比較すると、春季及び秋季に高濃度となった。県内6地点では、平塚市、藤沢市、川崎市で高く、相模原市、犬越路測定局で低い値であった。全国的には東北、北陸地方の海沿いで高く、長野県や栃木県など内陸で低い値であった^{1,2)}。平成26年度まで調査を行った県内3地点の年間平均値は平成22年度には27.72 μmol/Lで、平成23年度に59.67 μmol/Lに上昇したのち徐々に下降した。全国平均は74 μmol/L～85 μmol/Lで推移しており(平成24年度のみ125 μmol/L)、県内3地点の年間平均値は全国平均値よりも低かった(表2)。

最近5か年の硝酸イオンの月平均値を図5に示す。硝酸イオンは同年度内で比較すると夏季及び冬季に高濃度で、平成25年度の夏季は他年度よりも高濃度であった。県内6地点では、犬越路のみ他地点よりも低濃度であった。全国

的には北関東や青森県、秋田県、島根県、鳥取県で高く、九州地方南部や静岡県、千葉県銚子市などで低い値であった^{1,2)}。県内3地点の年間平均値は平成22年度には16.68 μmol/Lであったが、その後平成23年度に減少し、平成24年度以降は14 μmol/L前後で推移している。全国平均値は14.77 μmol/L～17.24 μmol/Lであり、県内3地点の年間平均値は全国平均値よりもやや低い値であった(表2)。

最近5か年の硫酸イオンの月平均値を図6に示す。硫酸イオンは概ね硝酸イオンと同様の挙動を示しているが、同年度内で比較した際には夏季と冬季のみならず秋季にも高濃度が観測された。県内6地点では、川崎市が他地点よりも若干高く、山間地である犬越路はやや低濃度であった。全国的には鹿児島県、千葉県や日本海側の地域で高く、太平洋側及び内陸地域で低かった^{1,2)}。県内3地点の年間平均値は11.48 μmol/L～14.87 μmol/Lであり、全国平均値(16.96 μmol/L～21.33 μmol/L)に比べて低濃度で推移した(表2)。

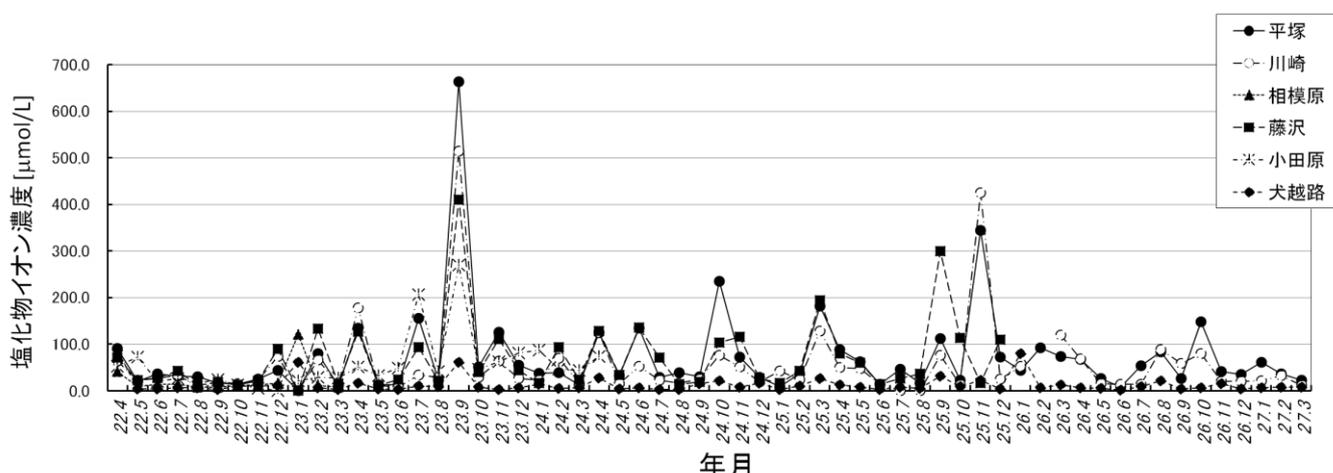


図4 塩化物イオンの月別推移

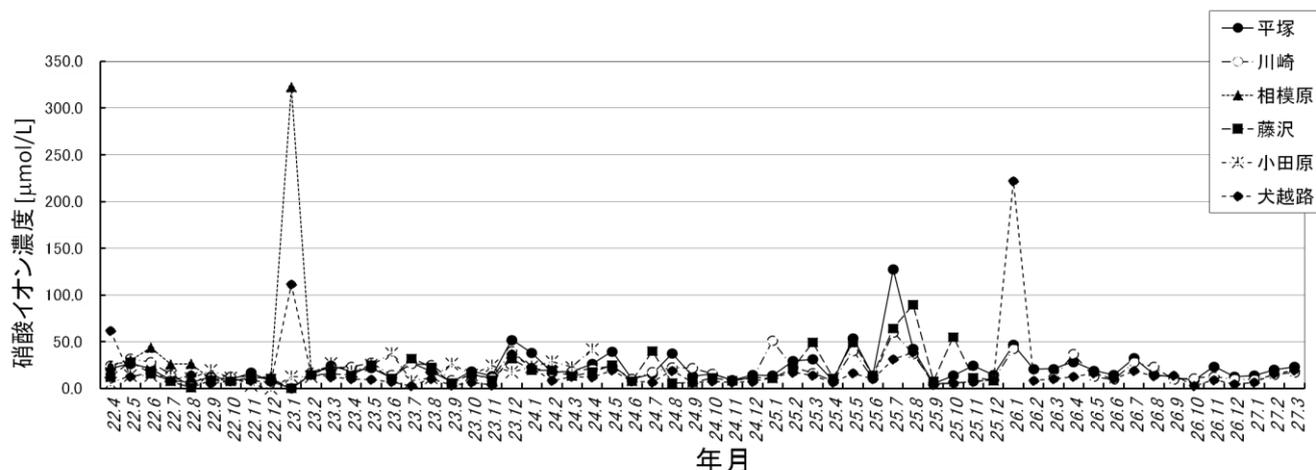


図5 硝酸イオンの月別推移

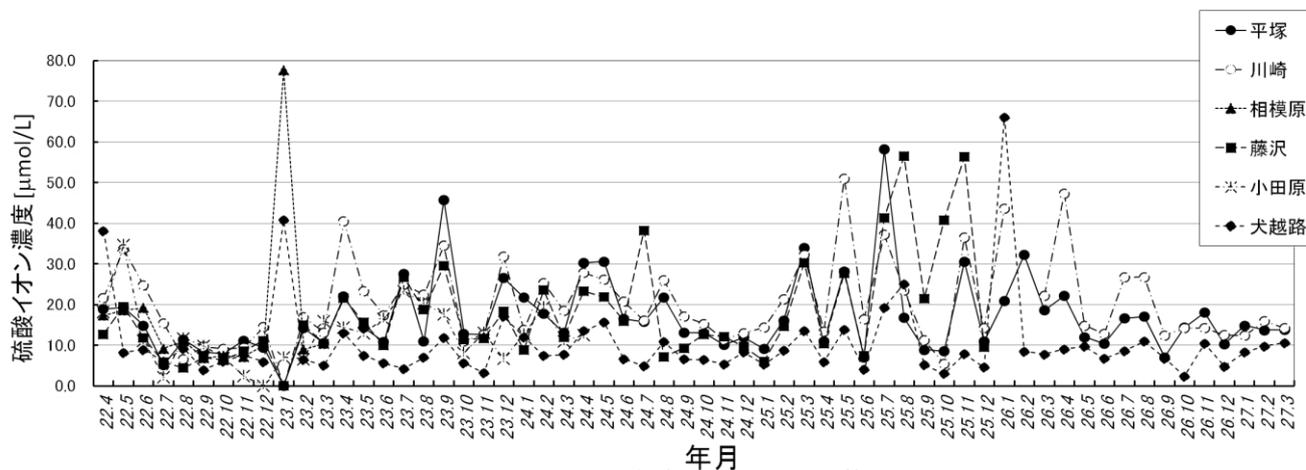


図6 硫酸イオンの月別推移

3. 3 陽イオン (NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺)

最近5か年のアンモニウムイオンの月平均値を図7に示す。各イオンの月平均値は、陰イオン同様、降水量に基づく加重平均により求めた。アンモニウムイオンは硝酸イオン、硫酸イオンとほぼ同様の挙動を示していた。県内3地点の年間平均値は平成22年度に23.89 μmol/L、平成23年に13.30 μmol/Lとなった後は18 μmol/L前後の値で推移している。全国平均値は17.34 μmol/L～19.70 μmol/Lであり、県内平均値は全国平均値とほぼ同値であった(表2)。

最近5か年のナトリウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオンの月平均値をそれぞれ図8～10に示す。これらのイオンは塩化物イオンとほぼ同じ挙動を示した。県内3地点の年間平均値はナトリウムイオンが25.00 μmol/L～48.20 μmol/L、カリウムイオンが1.58 μmol/L～4.05 μmol/L、マグネシウムイオンが3.29 μmol/L～5.60 μmol/Lであり、全国平均値(ナトリウムイオン:63.86 μmol/L～107.52 μmol/L、カリウムイオン:2.10 μmol/L～3.29 μmol/L、マ

グネシウムイオン:7.55 μmol/L～12.48 μmol/L)に比べてナトリウムイオン、マグネシウムイオンは低濃度で、カリウムイオンは同程度の濃度で推移した(表2)。

最近5か年のカルシウムイオンの月平均値を図11に示す。カルシウムイオンは同年度内で比較すると、冬季に高濃度となり、平成25年度には一年を通して高濃度が観測された。県内3地点の年間平均値は平成22年度には9.14 μmol/Lであったが、その後は3.73 μmol/L～5.38 μmol/Lである。全国平均値は5.05 μmol/L～6.69 μmol/Lであり、平成22年度を除いて年間平均値は全国平均値よりも若干低かった(表2)。

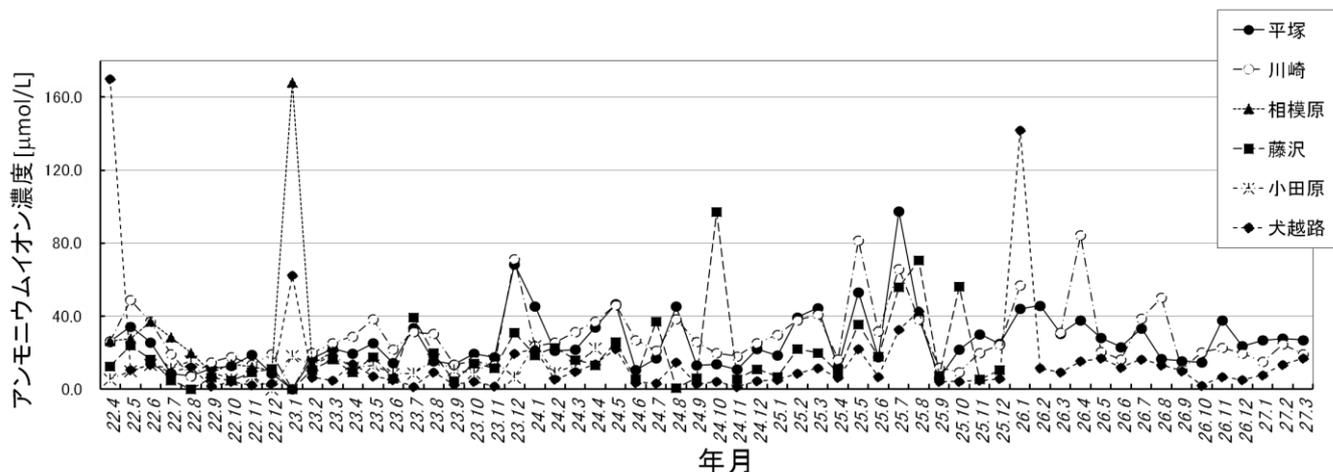


図7 アンモニウムイオンの月別推移

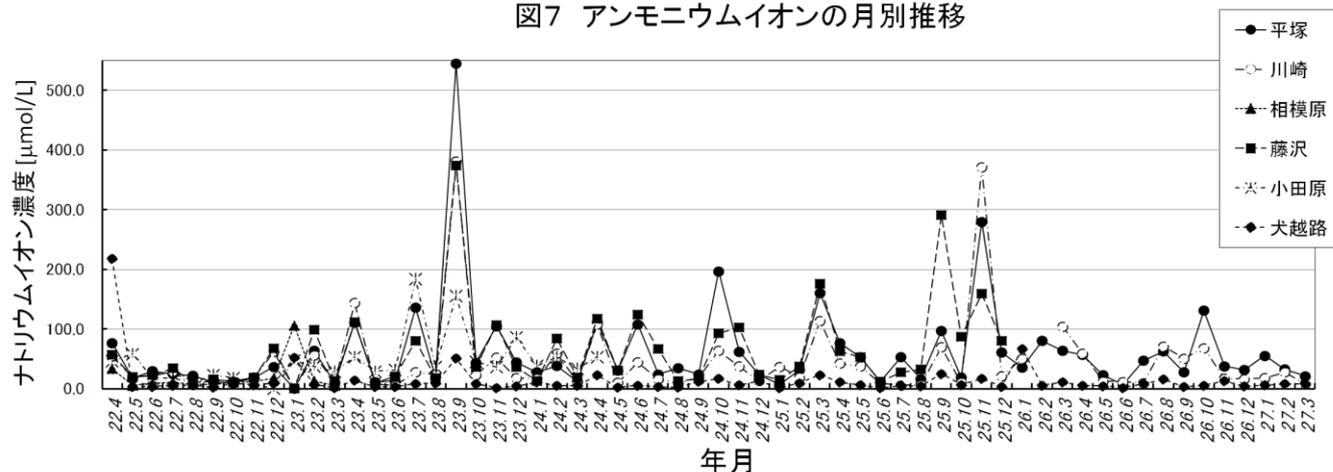


図8 ナトリウムイオンの月別推移

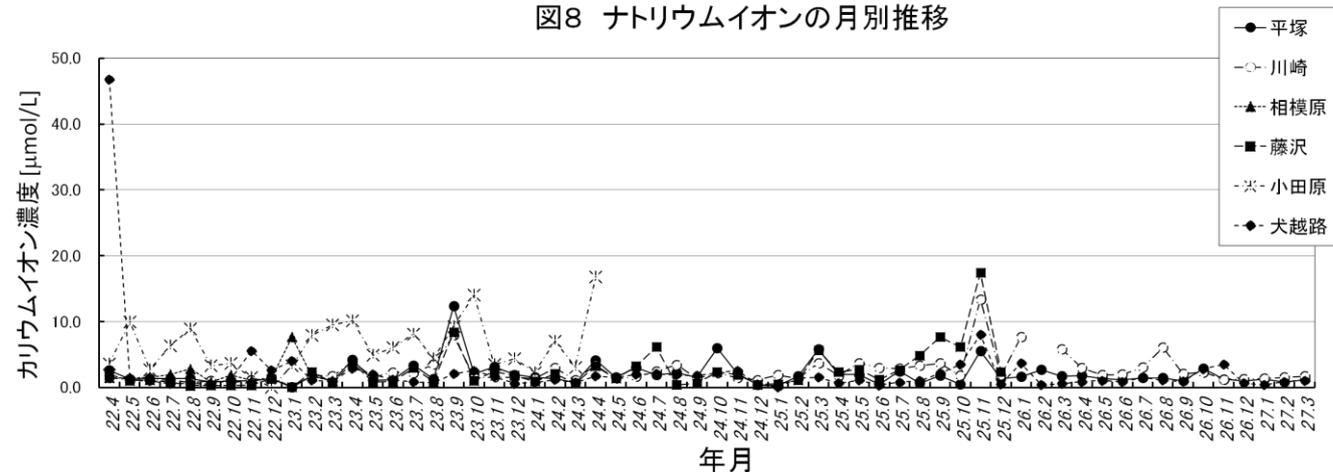


図9 カリウムイオンの月別推移

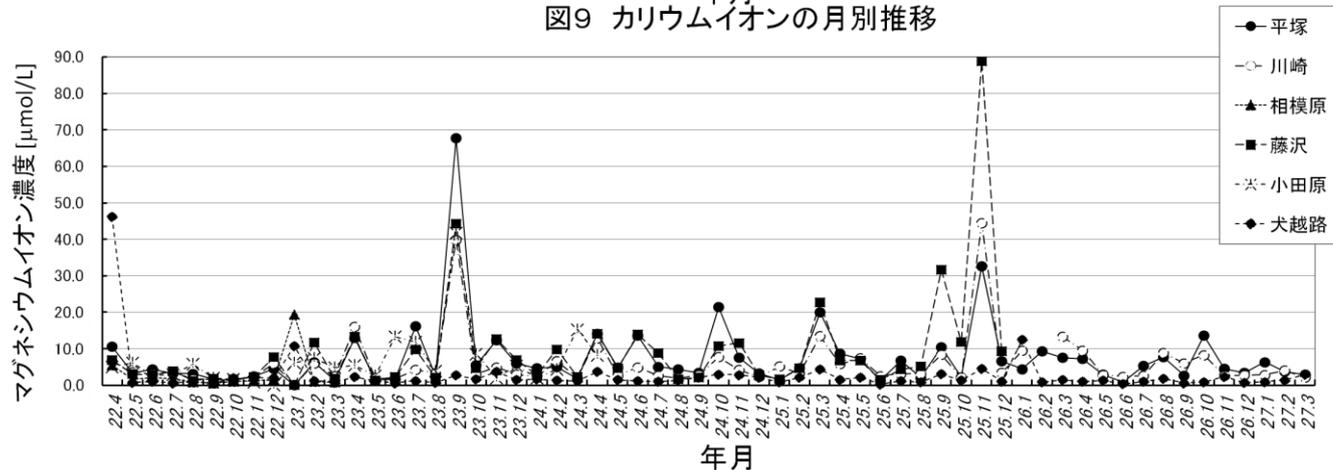


図10 マグネシウムイオンの月別推移

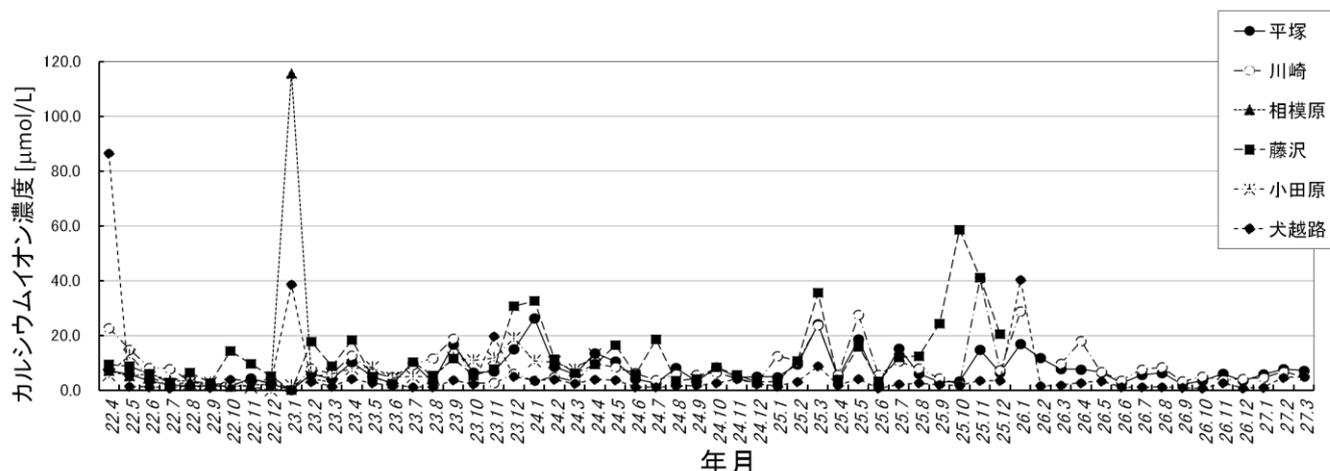


図11 カルシウムイオンの月別推移

表2 pH, イオン成分の年間平均値

	県内3地点の年間平均値(イオン成分の単位はμg/mL)				
	22年度	23年度	24年度	25年度	26年度
pH	4.93	4.93	4.91	5.04	4.97
塩化物イオン	27.72	59.67	50.08	36.21	29.12
硝酸イオン	16.68	11.74	14.62	13.30	13.93
硫酸イオン	12.37	13.38	14.87	11.48	11.99
アンモニウムイオン	23.89	13.30	18.05	17.36	18.35
ナトリウムイオン	31.32	48.20	41.51	30.88	25.00
マグネシウムイオン	5.30	5.60	5.56	4.09	3.29
カリウムイオン	4.05	2.13	2.17	1.86	1.58
カルシウムイオン	9.14	5.20	5.38	4.36	3.73

	全国平均値(イオン成分の単位はμg/mL)			
	22年度	23年度	24年度	25年度
pH	4.80	4.77	4.73	4.75
塩化物イオン	75.99	85.14	125.83	74.24
硝酸イオン	16.41	14.77	17.24	16.60
硫酸イオン	16.96	17.32	21.33	17.13
アンモニウムイオン	19.17	17.34	19.70	18.97
ナトリウムイオン	63.86	73.05	107.52	63.88
マグネシウムイオン	7.68	8.69	12.48	7.55
カリウムイオン	2.29	2.54	3.29	2.10
カルシウムイオン	5.33	5.09	6.69	5.05

4 考察

塩化物イオン、ナトリウムイオン、マグネシウムイオンが春季及び秋季に高濃度となる原因としては、春季は海風、秋季は台風により海水中の塩化物イオンが県内に持ち込まれていると考えられ、台風が神奈川県近くを通り過ぎた月の塩化物イオン濃度は高濃度であった。

カリウムイオンについては、非海塩由来成分の計算を行ったところ、小田原市で非海塩由来カリウムが高濃度に存在し、川崎市では平成25年5月頃(測定地点変更後)より上昇したことから、海風や台風のみならず、他の原因も考えられる。カリウムイオンは肥料の3要素の1つであり、土中にも多く含まれることから、非海塩由来カリウムは局所的な周辺環境由来のものではないかと考えられる。カリウムイオンは全国的に見ても海沿いの地域で高い傾向があるものの、内陸でも一部地域で高濃度が観測された。

硝酸イオンについて、夏季に高濃度となる原因としては光化学反応の増加が考えられる。工場や自動車から排出された窒素酸化物を含むガスが、高い気温により活発に光化学反応を起こし、生成された硝酸イオンが雨水中に溶け込

み、降水となって沈着したと考えられる。冬季に高濃度となる理由としては、冬季は降水も少なく大気も安定しているため窒素酸化物が大気中に滞留しやすく、わずかな降水中に濃縮されているためと考えられる。

硫酸イオンについて、硫酸イオンの前駆体である二酸化硫黄は火山ガスや硫黄を含む燃料の燃焼によって発生し、光化学反応により硫酸イオンとなる。そのため夏季冬季に高濃度である原因は硝酸イオンと同様と考えられる。また、秋季の高濃度の原因としては、塩化物イオン等と同じく台風の影響を受けていると考えられる。

アンモニウムイオンは夏季および冬季に硝酸イオン、硫酸イオン同様高濃度となり、これら両イオンの対イオンとして存在していることがうかがえる。

カルシウムイオンについて、秋季の高濃度は台風等により海風の影響を受けて上昇したと考えられる。また、黄砂はカルシウム含有率が高いことが知られており、春季の高濃度は黄砂の影響を受けていると考えられる。

5 まとめ

神奈川県内の降水の pH は最近 5 か年では 4.91~5.04 とほぼ変化していなかった。イオン成分については海塩由来のイオンと光化学反応物質由来のイオンとに分類することができ、海塩由来のイオンは秋季に高濃度となり、光化学反応由来のイオンは夏季に高濃度となった。また、山間地は平野部に比べてイオン成分がやや低い傾向が見られ、地域特異的に高濃度となるイオンもいくつか見られた。

参考文献

- 1) 全国環境研協議会酸性雨広域大気汚染調査研究部会：第 5 次酸性雨全国調査報告書（平成 22 年度）全国環境研会誌, **37**(3), 110-157 (2012)
- 2) 全国環境研協議会酸性雨広域大気汚染調査研究部会：第 5 次酸性雨全国調査報告書（平成 23 年度）全国環境研会誌, **38**(3), 84-126 (2013)
<http://db.cger.nies.go.jp/dataset/acidrain/ja/05/>（参照：2015.7）
- 3) 環境省：湿性沈着モニタリング手引き書 第 2 版（2001）