

福岡市における酸性雨の状況 (2008～2022 年度)

島田友梨・辻井温子・副田大介・中島亜矢子

福岡市保健環境研究所環境科学課

Observational studies of acid rain in Fukuoka City (FY 2008-2022)

Yuri SHIMADA, Atsuko TSUJII, Daisuke SOEDA and Ayako NAKASHIMA

Environmental Science Section, Fukuoka City Institute of Health and Environment

要約

福岡市では、1990 年度から酸性雨調査を行っている。今回、本市の降水における、2008～2022 年度の 15 年間の降水組成及び降水による酸や中和成分の沈着傾向について曲淵ダムを中心に解析し、城南区役所で測定している項目及び期間については両地点の比較も行った。15 年間で、pH は経年的に上昇傾向であり、非海塩成分 (nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , nss-Ca^{2+}) は濃度、沈着量ともに減少傾向を示し、酸性化の改善が示唆された。また、 $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 当量濃度比が上昇傾向であり、中国の排出ガス規制強化に伴う酸性成分の組成変化の可能性が考えられた。2018～2022 年度の城南区役所との比較では、経年的な傾向ははっきりと確認できなかったため、今後も 2 地点で調査を継続しデータを蓄積する必要がある。

Key Words : 酸性雨 Acid rain, 酸性沈着 Acid deposition, 非海塩性 Non sea salt, 大気汚染物質 Air pollutants, 経年変化 Annual Variation

1 はじめに

火山等から噴出する二酸化硫黄の他、石油や石炭等の化石燃料の燃焼によって発生する硫黄酸化物及び窒素酸化物などの大気汚染物質は、大気中で硫酸や硝酸などの酸性物質に変化し、降水等に伴い地表面に沈着する。酸性物質の沈着は、健康被害や森林の衰退、人工物の劣化腐食等を引き起こし、いわゆる酸性雨の原因となる。日本では 1970 年代に関東地方に酸性度の強い雨が降り、目や喉の痛み等の健康被害や農作物被害が発生したことにより問題が表面化した¹⁾。

そのような状況を背景として、国内では 1980 年代以降、環境省(庁)による全国調査²⁾、地方自治体の環境系の試験研究機関で構成される全国環境研協議会(以下、「全環研」とする。)による全国調査³⁾が実施されており、酸性雨についての知見を得ている。福岡市では 1990 年度から酸性雨調査を開始し⁴⁾、1991 年度からは、全環研による調査にも参画している。2001 年 10 月から曲淵ダム(以下、「曲淵」とする。)での調査を開始し、水素イオン指数(pH)、電気伝導率(EC)、降水量、イオン成分の測定を継続している。城南区役所(以下、「城南」とする。)では 1998 年度から pH、EC、降水量の調

査を実施しているが、イオン成分については 2018 年度から測定を開始した。

今回、本市の降水における長期的な経年変化について曲淵を中心に解析し、城南で測定している項目及び期間については城南のデータを加えて解析したので報告する。

2 方法

2.1 調査期間

pH 及び降水量の経年変化解析では曲淵、城南ともに 2008 年 3 月 31 日から 2023 年 3 月 27 日(以下、「15 年間」とする。)を対象とした。イオン成分の経年変化も 15 年を対象としたが、城南との比較の際には 2018 年 4 月 2 日から 2023 年 3 月 27 日(以下、「5 年間」とする。)を対象とした。

2.2 調査地点

調査地点を図 1 に示す。

曲淵は、本市の中心部から南西へ約 13 km、室見川上流の谷間標高約 170 m 地点に位置し、市街化調整区域に

属する。南側約 300 m に国道 263 号が通っているが、市街地に比べると交通量は少ない。国土交通省道路交通センサス（2021 年度）による国道 263 号の 24 時間交通量は 6710 台である⁵⁾。

城南は、本市の中心部から南西約 3 km に位置し、商業地域に属する。南東約 130 m に国道 202 号が通り、周囲にはマンションが多く建ち並んでおり、国土交通省による同調査によると、国道 202 号の 24 時間交通量は 25610 台である⁵⁾。



図 1 調査地点

2.3 試料採取方法及び測定方法

降雨の採取は、通年で原則 1 週間ごとに降雨時開放型自動雨水採取装置（小笠原計器（現 ANEOS 株式会社）製 US-330H）を用いて行った。採取した試料は、貯水量を計量後、湿性沈着モニタリング手引き書（第 2 版）（以下、「手引き書」とする。）⁶⁾に基づき、pH、EC を測定し、残りを 0.2 μm フィルターでろ過を行った後にイオンクロマトグラフィーにてイオン成分濃度（硫酸イオン（SO₄²⁻）、硝酸イオン（NO₃⁻）、塩化物イオン（Cl⁻）、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⁺））を測定した。

測定方法は表 1 のとおりである。降水量は、貯水量を捕集面積で割って算出した。ただし、降雨が多くオーバーフローした週及び装置故障等により欠測した週は、曲淵については曲淵ダムの雨量計データを、城南については福岡管区気象台の観測データを代替降水量とした。また、手引き書⁶⁾に基づき、イオンバランス（R1）及び電気伝導率のバランス（R2）による測定値の信頼性を評価し、すべての結果が許容範囲内にあることを確認した。

表 1 測定方法

測定項目	測定方法
pH	ガラス電極法
EC	導電率計法
イオン成分	イオンクロマトグラフ法

2.4 算出方法

2.4.1 海塩成分

日本列島は周囲を海に囲まれており、おもな大都市や工業地域はおおむね沿岸部に集中していることから、海塩の影響を受けやすい。本市も海に接した市であり、海塩の影響を受けていると考えられる。海塩は降水の酸性化には直接影響しないことから、降水等の酸性化の要因を検討する際には、人為発生源に由来する濃度や沈着量を把握するために、試料中の成分を海塩由来とそれ以外に分けて評価する必要がある¹⁾。本解析においては、試料中の Na⁺、Cl⁻、Mg²⁺及び K⁺は全て海塩由来であるとした。また、SO₄²⁻と Ca²⁺については、海水成分の濃度比率が海塩の発生から大気を経て降水中に溶解するまで変化しないものとして、降水中 Na⁺と海塩中での Na⁺の両成分の濃度比から次式により非海塩成分を算出した。ここで計算した非海塩性イオンは nss- (non-sea-salt) を、海塩性イオンは ss- (sea-salt) を前につけて区別した。

$$\text{ss-SO}_4^{2-}(\mu\text{mol/L})=0.06028 \times \text{Na}^+(\mu\text{mol/L})$$

$$\text{nss-SO}_4^{2-}(\mu\text{mol/L})=\text{SO}_4^{2-}(\mu\text{mol/L})-\text{ss-SO}_4^{2-}(\mu\text{mol/L})$$

$$\text{ss-Ca}^{2+}(\mu\text{mol/L})=0.02161 \times \text{Na}^+(\mu\text{mol/L})$$

$$\text{nss-Ca}^{2+}(\mu\text{mol/L})=\text{Ca}^{2+}-\text{ss-Ca}^{2+}(\mu\text{mol/L})$$

（海水中の濃度を Na⁺ : 468.3 mmol/L, SO₄²⁻ : 28.23 mmol/L, Ca²⁺ : 10.12 mmol/L とする。）

2.4.2 平均値及び年変化率

pH 及びイオン成分濃度の平均値は、降水量との加重平均により算出した。年平均値の算出には年間降水量、月平均値の算出には月間降水量を用いた。年変化率は最小二乗法による傾きで推定し、*t* 検定によりその有意性を確認した。

3 結果及び考察

3.1 降水量

各地点の年間降水量の経年変化を図 2 に示す。年間降水量は 1306 mm（城南）～2903 mm（曲淵）の範囲にあり、15 年間で増減はあるものの、大きな変化はなかった。曲淵と城南で増減の傾向は必ずしも一致しなかったが、

全ての期間で曲渕の方が多く、2019年度の降水量が最も差が大きくその差は876.2mmであった。曲渕の降水量が多い傾向にあるのは、標高差が要因の一つと考えられる。

各地点の月別平均降水量を図3に示す。月別では、夏に多く、冬に少ない傾向であり、両地点ともに7月が最も多く曲渕で405.5mm、城南で313.1mm、曲渕は1月が最も少なく98.0mm、城南は2月が最も少なく70.9mmであった。

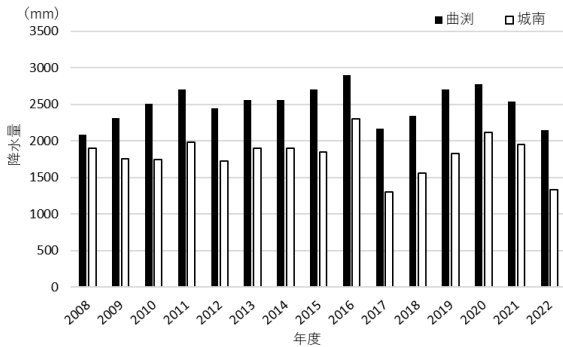


図2 年間降水量の経年変化

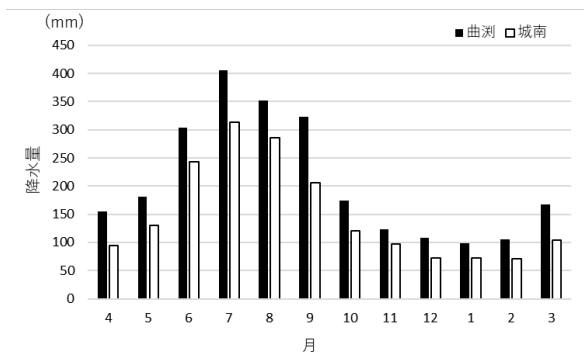


図3 月別平均降水量

3.2 pH

3.2.1 経年変化

降水の酸性化に関与する成分は、前述のとおり非海塩成分であり、降水のpHは、非海塩性陰イオン(nss-SO₄²⁻, NO₃⁻)及び非海塩性陽イオン(nss-Ca²⁺, NH₄⁺)のバランスによって決まる。大気中の二酸化炭素が十分溶け込んだ場合のpH5.6以下の降水のことを一般的に酸性雨と呼ぶ⁷⁾。pHの経年変化を図4に示す。全ての期間でpHは5.6以下を示し、いわゆる酸性雨は継続していた。一方、曲渕では年0.04の上昇傾向(p<0.01)、城南では年0.03の上昇傾向(p<0.01)を示し、特に2021年度には、両地点とも最高の5.1であった。pHの上昇傾向は全国的に見られており⁸⁾、本市も酸性化からの回復兆候が示唆された。pHは水溶液の酸性と塩基性の程度を表す指標であり、水素イオン(H⁺)濃度の常用対数をとって負号を

付したもの(pH=-log₁₀[H⁺])である。つまり、pHが1上昇した場合、H⁺濃度は10分の1に減少したことを示す。2008年度と2022年度を比較すると、pHは0.5程度上昇しており、H⁺濃度は約3分の1に減少したといえる。両地点の比較では、城南のpHが低い傾向であった。

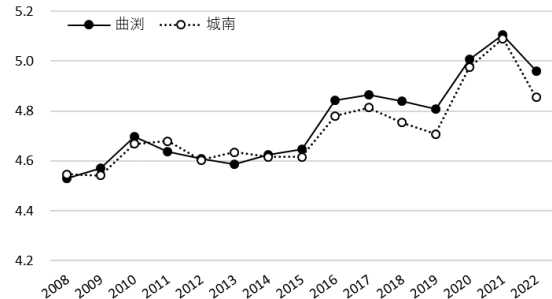


図4 pHの経年変化

3.2.2 pH分布

pHの箱ひげ図を図5に示す。期間を2008~2012年度(以下、「I期」とする。)、2013~2017年度(以下、「II期」とする。)、2018~2022年度(以下、「III期」とする。)の3期間に分けた。曲渕の中央値は、I期4.5、II期4.6、III期4.8、城南の中央値はI期4.6、II期4.7、III期4.8と両地点とも上昇傾向であった。また、pH4.0を下回るような酸性度の高い降雨はI期、II期、III期と減っており、酸性化の低減が箱ひげ図からも確認できた。

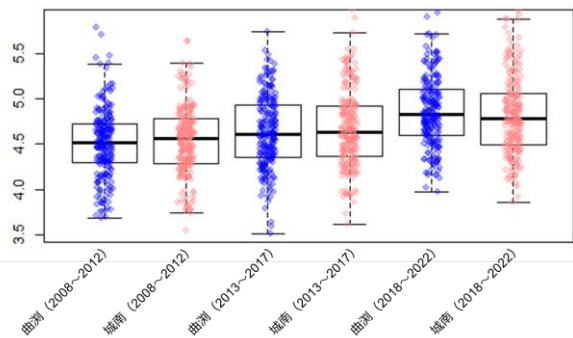


図5 pH箱ひげ図

3.2.3 経月変化

pHの月別推移を図6に示す。両地点とも冬に低下、春から夏にかけて上昇する傾向を示し、曲渕は8月で最も高く4.9、城南は7月で4.9であった。最も低かったのは12月で、両地点とも4.4であった。降水量の月ごとの変化を示す図3と比較すると、pHは降水量と連動していた。降水量が多い夏は、雨による希釈でH⁺濃度が低くなり、その結果pHが高くなっていることが考えられた。冬は逆に降水量が少ないために大気中の酸性成分が少量の降雨に濃縮されることによりH⁺濃度が高くなりpHが低くなったことが推察された。

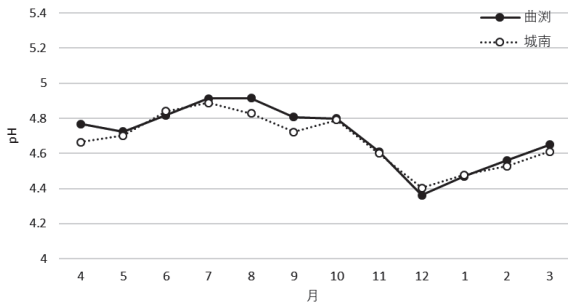


図6 pHの月別推移

3.3 イオン成分濃度

pHは酸と塩基のバランスの結果であり、NO₃⁻やSO₄²⁻のような陰イオンとNH₄⁺やCa²⁺のような陽イオンの種類と量によって決まってくる。したがって、降水中のイオン成分を測定し、総合的に解析する必要がある。

両地点におけるイオン成分濃度 (nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, nss-Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Cl⁻, Na⁺) の経年変化を図7に示す。曲渕における15年間の経年変化では、海塩成分 (Na⁺, Cl⁻, Mg²⁺, K⁺) は概ね横ばいで安定して存在している一方、その他の成分 (nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, nss-Ca²⁺) は減少傾向であった。年変化率では、nss-SO₄²⁻の減少傾向は特に強く-0.8 μmol/L (p<0.01)であった。NO₃⁻, NH₄⁺, nss-Ca²⁺はそれぞれ-0.7 μmol/L (p<0.01), -0.6 μmol/L (p<0.01), -0.1 μmol/L (p<0.05)であった。nss-SO₄²⁻は、火山から排出されるガスや化石燃料の燃焼によって生じる二酸化硫黄を起源とし、本市では中国大陸由来の越境汚染の影響を示唆する物質でもある。中国の排出ガス規制強化により二酸化硫黄は経年的に減少しており、本市のPM_{2.5}に含まれるSO₄²⁻濃度も経年的に減少している⁹⁾ことから、本市の降雨についても、越境汚染の影響が減少していると示唆された。nss-Ca²⁺は主に土壌由来であり、本市では毎年飛来する黄砂の影響から、減少率が小さいと考えられた。両地点における5年間の

経年変化では、海塩成分は両地点同程度もしくは城南の方が低い傾向にあった。その他の成分は城南の方が高い傾向にあった。城南を加えた5年間では、2022年度にすべての成分が増加しているが、これが増加傾向への変化であるのか、又は減少傾向の中の一時的な変動であるのか、はっきりとした経年的傾向は確認できなかったため、今後も調査を継続しデータを蓄積する必要がある。

3.4 NO₃⁻/nss-SO₄²⁻当量濃度比

降水の質的な変化を解析するうえで、降水量に依存しない nss-SO₄²⁻に対する NO₃⁻の当量濃度比 (以下、「N/S比」とする。) がしばしば用いられてきた¹⁾。N/S比は降水の酸性化にどちらの寄与が大きいを示す指標である。曲渕におけるN/S比の15年間の経年変化を図8に示す。既報¹⁰⁾によると、本市における1992年度のN/S比は0.32、1996年度0.50であり、今回の解析では、2008年度0.58、2022年度0.79と期間を通して1未満であり、nss-SO₄²⁻の寄与が大きい状況が継続していた。一方でN/S比は増加傾向であり、2008年度以降は年率約1.4% (p<0.05)の割合で増加していた。この増加は、降水の酸性化に寄与する成分が nss-SO₄²⁻から NO₃⁻に移行していることを示している。

このようなN/S比の増加傾向は日本列島の広い地域、特に日本海の沿岸地域で確認されており、東アジア地域のNO_x及びSO₂排出量の変化に起因している可能性が指摘されている¹⁾。本市のSO₂及びNO_x排出量は単調に減少し続けている。一方中国では、SO₂の単調な減少に対し(2015年以降年率-8%)、NO_x排出量は、2000年代は増加し続け2011年をピークに減少傾向に転じたものの、2015年以降では年率-3%とSO₂と比較するとゆるやかな減少傾向である¹¹⁾。また、2016~2019年にかけて、越境汚染の影響を強く受ける長崎県福江島におけるPM_{1.0}中のNO₃⁻/SO₄²⁻比が増加しており、東アジア由来の大気中の組成比の変化が示されている¹²⁾。

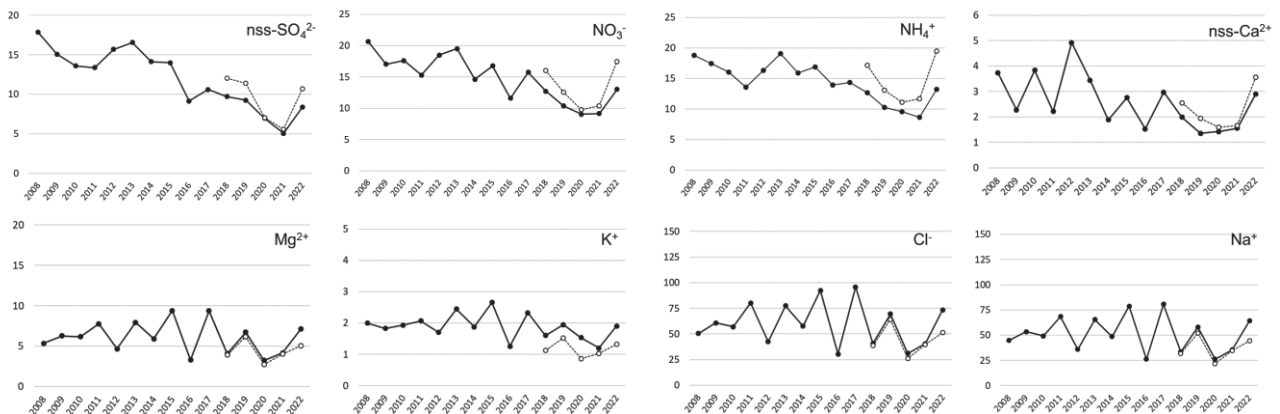


図7 イオン成分濃度の経年変化(横軸:年度, 縦軸:濃度(μmol/L), 実線:曲渕, 点線:城南)

したがって、中国の排出ガス規制強化に伴う SO₂ 及び NO_x の排出量の変化によって大気中の NO₃⁻/SO₄²⁻ 比が変化し、降水中の N/S 比が増加したと考えられた。今後も NO_x の減少を上回る SO₂ の減少が続けば、N/S 比が 1 を超える可能性がある。曲漕及び城南の 5 年間の N/S 比の経年変化を図 9 に示す。2020 年度以降曲漕より城南の方が N/S 比が大きかった。越境汚染は広域的な汚染で本市域全体に同程度に影響すると考えると、この差は城南のローカルな人為的発生源の影響を示唆していると考えられた。

3.5 沈着量

一般に酸性雨の影響を評価する場合、降水の成分濃度はあくまで 1 週間の短期的評価であり、酸性雨が及ぼす影響を把握するには、年間の雨量を考慮に入れた沈着量を用い、濃度に降水量を乗じた値で表される。降水の pH に主に影響を与えている非海塩成分の沈着量について経年変化を解析した。

曲漕における非海塩成分沈着量の経年変化を図 10 に示す。いずれの成分も経年的に減少傾向であった。また、城南との比較では、曲漕の沈着量の方が高い傾向であった。3.1 でも述べたように、曲漕の降水量が多いため、濃度が低くても雨が多く降ることにより沈着量が城南を上回ったと考えられた。

降水の酸性化に寄与する成分 (nss-SO₄²⁻, NO₃⁻) の合計沈着量 (以下、「酸性沈着」とする。) 及び中和に寄与する成分 (NH₄⁺, nss-Ca²⁺) の合計沈着量 (以下、「中和沈着」とする。) についての経年変化を図 11 に示す。酸性沈着、中和沈着ともに減少傾向がみられ、酸性沈着量は年 2.7 mmol/m² ($p < 0.01$)、中和沈着量は年 1.3 mmol/m² ($p < 0.01$) 減少していた。酸性沈着及び中和沈着の合計を 100% とした場合の沈着割合の経年変化を図 12 に示す。酸性沈着割合は年 -0.3% ($p < 0.01$) と緩やかではあるが減少傾向であった。これらの減少は、降水量の経年推移 (図 2) と連動していないことから、降水量の減少によるものではなく、その場に存在する汚染物質の量が減少している可能性が考えられた。

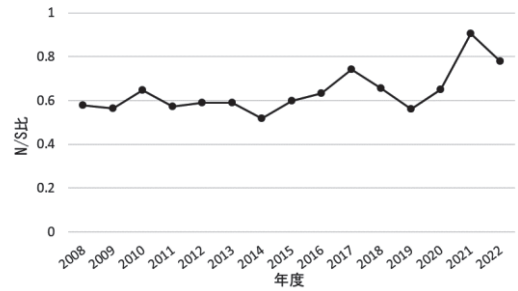


図 8 N/S 比の経年変化 (15 年間)

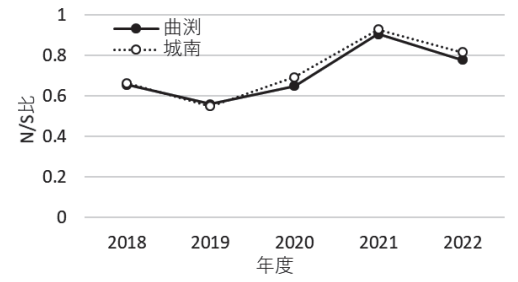


図 9 N/S 比の経年変化 (5 年間)

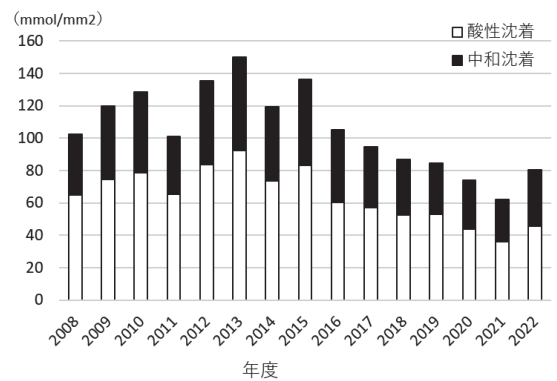


図 11 酸性沈着及び中和沈着の経年変化

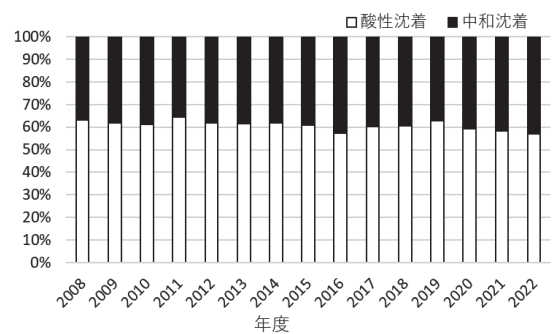


図 12 酸性沈着及び中和沈着割合の経年変化

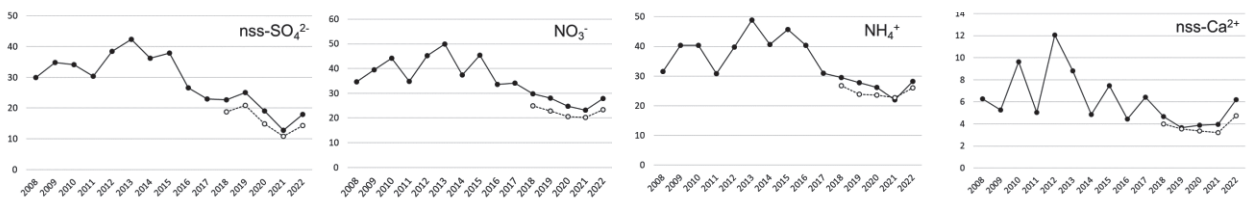


図 10 非海塩成分沈着量の経年変化 (横軸: 年度, 縦軸: 沈着量 (mmol/m²), 実線: 曲漕, 点線: 城南)

4 まとめ

本市の降水について、15年間の降水組成及び降水による酸・中和成分の沈着傾向を、曲淵を中心に解析し、5年間のイオン成分については城南のデータと比較した。

15年間の経年変化から、以下のことが分かった。

(1) pH は期間通して 5.6 以下であり、いわゆる酸性雨は継続している一方で、pH は経年的に上昇傾向を示した。

(2) 非海塩成分の濃度・沈着量ともに減少傾向で、酸性沈着量が減少傾向であったことから、酸性化の改善が示唆された。

(3) N/S 比が上昇傾向であり、中国の排出ガス規制強化の影響による酸性成分の組成変化の可能性が考えられた。

なお、5年間の城南と曲淵の比較では、城南にローカルな人為的発生源由来の上乗せの可能性が考えられたが、経年的な傾向ははっきりとは確認できなかったため、今後も2地点で調査を継続しデータを蓄積する必要がある。

文献

- 1) 藤田慎一, 他: 越境大気汚染の物理と化学改訂増補版, 2017
- 2) 環境省: 越境大気汚染・酸性雨長期モニタリング計画,

2019

- 3) 全国環境研協議会: 第6次酸性雨全国調査報告書 2019 (令和元) 年度, 全国環境研会誌, 46 (3), 2021
- 4) 古川滝雄, 他: 福岡市における平成2年度の酸性雨の調査状況, 福岡市衛誌報, 16, 52~56, 1991
- 5) 国土交通省: 令和3年度全国道路・街路交通情勢調査一般交通量調査
- 6) 環境省: 湿性沈着モニタリング手引き書 (第2版)
- 7) 原宏: 酸性雨—第1講—「酸性雨」と pH—, 大気汚染学会誌, 26 (1), 1991
- 8) 環境省: 越境大気汚染・酸性雨長期モニタリング報告書 (平成25~29年度)
- 9) 佐野七穂, 他: 福岡市における PM_{2.5} 各成分の経年変化及び発生源寄与割合の推移, 福岡市保健環境研究所報, 47, 55~65, 2022
- 10) 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, 145~80, 1998
- 11) 鶴野伊津志, 他: 中国における人為起源排出規制による東アジアスケールのエアロゾル組成の変化, エアロゾル研究, 36 (2), 110~114, 2021
- 12) 吉野彩子, 他: 長崎福江島における大気質観測—COVID-19による越境大気汚染への影響—, 大気環境学会誌, 55 (6), 248~251, 2020