

福井県における降水中の無機元素成分の解析

岩井 直樹

Analysis of Inorganic Elements in Rainwater in Fukui Prefecture

Naoki Iwai

1. はじめに

福井県では、昭和 42 年度から酸性雨調査を開始し、平成 3 年度からは全国の酸性雨調査を統一的に実施する全国環境研協議会の酸性雨広域大気汚染調査に参画し、その中で当県の地域特性の把握に努めてきた。

この調査では、降水の pH だけでなくイオン成分も対象とし、日本海側で H^+ や SO_4^{2-} の沈着量が多いことなどを明らかにしてきた^{1,2)}。さらに平成 24 年度からは近畿・東海・北陸の地方環境研究所とともに無機元素成分を加えた調査に取り組んできた。

本報では、平成 24～令和 4 年度に実施した酸性雨調査のうち、無機元素成分に関して成分構成や経年・年間変動について解析した結果を報告する。

2. 方法

2. 1 調査地点等

- (1) 調査地点 福井県衛生環境研究センター屋上（福井市原目町）
- (2) 採取方法 降水時のみ受水部が開く降水時間開放型採取装置（WET ONLY 採取）を用い、原則 1 週間単位で降水を採取
- (3) 調査項目 降水量、pH、電気伝導率（EC）、イオン成分 7 項目、無機元素成分 21 項目
無機元素成分は試料に硝酸を添加後、ICP-MS により測定
- (4) 対象期間 平成 24～令和 4 年度
- (5) 大気中の無機元素成分調査の調査地点と試料採取時期
 - ① PM_{2.5} …大気汚染測定局福井局（福井市豊島町）で四半期ごとに 14 日間、1 日単位採取（H25～）
 - ② 有害大気汚染物質 …大気汚染測定局福井局で四半期ごとに 1 日（24 時間）採取

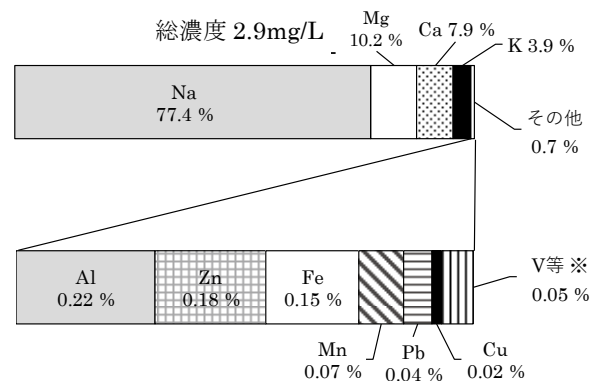
3. 結果および考察

3. 1 降水中の無機元素成分濃度と構成比

降水中の無機元素成分について、平成 24～令和 4 年度までの平均濃度および構成比を図 1 に示した。分析対象とした 21 無機元素成分の合計濃度は、11 年間の平均で 2.9 mg/L であり、そのうち Na、Mg、Ca および K の 4 項目で 99% を占めていた。また、これら 4 成分は、イオン成分の測定結果から、大部分がイオン成分で構成されていた。なかでも Na および Mg は、約 9 割を占め、そのイオン成分が既報³⁾により海塩起源と推察されている。また、Na と Mg の濃度比率 (1:0.127) が、海水中的の Na^+ と Mg^{2+} 組成比 (1:0.12)⁴⁾ にはほぼ等しいことから、Na および Mg は主に海塩起源であると

考えられる。このため、無機元素成分総量は海塩の影響を大きく受けると考えられる。

これらの 4 元素を除く、「その他」には Al、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Mo、Ag、Cd、Tl および Pb の 17 元素が含まれるが、その構成比は合計 0.7% とごくわずかであった。



成分割合は小数点第一位以下を四捨五入して表示しているため、合計は 100% にならない。

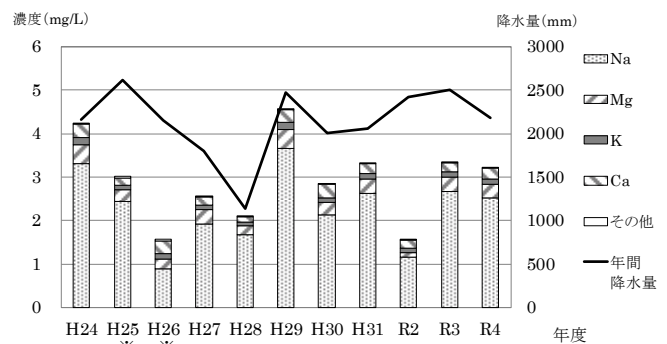
※ V 等：V、Cr、Co、Ni、As、Se、Mo、Ag、Cd、Sb および Tl

図 1 降水中の無機元素成分の構成比

3. 2 無機元素成分濃度と構成比の経年変動

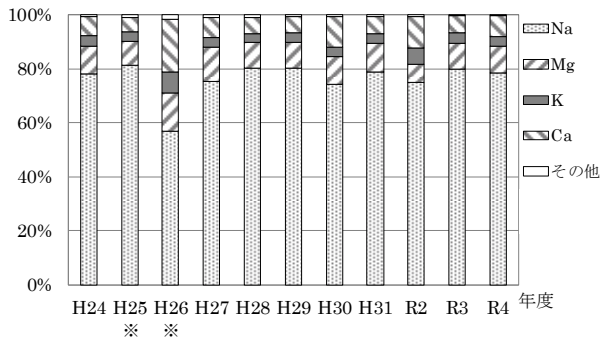
次に無機元素成分の年平均濃度の推移を図 2 に、構成比の推移を図 3 に示した。

無機元素成分の平均濃度は年度により大きく増減している。一方、主成分の構成比は 3.1 項で示したのものから大きな変化はない。総濃度の変動は、無機元素成分のおよそ 9 割を占める Na および Mg が主に海塩由来であり、海域・沿岸部の風況や降水量等の気象変動の影響を強く受けているためと考えられる。



※Na、Mg は H25 年度に 7 週間分、H26 年度に 9 週間分の欠測期間があり、K、Ca は H25 年度に 14 週間分の欠測期間があるため、参考値

図 2 降水中の無機元素成分平均濃度の経年変動



※図2の注釈に同じ

図3 降水中の無機元素成分濃度の構成比

3.3 微量無機元素成分の濃度と構成比

次に、イオン成分を主体とする Na、Mg、Ca および K 以外の無機元素成分の調査期間の平均濃度と総濃度に対する比を表1に示した。

Al、Fe および Zn を除くといずれも構成比は 0.1%未滿とごくわずかであった。ただし、これらの中には公共用水域や地下水の環境基準項目や要監視項目とされているものがあり、検出状況によっては河川や地下水等への影響が懸念される。基準等項目に該当するものが Zn を含め 9 元素あり（当該元素を以下、「水質基準金属元素」という。）、そのうち 6 元素が最大濃度で基準の 10 分の 1 以上検出されており、Pb および Zn は基準値を超過していた。

表1 微量無機元素成分の濃度と構成比

	平均濃度 (mg/L)	総濃度に対する比率	最大濃度 (mg/L)	基準等項目※
Al	0.0064	0.22%	0.25	
V	0.00018	<0.01%	0.0032	
Cr	0.00007	<0.01%	0.0021	
Mn	0.0021	0.07%	0.034	○ (0.2)
Fe	0.0042	0.15%	0.085	
Co	0.000033	<0.01%	0.0009	
Ni	0.00025	<0.01%	0.0044	○ (-)
Cu	0.00044	0.02%	0.089	
Zn	0.0051	0.18%	0.062	◎ (0.03)
As	0.00034	0.01%	0.0039	◎ (0.01)
Se	0.00025	<0.01%	0.0036	◎ (0.01)
Mo	0.00018	<0.01%	0.0062	○ (0.07)
Ag	0.000013	<0.01%	0.00044	
Cd	0.000041	<0.01%	0.00047	◎ (0.003)
Sb	0.000085	<0.01%	0.0012	○ (0.02)
Tl	0.000018	<0.01%	0.00039	
Pb	0.0013	0.04%	0.014	◎ (0.01)

※ ◎：環境基準、○：要監視項目

かっこ内は環境基準値または指針値（単位：mg/L）

3.4 水質基準金属元素の濃度推移

3.4.1 Pb および Zn の高濃度出現状況

表2に降水中の濃度が環境基準値を超過した Pb および Zn について、基準超過時の採取期間を示した。

Pb は、基準値超過は総検体 500 中 6 検体(週)で、全体の約 1%と少ないが、いずれも調査を開始した H24 年度から H25 年度と調査期間初期に見られ、おおむね冬季に出現していた。

この高濃度時を対象に、降雨のあった時間帯の上空 1500m を起点とする後方流跡線を図4に示した。いずれの高濃度時もそのほとんどが大陸を経由しており、高濃度時の Pb の発生源が主に越境由来であった可能性がある。

Zn は、11 検体で基準値超過しており、調査期間の前半 (H24～29 年度) に 8 検体、後半 (H30 年度～R4 年度) に 3 検体であり、R2 年度以降は超過していない。Pb と同様に調査期間後半の出現頻度が減少していた。しかし出現時期は 2～5 月が中心であり、Pb と傾向が異なっていた。

表2 Pb と Zn の高濃度（基準値超過）の出現時期

年度	Pb	Zn
H24	5.28 ～ 6.4	H24.3.26 ～ 4.1
	1.7 ～ 1.15	4.1 ～ 4.9
	1.15 ～ 1.21	5.7 ～ 5.14
	3.4 ～ 3.11	5.28 ～ 6.4 3.4 ～ 3.11
H25	12.2 ～ 12.9	12.27 ～ 1.6
	12.27 ～ 1.6	
H26		2.2 ～ 2.9
H29		2.19 ～ 2.26
H30		10.1 ～ 10.9
		2.12 ～ 2.18
R1		2.3 ～ 2.10

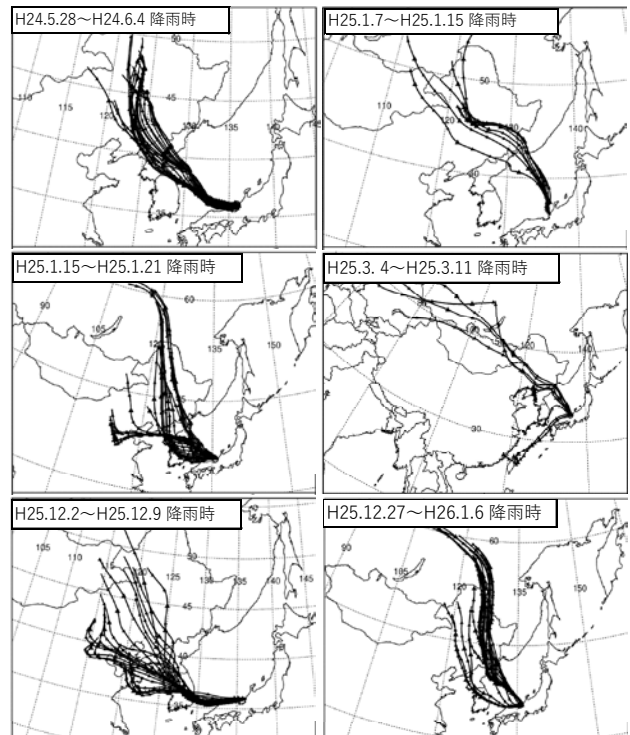


図4 Pb 高濃度時 (0.01 mg/L 以上) の後方流跡線

3. 4. 2 水質基準金属元素の濃度の経年推移

図 5(1)および図 5(2)に降雨中の水質基準金属元素および大気中の同元素濃度(PM_{2.5}および有害大気)の経年変動を示した。また、図 5(2)には pH ならびに主要陰イオン成分である SO₄²⁻および NO₃⁻の推移を併せて示した。

なお、2.1 項のとおり大気中の元素に係る調査は、調査地点が降水調査地点から 4 km 南西に位置する福井局であり、また、試料採取期間も異なることに留意が必要である。また、PM_{2.5} 成分分析と、有害大気については、公表されている R3 年度までの結果を使用した。

調査期間の前半(H24~29 年度)と後半(H30~R4 年度)の降水中の各平均値は、Mn を除きいずれの元素も低下していた。

大気中の元素濃度(PM_{2.5}および有害大気)についても同様の傾向を示しており、大気中の水質基準金属元素の濃度低下が降水中の濃度低下と関係していることが推察された。

この傾向は、図 5(2)に示した SO₄²⁻および NO₃⁻の濃度低下や pH の上昇とも連動していた。

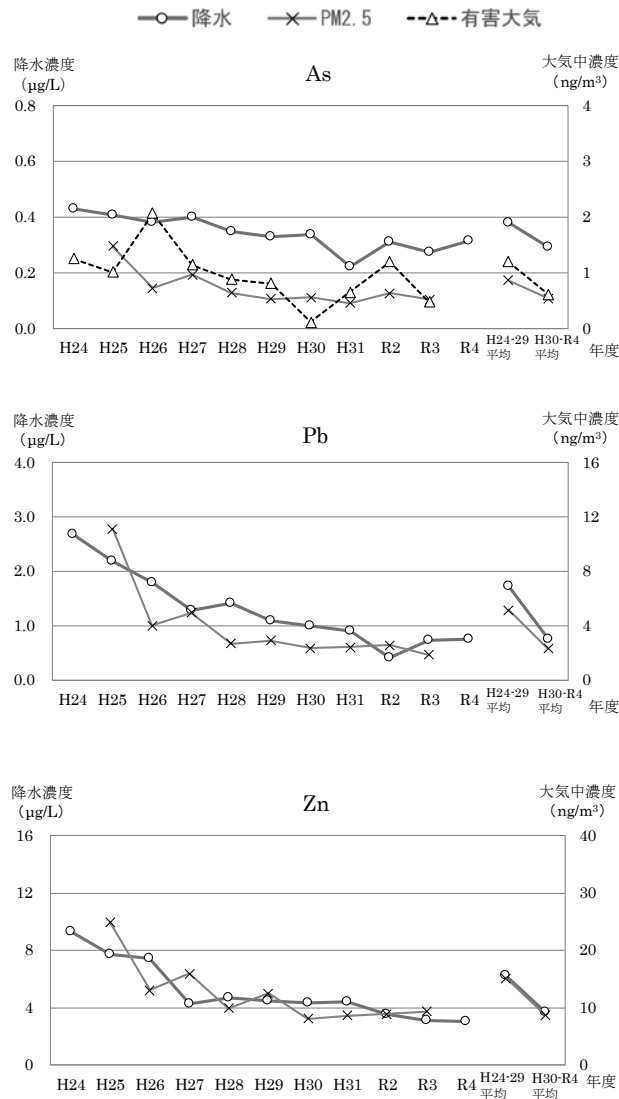
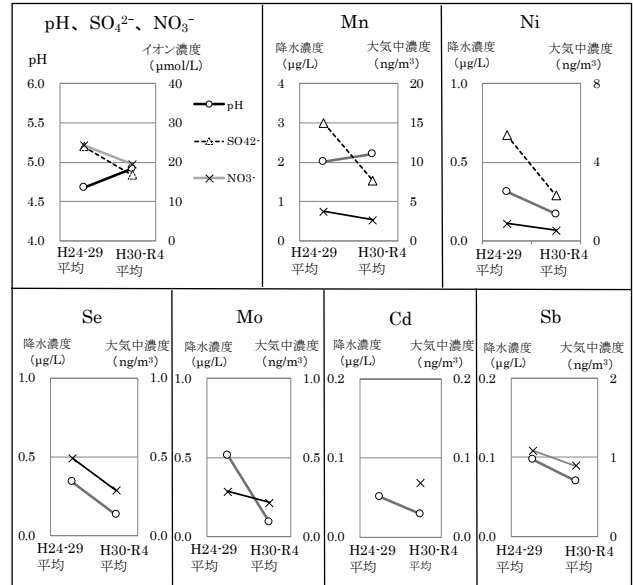


図 5(1) 降水中と大気中の水質基準金属元素の濃度推移

○—降水 ×—PM_{2.5} --△--有害大気



※ PM_{2.5} の Cd 濃度は H30 年度から測定
大気中濃度は H30~R3 年度までの平均

図 5(2) 降水中と大気中の水質基準金属元素の濃度推移

3. 4. 3 水質基準金属元素の年間変動

次に、水質基準金属元素の年間変動を図 6 に、沈着量の変動を図 7 に示した。また、各水質基準金属元素および SO₄²⁻の各月濃度を年間平均濃度で除したものを図 8 に示した。

また、全データを用いた水質基準金属元素および SO₄²⁻の間の相関係数を表 3 に示した。

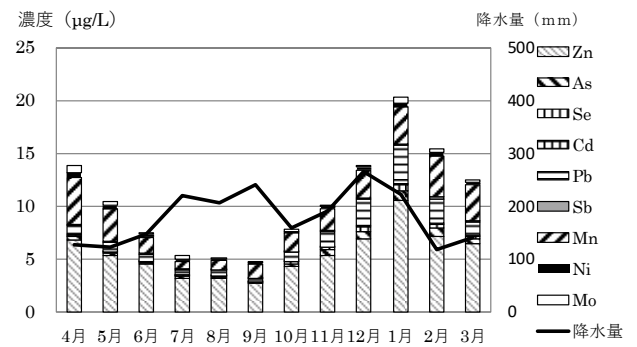


図 6 降水中水質基準金属元素等の月別濃度 (平均値)

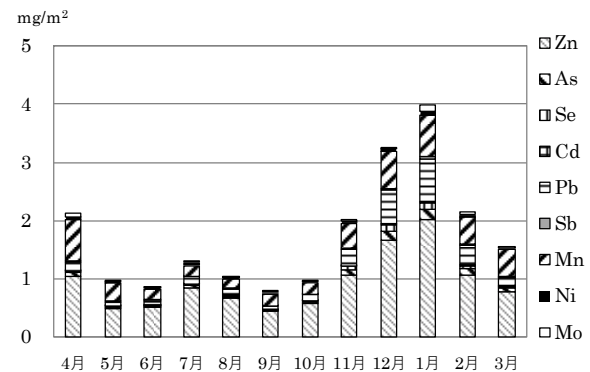
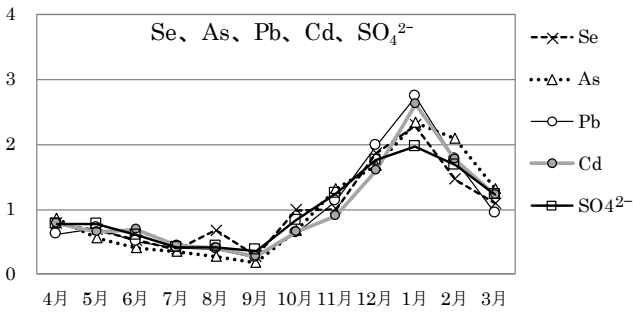


図 7 降水中水質基準金属元素の月別沈着量 (平均値)

4. まとめ

濃度比（月平均/年間平均）



濃度比（月平均/年間平均）

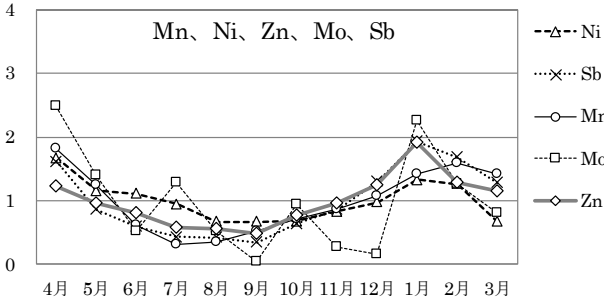


図8 各水質基準金属元素およびSO₄²⁻の年間濃度変動

3.4.1 項のとおり Pb の高濃度時は冬季に集中していたが、Mo を除く他の水質基準金属元素の濃度と沈着量も同様に1月を中心に高くなる傾向を示していた。ただし、図8のとおり、冬季とその他の季節で大きな差があるAs、Se、Cd、Pbと差が小さいその他の元素に大別された。

前者の変動傾向は、SO₄²⁻の変動とも類似しており、表3のとおり、SO₄²⁻を含めた各成分間で相関がみられた。

このことから、当該成分グループは、主な発生源が同じである可能性がある。そしてPbの高濃度時が越境由来と推察されたこと、SO₄²⁻が既報³⁾において冬季にその6割が移流由来と推察されていることから、これら成分の冬季における主たる発生源は越境由来と推察された。

なお、Znは先のグループ成分と相関がみられたが、表2や図8のとおり高濃度出現時期や年間濃度の幅も異なることから、これらグループとは異なる発生源の影響を受けている可能性がある。

表3 水質基準金属元素とSO₄²⁻の濃度の成分間の相関係数

	As	Se	Cd	Pb	Zn	Mn	Ni	Mo	Sb
SO ₄ ²⁻	0.76	0.71	0.79	0.73	0.75	0.68	0.38	0.07	0.73
As		0.56	0.75	0.70	0.63	0.56	0.32	0.10	0.76
Se			0.70	0.68	0.70	0.54	0.33	0.25	0.55
Cd				0.80	0.76	0.61	0.36	0.17	0.75
Pb					0.71	0.36	0.32	0.12	0.59
Zn						0.66	0.41	0.04	0.69
Mn							0.38	-0.02	0.69
Ni								0.00	0.54
Mo									0.05

降水中の無機元素成分濃度はイオン成分を多く含むNa、Mg、CaおよびKが大部分を占めている。年度による総濃度の変動は、海塩由来と推察されるNaおよびMgの変動によるものであり、主要元素の構成比率に大きな変化はない。

公共用水域や地下水の環境基準項目や要監視項目である9元素のうち、PbとZnで公共用水域や地下水に係る基準値超過が調査期間前半(H24~H29年度)を中心に見られた。直近5年間の平均濃度はその前の期間に対し、ほとんどの元素で減少傾向にあり、大気中の同元素濃度の低下、降水中のpHの上昇およびSO₄²⁻等のイオン成分濃度の低下と連動していた。

Pbの基準値超過は調査期間初期(H24~H25年度)の冬季に限られ、その原因として越境由来の可能性が推察された。

水質基準金属元素はほとんどが冬季に高い。特に、As、Se、CdおよびPbは高濃度を示しており、その要因として越境由来が示唆された。

参考文献

- 1) 藤田大介: 福井県における酸性沈着調査結果—平成21~30年度の調査結果について—, 衛生環境研究センター年報, 19, 68-71 (2020)
- 2) 落井勅, 植山洋一: 県内4地点における酸性降下物調査結果について, 衛生環境研究センター年報, 7, 82-86 (2008)
- 3) 高岡大 他: 全国からみた福井県の酸性雨の特徴とその要因, 福井県衛生環境研究センター年報, 16, 36-45 (2017)
- 4) 野崎義行: 最新の海水の元素組成表(1996年版)とその解説, 日本海水学会誌, 51-5 (1997)