

# 香川県における酸性雨調査（第9報）

— 平成3年度調査 —

## Acid Precipitation Survey in Kagawa Prefecture (IX)

— Survey of Heisei 3 Fiscal Year —

片山 正敏  
Masatoshi KATAYAMA

中野 啓三  
Keizou NAKANO

岩崎 幹男  
Mikio IWASAKI

ろ過式及び自動式の雨水採取器を用いて高松及び満濃において雨水の成分を分析した。高松におけるろ過式のpHの出現範囲は4.14～6.82, 平均4.65, 自動式では3.54～6.80, 平均4.48, 満濃のろ過式では4.22～5.68, 平均4.63であり, 昨年度に比べてわずかに低下した。ろ過式の $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 当量比(以下N/S比と略す)は, 高松で0.46, 満濃で0.62であった。また, 高松, 満濃とも $\text{H}^+$ と $(\text{nss-SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-) - (\text{NH}_4^+ + \text{nss-Ca}^{2+})$ の間に有意差は認められなかった。

## はじめに

本県における酸性雨の調査は昭和59年度から高松市において実施し, 自動雨水採取装置を用いた初期降雨, 一雨全量の調査, 及び環境庁方式であるろ過式採取装置を用いて雨水の地域特性等の調査を実施し所報等<sup>1)~7)</sup>で報告した。

平成3年度は昨年度に引き続き, 高松市及び満濃町において, ろ過式採取装置を用いて高松市では1週間ごとに, 満濃町では2週間ごとに, また高松市では自動雨水採取装置を用いて一雨ごとの調査も併せて実施したので, その結果について報告する。

## 調査方法

### 1. 調査期間

平成3年4月～平成4年3月

### 2. 調査地点

高松：香川県公害研究センター（香川県高松合同庁舎屋上） 高松市松島町一丁目17番28号

高松市のほぼ中心に位置し庁舎の南北に国道11号, 及びそのバイパスが通り, 交通量も多い。

（なお, 10月15日まで設置し, 以降は下記に設置）

香川県環境研究センター（公害研究センターを改称）高松市朝日町五丁目3番105号

高松合同庁舎から約1km北東に位置し工業専用地域内にある。付近の降下ばいじん量は平成3年度の平均値が4.62 t/km<sup>2</sup>・月であった。

満濃：香川県農業試験場満濃分場（仲多度郡満濃町大字炭所西2253-1）

農村地域に位置し, 付近に民家が点在する位で大気汚染の発生源はない。

### 3. 採取方法

(1) 高松, 及び満濃においてろ過式採取装置（環境庁方式）を用い, 高松は1週間ごとに, 満濃は2週間ごとに採取した。採取した試料はpH, 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。（以下ろ過式という。）

(2) 高松で自動雨水採取装置（株式会社笠原計器製作所US-300）を用いて一雨ごとに採取した。採取後は(1)と同様に処理し, 保存した。（以下一雨という。）

### 4. 測定項目及び測定方法

pH：ガラス電極法

EC：導電率計による方法

$\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ：イオンクロマトグラフ法

機種：Dionex社製・2010i

測定条件

- ・分離カラム：AS-4A 4mm×250mm
- ・除去カラム：ファイバーサプレッサー
- ・溶離液：1.8mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ +1.7mM  $\text{NaHCO}_3$   
1.5ml/min
- ・再生液：0.025N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1.5ml/min
- ・試料注入量：0.1ml

$\text{NH}_4^+$ ：インドフェノール法

$\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ：原子吸光法

# 調査結果及び考察

## 1. 降水量

調査期間中の年間降水量は香川県環境研究センター（以下高松という。）のろ過式で 1,195.0mm、一雨で 1,212.3mmであり、香川県農業試験場満濃分場（以下満濃という。）で1,331.2mmであった。また、月間降水量（貯水量から算出）の平均値は高松99.6mmであり、満濃110.9mmで満濃が約10mm多かった。一方高松地方気象台<sup>8)</sup>の資料によれば期間中の年間降水量は1,225.0mm、平年1,147.1mm、月間降水量の平均値は104.6mmであった。

次に期間中の月別降水量と平年との比較を図1に示した。平成3年度は4月、5月、7月及び4年3月に降水量が平年を上回ったものの、8月、9月は少なかった。

なお、ろ過式は1週間を単位として測定しているため1ヵ月が必ずしも月末と一致しない。

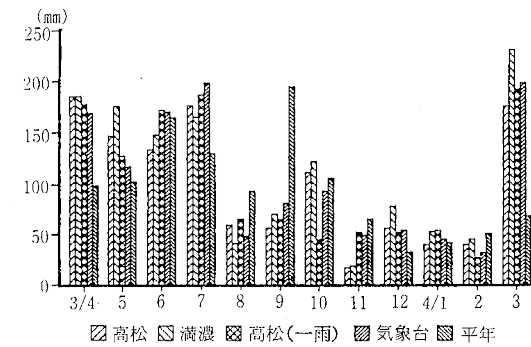


図1 月別降水量

## 2. pH

図2は雨水のpHの出現状況を階級別にヒストグラムで示したものである。高松のろ過式でpH4.75~5.00の出現率が、満濃ではpH4.50~4.75の出現率が、高松の一雨では4.25~4.50の出現率が最も高かった。また、各月のpHの平均値（水素イオン濃度の加重平均値）を図3に示した。両地点とも同様な経月変化を示している。

高松のろ過式において、11月のpHが極端に高くなった原因としては降水量が17mmと極端に少なかったことに加え、工業専用地域に移転したことに伴う降下ばいじんの影響と思われる。また、10月以降のpHの上昇も後者の影響が主な原因と思われる。

平成3年度の年平均値は高松4.65（ろ過式）、4.48（一雨）、満濃で4.63となり両地点とも昨年度（4.84, 4.71, 4.88）より若干pHが低下した。低下の原因は不明であるが、図3から明らかなように6月のpHが4.3代であったことが全体のpHを下げたように思われる。

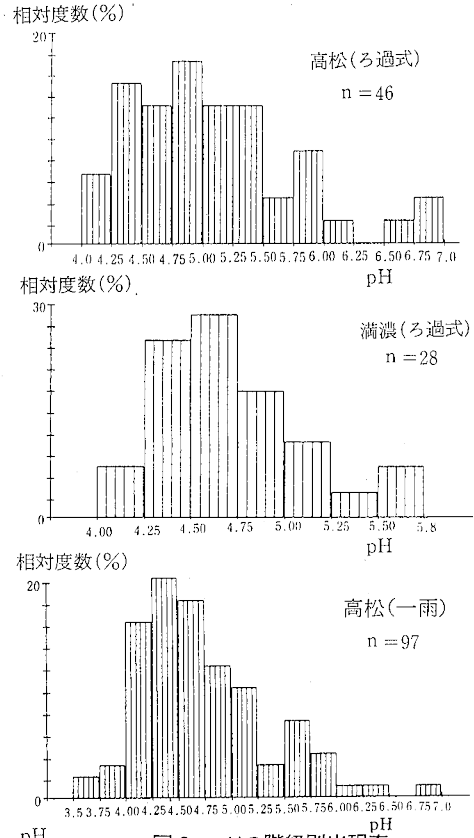


図2 pHの階級別出現率

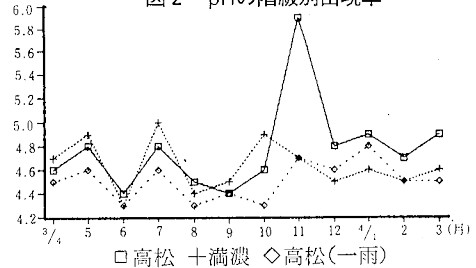


図3 pHの経月変化

## 3. 各イオン成分濃度

図4にEC及び各イオンの成分濃度についての最小値、第1四分位、第2四分位、第3四分位、最大値の箱ひげ図を示した。点線の長さは四分位偏差の1.5倍とし、白抜き丸が四分位偏差の2倍を越えないもの、またはそれ以上のものを黒丸とした。

図4からすべての成分に外れ値が存在するが、一雨に特にそれが顕著であることがわかる。このことは一雨ごとのイオン成分の変動が大きいことを示しており、イオン成分の変動は結果としてpHに反映されることからpHのヒストグラムでの出現階級がろ過式に比べ一雨が広がっていることとよく一致する。

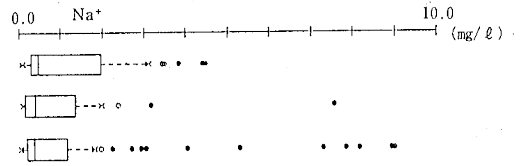
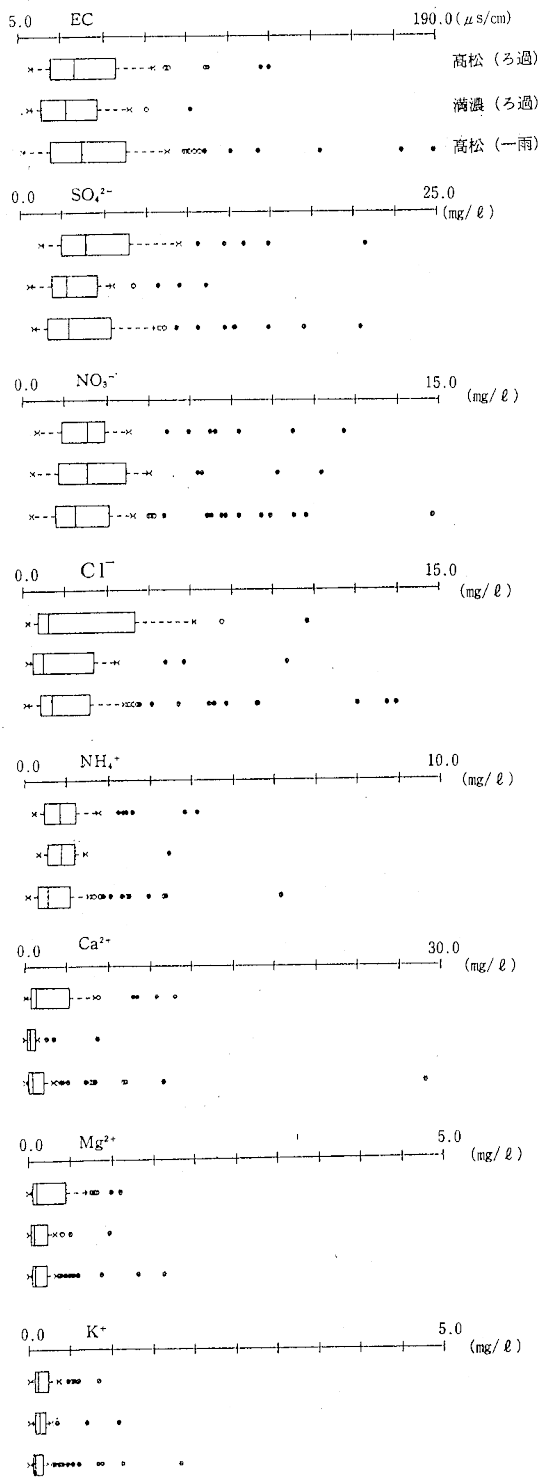


図4 イオン成分等の箱ひげ図

#### 4. 硫酸, 硝酸, アンモニウム, カルシウムイオン

雨水のpHを決定する主要イオン成分である $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$ ,  $Ca^{2+}$ について, N/S比, 各成分の相関について検討した。

図5にろ過式における $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ の年間降下量, またN/S比の値を示す。N/S比は高松で0.46, 満濃で0.62となり, 満濃が高松より $NO_3^-$ の関与が大きいの原因は前報<sup>7)</sup>でも述べたように満濃での設置場所が茶畑に位置することから, 茶に施す窒素肥料の影響を受けたものと思われる。一方全国平均値が0.26<sup>9)</sup>であることから本県は都市部で $NO_3^-$ の寄与が大きく, 移動発生源の影響が大きいと思われる。

次に $H^+$ と $NH_4^+$ ,  $nss-Ca^{2+}$ 及び $(nss-SO_4^{2-}+NO_3^-) - (NH_4^++nss-Ca^{2+})$ との相関関係を表1に示す。また,  $H^+$ と $(nss-SO_4^{2-}+NO_3^-) - (NH_4^++nss-Ca^{2+})$ の相関図を図6に示す。

表1から高松, 満濃ともに $H^+$ と $(nss-SO_4^{2-}+NO_3^-) - (NH_4^++nss-Ca^{2+})$ の間に有意差は認められなかったが, 文献等<sup>9)</sup>によればこの4成分の組み合わせが雨水のpHを決める大きな因子となっている。

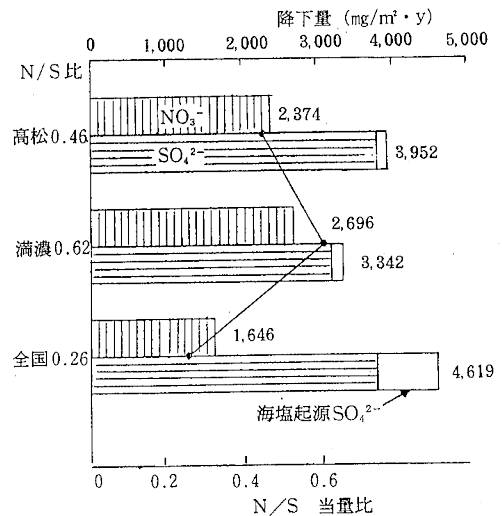


図5 年間降下量及びN/S比

表1 H<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>等の相関表

		高 松			
		H <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	nss-Ca <sup>2+</sup>	①
満	H <sup>+</sup>		-0.057	-0.126	0.126
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.264		0.786**	0.730**
濃	nss-Ca <sup>2+</sup>	0.216	0.849**		0.625**
	①	0.346	0.384*	0.507**	

\* 5%有意, \*\*1%有意

①:  $(nss-SO_4^{2-} + NO_3^-) - (NH_4^+ + nss-Ca^{2+})$   
17690.9 (μeq/ℓ)

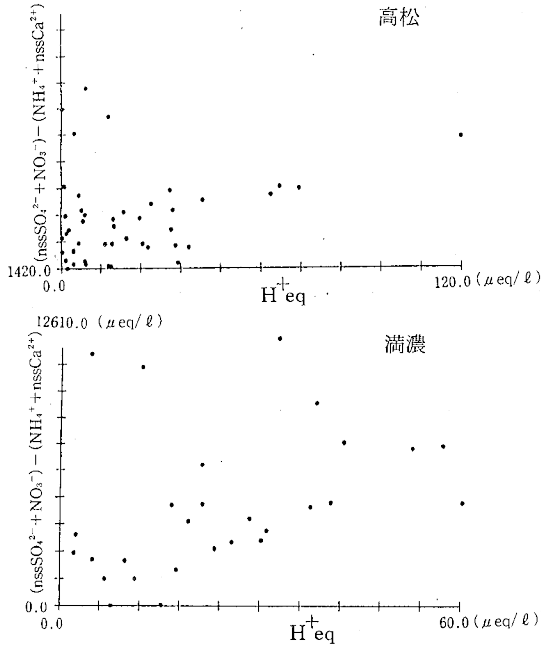


図6 H<sup>+</sup>, (nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>+NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)-(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>+nss-Ca<sup>2+</sup>)相関図

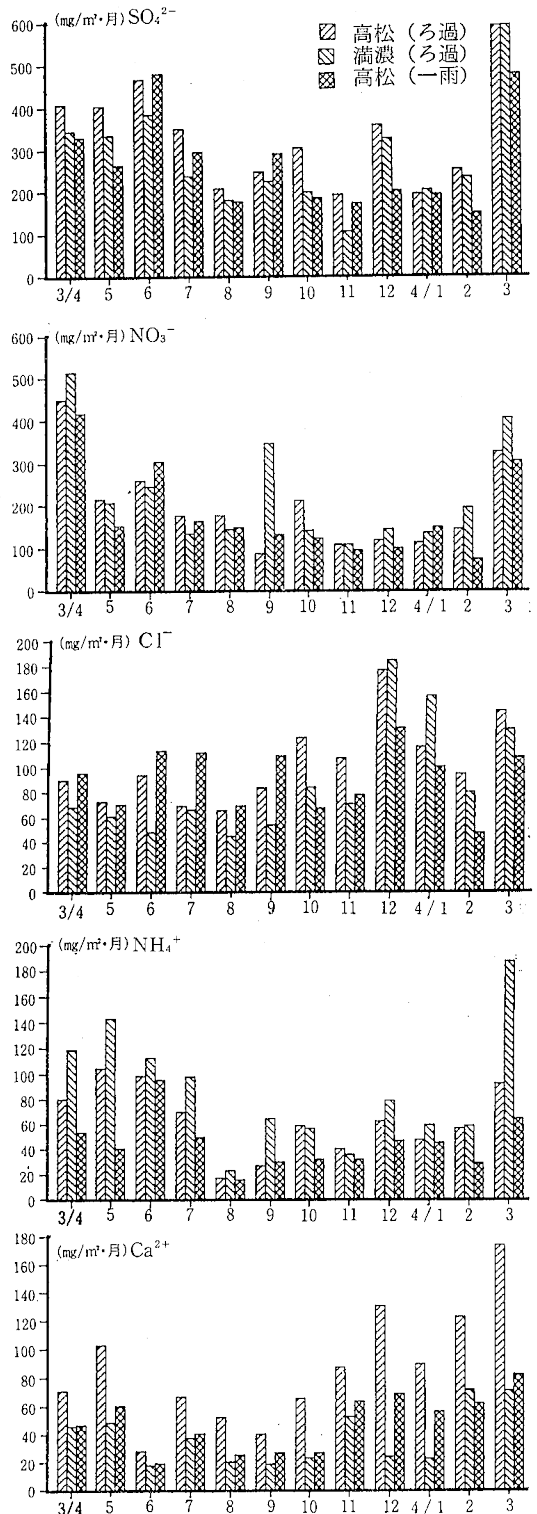
### 5. イオン降下量

イオン成分濃度及び降水量から算出した月別のイオン降下量を図7に示す。両地点ともSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>は降水量の特徴と酷似しており、降下量は4月から7月まで比較的多く8月から翌年2月までが少なく、また3月から多くなっている。このことは、これらのイオン濃度があまり変動しないことを意味している。一方海塩粒子である、Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>は季節風の影響を受ける冬期に多くなる傾向にある。

Ca<sup>2+</sup>は満濃より高松で1年を通して多くなっている。Ca<sup>2+</sup>は都市道路粉じんや土壌成分の主たる成分であり、高松においては交通量が満濃より相当多いことから道路粉じんの影響を受けたものと考えられる。Mg<sup>2+</sup>も発生源がCa<sup>2+</sup>と同様であることから降水量が少ない程、道路粉じんの影響を多く受けるものと考えられる。

満濃ではNO<sub>3</sub><sup>-</sup>が9月に、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>が3月に、またK<sup>+</sup>が

4, 7月に特に多くなっている。このことは採取器の設置場所の特徴をよく反映している。



## 文 献

- 1) 三木正信, 藤岡博文: 香川県公害研究センター所報, 9, 97 (1984)
- 2) 三木正信: 香川県公害研究センター所報, 10, 101 (1985)
- 3) 三木正信: 香川県公害研究センター所報, 11, 75 (1986)
- 4) 三木正信: 香川県公害研究センター所報, 12, 99 (1987)
- 5) 三木正信: 香川県公害研究センター所報, 13, 47, 57 (1988)
- 6) 三木正信: 香川県公害研究センター所報, 14, 43, 57 (1989)
- 7) 三木正信, 片山正敏: 香川県環境研究センター所報, 15, 25, 33 (1990)
- 8) 高松地方気象台: 気象月報 (1991, 1992)
- 9) 酸性雨対策検討会大気分科会: 酸性雨対策調査調査報告書 平成2年1月

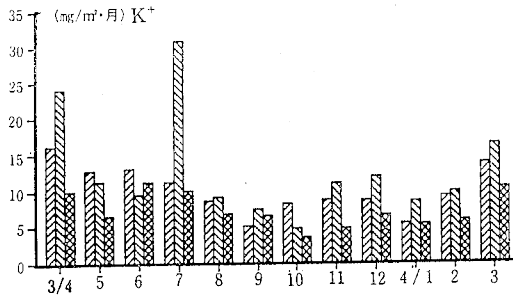
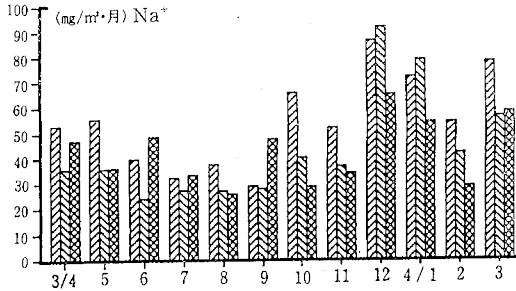
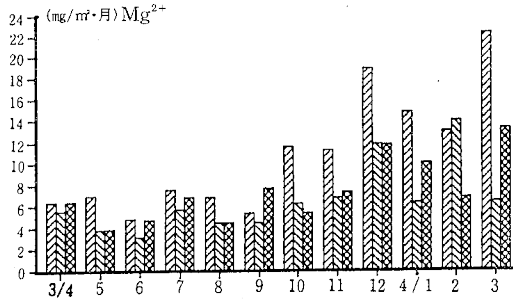


図7 月別イオン降水量

### 6. まとめ

- (1) 平成3年度の雨水のpHの平均値(加重平均)は高松のろ過式で4.65, 一雨全量で4.48, 満濃で4.63であった。
- (2) ろ過式のN/S比は, 高松で0.46, 満濃で0.62であった。
- (3) 高松, 満濃とも  $H^+$  と  $(nss-SO_4^{2-} + NO_3^-) - (NH_4^+ + nss-Ca^{2+})$  の間に有意差は認められなかった。