

香川県における酸性雨調査 (第14報)

— 平成7年度調査 —

Acid Precipitation Survey in Kagawa Prefecture (XIV)

— Survey of Heisei 7 Fiscal Year —

石川 英樹

山本 務

合田 順一

Hideki ISHIKAWA

Tsutomu YAMAMOTO

Junichi GOUDA

Rainwater has been taken by auto-water sampler (one rain at a time) and filter-equipped water sampler (filtered rain water in certain period of time, not one rain) for April, 1995 to March, 1996 at each four locations. The four locations were Matsushima-cho, Takamatsu (Takamatsu), Ikushima-cho, Takamatsu (Goshikidai), Mannou-cho, Nakatado-gun (Mannou), and Ouchi-cho, Okawa-gun (Ouchi). For filter-equipped water sampler, the value of pH was 3.87-6.28 and the annual average pH value (based on volume-weighted $[H^+]$ -calculation $(-\log(\sum 10^{-pH_i} \times Qi) / \sum Qi, Qi: \text{rainfall amount})$ was 4.63 at Takamatsu, pH 3.64-6.93 and 4.88 average at Mannou, pH 3.47-6.48 and 4.55 average at Goshikidai, and pH 4.29-7.80 and 5.01 average at Ouchi. For auto-water sampler, the value of pH was 3.72-5.77 and the annual average pH value was 4.56 at Takamatsu.

The concentration of both anion and cation was similar at Takamatsu and Goshikidai for filter-equipped water sampler, but the annual total equivalent of the ion was about 30% more for anion and 40% more for cation at Goshikidai than that of Takamatsu. By comparing the results from both auto-water sampler and filter-equipped water sampler at Takamatsu, it can be said that the dry falling materials in the air during sunny and cloudy days are affecting to the amount of ion since the value of both concentration and total equivalent of ion are higher for filter-equipped water sampler than that of auto-water sampler. The ratio of non sea salt (nss-) ion was 87-92% for sulfate ion and 95-97% for calcium ion, and the difference among each sampling locations was small.

はじめに

酸性雨は越境する大気汚染物質の一つの指標として注目され、地球規模の環境問題として各地で調査研究されている。当センターにおいても、昭和59年から高松市内で雨水の採取を行い、雨水のモニタリング等の調査研究を行ってきた。

本報では平成7年度において実施した酸性雨の調査結果を取りまとめ、各調査地点の結果について若干の知見を得たので報告する。

地点の計4地点で調査を実施した。

高松：香川県高松合同庁舎屋上（高松市松島町1丁目17番28号，海岸線より2.0km）

五色台：五色台少年自然の家事務所棟屋上（高松市生島町423，海岸線より2.1km）

満濃：香川県農業試験場満濃分場用水槽上（仲多度郡満濃町大字炭所西2253-1，海岸線より15.3km）

大内：香川県大内保健所庁舎屋上（大川郡大内町町田638-4，海岸線より2.2km）

調査方法

1. 調査期間

平成7年4月～平成8年3月

2. 調査地点

図1に示す高松市で2地点，満濃町及び大内町の各1

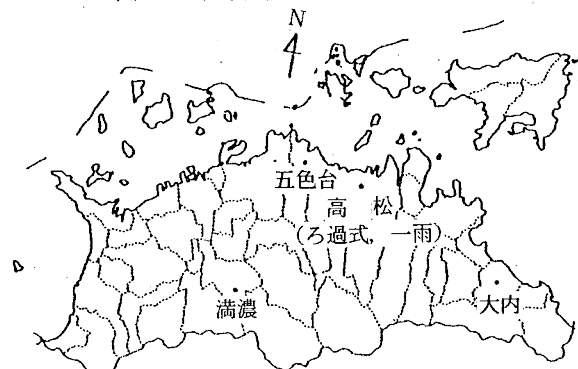


図1 酸性雨調査地点

調査結果及び考察

3. 採取方法

- 1) 高松, 五色台, 満濃及び大内においてろ過式採取装置(環境庁方式)を用い高松, 五色台及び満濃は1週間ごとに, 大内は1ヶ月ごとに採取した(以下ろ過式という)。ただし, 高松では12月21日~1月29日の間庁舎の工事中につき試料の採取を中止した。
- 2) 高松で自動採取装置(株)小笠原計器製作所製US-300)を用いて一雨ごとに採取した(以下一雨という)。ただし, 高松のろ過式と同様の理由で, 12月21日~1月29日の間試料の採取を中止した。

4. 測定項目及び測定方法

採取した試料はpH, 電気伝導度(EC)を測定後, 0.22 μ mのミリポアフィルターでろ過し, 陰イオン及び陽イオンの測定に供するまで冷蔵庫内(庫内温度約4 $^{\circ}$ C)で保存した。

pH: ガラス電極法(岩城硝子(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(SO₄²⁻), 硝酸イオン(NO₃⁻) 塩素イオン(Cl⁻)] 及び陽イオン [アンモニウムイオン(NH₄⁺), カルシウムイオン(Ca²⁺), マグネシウムイオン(Mg²⁺), 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, 250mm \times 4mmID

陽イオン: IonPac CS12, 250mm \times 4mmID

・ガードカラム

陰イオン: IonPac AG4A-SC, 50mm \times 4mmID

陽イオン: IonPac CG12, 50mm \times 4mmID

・溶離液

陰イオン: 1.8mmol Na₂CO₃+1.7mmol NaHCO₃

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

1. 降水量

表1に各調査地点ごとの平成7年度の年間の降水量を, 表2に各調査地点ごとの降水量の経月変化を示した。

高松の「ろ過式」及び「一雨」の平成7年度の降水量はそれぞれ977.6mmと950.9mmであり, いずれも1,000mm弱であった。この値は昨年度¹⁾の784.5mmよりも2割以上大きい値であった。満濃や五色台の山間部ではそれぞれ1238.7mmと1266.7mmであった。しかし, 東讃地区の大内では800mm台で4地点の中で最も降水量が低かった。

各地点とも春から夏にかけて降水量が多く秋から冬にかけて降水量が少なくなっていた。しかし8月はきわめてすくなくかった。7月は台風の影響で高松, 満濃及び五色台で月間の最も降雨量の多い月のひとつであったが, この月に大内では降雨量が少なく, 結果として大内の年間降雨量が他の地点より少なくなった。

表1 平成7年度の年間降水量

調査地点	降水量(mm)
高松(ろ過)	977.6
高松(一雨)	950.9
満濃	1238.7
五色台	1266.7
大内	876.3

表2 降水量の経月変化 (単位: mm)

月	高松(ろ過)	高松(一雨)	満濃	五色台	大内
4	121.3	136.8	101.2	162.6	101.5
5	202.8	215.2	212.1	263.3	210.7
6	135.8	138.5	147.2	145.6	214.1
7	306.1	210.8	408.3	304.0	120.2
8	9.9	11.5	38.0	3.4	5.1
9	77.4	87.9	95.5	129.4	89.7
10	29.8	38.7	42.2	56.6	20.2
11	18.9	22.9	36.5	40.9	19.8
12	2.6	6.5	21.7	4.1	13.4
1	*	*	49.8	49.7	19.3
2	20.6	23.5	29.4	33.5	32.4
3	52.4	58.6	56.9	73.8	30.1

*: 欠測

2. 降水中のpH

表3に各調査地点ごとの期間中のpHの加重平均値(降水量で重みづけをした平均値, 以下平均値という)とECの平均値を示した。また, 表4に各調査地点ごとのpHの経月変化を, 表5に各調査地点ごとのECの経月変化を示した。

表3 年間の平均pH及び平均EC

地点名	pH	EC($\mu\text{S}/\text{cm}$)
高松(ろ過)	4.63	22.2
高松(一雨)	4.56	21.4
満濃	4.88	18.3
五色台	4.55	22.5
大内	5.01	20.1

表4 pHの経月変化

月	高松(ろ過)	高松(一雨)	満濃	五色台	大内
4	4.58	4.57	6.79	4.50	5.86
5	4.81	4.77	5.90	4.78	5.89
6	4.66	4.68	5.08	4.67	5.63
7	4.68	4.61	4.94	4.68	4.84
8	4.35	4.29	4.62	4.31	7.80
9	4.32	4.26	4.44	4.29	4.29
10	4.30	4.33	4.38	4.22	6.35
11	4.75	4.55	5.35	4.36	4.76
12	5.73	4.13	4.29	4.00	4.74
1	*	*	4.48	4.42	4.74
2	4.98	4.77	4.72	4.89	5.02
3	4.66	4.50	5.12	4.52	5.80

* : 欠測

表5 ECの経月変化 (単位: $\mu\text{S}/\text{cm}$)

月	高松(ろ過)	高松(一雨)	満濃	五色台	大内
4	26.3	22.3	23.1	28.6	17.0
5	13.5	13.7	9.2	14.6	9.0
6	19.0	18.2	9.8	17.8	8.7
7	13.7	16.7	8.5	12.1	12.3
8	55.4	45.2	24.4	62.3	144.0
9	35.4	31.7	24.4	32.9	38.9
10	35.5	31.8	27.5	36.0	28.0
11	46.4	34.0	48.1	38.8	48.4
12	506.1	92.5	75.8	124.3	109.0
1	*	*	46.8	40.1	51.1
2	30.5	26.0	35.7	25.0	39.1
3	34.7	30.7	25.2	30.4	38.4

* : 欠測

pHの期間内の平均値は、高松のろ過式、高松の一雨及び五色台ではそれぞれ4.63、4.56及び4.55で、昨年度の高松の一雨の4.58¹⁾とほぼ同様の値であった。満濃や大内ではこれらの値より若干高くそれぞれ4.88と5.01であった。

月別の変化では高松のろ過式では、最高は5.73(12月)で最低は4.30(10月)、高松の一雨では、最高は4.77(5月)で最低値は4.13(12月)であった。高松のろ過

式と一雨を比較した場合、試料の採取が同一地点であるにも関わらず、同じ12月で最高値と最低値を示した。この理由は、この時期に採取場所で施設外壁の工事があり、ろ過式は採取口のロート部が常に開口しているが、一雨は採雨時のみ開口するために、ろ過式ではロートに何らかの異物が付着し、pHの値に影響を与えたためであると思われる。この12月以外の月では両者の各月ごとの値はほぼ同様であった。

満濃では最高が6.79(4月)で、最低が4.29(12月)であった。五色台では最高が4.89(2月)で最低が4.00(12月)であった。この2つの調査箇所では4~6月と3月に高い傾向があった。

大内では、最高が7.80(8月)で最低が4.29(9月)であった。他の調査箇所と比較して月間の変動が大きいことが認められた。これは、大内では試料の採取間隔が1ヶ月と他の調査箇所よりも長く、その間の試料の変質等の影響があったためと思われる。

3. 降水中のEC

ECの期間内の平均値は、高松のろ過式、高松の一雨、五色台および大内ではそれぞれ22.2、21.4、22.5及び20.1で、昨年度の高松の一雨の24.8¹⁾よりも低い値であった。これは7年度が昨年度より降水量が2割ほど多いことが影響していると思われる。大内ではこれらの値よりさらに低く18.3であった。

月別の変化では、高松のろ過式では最高は506.1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (12月)で最低は13.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (5月)、高松の一雨では最高は92.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (12月)で最低値は13.7 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (5月)であった。満濃では最高が75.8 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (12月)で、最低が8.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (7月)であった。五色台では最高が124.3 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (12月)で最低が12.1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (7月)であった。大内では、最高が144.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (8月)で最低が8.7 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (6月)であった。降雨量の少ない8月と12月にECが高いことが認められた。高松のろ過式において、12月の値が異常なほど高かったが、これはpHのところ述べた調査地点での工事の影響が原因であると思われる。

4. 降水中のイオン成分の年間平均濃度

各調査地点ごとの陰イオンと陽イオンの年間平均濃度($\mu\text{g}/\text{ml}$)を表6に示した。各陰イオンの濃度比は、 $\text{SO}_4^{2-} : \text{NO}_3^- : \text{Cl}^-$ は各地点ともおよそ3 : 2 : 1であり、陽イオンでは、 $\text{NH}_4^+ : \text{Ca}^{2+} : \text{Mg}^{2+} : \text{K}^+ : \text{Na}^+$ は各地点ともおよそ10 : 5 : 1 : 1 : 5の比になっていた。

表6 イオン成分の年間平均濃度

(単位: $\mu\text{g}/\text{ml}$)

		高松(ろ過)	高松(一雨)	満濃	五色台	大内
陰イオン	SO_4^{2-}	2.32	2.19	1.86	2.41	2.69
	NO_3^-	1.65	1.47	1.52	1.63	1.90
	Cl^-	0.72	0.54	0.81	0.64	0.89
	合計	4.69	4.19	4.18	4.67	5.47
陽イオン	NH_4^+	0.70	0.62	0.88	0.78	1.44
	Ca^{2+}	0.42	0.31	0.50	0.33	0.45
	Mg^{2+}	0.07	0.05	0.07	0.08	0.10
	K^+	0.07	0.06	0.19	0.11	0.14
	Na^+	0.43	0.31	0.46	0.41	0.55
	合計	1.69	1.36	2.09	1.70	2.67

各調査地点の陰イオン(SO_4^{2-} , NO_3^- 及び Cl^-)の総濃度を比較すると、満濃が最も低く $4.19\mu\text{g}/\text{ml}$ で、大内が最も高く $5.47\mu\text{g}/\text{ml}$ であった。高松のろ過式は $4.69\mu\text{g}/\text{ml}$ 、高松の一雨は $4.19\mu\text{g}/\text{ml}$ 、五色台は $4.67\mu\text{g}/\text{ml}$ であった。陽イオン(NH_4^+ : Ca^{2+} : Mg^{2+} : K^+ : Na^+)では高松の一雨が最も低く $1.36\mu\text{g}/\text{ml}$ で、最も高いのは陰イオンの場合と同様に大内の $2.67\mu\text{g}/\text{ml}$ であった。高松のろ過式は $1.69\mu\text{g}/\text{ml}$ 、満濃が $2.09\mu\text{g}/\text{ml}$ 、五色台が $1.70\mu\text{g}/\text{ml}$ であった。大内が陰イオン及び陽イオンともそれらの濃度が他の地点より高い。これは大内の降雨量が各地点のうちで最も低いことが原因していると思われる。高松のろ過式と一雨は調査地点が同一であるが、陰イオンも陽イオンもいずれもそれらの濃度は、採取口が常に開口しているろ過式の場合が高く、降水時以外の時にロートに付着した乾性降下物等からの溶出の影響があるものと予想される。

高松のろ過式と五色台は調査地点が異なっているが、pH、EC、陰イオン濃度及び陽イオン濃度ともよく似た値が得られていた。しかし、イオン組成が若干異なっており、特に Ca^{2+} について、高松のろ過式が4に対して五色台が3であった。

5. 降水中のイオン成分の年間降下量

各調査地点ごとの陰イオンと陽イオンの年間降下量(1平方メートルあたりの等量降下量: meq/m^2)を表7に示した。また各イオンの比率を表8に示した。

表7 年間のイオン降下量

(単位: meq/m^2)

		高松(ろ過)	高松(一雨)	満濃	五色台	大内
陰イオン	SO_4^{2-}	47.2	43.3	46.1	63.4	49.1
	NO_3^-	26.1	22.5	29.0	33.2	26.8
	Cl^-	19.7	14.5	26.4	22.7	22.0
	合計	93.0	80.3	101.5	119.4	97.8
陽イオン	H^+	23.1	23.1	16.3	36.0	8.6
	NH_4^+	38.2	32.8	57.7	54.7	69.7
	Ca^{2+}	20.6	14.8	28.8	20.8	19.6
	Mg^{2+}	5.8	4.2	6.8	7.9	7.1
	K^+	1.7	1.4	5.7	3.5	3.2
	Na^+	18.3	13.0	23.0	22.4	20.8
	合計	107.5	92.1	138.1	145.3	129.0

表8 年間のイオン降下量

(単位: %)

		高松(ろ過)	高松(一雨)	満濃	五色台	大内
陰イオン	SO_4^{2-}	50.8	53.9	45.4	53.2	50.1
	NO_3^-	28.0	28.0	28.5	27.8	27.4
	Cl^-	21.2	18.1	26.1	19.0	22.5
陽イオン	H^+	21.4	28.2	11.8	24.8	6.7
	NH_4^+	35.5	35.5	41.7	37.7	54.0
	Ca^{2+}	19.1	16.1	20.8	14.3	15.2
	Mg^{2+}	5.4	4.6	4.9	5.4	5.5
	K^+	1.6	1.5	4.1	2.4	2.5
	Na^+	17.0	14.1	16.7	15.4	16.1

調査地点別の陰イオンと陽イオンの降下量はいずれも五色台が最も多く、陰イオンで $119.4\text{meq}/\text{m}^2$ 、陽イオンで $145.3\text{meq}/\text{m}^2$ であった。次に降下量の多い調査地点は満濃で、以下大内、高松のろ過式、高松の一雨の順であった。

4で述べたが、高松のろ過式と五色台は年間の陰・陽イオン濃度はよく似た値を示していたが、イオンの降下量を比べると、五色台の方が陰イオンでは約3割、陽イオンでは約4割高い値であった。

陰イオンの年間降下量の比率は、 SO_4^{2-} : NO_3^- : Cl^- は各地点ともほぼ5:3:2であった。しかし、満濃では SO_4^{2-} の比率が低く、 NO_3^- と Cl^- の比率がほぼ同じであることが認められた。陽イオンの場合では、 NH_4^+ の比率が最も高く40%前後であったが、大内ではもっと高く54%を占めていた。 Ca^{2+} と Na^+ とはいずれの調査地点で

も比率が14~21%の範囲にあった。Mg²⁺は5%前後と各地点ともきわめて一定していた。K⁺は満濃が4%と高かったが、その他の地点は2%以下であった。H⁺は各地点間で変動が大きく、大内では6.6%と非常に低く、つぎに低いのは満濃の11.8%で、その他の調査地点では20数%であった。

同一調査地点の高松のろ過と高松の一雨式のイオン降下量を比較した場合、同じイオン種間の比率の差は3%以内であった。陰イオン間については、SO₄²⁻とCl⁻がそれぞれ3%の差があり、SO₄²⁻が一雨で高く、Cl⁻がろ過式で高くなっていた。しかし、NO₃⁻はほとんど差がなかった。陽イオンでは、H⁺が最も差が大きく約7%の差があり、一雨の方が高かった。Ca²⁺とNa⁺が約3%の差があり、いずれもろ過式の方が高かった。Mg²⁺の差は1%未満であり、これもろ過式の方が高かった。NH₄⁺とK⁺ではほとんど差がなかった。

6. 降水中の非海塩性イオンの年間降下量

海塩粒子の寄与を把握するため、Na⁺を基準とする方法²⁾でSO₄²⁻とCa²⁺について値を算出した。表9に年間の非海塩性(nssと略す)イオン降下量と総イオン降下量と総イオン降下量に占める非海塩性イオン降下量の比率を示した。非海塩性イオンの各調査地点間の割合はSO₄²⁻では87~92%で、Ca²⁺では95~97%であり、各々の調査地点間でSO₄²⁻では約5%の開きがあったが、Ca²⁺ではその開きは2%で、SO₄²⁻の場合よりも調査地点間の開きが少なかった。片山らの報告¹⁾に基づいて、昭和62年から平成6年までの8年間の間の高松の一雨について、上記と同様に海塩粒子の寄与を算出すると、SO₄²⁻では72~92%で、Ca²⁺では90~97%であった。今回の結果も片山らの結果と同様な傾向がみられた。

表9 非塩性イオンの降下量

	SO ₄ ²⁻ (A) (meq/m ²)	nss-SO ₄ ²⁻ (B) (meq/m ²)	nss比 (B/A) (%)	Ca ²⁺ (C) (meq/m ²)	nss-Ca ²⁺ (D) (meq/m ²)	nss比 (D/C) (%)
高松(ろ過)	47.2	42.6	90.3	20.6	19.9	96.6
高松(一雨)	43.3	40.0	92.5	14.8	14.3	96.7
満濃	46.1	40.3	87.5	28.8	27.9	97.0
五色台	63.4	57.8	91.1	20.8	20.0	95.9
大内	49.0	43.8	89.4	19.6	18.8	96.0

ま と め

- 高松のろ過式のpHは3.87~6.28で年間の平均値は4.63、自動式では3.72~5.77で年間の平均値は4.56、満濃は3.64~6.93で年間の平均値は4.88、五色台は3.47~6.48で年間の平均値は4.55、大内は4.29~7.80で年間の平均値は5.01であった。
- 陰・陽イオン濃度は同じろ過式である高松と五色台ではよく似た値を示したが、年間の降下量では五色台の方が陰イオンで約3割、陽イオンで約4割大きな値であった。
- 同じ調査地点である高松のろ過式と一雨を比較すると、ろ過式の方がイオン濃度及びイオン降下量とも一雨より大きな値を示しており、これは降雨のない時の乾性降下物の影響が予想される。
- 総イオン降下量に占める非海塩性イオンの比率は、各調査地点間でSO₄²⁻は87~92%、Ca²⁺は95~97%で、各地点間の差異は小さかった。

参 考 文 献

- 1) 片山 正敏 他, 香川県環境研究センター所報, 19, 37(1994).
- 2) 酸性雨調査法研究会: 酸性雨調査法, (株)ぎょうせい, 267(1993).