

香川県における酸性雨調査（第8報）

—— 平成2年度調査 ——

Acid Precipitation Survey in Kagawa Prefecture (VIII)

片山 正敏 中野 啓三 山本 務
Masatosi KATAYAMA Keizou NAKANO Tsutomu YAMAMOTO
藤川 勇 高橋 敏夫 三好 健治
Isamu FUJIKAWA Toshio TAKAHASHI Kenji MIYOSHI

ろ過式及び自動式の雨水採取装置を用いて高松及び満濃において雨水の成分を分析し、多変量解析を試みた。高松におけるろ過式のpHの出現範囲は4.31～6.36、平均4.84、自動式pH3.77～6.00、平均4.71、満濃（ろ過式のみ）では4.01～6.16、平均4.88であった。クラスター分析では自然起源、人為起源に由来するクラスターに分類された。また、主成分分析では高松では2個の、満濃では3個の主成分が抽出され第1主成分は雨水の総合的な汚染度を示す因子、第2主成分はイオン成分の発生源寄与を示す因子及び満濃での第3主成分は極めて局地的な発生源を示す因子であると考えられた。

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た雨水の地域特性等の調査を行い報告^{1)～6)}している。

平成2年度は高松及び満濃においてろ過式採取装置を用いて2週間ごとに、また高松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2年4月～平成3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1丁目17番28号

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

3. 採取方法

(1) 高松及び満濃でろ過式採取装置を用い、2週間ごとに採取した。試料はpH、EC測定後0.22 μ 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。

(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)と同様に処理した。

4. 測定項目及び測定方法

pH：ガラス電極法

EC：伝導率計による方法

SO₄²⁻、NO₃⁻、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 Na₂CO₃+1.7mM NaHCO₃ 1.5ml/min
- ・再生液：0.025N H₂SO₄ 1.5ml/min
- ・試料注入量：0.1ml

NH₄⁺：インドフェノール法

Ca²⁺、Mg²⁺、K⁺、Na⁺：原子吸光法

調査結果及び考察

1. 降水量

調査期間中の月間降水量（貯水量から算出）の平均値は香川県公害研究センター（以下「高松」という）のろ

過式で144.1 mm, 一雨全量で118.2 mmであり, 香川県農業試験場満濃分場(以下「満濃」という)148.0 mmであった。また, 高松地方気象台の資料⁷⁾によれば期間中の平均値は131.3 mmだった。

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2年度は9月に台風19号及び20号, 10月に21号, 11月末に28号の影響を強く受け, この3カ月だけで平年の約半分の降雨を観測した。

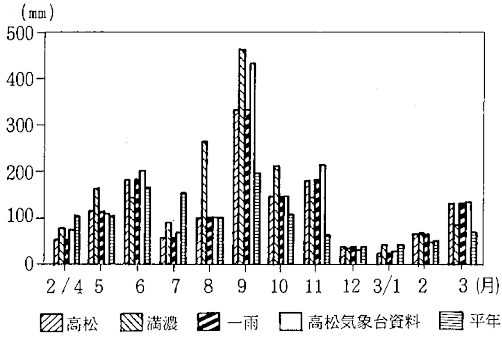


図1 月別降水量

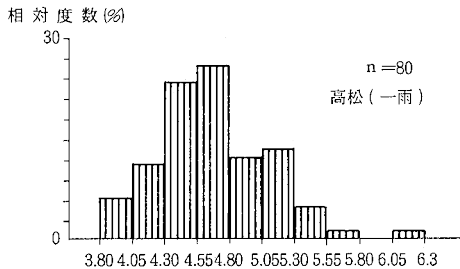
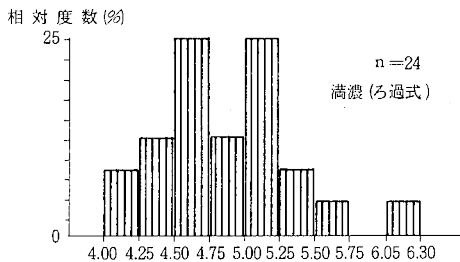
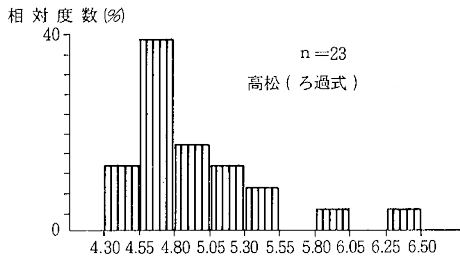


図2 pHの階級別出現率

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。高松ではろ過式及び一雨ともにpH 4.55~4.80の出現率が, 満濃ではpH 5.00~5.25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。平成2年度の年平均値は高松のろ過式で4.84, 一雨で4.71, 満濃で4.88で両地点とも昨年(4.7, 4.6, 4.8)とはほぼ同様であった。

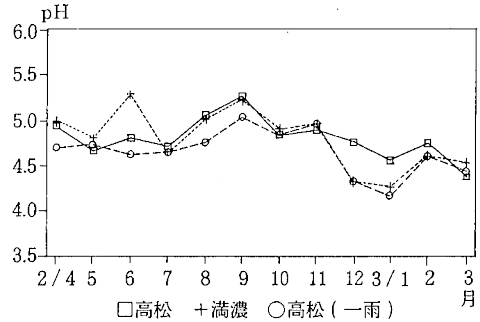


図3 pHの経月平化

3. 各イオン成分濃度

図4にEC及び各イオンの成分についての最小値, 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, またそれ以上のものを黒丸とした。

図4から明らかのようにすべてのイオン成分に外れ値(Outlier)が存在し, 特に一雨降雨の Cl^- , Mg^{2+} , Na^+ に多くあることが分かる。これは台風により海塩粒子が巻き上げられたことによるものと考えられる。

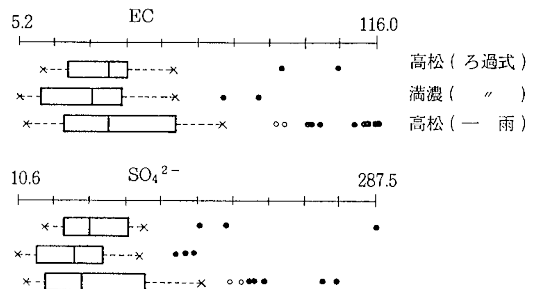


図4 イオン成分等の箱ひげ図(1)

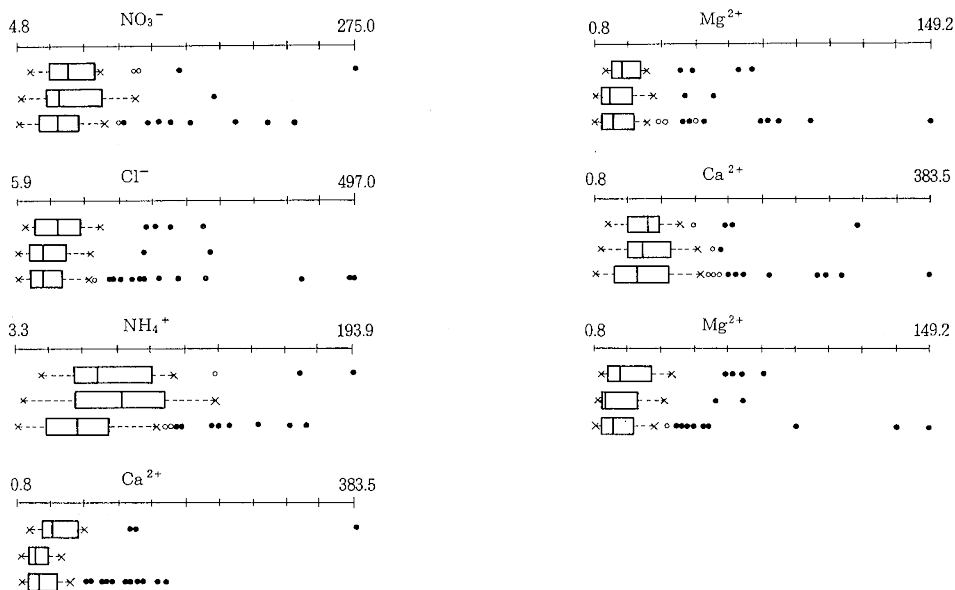


図4 イオン成分等の箱ひげ図(2)

4. 地点間の関係

降水量, H^+ , EC, SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ の各成分について高松, 満濃両地点間の関係を調べ, 相関係数を表1に示す。 H^+ , 降水量, ECは1%有意の相関が見られたことから, 両地点はイオン成分の組成は異なるもののpH, ECにおいては同程度の雨が降っていると考えられる。

5. 成分間の関係

表2及び図5に両地点のろ過式によるイオン成分当量

濃度の相関係数及び相関図を示した。

降水量は一雨及び満濃においてすべてのイオン成分と負の相関を示し, 高松のろ過式においても Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} を除いて負の相関があった。また, ECは降水量と負の相関を示した。このことは降水量が増加することともないイオン成分濃度が減少していることを示している。

海塩粒子成分である Na^+ , Cl^- 及び Mg^{2+} は両地点とも強い相関関係が認められた。

高松のろ過式で降水量と Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} が正の相

表1 高松・満濃間の相関係数

降水量	H^+	EC	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	NH_4^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+
0.930**	0.594**	0.681**	0.155	0.488*	0.452*	0.537*	0.341	0.419	0.471*	0.533*

** 1%有意 * 5%有意

表2 イオン成分間の相関係数(ろ過式)

	満						濃					
	降水量	pH	H^+	EC	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	NH_4^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+
高	降水量	0.351	-0.350	-0.477	-0.423	-0.488	-0.227	-0.541	-0.387	-0.308	-0.531	-0.263
	pH	0.153	-0.834	-0.837	-0.408	-0.394	-0.339	-0.122	-0.043	-0.370	-0.493	-0.416
	H^+	-0.315	-0.839	0.772	0.263	0.339	0.347	0.207	0.028	0.346	0.593	0.374
	EC	-0.328	0.048	0.120	0.504	0.490	0.710	0.406	0.310	0.715	0.599	0.704
	SO_4^{2-}	-0.344	0.193	-0.073	0.811	0.735	0.654	0.679	0.705	0.773	0.829	0.756
	NO_3^-	-0.399	0.217	-0.101	0.863	0.905	0.299	0.738	-0.653	0.438	0.767	0.407
	Cl^-	0.107	0.252	-0.201	0.694	0.710	0.635	0.307	0.455	0.973	0.371	0.963
	NH_4^+	-0.468	0.145	-0.054	0.846	0.914	0.910	0.722	0.728	0.392	0.752	0.331
松	Ca^{2+}	-0.295	0.343	-0.224	0.831	0.850	0.953	0.560	0.816	0.558	0.869	0.503
	Mg^{2+}	0.006	0.290	-0.233	0.799	0.839	0.783	0.966	0.818	0.735	0.488	0.988
	K^+	-0.212	0.329	-0.212	0.859	0.835	0.931	0.737	0.824	0.928	0.859	0.453
	Na^+	0.172	0.254	-0.257	0.816	0.685	0.586	0.982	0.665	0.515	0.951	0.697

表2 イオン成分間の相関係数(一雨)

	高					松					
	降水量	PH	H ⁺	EC	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Ma ²⁺	K ⁺
降水量											
pH	0.332										
H ⁺	-0.295	-0.843									
EC	-0.341	-0.589	0.718								
SO ₄ ²⁻	-0.361	-0.530	0.615	0.852							
NO ₃ ⁻	-0.319	-0.576	0.692	0.799	0.772						
Cl ⁻	-0.100	-0.091	0.128	0.680	0.556	0.318					
NH ₄ ⁺	-0.397	-0.488	0.579	0.838	0.823	0.802	0.443				
Ca ²⁺	-0.284	-0.148	0.215	0.635	0.680	0.723	0.478	0.651			
Mg ²⁺	-0.134	-0.093	0.155	0.730	0.660	0.487	0.930	0.526	0.662		
K ⁺	-0.235	-0.187	0.222	0.731	0.852	0.548	0.743	0.683	0.704	0.767	
Na ⁺	-0.068	-0.010	0.053	0.631	0.470	0.364	0.859	0.409	0.506	0.879	0.662

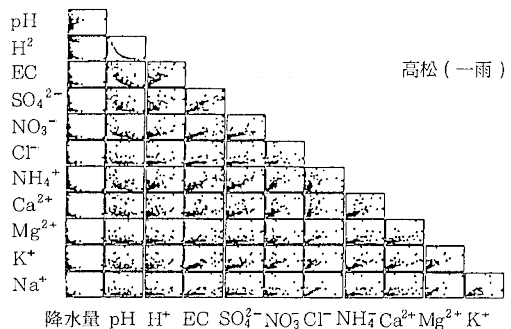
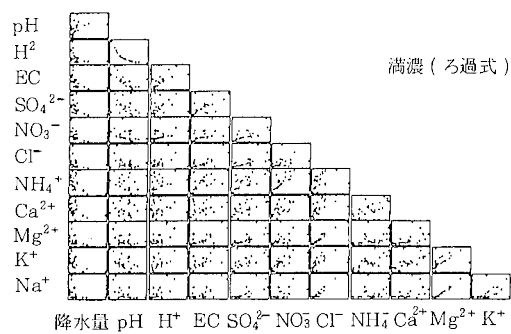
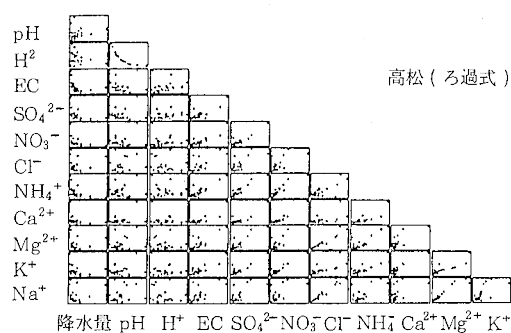


図5 イオン成分間の相関図

関を示したものの相関係数は低かった。これは高松が1.65, 第3主成分1.02となり, 第1主成分の寄与率が61.1強く受けたものと考えられる。

6. クラスタ分析

pH, SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, NH₄⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺の各成分間の相関係数を用いてウォード法によるクラスタ分析を実施しデンドログラムを図6に示す。両地点ともNa⁺, Cl⁻, Mg²⁺の自然起源のクラスタ及びSO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, Ca²⁺, K⁺の人為起源のクラスタに大別することができた。人為起源のクラスタは更に2つに分けることができた。

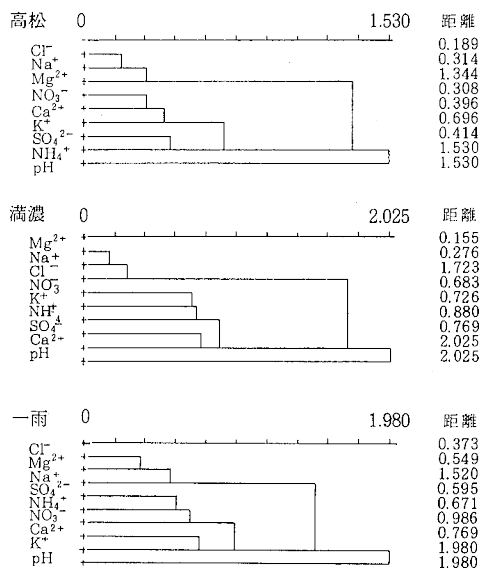


図6 クラスタ分析によるデンドログラム

7. 主成分分析

pH, SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, NH₄⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺の各成分間の相関係数を用いて主成分分析を試みた。表3に主成分分析の結果を示す。

高松のろ過式は第1主成分の固有値が6.68, 第2主成分1.00となり, 第1主成分の寄与率74.2%, 第2主成分11.1%, 第2主成分までの累積寄与率が85.3%となったので上記の変数はほぼ2個の主成分で指標化されると考えられた。

また満濃では第1主成分の固有値が5.50, 第2主成分1.65, 第3主成分1.02となり, 第1主成分の寄与率が61.1%, 第2主成分が18.4%, 第3主成分が11.3%となり,

表3 主成分分析の結果(因子負荷量)

高松		
変数名	成分1	成分2
pH	0.3227	-0.3187
SO ₄ ²⁻	0.9264	0.1994
NO ₃ ⁻	0.9239	0.3556
Cl ⁻	0.8660	-0.4516
NH ₄ ⁺	0.9144	0.2134
Ca ²⁺	0.8833	0.3666
Mg ²⁺	0.9554	-0.2616
K ⁺	0.9419	0.1423
Na ⁺	0.8343	-0.5062
固有値	6.6783	0.9966
固有値の和	6.6783	7.6749
寄与率(%)	74.203	11.074
累積寄与率(%)	74.203	85.277

満濃			
変数名	成分1	成分2	成分3
pH	-0.4730	0.1575	0.8474
SO ₄ ²⁻	0.9165	0.0276	0.0309
NO ₃ ⁻	0.7709	0.4712	-0.1641
Cl ⁻	0.7830	-0.5769	0.1413
NH ₄ ⁺	0.7268	0.5547	0.1690
Ca ²⁺	0.7767	0.3289	0.3771
Mg ²⁺	0.8689	-0.4709	0.1272
K ⁺	0.7891	0.4122	-0.2434
Na ⁺	0.8463	-0.5164	0.0639
固有値	5.4965	1.6545	1.0163
固有値の和	5.4965	7.1510	8.1673
寄与率(%)	61.073	18.383	11.292
累積寄与率(%)	61.073	79.456	90.748

一雨		
変数名	成分1	成分2
pH	-0.3805	0.7288
SO ₄ ²⁻	0.8692	-0.3060
NO ₃ ⁻	0.7801	-0.4974
Cl ⁻	0.7940	0.4931
NH ₄ ⁺	0.8242	-0.3835
Ca ²⁺	0.8096	-0.0531
Mg ²⁺	0.8803	0.4068
K ⁺	0.8668	0.1626
Na ⁺	0.7576	0.5276
固有値	5.5746	1.7354
固有値の和	5.5746	7.3101
寄与率(%)	61.940	19.283
累積寄与率(%)	61.940	81.223

第3主成分までの累積寄与率が90.7%となったので上記の変数はほぼ3個の主成分で指標化されると考えられた。

一雨は第1主成分の固有値が5.57, 第2主成分1.74となり, 第1主成分の寄与率61.9%, 第2主成分19.3%,

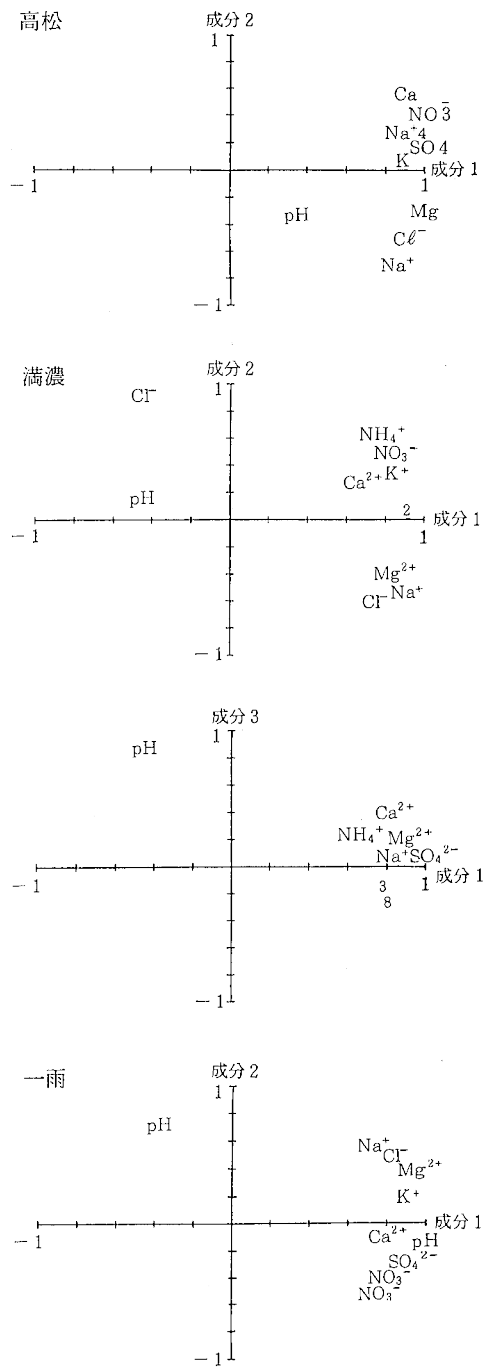


図7 因子負荷量の散布図

第2主成分までの累積寄与率が81.2%となったので上記の変数はほぼ2個の主成分で指標化されたと考えられた。

主成分分析より得られた第1主成分の因子負荷量は満濃、高松(一雨)のpHが負、高松(ろ過式)のpHが正、その他のイオンがすべて正であることから雨水の総合的な汚染を示す因子と考えられる。第2主成分は Na^+ 、 Cl^- 、 K^+ の海塩起源のイオン成分が正(高松のろ過式、満濃)または負(一雨)、その他が負または正であることから発生源に起因する因子であると考えられる。満濃の第3成分は NO_3^- 、 K^+ が負、その他が正であること、また満濃の測定地点が茶畑に位置することから土壌への施肥(窒素及びカリ肥料)に起因する極めて局地的発生源の要素の濃い因子であると考えられる。表3の因子負荷量を図示したのが図7である。因子負荷量から自然起因及び人為起因に由来する因子に大別できクラスター分析とほぼ一致した結果が得られた。

8. まとめ

- (1) 平成2年度の雨水のpHの平均値(加重平均)は高松のろ過式で4.84、一雨全量で4.71、満濃で4.88であった。
- (2) 高松と満濃でイオン成分の組成は異なるもののpH、ECは1%有意の相関があったことから、両地点はpH、ECに関して同程度の雨が降っているものと考えられた。
- (3) クラスター分析では海塩起源、人為起源由来のクラスターに大別され、pHはこれら両方の影響を受けていることが分かった。
- (4) 主成分分析では2ないし3個の主成分が抽出され、総合的な汚染を示す因子、イオン成分の発生源の寄与を示す因子、局地的な発生源の寄与を示す因子が得られた。

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) 三木正信他：香川県公害研究センター所報、12、99(1987)。
- (5) 三木正信他：香川県公害研究センター所報、13、47、57(1988)。
- (6) 三木正信他：香川県公害研究センター所報、14、43、57(1989)。
- (7) 高松地方気象台：香川県気象月報(1990、1991)。