

青森県における酸性雨のイオン組成解析

花石竜治 工藤幾代 田村麻衣子 佐々木守

2007 年度から 2018 年度に、青森県内の酸性雨調査地点である鱒ヶ沢町および青森市で採取した降水の非海塩性(nss-)イオン沈着量について、トリリニアダイアグラムを作成した。この方法により、非海塩性の陽イオン組成比が季節変動することが示された。一方、陰イオン組成比の季節変動は小さかった。また、 NO_3^- と nss-SO_4^{2-} の比である N/S 比が、既報の集計期間後の 2008 年度以降も、漸増していることが分かった。さらに、非海塩性成分の単相関解析により、アンモニウム塩の存在形態の割合が、鱒ヶ沢町と青森市でほぼ同じであることが示唆された。最後に、水素イオン沈着量を従属変数とし、それ以外のイオンの沈着量を独立変数として変数増減法の重回帰分析を行ったところ、鱒ヶ沢町および青森市における降水中の酸性物質の中和成分との関係性が示唆された。多変量解析法を用いた本研究により、青森県内の降水のイオン組成の特性を考察できた。

Key words: Acid rain, Tri-linear diagram, Non-sea salt, Ammonium salt, Multivariate analysis

1. はじめに

酸性雨が自然環境にもたらす影響は、ドイツの黒い森(Schwarzwald)の例¹⁾に代表されるように、世界の各地で観測されてきた。我が国では、近年の例では、北海道の摩周湖付近の樹木の立ち枯れ現象などが、酸性の降水の影響と考えられている²⁾。

青森県における酸性雨調査研究は、1983 年に青森県公害センター（当時）が県南の八戸市および三沢市で行ったもの³⁾が最初であった。以下に、青森県による酸性雨研究の報告のうち、本研究が手段として用いた多変量解析法および気象解析を用いたものを概説する。

今ら⁴⁾は、青森市の降水の水素イオン指数 pH、電気伝導度 EC の経時変化を考察し、庄司ら⁵⁾は、降水の pH、EC をはじめ、イオン成分濃度と風向頻度との相関を考察した。また、野田⁶⁾らは、八戸市における降水毎のサンプリングを行い、イオン成分濃度も含めて、多変量解析で考察した。

早狩らは、多変量解析により県内の降水の特性を論じ⁷⁾、中和成分のカルシウムイオン沈着量とスパイクタイヤ粉じん現象との関係性を示唆した。また、非海塩性成分に着目した独自のトリリニアダイアグラムを提唱し、国内における観測結果をプロットして、その有用性を示した⁸⁾。さらに、大

陸からの影響だけを受けると推定される国設竜飛岬酸性雨測定所における調査結果を報告した⁹⁾。

対馬ら¹⁰⁻¹²⁾は、1991 年度から 2007 年度までのイオン成分濃度を含むデータまでの集計結果を報告した。その結果、県南地方における、中和成分として作用して生成したアンモニウムイオン沈着量の季節変化など、新規な知見を得ている。

現在の青森県内の調査地点は、西津軽郡鱒ヶ沢町および青森市の 2 地点であり、これまで、酸性の度合いを示す水素イオン指数 pH の経年変化が田村¹³⁾により報告された。

さて、降水の化学的性質を表すものはイオン濃度である。青森県内の酸性雨研究で、イオン組成に着目した解析には、風向頻度との相関を調査した研究^{5), 9)} および多変量解析法による研究^{6), 7), 11)}があるが、2008 年度以降には、その解析は行われていない。

酸性雨調査結果をその対策に資するためには、酸性化の成因を精査し、自然起源と人為起源とに分離して考察することが必要と考えられる。これまで、自然由来である海塩由来成分のうち、ナトリウムイオンがすべて海塩由来と考えて、海水中の濃度比から、そのほかの成分の非海塩性(non-sea salt, nss-)成分濃度を求め、それについて議論された¹⁴⁾。

イオン組成を直截的に図示するには、トリリニアダイアグラムが適している。これは元来、水質調査結果の図示で用いられてきた。一方、前述のように、早狩は、非海塩性成分に着目した描画法を提唱した。非海塩性成分は人為由来と考えられることから、早狩の方法は、人為由来の成分濃度あるいは沈着量を評価するのに適していると考えられる。

本研究では、青森県内の 2007 年度から 2018 年度までの降水のイオン組成の解析を行った。ここでは、専ら非海塩性成分濃度について、当量沈着量のイオン組成比を描画する早狩のトリリニアダイアグラムによるデータ表示、単相関解析および重回帰分析により解析したので、報告する。

2. 調査方法および地点

図 1 に、調査地点である鱒ヶ沢町にある現在の鱒ヶ沢道路河川事業所（屋上）および青森市の青森県環境保健センター（屋上）の位置図を示す。

降水採取は、ANEOS 社（旧 小笠原計器株式会社）の自動雨水採水器 US-300HD を用いた。鱒ヶ沢町では 2 週間に一度の検体回収、青森市は毎週の検体採取を行った。

検体の分析は、降水分析マニュアル¹⁵⁾によった。

トリリニアダイアグラム描画、単相関解析および重回帰分析には、早狩が作成した Microsoft 社表計算ソフト Excel のアドイン¹⁶⁾を使用した。

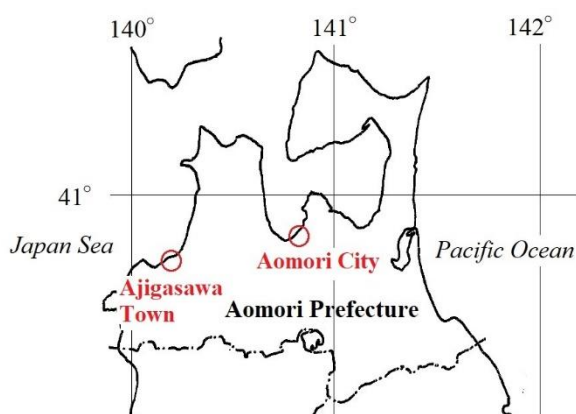


図 1 調査地点位置図

3. 結果の考察

3.1 降水濃度中のイオン濃度から非海塩性成分の当量沈着量への変換

イオンクロマトグラフィーにより得られた降水

のイオン濃度をモル当量に変換し、降水量と採取器面積から、モル沈着量に変換した。

海水中のイオン濃度を物質質量で表すことにより、これらのナトリウムイオンに対する物質質量の比の係数を、ナトリウムイオンのモル沈着量に乗じて、海塩成分としてのイオンのモル沈着量を求め、もとのイオンのモル沈着量から減じて、非海塩性のモル沈着量を計算した。モル沈着量は、最終的に当量沈着量に変換し、解析に供した。

3.2 早狩の方法を用いた非海塩成分のトリリニアダイアグラムによる考察

トリリニアダイアグラムの 3 成分の組成比のプロットは、その中の 2 成分の絶対組成が線形独立なため、組成比として二次元上で可能となる。

一般的に、水質調査結果のイオン組成を表すトリリニアダイアグラムには炭酸水素イオン (HCO_3^-) の濃度表示が含まれる。

炭酸水素イオン濃度は、陸水分野ではアルカリ度と関係し、水質の酸塩基緩衝能 (acid-base buffer action) の指標とされるが、炭酸・炭酸水素塩を陰イオン分析の溶離液に加えてサプレッサを使用するイオンクロマトグラフィーでは測定されない。

早狩の独自のトリリニアダイアグラムでは、表示する陽イオンを、 nss-Ca^{2+} 、 NH_4^+ 、およびそれ以外とし、陰イオンは、 nss-Cl^- 、 NO_3^- 、 nss-SO_4^{2-} としている。

本研究においては 2007 年から 2018 年までの各月のイオンの当量沈着量についてトリリニアダイアグラムをプロットした。その結果、以下の知見が得られた。

陽イオンは、トリリニアダイアグラム上で、季節ごとに一定の範囲にプロットされた。トリリニアダイアグラムで軸に取ったのは、 $[\text{H}^+] + [\text{nss-K}^+] + [\text{nss-Mg}^{2+}]$ 、 $[\text{NH}_4^+]$ および $[\text{nss-Ca}^{2+}]$ (以下、 $[\]$ は当量沈着量を示す) であり、これらの組成比は季節変動した。すなわち、人為起源の陽イオン組成比が季節変動することがわかった。

また、陰イオンはトリリニアダイアグラム上でおおむね同じ位置にプロットされた。このことは、 $[\text{nss-SO}_4^{2-}]$ 、 $[\text{NO}_3^-]$ および $[\text{nss-Cl}^-]$ の比が、年間を通じてほぼ同一であることを示す。すなわち、人為起源の陰イオン組成比は、年間を通じてほぼ一定であった。ただし、この「同一」の陰イオン組成比は第一近似的であり、10 月および 11 月で、鱒ヶ沢町および青森市で、プロットがわずかながら

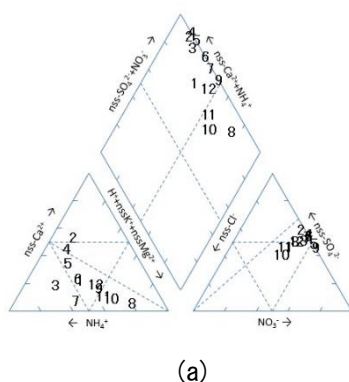
も、そのほかの集団から外れている。

図2に、2018年の (a) 鱒ヶ沢町および (b) 青森市の降水のトリリニアダイアグラムを示す。

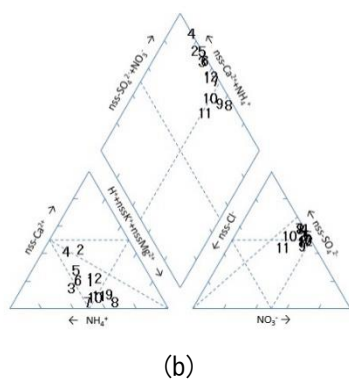
図2からおおよその季節傾向が読み取れるが、2018年3月から5月、6月から8月、9月から11月、12月から2019年2月までの四つの季節に分けて、トリリニアダイアグラム上のプロット位置をグルーピングすると、図3を得る。

図3から、鱒ヶ沢町および青森市で、陽イオンのイオン組成比が季節によってグループ分けされることが分かった。これらの季節ごとに卓越する風向に違いがあることが原因と考えられる。

また、両者の地点で組成比は同一の挙動を示すことから、これらの人為起源の陽イオンが、両地点において、季節ごとに概ね同じ機構で、降水に取り込まれていることが示唆された。



(a)



(b)

図2 (a) 鱒ヶ沢町および (b) 青森市の2018年度における降水のトリリニアダイアグラム。図中の数字は月を示す。

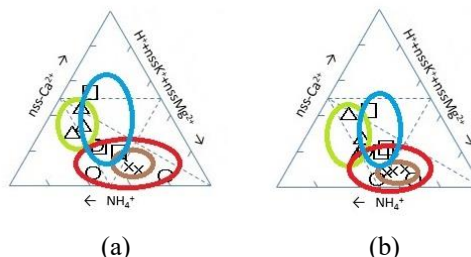


図3 (a) 鱒ヶ沢町および (b) 青森市における2018年3月から2019年2月までの季節別のトリリニアダイアグラム。プロットは、非海塩性陽イオンの当量沈着量について、△:3月から5月(春)、○:6月から8月(夏)、×:9月から11月(秋)、□:12月から2019年2月(冬)。グルーピングは、黄緑:春、赤:夏、茶:秋、青:冬。

3.3 N/S比の経時変化

早狩の方法によるトリリニアダイアグラム⁸⁾では、非海塩性陰イオンのプロットに、N/S比 $([\text{NO}_3^-]/[\text{nss-SO}_4^{2-}])=0.5$ の補助線を設けている。

これは、全国的な集計で、 $0.2 < \text{N/S} < 0.8$ の範囲にプロットが集中するとの指摘を考慮したからである。

さて、2007年から2018年までのトリリニアダイアグラムを概観すると、陰イオンのプロットが、 $\text{N/S} > 0.5$ 側へ偏在化することが示唆された。

そこで、この期間中の、鱒ヶ沢町および青森市の当量沈着量について、N/S比をプロットしたのが図4である。

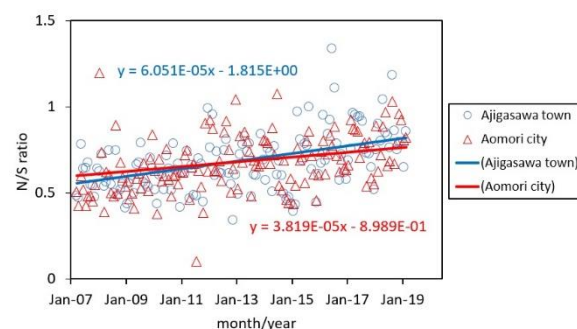


図4 N/S比のプロット

図4から、N/S比は、鱒ヶ沢町、青森市の両方で漸増していることが分かった。その程度は、2018年度末には、2007年年度初めから、比にして約0.2の増加であった。

対馬らは、1997年度から2008年度の湿性沈着調査結果を取りまとめ、この期間中でN/S比は、

概ね 0.3~0.7 の範囲であるが、漸増傾向があることを指摘した¹²⁾。

本研究における集計は、対馬らの報告のデータ範囲（2008 年度まで）以降のものである。本研究の集計範囲でも N/S 比が上昇したことは、酸性物質の発生源として、NO₃⁻を形成する窒素酸化物の相対的寄与が、SO₄²⁻を形成する硫黄酸化物に比べて増加しており、この傾向が少なくとも 1997 年度以降から続いていることを示す。よって、近年は酸性雨の人為起源の発生源としての窒素酸化物をより注視する必要があることを示唆している。

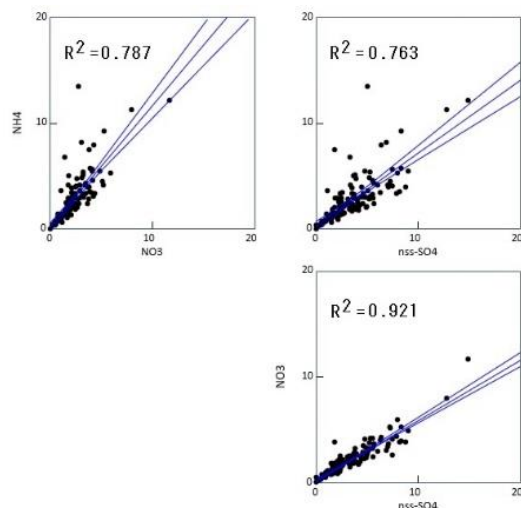
3.4 アンモニウム塩の挙動

松本ら¹⁷⁾は、夏冬に分けてエアロゾル成分の濃度の相関を考察した結果、硫酸イオンおよびアンモニウムイオンで構成されるエアロゾルの化学形態として、Na₂SO₄、NH₄NO₃、(NH₄)₂SO₄、NH₄HSO₄が推定されるとした。また、エアロゾル成分の粒径分布を、アンダーセンエアサンプラーを用いて測定し、硫酸イオンとアンモニウムイオンが微小粒子側に偏在することを示し、これらが燃焼過程を経た大気化学反応により生成したと推定した。これらが同一の粒径分布を持つということは、対になって大気中に存在することの傍証である。

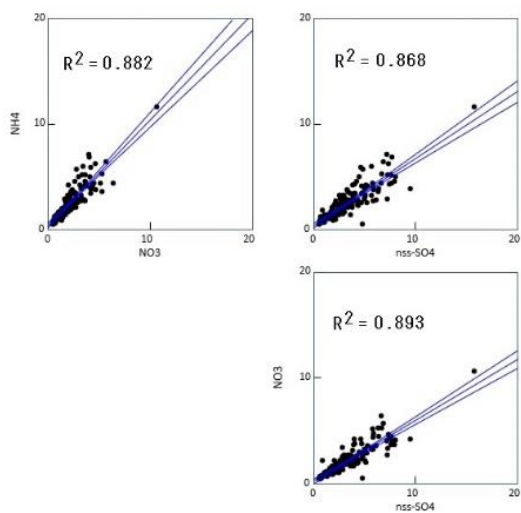
また、Warneck¹⁸⁾は、硫酸イオンとアンモニウムイオンから生成するエアロゾルには、化学形態として、(NH₄)₂SO₄、NH₄HSO₄が含まれるとした。

一方、野口ら¹⁹⁾は、北海道の日本海側、内陸部および都市部でのアンモニウム塩の動向を精査し、日本海側は大陸起源の傾向を直接的に反映し、内陸部では陸地領域を通過する過程でアンモニウム塩の組成が変化している可能性を指摘した。

ここで、本研究で解析を試みている降水中の非海塩性成分の当量沈着量の単相関を取ると、[NH₄⁺], [NO₃⁻], [nss-SO₄²⁻]の間には極めて良好な相関があった。これを図 5 に示す。



(a)



(b)

図 5 (a) 鱒ヶ沢町および (b) 青森市における 2007 年度から 2018 年度の [NH₄⁺], [NO₃⁻], [nss-SO₄²⁻] の当量沈着量の単相関。

図 5 の [nss-SO₄²⁻] 対 [NH₄⁺] の当量沈着量プロットにおける回帰直線の傾き ([NH₄⁺]/[nss-SO₄²⁻]) は、鱒ヶ沢町で 0.689、青森市で 0.635 であり、ほとんど差がなかった。

野口ら¹⁹⁾は、アンモニウムイオンと硫酸イオン、硫酸水素イオンなどの塩の当量組成比 (eq: eq) が、(NH₄)₂SO₄ では [NH₄⁺]:[SO₄²⁻]=1:1、NH₄HSO₄ では [NH₄⁺]:[SO₄²⁻]=1:2 などであり、北海道の日本海側で比が低く、内陸部で比が高いことを報告している。

本研究の結果、青森県の鱒ヶ沢町と青森市では、ともに気流が陸地を通過する過程で起きるアンモニウム塩の組成変化を受けずに、ほぼ等しい

$[\text{NH}_4^+]/[\text{nss-SO}_4^{2-}]$ として観測されたと考えられた。観測された比は、 NH_4HSO_4 の形態の比 0.5 と $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の形態での比 1 の中間であり、これは、野口ら¹⁹⁾が、陸地上の気流の影響がない北海道利尻で観測した比にほぼ等しかった。

3.5 重回帰分析による鱒ヶ沢町と青森市の降水組成の違い

酸性雨調査は、pH、EC およびイオン組成について測定を行うが、その最終的な目的は、酸性物質沈着の把握である。

そこで、イオン組成を独立変数にとり、酸性を示す指標の水素イオン沈着量を従属変数として表すことができれば、その式の係数の符号や大小で、各イオン沈着量が水素イオン沈着量に寄与する程度を議論できるのではないかと考えられた。

これに着眼した解析は、すでに早狩ら⁷⁾により行われているため、ここでは、その報告以後のデータとして今回取り上げている測定結果のうち、2018年度のデータを用いて、重回帰分析を行った。

これまでのトリリニアダイアグラムによる解析結果から、水素イオン沈着量以外の非海塩性成分の沈着量として独立変数たりうるイオンは、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 nss-Ca^{2+} 、 nss-SO_4^{2-} であり、これ以外の非海塩性成分は、濃度が比較的小さかった。この四つの当量イオン沈着量を独立変数として、導入水準 $F = 2$ の変数増減法で、独立変数を取捨選択した。

この結果、鱒ヶ沢町について(A)式、青森市について(B)式が得られた。なお、両辺の単位は meq/m^2 である。

$$[\text{H}^+] = 0.836 + 0.698[\text{nss} - \text{SO}_4^{2-}] - 1.144[\text{nss} - \text{Ca}^{2+}] \quad (\text{A})$$

$$[\text{H}^+] = 0.188 + 1.288[\text{nss} - \text{SO}_4^{2-}] - 0.291[\text{NH}_4^+] - 1.097[\text{nss} - \text{Ca}^{2+}] \quad (\text{B})$$

(A)(B)式で、 nss-SO_4^{2-} の係数が正で、また、 NH_4^+ および nss-Ca^{2+} について負となっている。また、(A)式では NH_4^+ が含まれず、(B)式で含まれている。

これらのことから、以下の2点が結論された。

1) 水素イオン沈着量が増加している時に増加しているのは硫酸イオンであり、減少している時に増加しているのは、カルシウムイオンやアンモニ

ウムイオンである。すなわち、硫酸イオンの沈着量の増加とともに水素イオン沈着量が増加し、カルシウムイオンやアンモニウムイオンは、降水中の酸性物質の中和の結果生じたものであることを示唆した。

2) 鱒ヶ沢町と青森市を比べると、鱒ヶ沢町ではアンモニウムイオンが式に取り込まれず、青森市で取り込まれていた。このことは、鱒ヶ沢町では、水素イオン沈着量に対してアンモニウムイオンは無関係であり、一方、青森市ではこれが中和成分から生じたと解釈できた。

以上から、重回帰分析により、水素イオン沈着量に関係するイオンを特定でき、またその影響の違いを明らかにできた。

4. 結論

非海塩性成分に着目して、青森県内の酸性雨観測データを、トリリニアダイアグラムをはじめとする方法で解析したところ、以下の結果が得られた。

1) トリリニアダイアグラムのプロットから、非海塩性のうち、陰イオン沈着量の組成比は、鱒ヶ沢町、青森市ともに、年間を通じてほぼ同じであった。これに対して、非海塩性の陽イオン沈着量は、両方の地点で似た傾向を示すが、季節ごとに異なった組成比を持つことが明瞭に示唆された。

2) NO_3^- と nss-SO_4^{2-} の比である N/S 比の経月変化を取ると、鱒ヶ沢町、青森市の両方で、近年、漸増傾向が認められた。このことは、現在では、酸性雨の発生源として、窒素酸化物を注視する必要があることを示唆した。

3) NH_4^+ と nss-SO_4^{2-} のプロットの傾き(これらの比)を精査した結果、鱒ヶ沢町と青森市でほぼ等しいことが分かった。この一致は、両方の観測地点が海からの影響を強く受け、陸地を通過して組成比を変える効果がない、あるいは弱いからと考えられた。

4) 水素イオン沈着量を従属変数とし、それ以外のイオンの沈着量を独立変数として重回帰分析を行った結果、鱒ヶ沢町と青森市で違いが認められた。変数増減法を行った結果、青森市において NH_4^+ が、鱒ヶ沢町と青森市の両方で、 nss-Ca^{2+} が、降水中の酸性物質を中和してできた成分と解釈された。

本研究では、多変量解析法を用いて、青森県内の降水の化学組成を議論し、降水の性質を明らかにすることを試みた。

現在の調査地点である鱒ヶ沢町と青森市の二地点については、同様の結果が得られる場合もあり、また差異も認められた。さらに、N/S 比のように現在も変動（漸増）している項目も認められ、今後、注目すべき発生源にまで言及できた。

酸性雨調査は長い歴史を持つが、本研究における解析手法や視点から新たな結論が得られたように、現在もなお、課題多い分野であろう。

今後も降水の試料を採取し、pH、EC はもちろんであるが、イオン組成を把握し解析を行い、酸性雨の監視・対策に資する必要性がある。

文 献

- 1) 環境用語集：「黒い森」EIC ネット
<https://www.eic.or.jp/ecoterm/?act=view&serial=700>
(2021年10月11日アクセス可能)
- 2) 山口高志ほか：摩周湖周辺の樹木衰退とその要因としての酸性霧の検討. 北方森林研究, **60**, 45-46, 2012.
- 3) 早狩敏男ほか：青森県南部における雨水（酸性雨）の実態調査. 青森県公害センター所報, **6**, 90-94, 1983.
- 4) 今 武純ほか：青森市における降水の pH の変動について. 青森県公害調査事務所所報, **7**, 57-62, 1985.
- 5) 庄司博光ほか：青森市における降水の溶解性成分について. 青森県公害調査事務所所報, **9**, 53-60, 1988.
- 6) 野田正志ほか：八戸地区の酸性雨の実態—梅雨期の一降水の化学特性—. 青森県公害センター所報, **9**, 42-47, 1989.
- 7) 早狩 進ほか：青森県における酸性降下物の特徴. 青森県環境保健センター研究報告, **6**, 51-58, 1995.
- 8) 早狩 進：酸性雨解析におけるイオン組成の表現方法の検討—トリリニア・ダイアグラムの応用—. 青森県環境保健センター研究報告, **6**, 59-64, 1995.
- 9) 早狩 進ほか：Wet/Dry 型捕集装置による青森県竜飛の降水特性. 全国公害研会誌, **23**, 42-48, 1998.
- 10) 対馬典子ほか：青森県内における酸性沈着による汚染実態—湿性沈着物およびガス状沈着物の調査結果から—. 青森県環境保健センター研究報告, **16**, 66-73, 2005.
- 11) 対馬典子ほか：青森県における酸性沈着による汚染実態(II)—平成 15～17 年度の調査結果より—. 青森県環境保健センター研究報告, **18**, 26-33, 2007.
- 12) 対馬典子ほか：青森県内の酸性沈着調査結果～平成 3～19 年度のとりまとめ～. 青森県環境保健センター研究報告, **19**, 31-39, 2008.
- 13) 田村麻衣子：青森県における酸性雨実態調査結果～平成 26 年度から令和元年度まで～. 青森県環境保健センター研究報告, **31**, 63-64, 2020.
- 14) 岡元満美ほか：酸性雨中の海塩起源イオンに関する研究. 日本海水学会誌, **53**, 364-372, 1999.
- 15) 環境省「湿性沈着モニタリング手引き書」（第 2 版）（平成 13 年 3 月）.
- 16) Excel アドイン工房「早狩」
<http://www7b.biglobe.ne.jp/~hayakari/index.html>
(2021年10月11日アクセス可能)
- 17) 松本光弘ほか：大気中エアロゾル成分のイオンクロマトグラフィーによる測定と挙動. 全国公害研会誌, **6**, 15-21, 1981.
- 18) Warneck, P.: Chemistry of the Natural Atmosphere, 2nd ed., International Geophysics, Academic Press, New York, USA, 2000.
- 19) 野口 泉ほか：北海道におけるアンモニウム塩の挙動. 第 25 回大気環境学会 北海道東北支部学術集会講演要旨集, 2020.10.12, 札幌市.

Analyses of Ionic Compositions Contained in Precipitation in Aomori Prefecture

Ryuji Hanaishi, Ikuyo Kudo, Maiko Tamura, Mamoru Sasaki

From FY2007 to FY2018, tri-linear diagram plots were made for the amount of non-sea salt (nss-) ion deposition in precipitation sampled at Ajigasawa Town and Aomori City, which are acid rain survey sites in Aomori Prefecture. These plots revealed seasonal variations of non-sea salt cation composition ratios. On the contrary, the anion composition ratios scarcely varied seasonally at the both sites. It was also shown that the N/S ratio, which is the ratio of NO_3^- to nss-SO_4^{2-} , gradually increased even after FY2008 when the previously reported ended the investigations. Furthermore, by a single correlation analysis of non-sea salt components, it was estimated that the chemical forms of ammonium salts were almost same in Ajigasawa Town and Aomori City. Finally, a multiple regression analysis, using the variable selection method, was applied to the amount of hydrogen ion deposition as a dependent variable and to the amounts of other ions deposited as independent variables. The analysis results suggested that the relationship between the hydrogen ion concentration and the components formed after neutralizing acidic substances in precipitation differed in Ajigasawa Town and Aomori City. Through this study, the present authors could consider the characteristics of the ionic compositions of precipitation in Aomori Prefecture by means of the multivariate analysis methods.

Key words: Acid rain, Tri-linear diagram, Non-sea salt, Ammonium salt, Multivariate analysis