

京都市における酸性雨調査（2000～2004年度）

山本暁人¹，松本正義¹，友膳幸典¹，三輪真理子¹，寺井洋一¹

Acid Deposition Monitoring in Kyoto City (from June 2000 to March 2005)

Akito YAMAMOTO, Masayoshi MATSUMOTO, Yukinori YUZEN, Mariko MIWA,
Yoichi TERAII

Abstract : The acid disposition monitoring at urban site in Kyoto city was carried out from April 2000 to March 2005. During the monitoring period, the volume-weighted annual mean pH values ranged from 4.61 to 4.73 and non-sea-salt-SO₄²⁻ (nss-SO₄²⁻) ion was the main component of the total soluble ions. NH₄⁺ and H⁺ ion also accounted for the other major components. The deposition amounts of nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, nss-Ca²⁺, NH₄⁺, and H⁺ ions, based on the monthly averages, were the lowest in winter respectively. The deposition amounts of nss-SO₄²⁻ were high in autumn 2000, which were considered to be derived from SO₂ gas from the eruption at the Miyake-jima Island. Also, high concentration of nss-Ca²⁺ in spring was probably caused by the yellow sand from China. The levels of total inorganic nitrogen (N), effective H⁺ ion (Heff) and input acidify (Ai), remained unchanged during the period, and were almost the same, while, the levels of sea salt components were apparently lower than the average levels in Japan.

Key words : 酸性雨 acid rain , 湿性沈着 wet deposition , 降水時開放型自動捕集装置 wet only sampler

はじめに

酸性雨対策調査は、その主たる目的より「広域モニタリング」と「地域モニタリング」に分類することができる。広域モニタリングは、広域にわたる酸性雨などのバックグラウンド的な状況を長期にわたり監視するためのものである。一方、地域モニタリングは、長期・短期に拘らず、各種の影響を受ける可能性のある比較的狭い範囲の地域を対象として酸性雨などの状況を監視するためのものであり、当然隣接の発生源の影響を直接受けることが避け難い場合もあるがそれらを抱合した結果としての酸性雨などのモニタリングを行うことも重要であると考えられている¹⁾。

京都市においても、降水の酸性化の実態を長期的に把握することを目的として、1983（昭和58）年度より市内1地点において湿性沈着に関する調査を実施している。これまでの調査結果は1999（平成11）年度まで当所の年報^{2)・3)}にて報告されている。

本報では、2000～2004年度までの5年間の調査結果について報告する。

調査方法

1. 調査地点

京都盆地のほぼ中央で準工業地域に位置する京都市衛生公害研究所（以下、衛公研）の5階建の屋上に、感雨器を備えた雨水自動式採取装置（小笠原 R - 200）に、ポリエチレン製の円筒型乾性降下物採取器を取り付けるなどの改良を加えた、降水時開放型自動捕集装置（Wet only サンプラー）を設置した。

2. 試料捕集と分析方法

2000年4月から2005年3月までの期間に捕集された降水（降雪を含む）を1降雨ごとに全量捕集し、メンブランフィルター（0.45 μm）でろ過したものを試料とした。ここで1降雨とは、前後3時間以内に降水がなく全量0.5mm以上の降水を伴う1区切りの雨のことをいう。

分析項目は、降水量、pH、導電率（以下 EC）、イオン濃度（SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺）を測定した。分析方法は、酸性雨等調査マニュアル（改訂版）⁹⁾に準拠した。

なお、各分析項目の平均値は降水量で重み付けした加重平均値として算出した。

¹ 京都市衛生公害研究所 環境部門

結果と考察

1. pHとイオン成分濃度

1) 降水量とpH

表1に、捕集試料数、年間降水量及びpHの年平均値と5年間の全期間平均値を示した。また、年間降水量は、試料捕集量から計算した降水量(相当量)及び京都地方気象台(衛公研から北へ約2km)の降水量のデータ¹⁰⁾を用いて捕集割合を算出した。降水量を比較すると、5年間を通して、捕集割合は±10%以内であり、正確な試料捕集ができたと考えられる。

pHの年平均値は、pH4.61～pH4.73の範囲にあり、5年間の全期間平均値はpH4.68であった。そして、pHの年平均値は降水量の変化とほぼ同様に推移していた。また、全捕集試料数は463で、pH3.53～pH6.88の範囲にあった。図1に、pHの出現頻度を0.2刻みのヒストグラムで示した。最も頻度が高い範囲はpH4.4より大きくpH4.6以下であり、この範囲を中心に山型に分布していた。また、生態系の影響の指標として、農作物は様々な生育条件によって生育反応が異なるが、一般にpH4.0以上の雨や霧の暴露では、外見的な障害はみられない¹¹⁾。本調査でのpH4.0以下の試料は9.3%(43試料)であった。

2) イオン成分濃度

(1) イオン組成

pHは酸と塩基のバランスで決定される。湿性沈着のうち、酸性成分としては硫酸及び硝酸、塩基性成分としてはアンモニウムガス及び塩基性カルシウム化合物が考えられている。そして、これらの化学種は溶解や中和などにより、降水中においてそのほとんどが SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Ca^{2+} 及び NH_4^+ のイオンとして保存されると考えられている¹⁾。また、 SO_4^{2-} 及び Ca^{2+} は海塩由来のものと非海塩由来のものが存在する。これらの由来の違いを区別するために、降水中の Na^+ をすべて海塩由来のものと仮定して、海塩中のそれぞれのイオンの存在割合¹²⁾から算出した海塩由来分を差し引

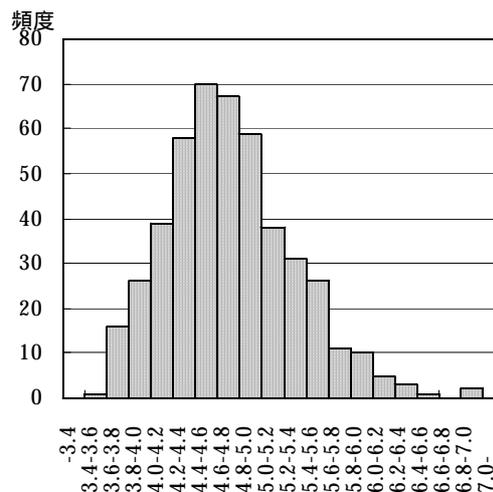


図1 1降雨試料のpHの出現頻度分布
(1区間は、最小値より大きく最大数値以下とした)

いた非海塩由来成分をnss(non-sea salt)と表示した。

図2には5年間の1降雨試料における各イオン成分の平均濃度組成の割合を陽イオン及び陰イオンごとに示した。

なお、 H^+ はpHより算出した値を用いた。

陽イオンでは NH_4^+ が29.0%(21.3 $\mu\text{eq/L}$)で最も高く、次に H^+ が28.4%(20.9 $\mu\text{eq/L}$)と高かった。陰イオンではnss- SO_4^{2-} が46.3%(31.9 $\mu\text{eq/L}$)で最も高く、次に NO_3^- が26.9%(18.5 $\mu\text{eq/L}$)と高かった。

また、 Cl^- 、 Na^+ 及び Mg^{2+} の濃度は、それぞれ16.6 $\mu\text{eq/L}$ 、15.6 $\mu\text{eq/L}$ 及び4.1 $\mu\text{eq/L}$ であり、 Na^+ を分母とした濃度比($\text{Cl}^-/\text{Na}^+ = 1.06$ 、 $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+ = 0.26$)は、海水組成の濃度比¹²⁾(1.18, 0.23)とほぼ一致し、 Mg^{2+} 及び Cl^- もほぼ海塩由来と考えられる。したがって、 Cl^- 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、nss- SO_4^{2-} 及びnss- Ca^{2+} を海塩由来成分と考えると、海塩由来成分の割合は陽イオンが27.8%、陰イオンが26.8%と低く、陽イオン並びに陰イオンともに、非海塩由来成分の占める割合が高いといえる。

表1 調査期間中の捕集試料数、降水量及びpHの年平均値と全期間平均値

年度	2000	2001	2002	2003	2004	全期間平均
捕集試料数	87	80	96	99	101	92.6
降水量 衛公研(相当量 ¹⁾)	1,493	1,205	1,178	1,843	1,793	1,502
(mm) 京都地方気象台	1,458	1,149	1,103	1,686	1,685	1,416
捕集割合 ²⁾ (%)	102	105	107	109	106	106
pH	4.73	4.61	4.55	4.74	4.73	4.68

1 試料から計算した降水量を相当量として算出した

2 捕集割合は、衛公研の値を分子、京都地方気象台の値を分母とし、百分率で算出した

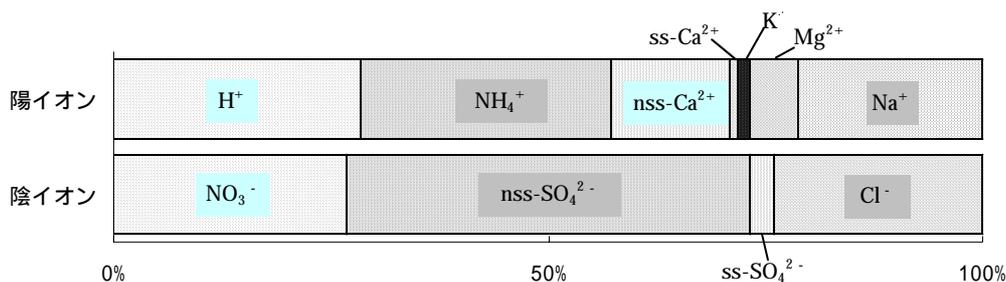


図2 1降雨試料中の各イオン成分の平均濃度組成の割合

表2 各イオン成分濃度の年平均値と全期間平均値

年度	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	H ⁺	nss-SO ₄ ²⁻	nss-Ca ²⁺
2000	13.2	19.1	37.8	13.2	24.5	0.4	14.4	3.5	18.6	36.2	13.8
2001	16.5	18.6	40.4	12.3	20.6	0.3	11.5	4.0	24.4	38.9	10.9
2002	20.7	24.8	45.3	17.7	28.4	1.2	12.1	5.1	28.0	43.1	11.4
2003	14.6	16.9	28.4	15.1	18.9	1.6	8.8	3.7	18.2	26.6	8.2
2004	18.7	15.5	23.8	19.0	16.9	0.8	8.1	4.6	18.6	21.5	7.3
全期間平均値	16.6	18.5	33.8	15.6	21.3	0.9	10.7	4.1	20.9	31.9	10.0

単位は、 $\mu\text{eq/L}$

(2) イオン成分濃度の年平均値

表2に5年間のイオン成分濃度の年平均値と全期間の平均値を示した。

硫酸の指標であるnss-SO₄²⁻濃度は、21.5～43.1 $\mu\text{eq/L}$ の範囲であり、2000年度から2002年度に比べて2003年度と2004年度は濃度の減少がみられた。

硝酸の指標であるNO₃⁻濃度は、15.5～24.8 $\mu\text{eq/L}$ の範囲であり、2002年度が最も高い濃度を示した。

塩基性カルシウム化合物の指標であるnss-Ca²⁺濃度は、7.3～13.8 $\mu\text{eq/L}$ の範囲であり、5年間ではやや濃度の減少がみられた。

アンモニアガスの指標であるNH₄⁺濃度は、16.9～28.4 $\mu\text{eq/L}$ の範囲であり、2002年度が最も高い濃度を示した。

nss-SO₄²⁻ / (nss-SO₄²⁻ + NO₃⁻) 当量濃度比より2つの酸性成分の寄与率をみると、0.58～0.68の範囲でほぼ横ばいで推移しており、酸性化には硫酸の寄与が大きいと考えられる。また、nss-Ca²⁺ / (nss-Ca²⁺ + NH₄⁺) 当量濃度比より塩基性成分の寄与率をみると、0.29～0.36の範囲でほぼ横ばいで推移しており、酸性化を抑制する成分としてはアンモニアガスの寄与が大きいと考えられる。

2. 湿性沈着量

1) 季節変化

酸性成分などが、月間あるいは年間の単位で、地上にどのくらい沈着したかを沈着量 ($\text{meq/m}^2/\text{月}$ あるいは $\text{meq/m}^2/\text{年}$)として算出した。図3にnss-SO₄²⁻、NO₃⁻、nss-Ca²⁺、NH₄⁺

及びH⁺の沈着量と降水量について、5年間の月間値を年度ごと折れ線グラフに示し、全期間の月平均値を棒グラフに示した。

全期間の月平均値をみてみると、いずれのイオン成分も冬期(12～2月)に最小値を示した。nss-SO₄²⁻、NO₃⁻及びNH₄⁺は春期(3～5月)から夏期(6～8月)にかけて増加し、nss-Ca²⁺は春期に最大値を示した。

黄砂は、中国大陸内陸部の砂漠などの乾燥・半乾燥地域で風によって数千メートルの高層まで巻き上げられた土壌粒子が偏西風に乗って飛来する降塵現象である。日本では主に春期に多く観られる。皆巳らは黄砂現象が観測された当日から3日以内の降水は黄砂エアロゾルの影響を受けているとしている¹³⁾。そこで、5年間で京都地方気象台にて黄砂が観測された日を含む3日以内の試料を黄砂の影響を受けたと考えられる降水(以下、黄砂試料)として、各イオンの平均濃度を算出し、図4に全期間と黄砂試料の平均濃度を示した。H⁺は全期間平均値(20.9 $\mu\text{eq/L}$)に比べ黄砂試料平均値(8.8 $\mu\text{eq/L}$)は低く、nss-Ca²⁺は全期間平均値(10.0 $\mu\text{eq/L}$)に比べ黄砂試料平均値(25.6 $\mu\text{eq/L}$)は高濃度を示した。これより、nss-Ca²⁺が春期に最大値を示した要因の1つとして、黄砂の影響が考えられる。

季節変化で特に、2000年9月と10月は三宅島噴火による影響が増加した要因の1つとして強く関与したと考えられる¹⁴⁾。同時期の2000年10月と11月には、京都市北部山間域の沢ノ池での陸水モニタリングデータにおいても、この影

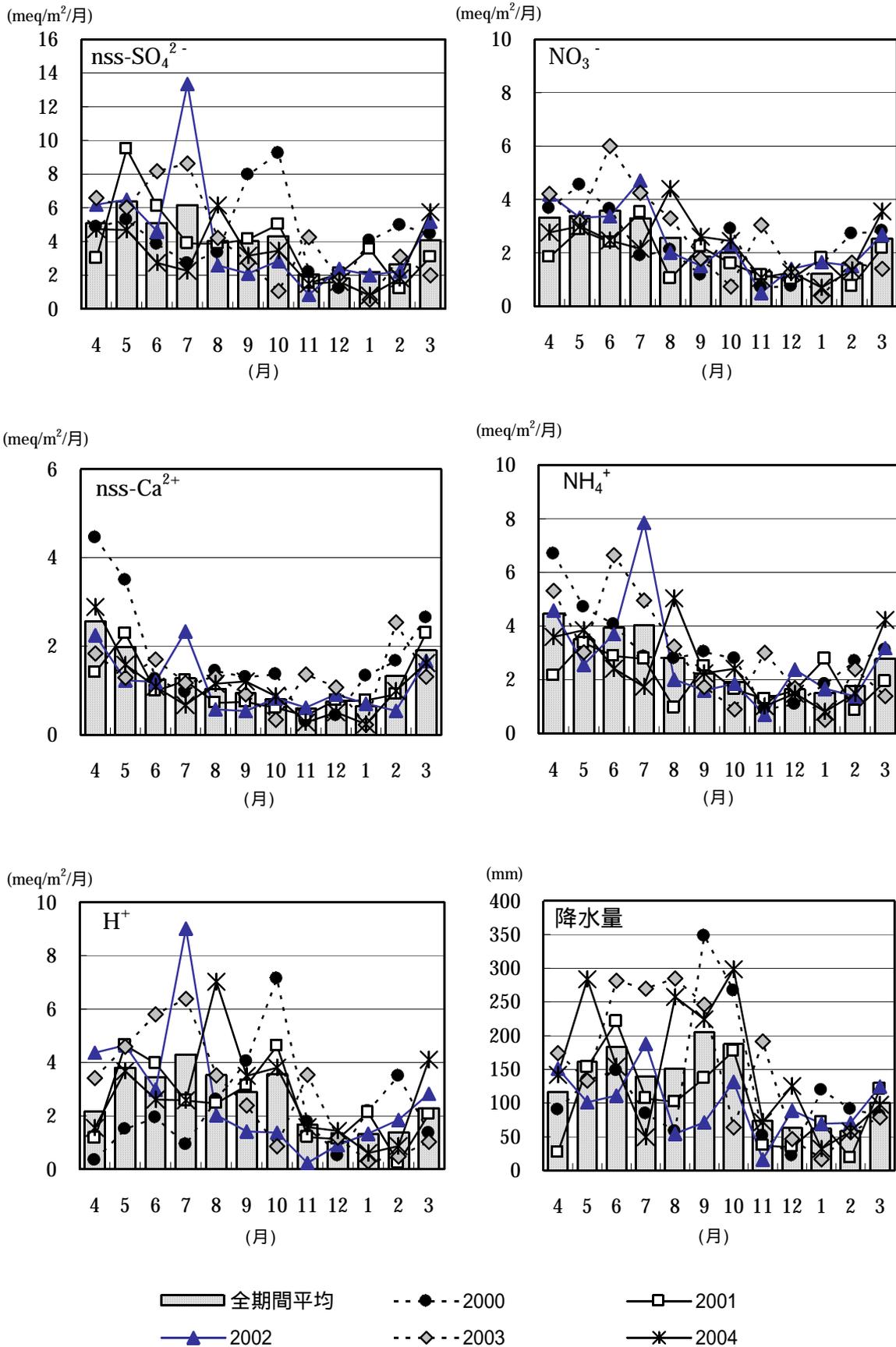


図3 nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, nss-Ca²⁺, NH₄⁺及びH⁺の沈着量と降水量の季節変動

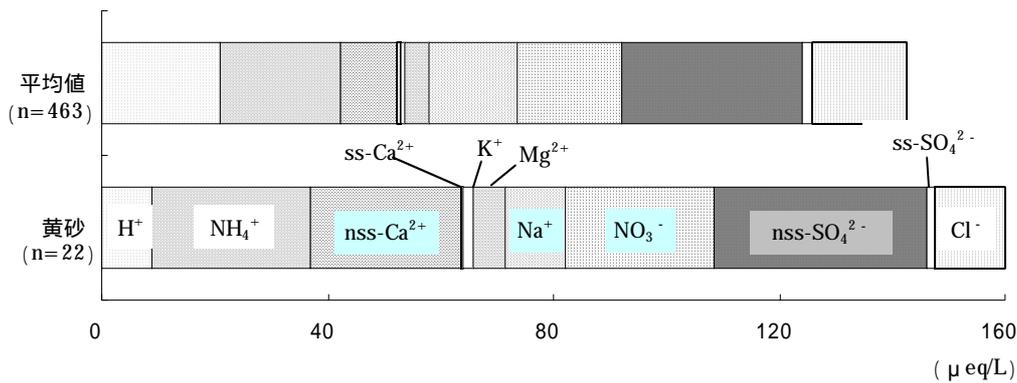


図4 全調査期間及び黄砂試料の各イオン成分濃度の平均濃度

表3 各イオン成分の年間着量と年平均沈着量における衛公研と全国平均値との比較

年度	地点名	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	H ⁺	nss-SO ₄ ²⁻	nss-Ca ²⁺
2000	衛公研	19.8	28.5	56.4	19.7	36.6	0.7	21.5	5.2	27.7	54.1	20.6
	(全国平均)	(161.5)	(24.0)	(71.8)	(140.9)	(28.1)	(5.0)	(22.0)	(34.2)	(34.3)	(55.0)	(19.2)
2001	衛公研	19.9	22.4	48.7	14.9	24.8	0.4	13.8	4.8	29.3	46.9	13.2
	(全国平均)	(145.0)	(22.7)	(64.8)	(126.0)	(24.9)	(4.7)	(18.4)	(29.2)	(35.2)	(49.6)	(13.1)
2002	衛公研	24.4	29.2	53.3	20.8	33.5	1.4	14.3	6.0	33.0	50.8	13.4
	(全国平均)	(190.0)	(24.2)	(66.2)	(163.0)	(28.5)	(5.4)	(18.6)	(38.6)	(32.0)	(46.8)	(11.7)
2003	衛公研	26.9	31.1	52.4	27.9	34.8	2.9	16.2	6.8	33.5	49.1	15.0
2004	衛公研	33.6	27.7	42.7	34.1	30.3	1.5	14.6	8.2	33.3	38.6	13.1
全期間平均値		24.9	27.8	50.7	23.5	32.0	1.4	16.1	6.2	31.4	47.9	15.0

単位は, meq/m²/年

(出典: 酸性雨対策調査総合とりまとめデータ集¹⁶⁾)

響を受けた可能性が大きいSO₄²⁻イオン及びH⁺イオンの高濃度値が測定された¹⁵⁾。

また, 2002年7月29日16時43分から17時57分までの約1時間で40.5mmの降水が捕集された。この試料の各イオン沈着量は, 2002年7月における沈着量のnss-SO₄²⁻が46.2% (6.2meq/m²), nss-Ca²⁺が21.7% (0.5meq/m²), NH₄⁺が21.5% (7.9meq/m²), H⁺が73.3% (6.6meq/m²)であった。この影響が, 2002年7月における各イオンの沈着量増加の一因ではないかと考えられる。

2) 経年変化

衛公研における各イオン成分の5年間の年間着量と平均値を表3に示した。また, 環境省が実施した酸性雨等対策調査のデータ¹⁶⁾ (2000~2002年度)を用いて, 各イオン成分の年間着量の全国平均値をあわせて示した。nss-SO₄²⁻, nss-Ca²⁺及びNH₄⁺はそれぞれ38.6~54.1meq/m²/年, 13.1~20.6meq/m²/年, 24.8~36.6meq/m²/年の範囲で推移し, 2000年度が最も高い値であった。NO₃⁻は22.4~31.1meq/m²/年の範囲で推移し, 2003年度が最も高い値であった。Na⁺及びCl⁻はそれぞれ14.9~34.1meq/m²/年, 19.8~33.6meq/m²/年の範囲で推移し, 増加傾向を示した。

湿性沈着の土壤生態系への影響を検討する上で有効な指標である全無機体窒素(以下, N), 潜在水素イオン(以下, Heff)及び初期酸度(以下, Ai)の3種類の沈着量¹⁾を算出し, 図5に示した。

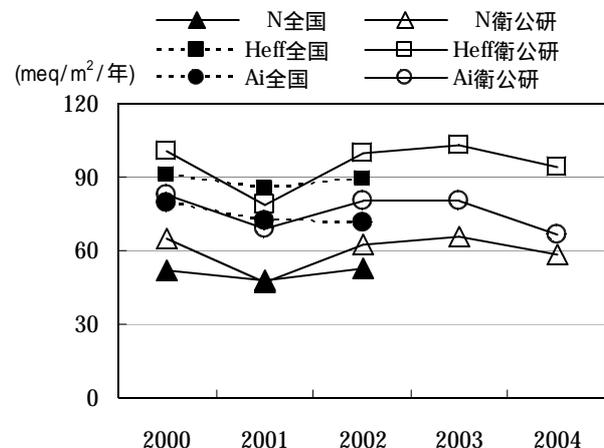


図5 全無機体窒素(N), 潜在水素イオン(Heff)及び初期酸度(Ai)の経年変化

N は「 $\text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+$ 」と定義し、大気からの無機体窒素の湿性沈着量を表す。Nが高くなると富栄養化に寄与する。衛公研では47~66meq/m²/年の範囲でほぼ横ばいで推移している。2000~2002年度の全国平均値(48~53meq/m²/年)ともほぼ同程度であった。

Heffは「 $\text{H}^+ + 2\text{NH}_4^+$ 」と定義し、正味の水素イオンの負荷量を表す。Heffが高くなると土壌酸性化に寄与する。衛公研では79~103meq/m²/年の範囲でほぼ横ばいで推移している。2000~2002年度の全国平均値(85~90meq/m²/年)ともほぼ同程度であった。

Ai は「 $\text{nss-SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$ 」と定義し、降水中の nss-SO_4^{2-} 及び NO_3^- が全て硫酸及び硝酸に由来すると仮定した場合のそれらの濃度に対する水素イオン濃度である。Aiが高くなると中和される前の水素イオン濃度が高かったことを意味する。衛公研では66~83meq/m²/年の範囲でほぼ横ばいで推移している。2000~2002年度の全国平均値(71~79meq/m²/年)ともほぼ同程度であった。

2000~2002年度において年間の湿性沈着量について全国平均値と衛公研の値を比較すると、 nss-SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 nss-Ca^{2+} 、 NH_4^+ 及び H^+ はほぼ同程度で変化していた。海塩由来成分である Cl^- 、 Na^+ 及び Mg^{2+} は全国平均値の方が高い値を示し、海から約50km 離れている京都市においては海塩由来の成分の影響が少ないことが示唆された。

まとめ

2000年度から2004年度の期間、京都市において湿性沈着モニタリングを実施した。

全調査期間の平均値は pH が4.68であり、降水中のイオン成分濃度で最も高い値を示したのは nss-SO_4^{2-} (31.9 $\mu\text{eq/L}$) で、次に NH_4^+ (21.3 $\mu\text{eq/L}$) であった。

各種イオンの湿性沈着量の季節変動をみると nss-SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 nss-Ca^{2+} 、 NH_4^+ 及び H^+ は冬期(12~2月)に最小値を示した。また、2000年秋には三宅島噴火の影響と考えられる nss-SO_4^{2-} の増加がみられ、春期には黄砂の影響と考えられる nss-Ca^{2+} の増加がみられた。

全無機体窒素、潜在水素イオン及び初期酸度はほぼ横ばいで推移し、全国平均値とほぼ同程度であった。また、年間湿性沈着量をみると、京都市は全国平均値と比べて海塩由来成分が少なく、海塩の影響が少ないことが示唆された。

近年、国内では二酸化硫黄濃度は減少したが、窒素酸化

物は横ばいで推移している。また、中国など東アジア諸国の経済発展による酸性雨原因物質の排出量の増加が予想されている¹⁾。酸性雨原因物質や三宅島の噴煙や黄砂などの自然現象の影響は、沈着する地域における気象条件や、発生源地域からの方向や距離により、化学組成や量などに差がでてくる。これらより、今後も地域モニタリングとして、湿性沈着など酸性雨調査を継続していくことは非常に有意義で必要なことであると考えられる。

参考文献

- 1) 酸性雨対策検討会：酸性雨対策調査総合とりまとめ報告書，8-75(2004)
- 2) 重田勇夫，他：京都市における酸性雨について(第1報)，京都市公害センター年報，6,61-76(1985)
- 3) 重田勇夫，他：京都市における酸性雨について(第2報)，京都市公害センター年報，7,63-69(1986)
- 4) 重田勇夫，他：酸性雨のイオン成分降下量について，京都市公害センター年報，8,50-59(1987)
- 5) 小畑九仁雄，他：酸性雨の調査結果について，京都市公害センター年報，11,34-42(1990)
- 6) 京都市衛生公害研究所 環境部門：ろ過式採取装置による酸性雨調査，京都市衛生公害研究所年報，59,135-144(1993)
- 7) 京都市衛生公害研究所 環境部門：ろ過一括採取装置及び湿性/乾性分別採取装置による降下物量について，京都市衛生公害研究所年報，60,146-148(1994)
- 8) 山本暁人，他：京都市における酸性雨調査，京都市衛生公害研究所年報，67,103-109(2001)
- 9) 環境庁大気保全局：酸性雨等調査マニュアル(改訂版)，(1990)
- 10) 京都地方気象台：京都府気象月報，2000年4月~2005年3月
- 11) 片岡正光，竹内浩士：酸性雨と大気汚染，三京出版，68，東京(1998)
- 12) 日本海洋学会：海洋観測指針，145(1990)
- 13) 皆巳幸也，他：遠隔地域調査地点における日毎の湿性沈着量に対する大規模黄砂の影響，大気環境学会年会講演要旨集，44,155(2003)
- 14) 山本暁人，他：京都市における酸性雨調査に対する三宅島噴火の影響，京都市衛生公害研究所年報，68,119-125(2002)
- 15) 吉川俊一，他：沢ノ池(京都市)のpH，アルカリ度，各種イオン類の11年間の変動傾向について，陸水学雑誌，65,99-108(2004)
- 16) 環境省：酸性雨対策調査総合とりまとめデータ集，(財)日本環境衛生センター・酸性雨研究センター(2004)