

論 文

佐賀市降雨の酸性化成分
—2015年5月～2016年4月—

飯盛啓生

(西九州大学子ども学部)

(平成29年1月5日受理)

Study of acidic components of Rain-Water in Saga City (May 2015–April 2016)

Hiroo ISAGAI

(Department of Children's Studies, Faculty of Children's Studies Nishikyushu University)

(Accepted January 5, 2017)

論 文

佐賀市降雨の酸性化成分
—2015年5月～2016年4月—

飯盛啓生

(西九州大学子ども学部)

(平成29年1月5日受理)

Study of acidic components of Rain-Water in Saga City (May 2015–April 2016)

Hiroo ISAGAI

(Department of Children's Studies, Faculty of Children's Studies Nishikyushu University)

(Accepted January 5, 2017)

Abstract

Many studies on the chemical components of acid rain have been carried out in the past. It is thought that the main contributors to the acidification of rain water are sulfur oxide and nitrogen oxides originating from nature or anthropogenic activity. This study examines the chemical characteristics of rain water in Saga City, Japan, by measuring and analyzing its E.C., SO_4^{2-} , NO_3^- and pH during the course of about one year. It was observed that the E.C., SO_4^{2-} and NO_3^- values of some samples were high, and pH values were low after volcanoes erupted. In contrast, the effects of volcanic eruptions were not observed in some samples. These results indicate that the acidity of rainfall in Saga City was influenced not only by volcanic activity but also by other factors.

Key words : acid rain 酸性雨
acidic components 酸性化成分
Saga City 佐賀市

1. 緒 言

降雨の酸性化については1970年代後半から1990年代に、多くの研究論文が出されるようになった¹⁻¹¹⁾。また「酸性雨調査法」¹²⁾の発刊もあり、これは研究方法について網羅され、分かりやすくまとめられたもので、その後の研究の一助となった。さらに日本化学会からは「季刊化学総説大気の化学」が出版され大気それぞれの分野について理論的に専門的な解析がなされ、酸性雨のメカニズムについても詳しく述べられた。

降雨の酸性化の起源は人為的なものと自然的なものがあり、主な原因物質は硫黄酸化物と窒素酸化物である。降雨中の化学成分はその地域の位置や気象の影響を大きく受ける。すなわち酸性化の原因となる硝酸や硫酸の生成過程が温度¹³⁾に関係し、また冬季の季節風の影響を受ける^{1),14)}ためである。

佐賀市における降雨の化学的特性については既に幾つかの報告¹⁵⁾⁻¹⁷⁾がある。佐賀市の降雨は他の都市に比べると人為的な汚染は進んでいない。しかし、佐賀市の南部は有明海に接しており、気象条件が降雨の化学成分に与える影響が大きい。すでに、佐賀市の降雨の化学成分が台風、季節風などの自然現象の影響により、大きく変動することが報告¹⁶⁾されている。また平野部と北山の山間部におけるそれぞれの地域の降雨の化学特性についても詳しく報告¹⁷⁾されている。山間部は人間活動が比較的少ない場所であるのに対して、平野部は人間活動が活発であり、自動車の交通も多い。また、地形的にも両者は大きな違いがある。これは、海岸線からの直線距離のみでなく、海岸より遠くても地形的変化や気象条件によって化学成分が異なることから示唆される¹²⁾。

今回は佐賀市のほぼ中心部の地域において1年間に亘り、一降雨ごとに採取し、電気伝導率、硫酸イオン、硝酸イオンおよびpHを測定し、佐賀市の一住居地域における降雨の化学特性について検討したので報告する。

この地域は近くに山がない平野であり、通常の間活動が行われおり、近くには車の往来が多い国道がある。

試料の採取は2015年5月から2016年4月迄の1年間において実施した。今回の降雨の採取期間中には阿蘇山の噴火、口永良部島火山の噴火、台風12号(7月)台風15号(8月)の通過があった。また、真夏日が多く、高い気温が続き異常気象と言われ、大気

に影響を与える自然現象も見られた。

筆者は先に薩摩川内市の降雨は南部に桜島、東部に霧島火山帯の新燃岳の火山があり、その噴火の影響が大きい地域であることを報告¹⁸⁾¹⁹⁾した。これにより、桜島、新燃岳の噴火は薩摩川内市の降雨中の硫酸イオン、硝酸イオンは増加し、降雨の酸性化に影響を及ぼすことを明らかにした。

今回試料とした佐賀市の降雨の採取期間中には口永良部、阿蘇、桜島の火山噴火があった。今回、降雨の化学成分とこれらの火山の噴火との関係についても検討した。また、降雨の採取期間中には異常気象と言われるほど気温が高い日もあった。

降雨の研究は環境科学を研究する上において重要である。降雨の研究は各地域において実施する必要がある。今回の研究は今後の佐賀市の降雨の化学的特性を明らかにする上において必要であり、貴重である。

2. 実 験

2・1 試料の採取

試料の採取は佐賀市において県道34号線より南方約100mの距離にある住宅地域において実施した。すでに報告した方法¹⁸⁾と同じように、気象情報に注意し、雨が近付くことがわかると採水用ポリビン2リットルをセットし、一日分ずつ採水した。今回は2015年5月から2016年4月まで一降雨ごとに採取した。

2・2 化学成分の測定

採取した雨水について、pH、電気伝導率、硫酸イオンおよび硝酸イオンを測定した。pHはガラス電極pHメータ(DKK HPH-130)、電気伝導率は電気伝導度計(TOA CM-405)を用いて測定した。硫酸イオンは比濁法(Sulfa Ver 4)により、分光光度計(HACH社製DR/4000)により、硝酸イオンは紫外線法(UV法)によって測定した。測定した値の平均値はすべて雨量で重み付けした加重平均値とした。

3. 実験結果および考察

3・1 pH, 電気伝導率 (Electrical Conductivity 以下 EC と記す), 硫酸イオン (以下 SO_4^{2-} と記す), 硝酸イオン (以下 NO_3^- と記す) の測定期間における変化

上記の化学成分についてそれぞれの測定結果から平均値, 最小値, 最大値, 変動係数, 標準偏差の値を求め, Table 1 に示した。

測定期間における pH, EC, SO_4^{2-} および NO_3^- のそれぞれの化学成分について2015年5月から2016年4月までの変化を Fig. 1 ~ Fig. 4 に示した。

3・1・1 pH

Fig. 1 に pH について示した。測定期間の2015年5月から2016年4月の1年間における算術平均値は5.43最も低い値は3.77であり, 最も高い値は7.89であった。2月から4月に pH が高い降雨がみられた。pH の値を高くすることに関係する成分は NH_4^+ と Ca^{2+} であり²⁰⁾, 4月の降雨は佐賀においても黄砂が見られており, その中に含まれる Ca^{2+} の影響があったことが考えられる。2~3月に採水した降雨の pH が高い値を示しているがこれらの原因については今後さらに詳しく検討する予定である。また9月から12月において低い pH の降雨がみられた。この期間には降雨中の SO_4^{2-} の値が高かったためこの影響が考えられる。

3・1・2 EC

降雨の電気伝導率は降雨に存在するイオン性化学成分量の目安と考えられる¹⁷⁾。Fig. 2 に1年間の電気伝導率の測定値について示した。Fig. 2 に示したように電気伝導率の変化は $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ の変化と類似している。雲中で行われる SO_2 の変化は夏の昼間が最大であり, 冬季には季節風の影響を受ける。また, 採水日前に降雨が少なかった場合は高くなる傾向がみられる。EC は季節によっても異なりさらに冬季モンスーンにより降雨中の化学成分が増加することにより高くなることが報告されている¹⁾。また, 2015年5月に採水した試料において EC が高い値がみられた。これは5月29日に新燃岳が噴火しそのときの噴煙は1000m に達したことが記録されており, 噴煙中の SO_4^{2-} や NO_3^- などの噴出物の影響により EC が高くなった可能性が考えられる。

今回測定した佐賀市の降雨においては3月31日の降雨において測定期間中で最も高い $201 \mu\text{S cm}^{-1}$ を記録した。この時期には黄砂がみられているため, こ

Table 1 Consideration of pH, E.C, SO_4^{2-} , NO_3^- of Rain water

	pH n = 35	E.C ($\mu\text{S cm}^{-1}$) n = 35	SO_4^{2-} (mg dm^{-3}) n = 35	NO_3^- (mg dm^{-3}) n = 35
Average	4.88	29.8	2.01	0.32
Standard deviation	0.956	36.8	4.62	0.504
Coefficient of variation	0.177	1.23	2.30	1.58
Maximum	7.89	201	25.8	3.0
Minimum	3.77	6.3	0.1	0.1

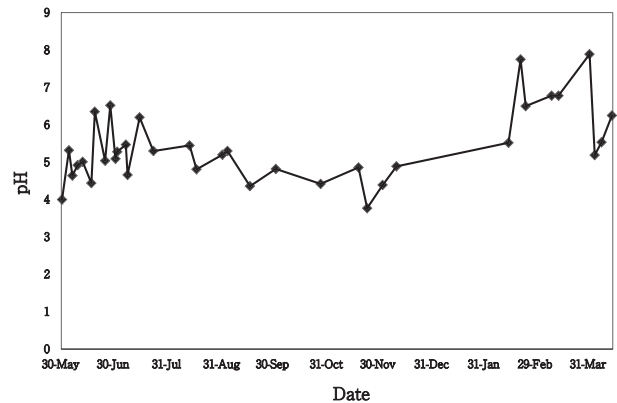


Fig. 1 Variation of pH of Rain water

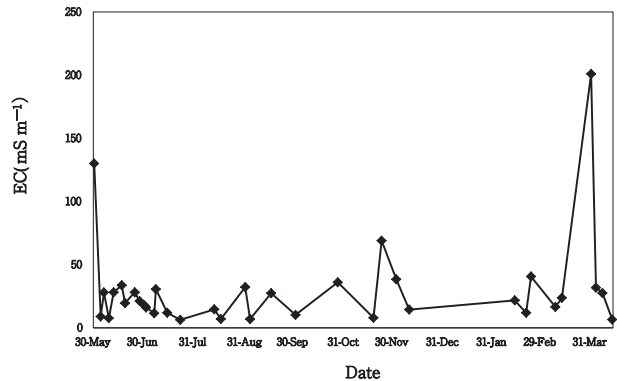


Fig. 2 Variation of EC of Rain water

の影響が考えられる。

3・1・3 SO_4^{2-}

Fig. 3 に SO_4^{2-} の1年間の測定値を示した。大気中に放出される硫黄化合物は人為的起源と自然起源があり, 人為的起源の硫黄発生源は化石燃料によるものが大きいため, 最近では越境による硫黄化合物の影響も言われるようになってきている。自然発生源としては, 海洋, 土壌, 火山などからの放出が考えられており, 二酸化硫黄, ジメチルスルファイド, 硫化水素, 二硫化炭素などの還元硫黄化合物が主なものであるとされている。これらの物質の放出量は人

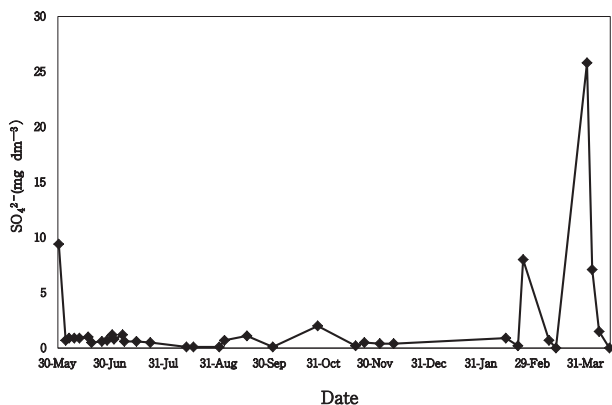


Fig. 3 Variation of SO₄²⁻ of Rain water

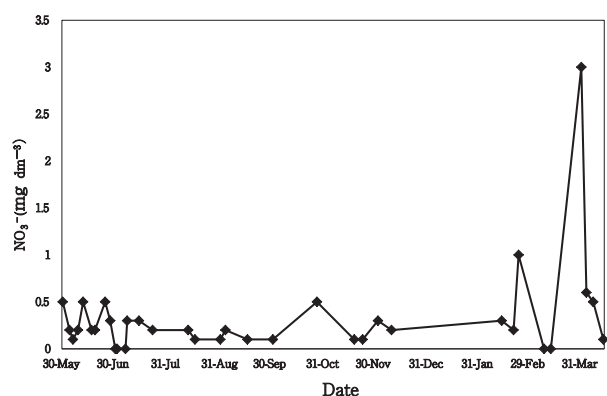


Fig. 4 Variation of NO₃⁻ of Rain water

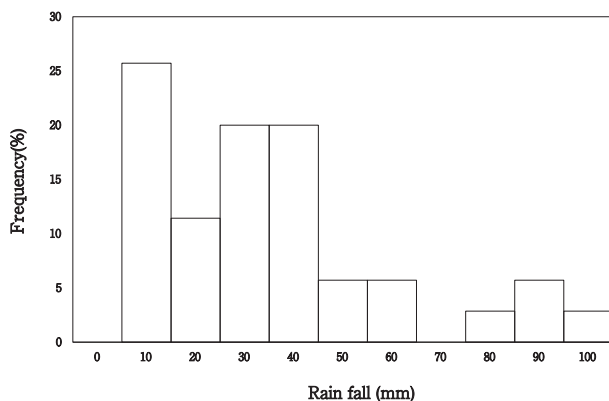


Fig. 5 Frequency of Rain fall

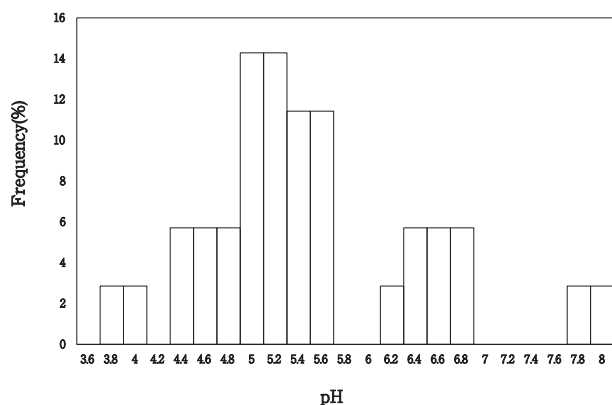


Fig. 6 Frequency of pH of Rain water

為的起源の硫黄化合物に与える量に匹敵し、非汚染地域の酸性化や地球規模での硫黄循環が海洋の気候に影響を与えるといわれている²¹⁾。

筆者は先に自然発生源の一つである桜島の噴火が薩摩川内市の降雨に与えた影響について報告した¹⁸⁾。桜島の噴火時には降雨中の SO₄²⁻が増加することを報告している。さらに、2015年6月～2016年4月の1年間における硫酸の濃度は以前に測定した佐賀市の値に比べ高い値がみられた。さらに2016年は異常気象といわれ、気温が高かったことも硫黄化合物の酸化反応を促進したのではないかと考えられる。

3・1・4 NO₃⁻

降雨中の NO₃⁻の起源は地表面からと大気中からのものがある。地表面からのものは、化石燃料の燃焼、バイオマスなどの燃焼、土壌起源などがある。大気中の窒素酸化物の大部分は一酸化窒素であり、大気中でオゾン、ヒドロキシラジカル、アルキルペルオキシラジカルなどによって酸化されると考えられており、夏季の硝酸生成速度は冬季の約1.8倍になるといわれている²¹⁾。自然界における放電は雷、火山の噴火であるといわれている²²⁾。先に桜島の噴火に伴い NO₃⁻は増加することを報告した¹⁹⁾。

今回の測定結果からの NO₃⁻変化は8月、2月、3月にピークが見られた。この変化は EC、SO₄²⁻の変化と似ている。これらのことから今回の NO₃⁻の起源は SO₄²⁻と同様に火山、黄砂などの影響も考えられる。

3・2 測定期間中における測定項目の頻度分布

雨量、pH、EC、SO₄²⁻、NO₃⁻についての頻度分布を Fig. 5～Fig. 9 に示した。

3・2・1 雨量

2015年5月～2016年5月における雨量についての頻度分布を Fig. 5 に示した。40mm以下が約75%を占め10mm以下が23%を占めた。佐賀市に置いては今回測定した1年間の降雨の平均の雨量は34.3mmで合計雨量は1340mmであった。

3・2・2 pH

pHについての頻度分布を Fig. 6 に示した。3.1.1の項に示したように pHの算術平均値は5.43であった。この値を雨量で重み付けした平均値は4.95であった。算術平均と雨量で重み付けした平均値の差が先に報告した値に比べ大きい。今回は雨量が少ないことが影響していると考えられる。酸性雨と定義される pH5.6以下が全測定値の69.2%で

あった。pH5.0~5.6が全体の35.9%であった。pH 4.8~4.2は15.4%pH 4以下が5.1%であり、かなり酸性化した降雨がみられた。pH7.8~8.0のpHが高い降雨が5.1%みられた。降雨中のpHを高くする化学成分は NH_4^+ と Ca^{2+} であるといわれていることから、黄砂や火山灰などの影響も考えられる。先に報告された降雨においては、雲仙普賢岳の噴火や桜島の噴火の際に測定した降雨においてもpH 8以上を示す降雨は見られなかったことから、今回見られたpH 8以上の降雨についてはさらに詳しい検討が必要である。

3・2・3 EC

ECについての頻度分布をFig. 7に示した。今回採取した降雨の電気伝導率は $140\mu\text{S cm}^{-1}$ 以下であり、 $20\sim 40\mu\text{S cm}^{-1}$ が最も多かった。ほとんどの降雨の電気伝導率は $40\mu\text{S cm}^{-1}$ 以下であった。しかし $220\mu\text{S cm}^{-1}$ 以上の降雨もみられ、先に報告した佐賀市の降雨においてはこのような高い値はみられていない。この原因については今後、詳しく検討したい。ECの変化は、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- の変化に似ており、ECの値が低いときは SO_4^{2-} と NO_3^- の値も低い傾向が見られた。このことから降雨中の溶解成分に占める SO_4^{2-} と NO_3^- の影響は大きいと考えられる。

3・2・4 SO_4^{2-}

SO_4^{2-} についての頻度分布をFig. 8に示した。

$0.5\sim 1.5\text{mg dm}^{-3}$ が今回採取した全試料の32%であった。また 5mg dm^{-3} 以上の試料が4%みられた。このときは火山の活動がありこの影響が考えられる。

3・2・5 NO_3^-

NO_3^- についての頻度分布をFig. 9に示した。

$0\sim 0.3\text{mg dm}^{-3}$ が12.8%、 $0.3\text{mg dm}^{-3}\sim 0.6\text{mg dm}^{-3}$ が66.7%で最も高かった。 $0.9\sim 1.2\text{mg dm}^{-3}$ は2.57%であった。

3・3 雨量と測定成分間の関係

雨量と降水成分の関係についてFig. 10~Fig. 13に示した。Fig. 10は雨量とpH、Fig. 11は雨量とEC、Fig. 12は雨量と SO_4^{2-} 、Fig. 13は雨量と NO_3^- の関係についてそれぞれ図示した。雨量とpHの関係は雨量が40mmより少ない場合は一定の関係は見られなかった。しかし、雨量が高くなるとpH 5付近に収束する。降雨の降り始めには酸性物質と同様に大気中のアンモニアや炭酸カルシウムの中和成分の影響があるといわれており、雨量が少ない降雨においては、これらの影響も考えられる。今後さらに詳しく

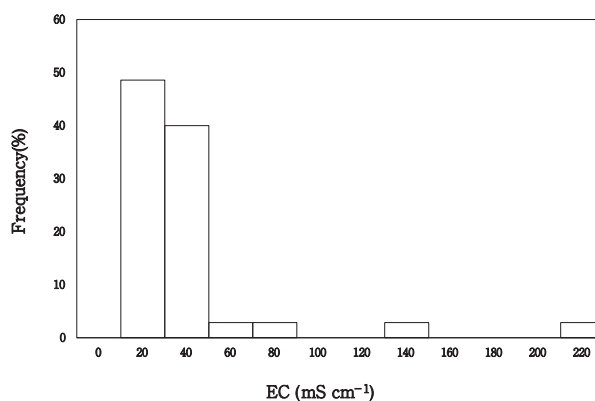


Fig. 7 Frequency of EC of Rain water

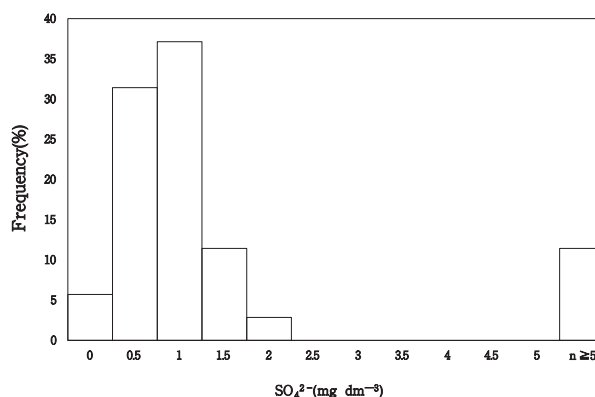


Fig. 8 Frequency of SO_4^{2-} of Rain water

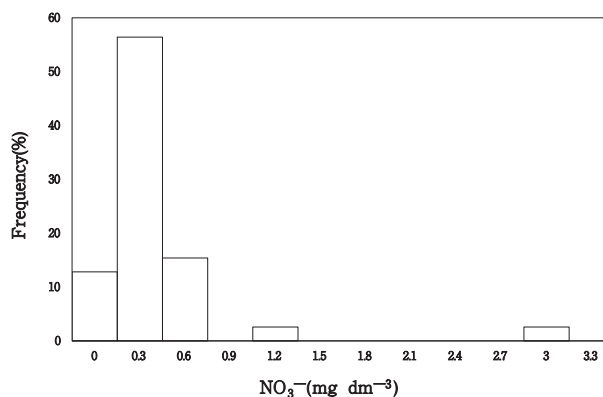


Fig. 9 Frequency of NO_3^- of Rain water

い検討が必要である。 SO_4^{2-} 、 NO_3^- はpHの変化とは異なり雨量60mm付近から急に減少した。

3・4 pHと測定成分間の関係

pHと測定成分間の関係についてはFig. 14~Fig. 16に示した。Fig. 14はpHとEC、Fig. 15はpHと SO_4^{2-} 、Fig. 16はECと SO_4^{2-} とについての関係を示した。ECが高いときは溶解成分が高いことを意味する。Fig. 16に示したようにECが高くなると SO_4^{2-} 値も高くなる傾向がみられた。

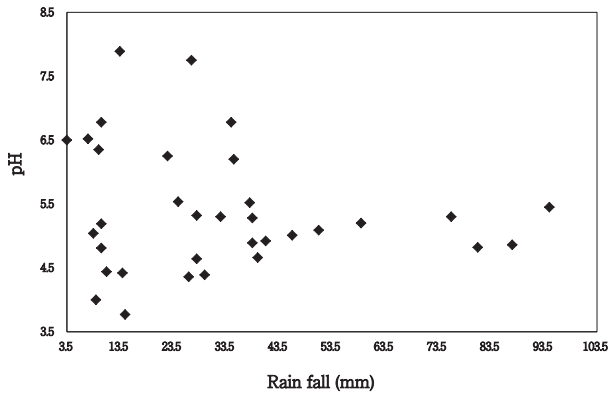


Fig. 10 Relationship between pH and Rain fall

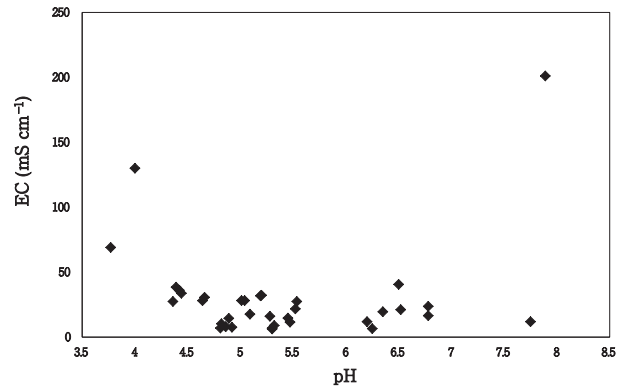


Fig. 14 Relationship between EC and pH

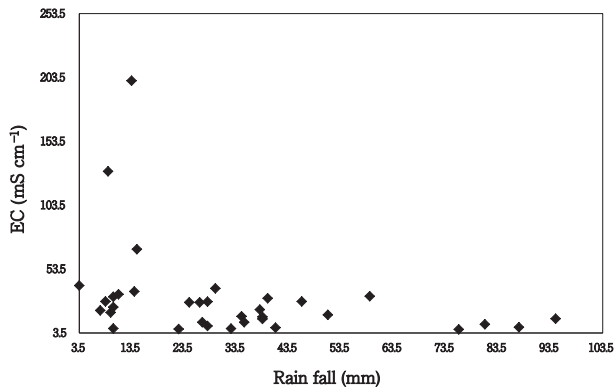


Fig. 11 Relationship between EC and Rain fall

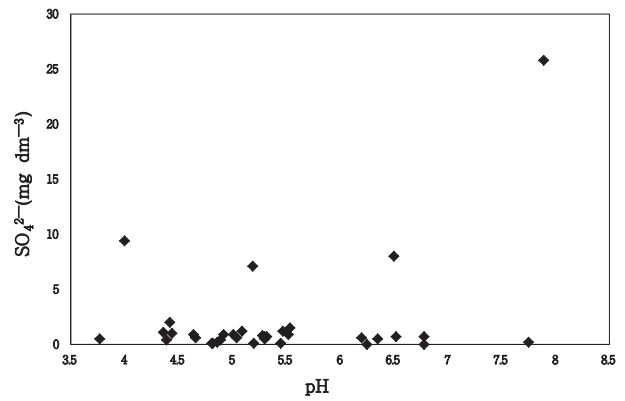


Fig. 15 Relationship between SO_4^{2-} and pH

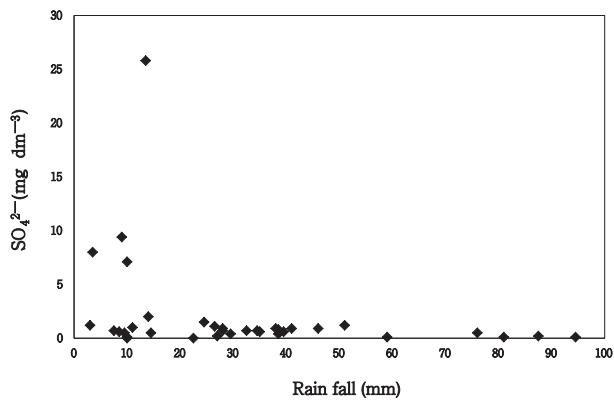


Fig. 12 Relationship between SO_4^{2-} and Rain fall

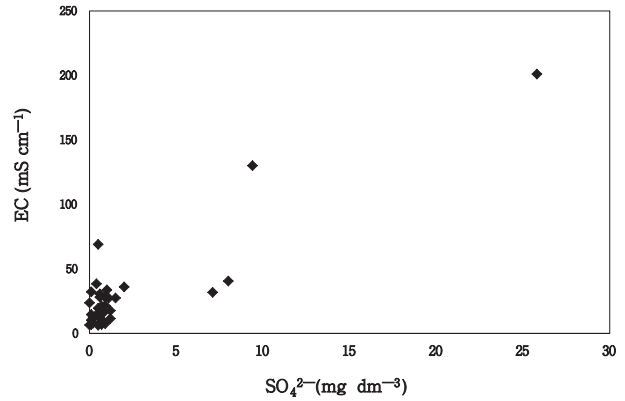


Fig. 16 Relationship between EC and SO_4^{2-}

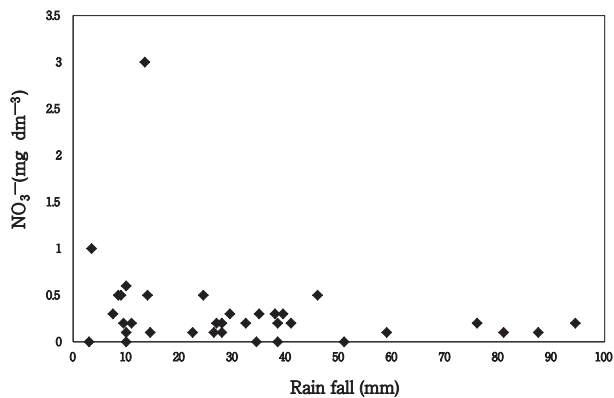


Fig. 13 Relationship between NO_3^- and Rain fall

pH と EC の間の関係は最小値の縦軸と横軸の値が地域特性を示すといわれている²³⁾。低 pH 域では降水中の SO_4^{2-} や NO_3^- が増加すれば水素イオン濃度も増加し、高 pH 域ではその逆になる傾向があることが報告されている¹⁷⁾。今回の測定結果においても pH が高い域では EC の値も高くなった。

pH と SO_4^{2-} 、pH と NO_3^- の関係は pH と EC の間の関係と似ている。低 pH 域では降水中の SO_4^{2-} や NO_3^- が増加すれば水素イオン NO_3^- 濃度が増加し、高 pH 域ではその逆になる傾向が認められた。

4. ま と め

2015年5月から2016年4月迄の1年間における佐賀市の降雨のEC, pH, SO_4^{2-} , NO_3^- について測定し、その結果をもとに佐賀市の降雨の現状について考察した。 SO_4^{2-} , NO_3^- の増加の原因は自然環境の変化と人為的变化によるものがある。2016年8月24日の気象庁から「西日本における8月はフィリピン付近で対流活動が活発であったことや中国北部付近で偏西風が北に蛇行した。さらに西日本では平年に比べ高い気温が続き、降水量の少ない状態が続くなど平年とは異なった気象であった」と報じられた。

NO_3^- は雨の降る期間にも関係し、前の降雨から次の降雨迄の期間が長くなると高い値を示すことも報告されている²³⁾。今回の降雨の中にもEC, SO_4^{2-} , NO_3^- が高い値を示した試料が観察された。これらは気象条件との関係が推論された。EC, SO_4^{2-} および NO_3^- の高い値の原因については今後、詳しい検討が必要である。

SO_4^{2-} , NO_3^- の発生源は化石燃料や火山などを発生源とすることは知られているが、今回の試料は試料採取日から推定すると、火山の大きな噴火の際には影響がいくらかみられた。これらの化合物の発生源を特定することは今後の課題である。

化石燃料の燃焼に伴って発生する NO_3^- の濃度を減少するには個別の発生源の対策と組織的に省エネルギー対策を実施することが必要と考える。エネルギー消費に関する課題は国内のみの問題ではない。何れにしてもこれらに関することは地球規模で考える課題と考える。

謝 辞

雨量データについては気象庁のホームページに公開されているものを利用いたしました。感謝いたします。

文 献

- 1) 角皆静男, 品川高儀: 地球化学11, 1 (1977)
- 2) 田淵俊男: 水質汚濁研究, 18, 486, (1985)
- 3) H.Hara, *Chem.Lett.*, 17, 713 (1988)
- 4) 玉置元則: 環境技術, 14, 169 (1985)
- 5) 宝来俊一: 全国公害研会誌, 13, 2 (1988)
- 6) H.Hara et al, *Bull chem. Jpn.*, 63, 2691 (1990)
- 7) 玉置元則, 加藤拓紀, 関口恭一, 北村守次, 田

口圭介, 大原真由美, 森淳子, 若松伸司, 村野健太郎, 大喜多敏一, 山中芳夫, 原宏: 日本化学会誌, 6, 667 (1991)

- 8) 北村守次, 加藤拓紀, 関口恭一, 田口圭介, 玉置元則, 大原真由美, 森淳子, 村野健太郎, 若松伸司, 山中芳夫, 大喜多敏一, 原宏: 日本化学会誌, 6, 913 (1991)
- 9) 玉置元則, 正賀充, 平木隆年: 日本化学会誌, 6, 930 (1991)
- 10) 藤田慎一, 外岡豊, 大田一也: 大気汚染学会誌, 27, 336 (1992)
- 11) 藤田慎一: 大気汚染学会誌, 28, 72 (1993)
- 12) 酸性雨調査研究会編: “酸性雨調査法”, p.279 (1993), (ぎょうせい)
- 13) 指宿堯嗣: “季刊化学総説大気の化学”, 日本化学会編, No.10, p.99 (1990), (学会出版センター)
- 14) 鶴田治雄, 科学, 59, 305 (1989)
- 15) 飯盛和代, 中添勝代, 飯盛喜代春, 秀そのみ: 日本化学会誌, 6, 944 (1991)
- 16) 飯盛和代, 飯盛喜代春, 中添勝代: 日本化学会誌, 6, 565 (1994)
- 17) 飯盛和代, 飯盛喜代春, 中添勝代: 日本化学会誌, 4, 403 (1996)
- 18) 飯盛啓生: 第50回化学連合支部合同九州大会 外国人研究者国際シンポジウム講演予稿集1, 2, 021, (2013)
- 19) 飯盛啓生: 分析化学, 63, 955 (2014)
- 20) 指宿堯嗣: “季刊化学総説大気の化学”, 日本化学会編, No.10, p.78 (1990), (学会出版センター)
- 21) 指宿堯嗣: “季刊化学総説大気の化学”, 日本化学会編, No.10, p.100 (1990), (学会出版センター)
- 22) 鈴木仁美: “窒素酸化物の事典”, p.217 (2008) (丸善)
- 23) 飯盛啓生, 飯盛和代: 第48回日本化学関連支部合同九州大会講演予稿集, p.150 (2011)

