報 文

降水中の汚染物質の越境汚染に関する日本海側広域調査 (2000～2001) と主成分分析によるイオン種の分類

尾 関 徹^{®1}, 井原 聡博¹, 岡田 年史¹, 菊池 良栄², 小川 信明²

Monitoring of long-distance transportation of pollutants in precipitation
in coastal areas facing the Japan Sea, Japan (2000-2001) and
the grouping of ions in pollutants by principal component analysis

Toru OZEKI¹, Toshihiro IHARA¹, Toshinobu OKADA¹,
Ryoei KIKUCHI² and Nobuaki OGAWA²

¹ Hyogo University of Teacher Education, 942-1, Shimokume, Yashiro-cho, Kato-gun, Hyogo 673-1494

² Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University, 1-1, Tegata Gakuen-cho, Akita-shi, Akita 010-8502

(Received 26 July 2004, Accepted 29 September 2004)

In recent years, various pollutants are being brought from the Asian Continent to the coastal areas facing the Japan Sea, Japan and are causing the acidification of precipitation during the winter. The amounts and compositions of the pollutants vary depending on the areas. In this work, the precipitation samples were collected at nine coastal areas (Fukuoka, Hagi, Yonago, Tottori, Fukui, Ishikawa, Toyama, Kashiwazaki, and Akita) from July 2000 to June 2001; also the regional and seasonal changes of the chemical compositions of the pollutants contained in the precipitation samples were examined so as to understand the influences of long-distance transportation. As a result, the pH values of the precipitation samples collected October to February were low for all sampling locations. The concentrations of Na⁺ ion and Cl⁻ ion, both sea-salt ions, increased in the winter season. The concentrations of nss-Ca²⁺ ion, nss-SO₄²⁻ ion, NO₃⁻ ion and NH₄⁺ ion, on the other hand, increased in March and April. The sea-salt ions and the acidic mixture of sulfuric and ammonium sulfate were transported by seasonal winter monsoons; however, the pollutants increasing in March and April were transported by the spring jet streams. In this study, the chemical data were also examined by principal component analysis and the features of major nine ions contained in the pollutants were extracted.

Keywords : acid precipitation (rain and snow); long-distance transportation; jet stream; north-western seasonal winds; principal component analysis.

1 緒 言

近年、酸性雨は建物や銅像などの建造物に被害を与えるとともに森林などの植生にも被害を与える世界的な環境問題の一つになっている。日本における酸性雨の状況は、環

境庁（現環境省）による1983年の第1次調査以来、種々の機関、種々のグループで調査されている^{1)~4)}。現在、中国を初めとする東アジアは急速な経済成長を遂げ、それに伴い、エネルギー消費量も増加している。その結果として、SO_xやNO_xの放出量の増加や、東アジア地区への飛来量の増加をもたらしている^{5)~8)}。しかし、これらの輸送機構のシミュレーションによれば、中国大陸で発生した酸性汚染物質の飛来の影響は、日本国内でも場所によって差異が

¹ 兵庫教育大学: 673-1494 兵庫県加東郡社町下久米 942-1

² 秋田大学工学資源学部: 010-8502 秋田県秋田市手形学園町 1-1

Fig. 1 Location of sampling points of precipitation samples (July 2000~June 2001)

生じることが指摘されている⁹⁾。

秋田大学と兵庫教育大学の著者らのグループでは、日本の降水の酸性化に関する調査を1991年から開始し、因子分析法の改良を行うなど、化学分析法・データ解析法の研究に加えて、秋田・兵庫両地区における酸性雨の現状に関する調査を続けてきた^{10)~16)}。瀬戸内海に近い兵庫県の内陸部に位置する兵庫教育大学周辺で採取された降水の場合、1991ごろには、夏にpHが低く、冬にpHが高いという太平洋側の傾向を示していたものが、近年は、冬季のpHの低下が観測されてきた。同じ兵庫県内でも、日本海側の地域では従来から冬季の降水のpHの低下が報告されていたが、近年のこの傾向は、中国大陆からの酸性汚染物質の越境汚染の増大と内陸部への飛来拡大が原因と考えられる。また、同じ日本海側でも、日本列島の北に位置する秋田市と南西部に位置する鳥取では、酸性汚染物質の量や質に違いがあることが分かってきた¹⁵⁾。

そこで、本研究では、2000年7月から2001年6月までの1年間、秋田から福岡までの日本海側9箇所ですべて1週間降水を採水し、降水中の汚染物質の越境汚染に関する広域調査を行った。その中で、黄砂以外にも大量の汚染物質がジェット気流によって運ばれていることが明らかになった。しかし、黄砂が多い年と少ない年があることから、その後、現在に至るまで数箇所継続調査を行い、越境汚染の全体像がほぼ明らかになったので、その結果について報告する。

2 実 験

2.1 調査地点

Fig. 1に今回採水した日本海側の9箇所を示す。1: Fko

(福岡県福岡市, 県立福岡工業高校); 2: Hg (山口県萩市, 県立萩工業高校); 3: Yn (鳥取県米子市, 米子工業高等専門学校); 4: Tt (鳥取県気高郡, 気高町立気高中学校); 5: Fki (福井県鯖江市, 福井工業高等専門学校); 6: Is (石川県河北郡, 石川工業高等専門学校); 7: Ty (富山県富山市, 富山工業高等専門学校); 8: Ks (新潟県柏崎市, 県立柏崎工業高等学校); 9: Ak (秋田県秋田市, 秋田大学)と、比較地として、兵庫教育大学(兵庫県加東郡社町)において採水した。

2.2 採水方法, 採水期間, 分析項目

今回の降水の採水においては、雨の場合と雪の場合があるので、内径22 cm程度のプラスチック製の円筒容器の中に透明なポリエチレン製の袋を装着した簡易バルクサンプラーを用いて、1週間にたまった降水を回収することとした。その1週間内に降水のなかった場合にも、ポリエチレン製の袋は1週間ごとに交換した。このようにして採取した降水試料をポリ瓶に保存し、1か月単位で兵庫教育大学に送った。降水の地面における跳ね返りが混入するのを避けるため、採水容器の上面は地面から70 cm程度高くなるように設置した。降水の採水期間は2000年7月から2001年6月である。

2.3 雨水の化学分析

分析時の誤差の発生を同条件にするために、今回の試料はすべて兵庫教育大学で分析を行った。分析項目は、降水量、電気伝導度(EC)、pHと、主要9イオン(Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , Cl^-)である。 H^+ イオン濃度はガラス電極法によりpHを測定し換算した。pH測定には、複合ガラス電極(堀場6328)とpHメーター(堀場M-8L)を用いた。ECは導電率計(堀場C-172)を用いて測定した。

また、主要9イオンの測定には、イオンクロマトグラフ装置(Dionex 2000i)を用いた。陽イオン測定は分離カラムCS12とCSRS型イオン交換膜式サブレッサーで行い、陰イオン測定は分離カラムAS4AとASRS型イオン交換膜式サブレッサーを用いた。実験に用いた蒸留水は、2回蒸留水を超純水製造器(日本ミリポア製Milli-Q Jr.)により処理したものを用いた。試薬はすべて特級をそのまま用いた。なお、イオンクロマトグラフ用標準溶液には東亜電波工業製標準溶液を使用した。雨水試料の保存、取り扱い等については、環境庁の酸性雨調査マニュアルに従った¹⁷⁾。

3 結果と考察

3.1 降水量の地域及び季節変化

Fig. 2に日本海側9箇所の降水量の経月変化を示した。

Fig. 2 Regional and seasonal changes of precipitation amount

今回の調査期間では、全体的に2000年7月、8月に降水量が少なかった。一般に降水の汚染過程には、雨雲が移動過程に大気中の汚染物質を捕捉するrain-outと、降水が起るときに、大気中の汚染物質を捕捉するwash-outがある。一般的に、wash-outはその地域内発生 of 汚染物質の影響を受けやすく、rain-outは遠距離輸送の汚染物質の影響を受けやすい。今回の調査では、福岡、萩、米子の2000年11月、12月の降水にwash-out的な傾向が見られるが、それ以外の季節及び地域では遠距離輸送の寄与の大きなrain-outが大きいと考えられる。

3・2 海塩起源イオンの地域及び季節変化

今回の降水の採水地点は日本海の海岸線に近く、風向きによって、海から飛来する海塩起源のイオンを多く含む。Fig. 3, 4は、縦軸に採水地点、横軸に採水月(2000年7月～2001年6月)をとって、海水中に多く含まれる Na^+ イオン、 Cl^- イオン、 Mg^{2+} イオン及び K^+ イオンの濃度を三次元的にプロットしたものである。ここで用いた濃度は当量濃度(equiv l^{-1})で、各週の降水試料中の濃度と降水量から、その週の沈着量を計算し、月単位で合計して、その月の降水量で除した「降水量で重み付けした月平均濃度」である。

Fig. 3 Regional and seasonal changes of sodium ion concentration and chloride ion concentration

Fig. 3, 4を見ると、 K^+ イオン以外の、 Na^+ イオン、 Cl^- イオン、 Mg^{2+} イオンはよく似たパターンを示し、海塩からの寄与と考えられる。 K^+ イオンは、後述するように、海塩からの寄与とジェット気流からの寄与があると考えられる。これらの海塩起源のイオンは、11月から4月に至る冬季の北西季節風の強い時期に濃度が大きく、日本海からもたらされていることが分かる。鳥取や秋田で8月に濃度の高いのは台風の影響である。

3・3 降水 pH の地域及び季節変化

Fig. 5に各採水地点における降水の月平均pHを示した。このpHの値は、降水量で重み付けした水素イオン濃度の月平均値から、pHに再変換したものである。この図から、全体的に9月ぐらいから降水のpHが低下して、2月、3月と上昇し、再び5月にpHが低下していることが

Fig. 4 Regional and seasonal changes of magnesium ion concentration and potassium ion concentration

分かる。また、石川、福井、鳥取付近で、11月から1月に最も pH の低い降水があることが分かる。一方、米子、萩、福岡と西南部に行くほど、早い時期から pH の上昇が見られる。

一方、Fig. 6 の上図に、降水量で重み付けした水素イオン濃度の月平均値を三次元的に示した。福井・鳥取から萩にかけて、11月と12月の降水中の水素イオン濃度が非常に大きくなっていることが分かる。一方、Fig. 6 の下図は、酸性汚染物質の目安となる非海塩硫酸イオン (nss-SO_4^{2-}) と NO_3^- イオンの当量濃度の和から、アルカリ性の汚染物質の目安となる非海塩カルシウムイオン (nss-Ca^{2+}) と NH_4^+ イオンの当量濃度の和を引いたものである。ここで、降水試料中の Na^+ イオンは、すべて海塩由来と考え、海塩由来と非海塩由来の寄与のあるイオンについては、その海塩由来の濃度の寄与 (ss-) を、 Na^+ イオン濃度

Fig. 5 Regional and seasonal changes of pH

との比から計算した¹²⁾。また、それ以外のイオン濃度を非海塩由来 (nss-) と考えた。実際、Fig. 6 の二つの図はよく似た傾向を示しており、今回の降水試料中の水素イオン濃度は、他の特定の単独イオンによるのではなく、 nss-SO_4^{2-} イオン、 NO_3^- イオン、 nss-Ca^{2+} イオン、 NH_4^+ イオンのバランスで決まっていることが分かる。

3・4 酸性汚染物質とアルカリ性汚染物質

ここで、降水を酸性にする汚染物質の目安として、Fig. 7 に nss-SO_4^{2-} イオンと NO_3^- イオンの当量濃度の地域及び季節変化を、降水に対してアルカリとして働く汚染物質の目安として nss-Ca^{2+} イオン、 NH_4^+ イオンの当量濃度の地域及び季節変化を Fig. 8 に示した。

Fig. 7 から分かるように、福井から秋田では、10月から1月にかけて、 nss-SO_4^{2-} イオンの濃度が大きくなっており、また、Fig. 8 からほぼ同じ領域で NH_4^+ イオンも大きくなっている。このことから、日本海側の冬季の酸性雨は、硫酸と硫酸アンモニウムが冬季の季節風により中国大陸から輸送されてきたと考えられる⁴⁾。

山本らの試算によれば中国国内の SO_2 の放出は、20.0 (1987), 21 (1990), 28.2 Tg y^{-1} (1995) のように増加しており、その発生源の約 92% は石炭の使用による⁸⁾。1995 年の統計では、東アジアの国々における SO_2 の総放

Fig. 6 Regional and seasonal changes of hydrogen ion concentration and the difference between the sum of nss-sulfate ion and nitrate ion, and that of nss-calcium ion and ammonium ion

Fig. 7 Regional and seasonal changes of nss-sulfate ion concentration and nitrate ion concentration

出量に占める中国の割合は88%と見積もられている。このことから、中国を発生源とするSO₂の日本への長距離越境汚染の増加も避けられない。

一方、著者らのグループが、1992年から1994年にかけて秋田県で調査した結果では、秋田の降水中のNO₃⁻イオン濃度は夏に高く、冬に低いものであり、この夏のNO₃⁻イオンの増加を地域発生のものであると考えた¹¹⁾¹²⁾。このことは、Fig. 7において、秋田や柏崎では冬に硝酸イオンが少なく、3月以降の春先や7、8月に多くなっていると対応する。しかしながら、同じ日本海側でありながら、12月の富山、石川の降水や、鳥取、米子の冬季の降水にNO₃⁻イオンが含まれており、日本列島の北部と南側では、硝酸の越境汚染に違いがあることが分かる。

従来は、硫酸の越境汚染だけが強調されてきたが、近

年、中国の経済的な成長に伴い、NO_x放出量の増加が報告されている^{5)~7)}。Aardenneらによれば、1990年における中国、日本、韓国におけるNO_xの放出は、それぞれ、8.27、2.47及び0.98 Tg-NO₂であったが、2020年には、32.4、4.3及び4.6 Tg-NO₂まで増加すると見積もられている⁷⁾。今後、日本へのNO_xの越境汚染の増加が予想され、また、日本国内での地理的な違いが顕著化する可能性がある。

一方、Fig. 8から分かるように、アルカリ性汚染物質の目安であるNH₄⁺イオンが、2000年11月から2001年2月という冬季においても、ほぼ全域の降水中に見られるのに対して、nss-Ca²⁺イオンは、冬季には福岡、萩以外の地域ではほとんど見られない。冬季のnss-SO₄²⁻イオンとNH₄⁺イオンは、硫酸と硫酸アンモニウムとして、日本に輸送されていると考えられる⁴⁾。

Fig. 8 Regional and seasonal changes of ammonium ion concentration and nss-calcium ion concentration

3.5 ジェット気流によって飛来する汚染物質

Fig. 7, 8をよく見ると, nss-SO_4^{2-} イオン, NO_3^- イオン, NH_4^+ イオン, nss-Ca^{2+} イオンのすべての濃度が, 3月と4月に増加している. この原因について種々調査した結果, 2001年においては1月から4月にかけてジェット気流(正確には, 亜熱帯ジェット気流)が日本列島を通過していることが分かった. そこで, 採水地点9箇所の上空をジェット気流が通過した時期をFig. 7, 8の上に書いてみると, それは, Fig. 7の NO_3^- イオンやFig. 8の nss-Ca^{2+} イオン等が3月と4月に増加している部分に完全に一致した. このことから, 3月から4月にかけて, これらのイオンがジェット気流によって大量にもたらされていることが分かった.

ジェット気流による中国大陆からの物質輸送については, 種々の報告がある. Ca^{2+} イオンを含むのは土壤粉塵

であり, 「黄砂」として知られている. 井上らによって, 降水中の黄砂由来の可溶性並びに不溶性成分が調べられており, その化学的, 物理的, 鉱物学的な特徴から, 中国の砂漠地方から飛来した広域風成塵であることが確かめられている¹⁹⁾²⁰⁾.

通常, 上空 10 km 付近には季節に関係なく, ユーラシア大陸からの強い偏西風ジェット気流が吹いているが, 春先から夏には亜熱帯ジェット気流が北緯 40° 付近の中国上空を吹くようになり, その通り道には, ゴビ砂漠などの乾燥地帯や中国中緯度の工業地帯や人口密集地帯があり, それらが大量の風成塵(黄砂)と酸性物質を日本に輸送することになる²⁰⁾.

3.6 主成分分析による汚染イオン種のグルーピング

更に今回の調査で得られた降水の分析データを主成分分析法により解析してみた. 主成分分析には, 亜硝酸イオンを除く, 主要9イオン(H^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-)の濃度を用いた. この際, イオンによって濃度の平均値やばらつきが違うので, 個々のイオンについて, そのイオンの平均濃度を引き, 標準偏差で規格化した値を用いた²¹⁾.

ここでは, 主成分を3個抽出した場合の結果を示す. この場合, 第1主成分は主に全体としての平均的な情報を与え, 第2主成分と第3主成分に, 個々のイオンの特徴が現れる. そこで, Fig. 9の横軸に第2主成分の loading 値, 縦軸に第3主成分の loading 値を取り, 個々のイオンに相当する点をプロットしてみた. Fig. 9で, 9個のイオンは3個のグループに分類され, (I) 海塩起源イオン(Na^+ , Mg^{2+} , Cl^-), (II) 非海塩的な性格の強いイオン(NH_4^+ , Ca^{2+} , NO_3^- , SO_4^{2-} , K^+), (III) 酸の実体(H^+)の三つのグループに分けられた. ジェット気流によってもたらされる量が多いので, 冬季の北西季節風によって飛来する硫酸と硫酸アンモニウムから成る酸性の汚染物質は, その H^+ イオンのみが第3のグループとして抽出されている. また, Fig. 4で海塩起源の Mg^{2+} イオンと並べて図示した K^+ イオンは, 海塩起源のグループ(I)と, 非海塩的な性格の強いグループ(II)の中間に位置している. このことは K^+ イオンが, 海塩とジェット気流の両方によって輸送されていることを表している.

4 結 論

福岡市から秋田市までの日本海側の9箇所では2000年7月から2001年6月までの1年間, 1週間降水を採取し, 降水中の汚染イオンの濃度の地域差と季節的変動について検討した. その結果, 降水中の主要イオンは三つの汚染グループ(海塩起源物質, 硫酸及び硫酸アンモニウムのグループ, ジェット気流によってもたらされるグループ)に分

Fig. 9 The plots of loading of the principal component 2 against that of the principal component 3 for ions (grouping of ions)

Fig. 10 Annual and seasonal changes of nss-calcium ion concentration for precipitation samples collected at Yashiro town (1991 ~ 2003)

けることができた。

今回の調査の結果, ジェット気流 (亜熱帯ジェット気流) によってもたらされるグループの寄与が, 3~4 月に非常に大きかったが, 毎年, ジェット気流が日本上空を通過する時期や回数は異なる。兵庫教育大学では, 1991 年から降水組成の継続調査を行っているが, Fig. 10 の縦軸に調査年を, 横軸に季節をとって nss- Ca^{2+} イオンの濃度を三次元的に図示した。この図から, 1998 年ごろから nss- Ca^{2+} イオンの春先の飛来が増加していることが分かる。しかし, 冬季の海塩起源グループや, 硫酸及び硫酸アンモニウム汚染グループと異なって, ジェット気流によってもたらされる汚染グループは, 毎年同じ時期に飛来しているとは限らない。今後も酸性雨調査を継続し, ジェット気流の影響について考慮することが必要であると考えられる。

本研究を行うに当たり, 平成 11・12 年度において, 日本生命財団及び CREST (Core Research for Evolutional Science and Technology) から研究助成をいただいた。記して感謝します。

(2004 年 5 月, 第 65 回分析化学討論会において一部発表)

文 献

- 1) H. Hara, E. Ito, T. Katou, Y. Kitamura, T. Komeiji, M. Oohara, T. Okita, K. Sekiguchi, K. Taguchi, M. Tamaki, Y. Yamanaka, K. Yoshimura: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 2691 (1990).
- 2) N. Fukuzaki, T. Oshio, I. Noguchi, M. Matsumoto, S. Morisaki, M. Oohara, M. Tamaki, T. Hiraki: *Chemosphere*, **38**, 411 (1999).
- 3) 馮 延文, 小倉紀雄, 馮 宗煒: 陸水学雑誌, **60**,

- 185 (1999).
- 4) K. Murano, H. Mukai, S. Hatakeyama, O. Oishi, A. Utsunomiya, T. Shimohara: *Environ. Poll.*, **102**, S1, 321 (1998).
- 5) S. Hameed, J. Dignon: *Atmos. Environ.*, **22**, 441 (1988).
- 6) H. Akimoto, H. Narita: *Atmos. Environ.*, **28**, 213 (1994).
- 7) J. A. van Aardenne, G. R. Carmichael, H. Levy, II, D. Streets, L. Hordijk: *Atmos. Environ.*, **33**, 633 (1999).
- 8) 山本浩平, 星野順至, 吉田知央, 笠原三紀夫: 大気環境学会誌, **34**, 435 (1999).
- 9) Y. Xu, G. R. Carmichael: *Atmos. Environ.*, **33**, 3473 (1999).
- 10) T. Ozeki, K. Koide, T. Kimoto: *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 1638 (1995).
- 11) T. Ozeki, K. Koide, N. Ogawa, T. Adzuhata, M. Kajikawa, T. Kimoto: *Anal. Sci.*, **13**, 169 (1997).
- 12) 小川信明, 菊池良栄, 後藤 博, 梶川正弘, 尾関徹: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **47**, 503 (1998).
- 13) T. Adzuhata, T. Okamura, J. Inotsume, R. Kikuchi, T. Ozeki, M. Kajikawa, N. Ogawa: *Water, Air, and Soil Pollution*, **130**, 337 (2001).
- 14) T. Adzuhata, J. Inotsume, T. Okamura, R. Kikuchi, T. Ozeki, M. Kajikawa, N. Ogawa: *Anal. Sci.*, **17**, 71 (2001).
- 15) T. Ozeki, T. Okada, N. Ogawa, M. Kajikawa: *Anal. Sci.*, **17**, Supplement, i457 (2001).
- 16) 菊池良栄, 預幡哲也, 岡村朋子, 岩田吉弘, 尾関徹, 世良耕一郎, 梶川正弘, 小川信明: 天気, **49**, 457 (2002).
- 17) 環境庁大気保全局: 酸性雨等調査マニュアル (改訂版), (1990).
- 18) J. I. Drever: "The geochemistry of natural waters", 2nd Ed., p. 266 (1988), (Prentice Hall, Englewood Cliffs,

- NJ).
- 19) 井上克弘, 張 一飛, 成瀬敏郎: 日本土壤肥科学雑誌, **65**, 619 (1994).
- 20) 井上克弘, 濱浦尚生, 平館俊一郎, 葛西 攻: 日本土壤肥科学雑誌, **69**, 445 (1998).
- 21) P. Zhang, N. Dudley, A. M. Ure, D. Littlejohn: *Anal. Chim. Acta*, **258**, 1 (1992).

要 旨

近年, 冬季に中国大陸から越境汚染物質が飛来し, 日本海側地域の降水の酸性化を起こしている. しかし, 飛来物質の量や組成は同じ日本海側でも地域により違いが見られる. そこで, 2000 年 7 月から 2001 年 6 月まで 1 年間, 日本海側 9 箇所 (福岡市, 萩市, 米子市, 鳥取県気高郡, 鯖江市, 石川県河北郡, 富山市, 柏崎市, 秋田市) において, 1 週間降水を採取し, 降水の汚染の地域的な違いを調査した. いずれにおいても, 10 月から 2 月に降水 pH が低下した. また, 海塩由来の Na^+ イオン, Cl^- イオンの濃度も冬季に増加した. すべての地点で, 3 月, 4 月に nss-Ca^{2+} イオン, nss-SO_4^{2-} イオン, NO_3^- イオン, NH_4^+ イオンが増加した. これらの汚染物質の飛来には冬季の季節風と春先のジェット気流が寄与していることが分かった. 今回, このデータに主成分分析法を適用し, 汚染物質中の主要 9 イオンのグルーピングを行った.