

香川県における酸性雨調査 (第16報)

—— 高松市における雨水の性状 ——

Acid Precipitation Survey in Kagawa Prefecture (XVI)

— Chemical Components of Rainfall in Takamatu City —

勝間 孝 鈴木 佳代子 石川 英樹 西原 幸一
Takashi KATUMA Kayoko SUZUKI Hideki ISHIKAWA Kouichi NISHIHARA

合田 順一
Junishi GOUDA

Acid rain samples collected in Takamatu City totalled to 189 in the three years ranging from 1995 April to 1998 March. They were measured out in pH, EC and ion components. The results were compared with the Acid Precipitation Survey in Kagawa Prefecture(XIII). The weighted average of pH value was 4.61 in this period. The lowest one was 3.52 recorded in a rain on April 23rd, 1997, the highest was 6.2 on July 7th, 1997 and the highest monthly weighted average was 5.55 in August, 1995.

Both average anion concentration and average cation concentration were $90\mu\text{eq/l}$ in the period of April, 1995 and March, 1998. Their value was less than $100\mu\text{eq/l}$ which was reported in the former Acid Precipitation Survey in Kagawa Prefecture(XIII). About 30% of sea salt was found in the ion components. The rainfall was $155\text{meq/m}^2/\text{year}$ in 1997, whose value was between 127 and $208\text{meq/m}^2/\text{year}$ reported in the Survey.

はじめに

産業革命は人々に豊かな社会を約束する一方で石炭や石油などの化石燃料をはじめあらゆる資源の大量使用をもたらした。また人口を支える食糧増産の圧力は開墾による耕地面積の増大と肥料の大量投入をもたらした。このような急速な経済活動に伴う様々な人間活動は環境に大きなインパクトを与え、自然生態系のバランスを崩す結果となり、地球の温暖化、オゾン層破壊、酸性雨などの環境問題を引き起こした。

酸性雨はヨーロッパや北米において森林や湖沼への影響として現れ、近年東アジアにおける急激な環境悪化が問題となり、国際的な取り組みが求められている。

香川県では高松市で昭和59年9月から昭和62年3月にかけて自動雨水採取装置を用いて初期降雨を採取し、pHを中心とした調査を行った。その後、環境庁方式のろ過式採取装置を併用して一週間毎の雨水と一雨の酸性雨調査を行っている。

昭和62年6月から平成6年3月までの一雨毎の結果については香川県における酸性雨調査(第13報)¹⁾で報告ず

みである。今回平成7年4月から平成10年3月までの一雨ごとの結果を報告し、前回の調査と比較検討しようとするものである。

調査方法

1. 調査地点

香川県高松市合同庁舎屋上(高松市松島町一丁目17番28号)

2. 調査期間

平成7年4月1日～平成10年3月31日

3. 採取方法

自動雨水採取装置(株)小笠原計器製作所US-300型)を用い、一雨ごとに採取した。採取した試料はpH及びEC測定後、 $0.22\mu\text{m}$ のミリポアフィルターでろ過し、測定に供するまで冷暗所で保存した。

4. 測定項目及び測定法

pH：ガラス電極法(岩崎硝子(株)製 M-135)

EC：導電率計(電気化学計器(株)製 A0-6)

陰イオン

[硫酸イオン(SO_4^{2-})]

[硝酸イオン(NO_3^-)]

[塩化物イオン(Cl^-)]

：イオンクロマトグラフ法(Dionex社製DX-AQ)

陽イオン

平成7年度

[アンモニウムイオン(NH_4^+)]：インドフェノール法

[カルシウムイオン(Ca^{2+})]：原子吸光法

[マグネシウムイオン(Mg^{2+})]：原子吸光法

[カリウムイオン(K^+)]：原子吸光法または
炎光光度法

[ナトリウムイオン(Na^+)]：原子吸光法または
炎光光度法

平成8年度及び9年度

[アンモニウムイオン(NH_4^+)]

[カルシウムイオン(Ca^{2+})]

[マグネシウムイオン(Mg^{2+})]

[カリウムイオン(K^+)]

[ナトリウムイオン(Na^+)]

：イオンクロマトグラフ法(Dionex社製DX-AQ)

イオンクロマトグラフの測定条件

・分離カラム

陰イオン：IonPac AS4A-SC 250mmx4mmID

陽イオン：IonPac CS12 250mmx4mmID

・ガードカラム

陰イオン：IonPac AG4A-SC, 50mmx4mmID

陽イオン：IonPac CG12, 50mmx4mmID

・溶離液

陰イオン：1.8mmol Na_2CO_3 +1.7mmol $NaHCO_3$, 1.5ml/min

陽イオン：20mmol メタンスルホン酸1.0ml/min

・サプレッサー：(リサイクルモード)

陰イオン：ASRS-I, 4mm

陽イオン：CSRS-I, 4mm

・試料注入法：オートインジェクター(安部商事(株)
ATS-50)

・試料注入量：15 μ l

・検出器：電気伝導度計

調査結果及び考察

1. 降水量

表1に平成7年4月から平成10年3月までの高松地方気象台における年間降水量²⁾を示す。期間中の降水量は920~1096.5mmで平均値1147.2mm²⁾を下回った。図1に香川県高松合同庁舎屋上(以下高松とする)及び高松気象台における月間降水量の経月変化を示す。高松の降水量は自動雨水採取装置で採取した貯水量から算出したものである。データには測定点の違いや1ヶ月の算定法により多少のずれがあるが、殆ど同じ挙動を示した。表2に一雨ごとの降水量頻度を示す。1mm未満の降雨が全体の9.5%、10mm未満の降雨が全体の53.4%を占め、一方50mm以上の降水量の多い雨は全体の約7%であった。前回の調査では¹⁾1mm未満の降雨が13.5%、10mm未満の降雨が60%、50mm以上の雨の割合が約7%であることから、降雨量の変化は殆どなかった。

表1. 年間降水量

	(mm)		
	H7	H8	H9
降水量	998.5	920.0	1096.5

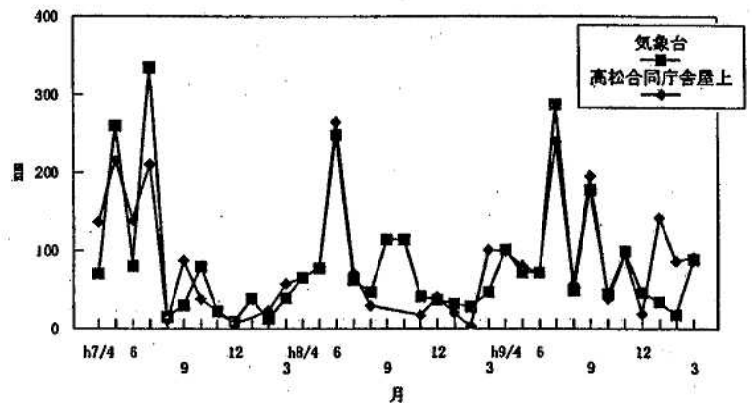


図1. 降水量の経月変化

表2. 降水量の頻度

降水量	降水頻度	割合(%)
1mm未満	18	9.5
1mm以上10mm未満	83	43.9
10mm以上20mm未満	34	23.2
20mm以上30mm未満	17	8.9
30mm以上40mm未満	6	3.2
40mm以上50mm未満	13	3.7
50mm以上100mm未満	9	6.9
100mm以上	1	0.5
計	189	100

2. 降水のpH

図2に期間中における一雨降水のpHの月間平均値の経月変化を、表3に月別の平均pHを表4に年間平均値を示す。期間中のpHの月間平均値の最低値のpHは3.95（平成9年2月），最高値は5.55（平成8年8月）であった。月別の変化では春期の4，3月にpH4.8，冬期の11，12月に4.3でその他の月では4.4～4.6であった。期間中の年間のpHの最低値は4.56（平成7年度），年間の最高値は4.66（平成9年度）であり加重平均（降水量で重みづけした値）値は4.61であった。前回の報告では以下のとおりであった。月別の加重平均の最低値は4.11，最高値は5.39であり寒候期の12，1，3月では4.4，暖候期の7，8，9，11月に4.7でそれ以外の月では4.6程度であった。また年度別の加重平均値については最低値が4.48，最高値が4.75であり調査期間の加重平均値は4.63であった。これらのことから，降水量と同様に前回の調査と殆ど変化なかった。

次に一雨降水毎のpHの出現状況のヒストグラムを図3に示す。階級別では4.4～4.6で17.9%と最も多かった。降水ごとのpHの最低値は3.52（平成9年4月23日）で，最高値は6.2（平成9年7月7日）であった。これらの結果と前回調査の結果（階級別においては4.4～4.6で19.2%，最低値3.41，最高値7.63）とを比較したところ殆ど変化なかった。よって降水中の酸性化は進んでいないと判断した。

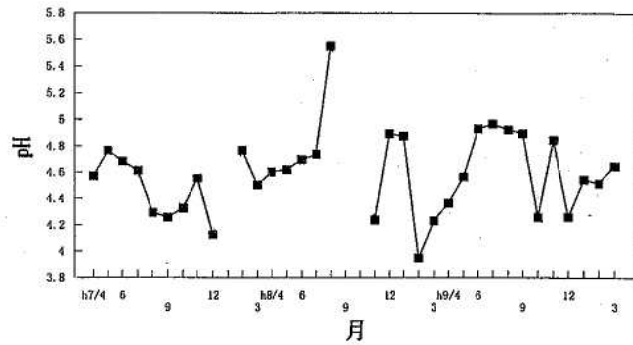


図2. pHの経月変化

表3. pHの月別変化

月	pH
4	4.8
5	4.4
6	4.6
7	4.4
8	4.4
9	4.4
10	4.6
11	4.3
12	4.3
1	4.5
2	4.6
3	4.8

表4. pHの年間平均値

pH	
H7	4.56
H8	4.58
H9	4.66
平均	4.61

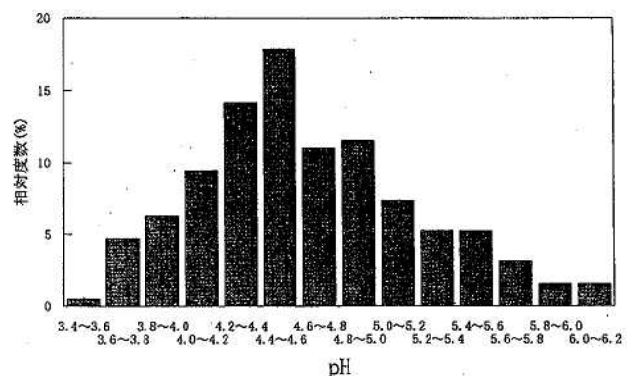


図3. pHの階級別頻度分布

3. 降水イオン成分濃度及び海塩粒子の影響

表5に期間中のECの月別平均値を、表6に経年変化を示す。ECの月別平均値は4月から9月の暖候期においては4、6月を除いて平均値19.8前後の値であるが、11月、1月を除いた10月から3月までの寒候期では平均値の1.4から1.9倍の値を示した。経年変化では平成7年度に最も高い値を示したが年度による差は殆どなかった。

表7にイオン成分の月別平均値を、表8に経年変化を示す。前回の一雨調査で月別のイオン成分は台風の影響により Na^+ 、 Cl^- 等の海塩由来成分が8月から高くなる傾向を示した。今回の結果では全成分とも8月に最も高くなる傾向を示し、この原因は台風の影響と推測され前回とよく似た結果であった。また、前回調査では台風の影響により年度によって差があったが、今回の調査では毎年度台風は上陸したが年度による差がみられなかった。

表5. ECの月別変化

月	EC
4	23.6
5	16.1
6	13.4
7	15.6
8	15.0
9	18.8
10	37.4
11	20.6
12	35.0
1	21.7
2	27.0
3	30.1

表6. ECの年間平均値

EC	
$\mu\text{S}/\text{cm}$	
H7	21.4
H8	18.2
H9	19.4
平均	19.8

表7. 降水イオン成分の月別変化

月	SO_4^{2-} mg/l	NO_3^- mg/l	Cl^- mg/l	NH_4^+ mg/l	Ca^{2+} mg/l	Mg^{2+} mg/l	K^+ mg/l	Na^+ mg/l
4	1.62	1.07	0.61	0.51	0.29	0.05	0.03	0.29
5	2.37	1.85	0.79	0.61	0.30	0.08	0.07	0.48
6	1.88	1.22	0.44	0.54	0.27	0.04	0.05	0.26
7	2.47	1.82	1.67	0.73	0.38	0.11	0.08	0.78
8	4.22	4.04	2.38	1.14	0.84	0.20	0.19	1.32
9	2.32	1.86	1.08	0.56	0.25	0.09	0.10	0.68
10	2.70	2.27	1.19	0.76	0.66	0.11	0.10	0.68
11	2.89	2.08	1.16	0.78	0.43	0.11	0.14	0.79
12	3.26	2.81	1.10	0.95	0.58	0.16	0.16	0.99
1	2.08	1.71	1.10	0.47	0.24	0.10	0.10	0.73
2	1.94	1.70	1.01	0.48	0.22	0.08	0.07	0.50
3	1.68	1.29	0.67	0.71	0.34	0.08	0.10	0.46

表8. 降水イオン成分の経年変化

	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
H7	2.19	1.47	0.54	0.62	0.31	0.05	0.06	0.31
H8	1.88	1.47	0.56	0.47	0.36	0.06	0.06	0.29
H9	1.87	1.55	0.89	0.50	0.22	0.08	0.09	0.50

表9に期間中の各イオン成分濃度(μeq/l, 以下濃度という), 標準偏差(SD値)及び変動係数(CV)を示す。期間中濃度の最も高かった成分はSO₄²⁻であり次に高かった成分はNH₄⁺であった。また海塩性成分のCl⁻, Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺は変動係数が約20%以上あり, 非海塩性成分は15%以下であることから, 海塩性成分と非海塩性成分とは変動係数に違いがあることが認められた。前回まとめられた一雨の所報において二番目に高い濃度の成分はCl⁻であり, Ca²⁺の変動係数は15.7%で今回の調査ほど高くなかった。これらのことを除くと今回の調査は前回の調査と同じ傾向を示した。

図4に3年間の平均値から求めたイオン組成図を示す。点線より左側が非海塩性成分でNa⁺より算出した。図から高松での降水は陽イオンと陰イオン成分とも約90 μeq/lのイオン成分を含んでいた。陽イオン, 陰イオンともに約3割のが海塩性成分を含んでおり前回の報告と同じ結果であった。また降水の酸性化に寄与する成分についてはnss-SO₄²⁺とNO₃⁻のうちnss-SO₄²⁺の方が酸性化に寄与し, 中和に寄与する成分ではNH₄⁺とnss-Ca²⁺のうちNH₄⁺の方が寄与していることも前回の報告と同じであった。

表9. 降水イオン成分等

	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺
	μeq/l							
H7	45.6	23.6	15.2	36.5	15.6	4.4	1.4	13.7
H8	39.2	23.7	15.9	39.1	17.4	5.0	1.6	13.8
H9	39.0	25.0	25.0	29.5	11.0	6.5	2.2	21.9
平均値	41.2	24.2	19.6	29.7	14.2	5.4	1.8	16.9
SD値	3.7	0.8	5.6	4.4	3.6	1.1	0.4	5.2
CV値	9.0	3.1	28.5	14.9	25.5	20.0	23.8	30.7

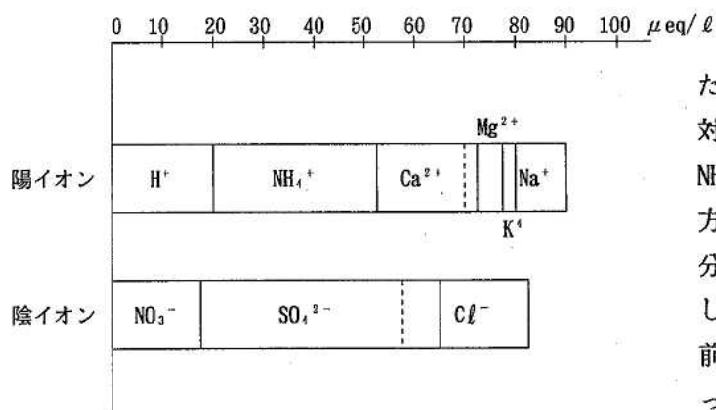


図4. 平均イオン組成図

次に期間中最もpHの低かった平成7年度と最も高かった平成9年度のイオン組成を図5に示す。平成9年度に対する平成7年度の比がSO₄²⁻では1.17, NO₃⁻:0.94, NH₄⁺:1.24, Ca²⁺:1.42となりNO₃⁻以外は平成7年度の方が濃度が高かった。このことによりNO₃⁻が減り中和成分が多くなっても, SO₄²⁻が増えるとpHの低下をもたらす, 前回と同様にSO₄²⁻がpH低下の要因になっていた。前回の報告では酸性成分, 中和成分ともにpHの最も低かった年度の方が最もpHの高かった年度より濃度が高かったのに対し, 今回の結果はNO₃⁻だけが低くなり少し異なったものとなった。

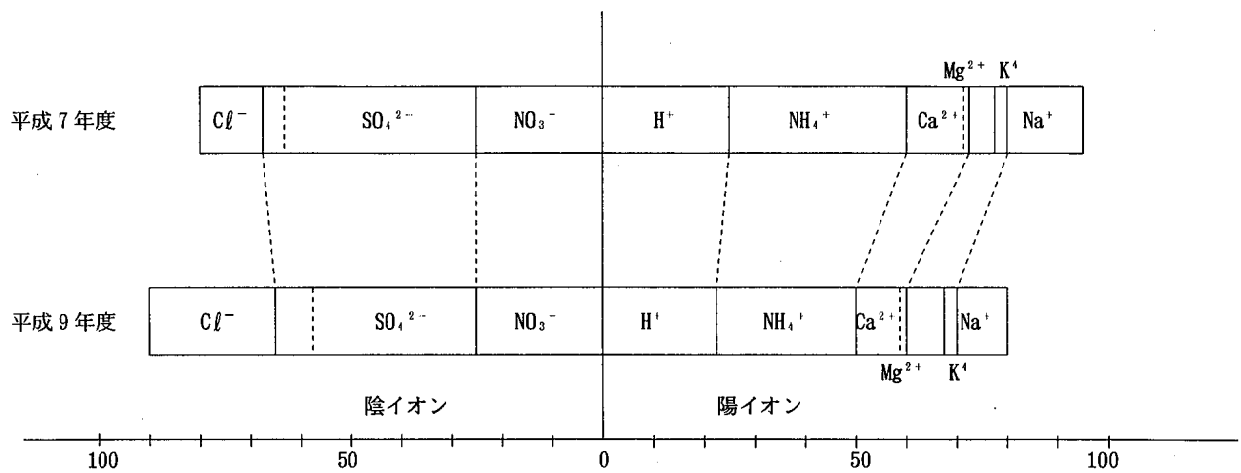


図5. 平成7年度, 9年度平均イオン組成図

4. 降水成分の降下量

表10に降水成分の年間降下量を示す。年間降下量は濃度と採取量との積として表されることから、採取量の多い年に降下量も多くなる。期間中の降下量は採取量の多かった平成9年度が最大を示した。平成7年度と平成8年度では寒候期において合同庁舎の外装塗装や採取装置

の故障のため年間を通しての調査ができなかった。そのため平成7年度と平成8年度については年間採取量が少なくなり平均年間降下量を前回の結果と簡単に比較できない。しかし通年の調査を行った平成9年度では非海塩成分が155.0meq/m²/年であり、前回の報告結果127~208 meq/m²/年の範囲内であった。

表10. 降水成分の年間降下量

	H ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	非海塩
	meq/m ²									
H7	26.0	43.3	22.5	14.5	34.8	14.8	4.2	1.3	13.0	142.2
H8	18.4	27.3	16.5	11.0	27.2	12.1	3.5	1.1	9.6	102.6
H9	26.5	47.6	30.5	30.6	36.1	13.4	7.9	2.7	26.8	155.0
平均値	23.6	39.4	23.2	18.7	32.7	13.5	5.2	1.7	16.5	133.3

ま と め

1. 期間中のpH月間平均値の最低は平成9年2月の3.95、最高は平成8年8月の5.55であり、前回調査とあまりかわらなかった。
2. 平成7年度から平成9年度までの3年間の一雨降水のpH平均値は4.61であり、前回調査と殆ど変化なかった。
3. 期間中の降水毎のpH最低値は3.52（平成9年4月23日）、最高値は6.2（平成9年7月7日）であった。
4. 変動係数に違いが海塩性成分と非海塩性成分とであり、このことは前回の調査と同様であった。
5. 高松市での降水イオン成分は3年間の平均で陽イオン、陰イオンともに約90μeq/lであり、この約3割が

海塩由来成分であった。これらの結果も前回の結果とよく似ていた。

6. 通年調査を行った平成9年度の非海塩性成分の降下量は155.0meq/m²/年であり、前回の報告の127~208 meq/m²/年の範囲内であった。

文 献

- 1) 片山 正敏, 山本 務, 合田 順一: 香川県環境研究センター, 19, 37(1994)
- 2) 高松地方地方気象台: 気象年報(1995~1997)