

# 香川県における酸性雨調査（第7報）

## — 大気降水物の地域特性（2） —

### Acid Precipitation Survey in Kagawa Prefecture (VII) Regional Difference of Atmospheric Pollutants (II)

三木 正信                      山本 務                      藤川 勇  
Masanobu MIKI              Tsutomu YAMAMOTO      Isamu FUJIKAWA  
高橋 敏夫                      三好 健治                  浮田 和也  
Toshio TAKAHASHI          Kenji MIYOSHI              Kazuya UKITA

本県における大気降水物の性状等を把握するために、昭和62年度から平成元年度まで3年間にわたり県下数か所にろ過式採取装置を設置し、雨水を含む大気降水物調査を行った。調査の結果、月間pHの年間平均値はpH4.6～5.0の範囲にあり、沿岸部のセンターと丸亀が内陸部の公測、内場及び満濃に比べてpHがやや低く、年間変動はpHが0.1～0.2程度であり、雨水の酸性化はほぼ横ばい状態であることがわかった。雨水の酸性化に働く $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 及び雨水の酸性化を抑制する $\text{Ca}^{2+}$ は沿岸部のセンターと丸亀は内陸部のうち公測と満濃に比べてやや高い傾向がみられる。 $\text{NH}_4^+$ は63、元年度は内場を除いた地点の平均値はほぼ同値である。雨水の酸性化に働く $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 降水量と $\text{NO}_3^-$ 降水量には沿岸部と内陸部の明確な差は認められない。雨水の酸性化を抑制する $\text{nss-Ca}^{2+}$ 降水量は沿岸部と内陸部に明確な差は認められないが、 $\text{NH}_4^+$ 降水量は内陸部が沿岸部に比べて多いことなどが明らかになった。

## はじめに

大気汚染物質の水系・土壌等への降水量を見積るために環境庁型のろ過式採取装置を一定期間戸外に設置し、大気降水物を採取する方法がわが国では広く用いられている。前報<sup>1)</sup>では県下10か所における大気降水物の季節調査結果を報告したが、昭和62年度から平成元年度まで3年間にわたり、県下数か所にろ過式採取装置を設置し、大気降水物の地域特性等について調査を行ったので、その結果について報告する。

## 調査方法

### 1. 調査期間

昭和62年6月～平成2年3月

なお、各調査地点における調査期間は表1に示すとおりである。

表1 調査期間及び採取方法

調査地点	調査期間	昭和62年6月	昭和63年9月
		～63年8月	～平成2年3月
香川県公害研究センター		1週間	半月
丸亀市役所		—	半月
公測森林公園		1週間	半月
内場ダム管理事務所		1週間	半月
農試満濃分場		—	半月

### 2. 調査地点

調査地点は図1に示す5地点で、調査地点付近の概要は次のとおりである。なお、以下の文中ではカッコ内のとおり略することとする。

#### St.1 香川県公害研究センター（センター）

所在地：高松市松島町1丁目17-28

高松市内の中心近くにあり、庁舎の南北を国道等に囲まれている。また、付近には中小工場群などの大気汚染源が存在している。海岸線からの距離は約1.5km。

#### St.2 丸亀市役所（丸亀）

所在地：丸亀市大手町2-3-1

丸亀市内の中心近くにあり、庁舎北側を旧国道11号線が通っている。海岸線からの距離は約1km。

#### St.3 公測森林公園（公測）

所在地：高松市東植田町字寺峰1210-3

高松市の郊外にあり、センターから約12km離れて設置している。田園地域にあり、付近には大気汚染の主な発生源は存在しない。海岸線からの距離は約13km。

#### St.4 内場ダム管理事務所（内場）

所在地：香川県塩江町安原上東除ケ2466-3

山間部にあり、すぐ横を主要道が通っている。センターからの距離は約19kmで、付近には大気汚染の主な発生源は存在しない。海岸線からの距離は約20km。

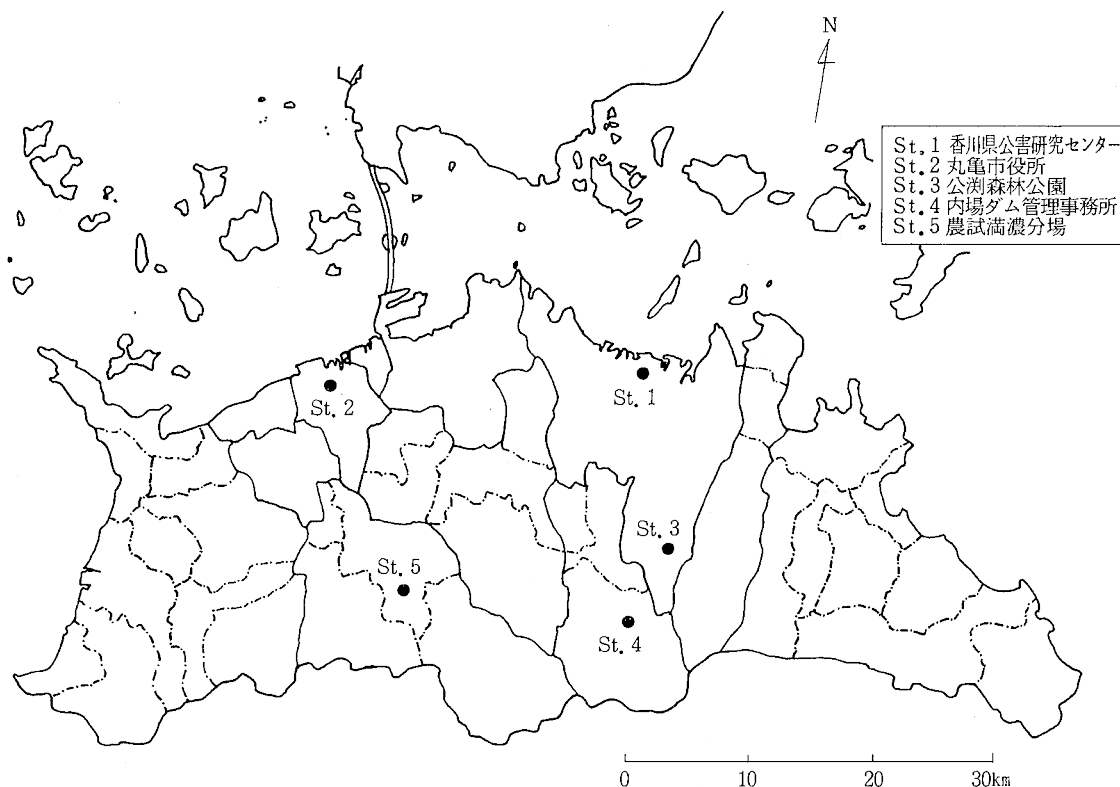


図1 調査地点図

#### St.5 農試満濃分場（満濃）

所在地：仲多度郡満濃町大字炭所西2253-1

田園地域にあり、付近には大気汚染の主な発生源は存在しない。海岸線からの距離は約17km。

#### 3. 採取方法

環境庁型のろ過式採取装置<sup>2)</sup>を用いて雨水等の大気降下物を表1に示すように1週間または半月ごとに採取した。ろ液は試料回収後0.22 $\mu$ mのミリポアフィルターで再ろ過し、測定に供するまで保冷庫に4 $^{\circ}$ Cで保存した。測定は昭和61年度酸性雨成分分析実施細則<sup>3)</sup>に基づいて行った。

#### 4. 測定項目及び測定方法

- 1) pH : ガラス電極法
- 2) EC : 導電率計による方法
- 3)  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  : イオンクロマトグラフ法  
(使用機種)  
Dionex社製2010i  
(測定条件)
  - ・分離カラム：AS-4A 4mm $\times$ 250mm
  - ・除去カラム：ファイバーサブレッサー
  - ・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

4)  $\text{NH}_4^+$  : インドフェノール法

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

## 調査結果及び考察

### 1. 降水量

各調査地点の昭和62年度から平成元年度までの月間降水量（貯水量から算出）の年間平均値を表2に示す。丸亀と満濃の2地点は昭和63年9月から調査をスタートし、7か月分のデータしかないので年間平均値は平成元年度分しか算出していない。

調査年度ごとに月間降水量を沿岸部（センター、丸亀）と内陸部（公洲、内場、満濃）に分けて比較したものを図2に示す。沿岸部の2地点は住居地域であり、内陸部は沿岸部のバックグラウンド的な意味合いを有している地域である。年間平均値ではあまり差がみられなかった。

表2 イオン成分等の比較

調査項目	調査地点	沿岸部		内陸部		
		センター	丸亀	公測	内場	満濃
降水量 (mm)	62年度	70.9	—	76.5	85.1	—
	63年度	96.1	—	110.1	117.4	—
	元年度	127.1	122.3	140.3	121.5	153.0
pH	62年度	4.7	—	4.9	5.0	—
	63年度	4.7	—	5.0	5.0	—
	元年度	4.6	4.6	4.8	4.8	4.8
EC (μs/cm)	62年度	27.5	—	21.3	22.2	—
	63年度	25.1	—	18.5	32.2	—
	元年度	27.5	26.3	19.2	23.6	16.7
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (μg/ml)	62年度	3.4	—	2.6	2.6	—
	63年度	3.1	—	2.1	3.9	—
	元年度	2.8	2.8	2.2	2.8	2.0
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (μg/ml)	62年度	2.3	—	1.9	1.9	—
	63年度	1.8	—	1.5	2.2	—
	元年度	1.6	1.5	1.4	1.6	1.2
Cl <sup>-</sup> (μg/ml)	62年度	1.7	—	1.1	1.3	—
	63年度	1.1	—	1.1	2.9	—
	元年度	2.1	1.5	1.2	1.4	0.9
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (μg/ml)	62年度	0.62	—	1.08	0.94	—
	63年度	0.61	—	0.67	0.90	—
	元年度	0.70	0.59	0.63	0.93	0.59
Ca <sup>2+</sup> (μg/ml)	62年度	0.88	—	0.43	0.58	—
	63年度	0.74	—	0.67	1.27	—
	元年度	0.62	0.53	0.31	0.53	0.27
Mg <sup>2+</sup> (μg/ml)	62年度	0.18	—	0.10	0.10	—
	63年度	0.10	—	0.11	0.24	—
	元年度	0.17	0.13	0.10	0.12	0.06
K <sup>+</sup> (μg/ml)	62年度	0.15	—	0.43	0.21	—
	63年度	0.10	—	0.15	0.19	—
	元年度	0.11	0.10	0.17	0.19	0.07
Na <sup>+</sup> (μg/ml)	62年度	0.85	—	0.47	0.47	—
	63年度	0.56	—	0.55	1.55	—
	元年度	1.20	0.80	0.65	0.78	0.80

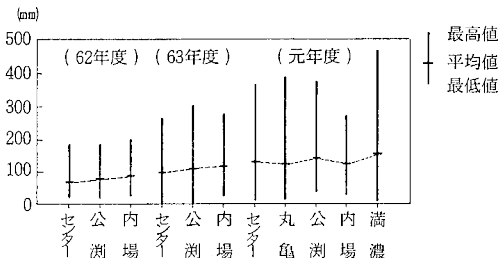


図2 降水量(年度別の比較)

月間降水量の年間変動を図3に示す。各調査地点とも夏季に多く、秋季から春季にかけて少ない傾向がみられる。沿岸部のセンターと丸亀とはほとんど同じ変動を示しており、内陸部の公測と内場とはよく似た変動であるが、満濃はやや異なっている。

## 2. 水溶性成分の性状

### 2-1. pH

各調査地点の昭和62年度から平成元年度までのpH(水素イオン濃度の加重平均値)の年間平均値を表2に示す。なお、丸亀と満濃は年間平均値は平成元年度分しか算出していない。沿岸部のセンターと丸亀は内陸部の公測、内場及び満濃に比べてpHが0.2程度低い傾向がみられる。3年間の全調査地点の年間平均値はpH 4.6～5.0で、環境庁が発表した「第1次酸性雨対策調査」の調査結果<sup>4)</sup>のpH 4.4～5.5の範囲にあり、本県にもほぼ全国並のpHの雨が降っていることがわかった。

3年間調査を実施したセンター、公測及び内場の3地点について月間pHの最大値、最小値及び平均値の経年変化を図4に示す。平均値は3地点とも元年度が62、63年度に比べて低い(pH 0.1～1.2程度)が、この結果から直ちに本県の雨水の酸性化が進んでいるとは結論づけ

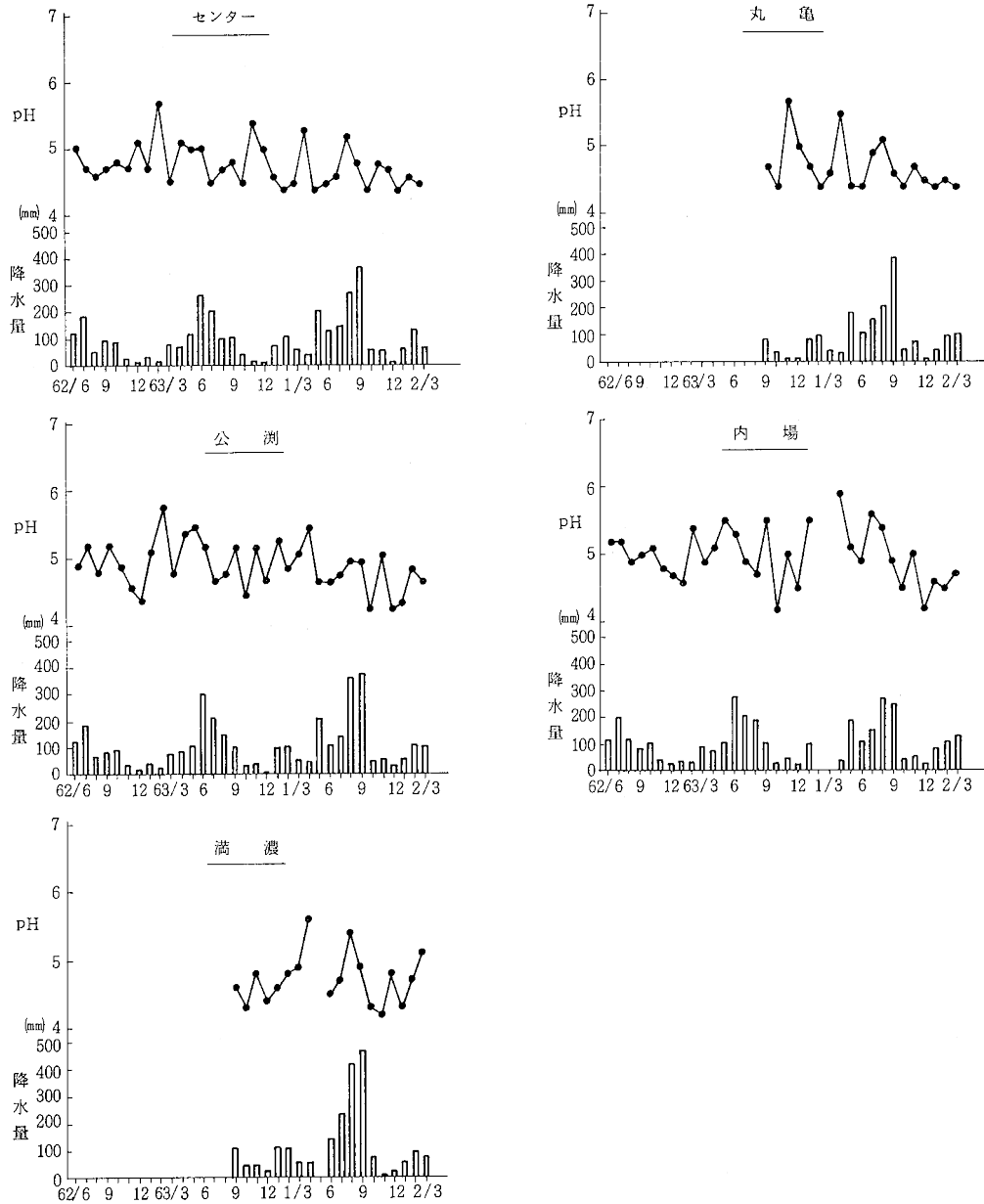


図3 pHと降水量の年間変動

られない。また、pHの出現範囲は調査年度によって差がみられることから個々の雨水の酸性度は年度によってかなり異なっていることが窺われる。

調査年度ごとに各調査地点のpHを比較したものを図5に示す。沿岸部のセンターと丸亀は内陸部の公測、内場及び満濃に比べてpHが0.2程度低い傾向がみられ、沿岸部が内陸部に比べて雨水の酸性度を高める物質が雨水中により多く含まれていることがわかった。

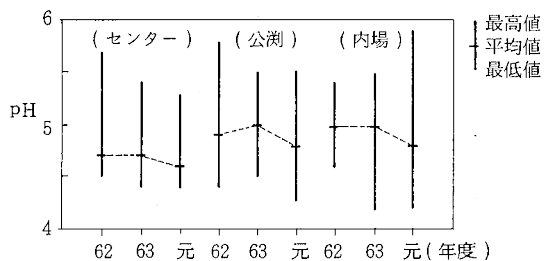


図4 pH(地点別の経年変化)

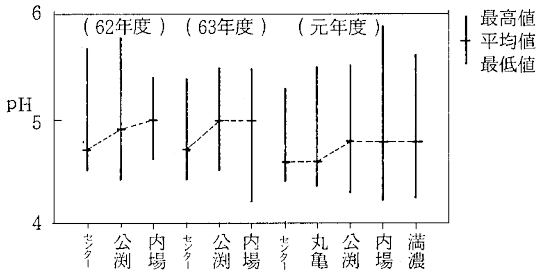


図5 pH (年度ごとの比較)

図3は各調査地点の月間pH(水素イオン濃度の加重平均値)と貯水量から算出した月間降水量の変動をみたものである。沿岸部のセンターと丸亀とは降水量と同様にはほぼ同じ変動を示している。内陸部の公測と内場とはよく似た変動であるが、満濃はやや異なっている。

## 2-2. EC

各調査地点の昭和62年度から平成元年度までのEC(加重平均値)の年間平均値を表2に示す。なお、丸亀と満濃は年間平均値は平成元年度分しか算出してない。

3年間調査を実施したセンター、公測及び内場の3地点について月間ECの最大値、最小値及び平均値の経年変化を図6に示す。平均値はセンターと公測はほぼ横ばいであるが、内場は63年度が62、元年度に比べて高い。

調査年度ごとにECを比較したものを図7に示す。63年度の内場を除き、沿岸部のセンターと丸亀は内陸部の公

測、内場及び満濃に比べてやや高い傾向がみられ、内陸部に比べて沿岸部は雨水中にイオン性物質が多く含まれており、汚染の度合がやや高いことがわかった。

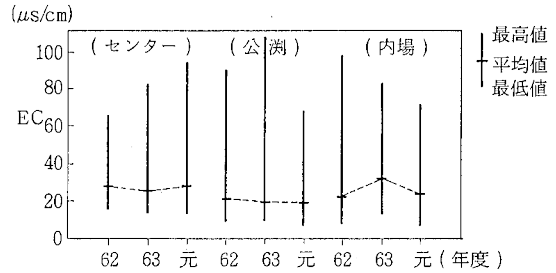


図6 EC (地点別の経年変化)

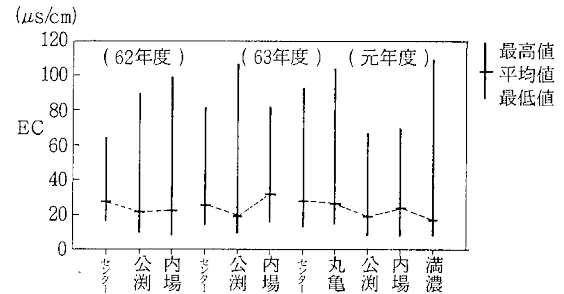


図7 EC (年度ごとの比較)

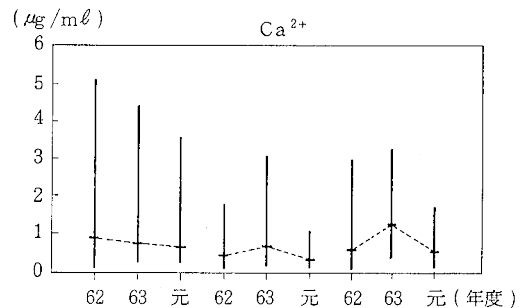
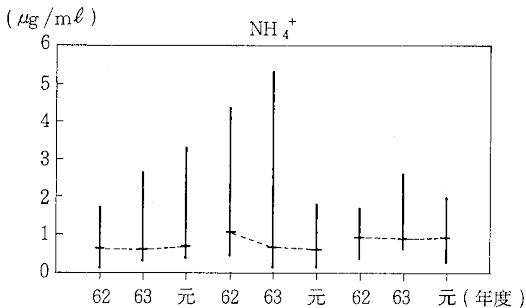
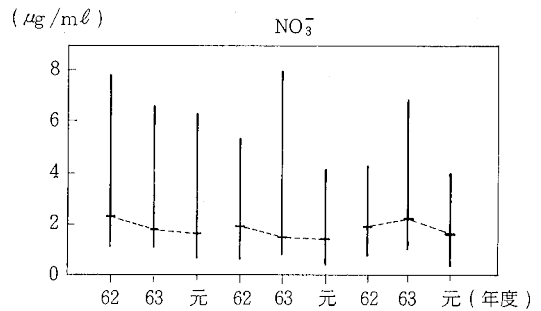
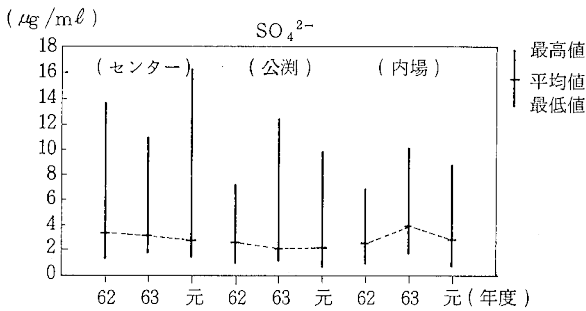


図8 イオン成分(経年変化)

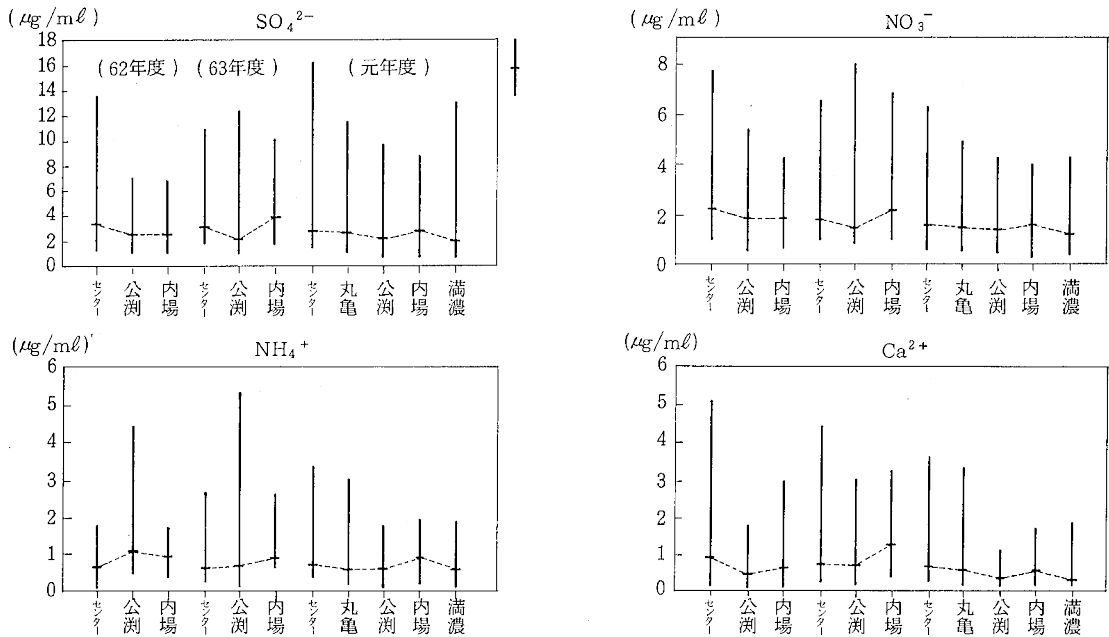


図9 イオン成分(年度別の比較)

### 2-3. イオン成分

各調査地点の昭和62年度から平成元年度までの月間イオン成分濃度(加重平均値)の年間平均値を表2に示す。なお、丸亀と満濃は年間平均値は平成元年度分しか算出してない。

3年間調査を実施したセンター、公測及び内場の3地点について雨水のpHを決定する働きのある $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 及び $\text{Ca}^{2+}$ の4イオンの月間値の最大値、最小限及び平均値の経年変化を図8に示す。 $\text{SO}_4^{2-}$ と $\text{NO}_3^-$ は平均値ではセンターと公測はやや減少傾向がみられるが、内場は63年度が62、元年度に比べてやや高い。 $\text{NH}_4^+$ は公測が62年度にやや高い値を示したが、他の2地点はほぼ横ばいである。 $\text{Ca}^{2+}$ はセンターはやや減少傾向がみられ、公測と内場は62年度にやや高い値を示した。

調査年度ごとに $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 及び $\text{Ca}^{2+}$ の4イオンの月間値の最大値、最小値及び平均値を沿岸部と内陸部を比較したものを図9に示す。 $\text{SO}_4^{2-}$ と $\text{NO}_3^-$ は各年度とも沿岸部のセンターと丸亀は内陸部の公測と満濃に比べてやや高い傾向がみられたが、内場は沿岸部のセンターや丸亀と同程度もしくは高い傾向がみられた。 $\text{NH}_4^+$ は62年度はセンターは内陸部の公測、内場に比べて低値であったが、63、元年度は内場を除いた地点の平均値はほぼ同値であった。 $\text{Ca}^{2+}$ は沿岸部のセンターと丸亀は内陸部の公測と満濃に比べてやや高い傾向がみられたが、内場は沿岸部のセンターや丸亀と同

程度もしくは高い傾向がみられた。

### 3. イオン成分の降下量

各調査地点の昭和62年度から平成元年度までのイオン成分の月間降下量の年間平均値を表3に示す。なお、丸亀と満濃は年間平均値は平成元年度分しか算出してない。

3年間調査を実施したセンター、公測及び内場の3地点について各イオン降下量の全降下量( $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{nss-Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 及び $\text{Na}^+$ の降下量の合計)の経年変化を図10に示す。図10の(1)は地点ごとに各年度の月間降下量の年間平均値を月ごとに積み上げたものの経年変化を示したものである。3地点とも増加の傾向がみられ、特に $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 降下量の増加が大きい。元年度は3地点とも $\text{Cl}^-$ と $\text{Na}^+$ の降下量が62、63年度に比べて多く、特に沿岸部のセンターでは内陸部の公測、内場に比べてきわめて多い。図10の(2)は各イオン降下量の全降下量( $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{nss-Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 並びに $\text{Na}^+$ の降下量の合計)に占める割合を示したものである。センターに比べて公測、内場は各イオンの降下量構成比の年度間の変動が小さい。このことから内陸部は沿岸部に比べてイオン降下量の質的变化が小さいものと考えられる。また、元年度はセンターでは $\text{Cl}^-$ と $\text{Na}^+$ の占める割合が大きい、公測と内場では62、63年度とあまり違いがみられない。このことから内陸部の公測と内場では海塩粒子の影響が沿岸部のセンターに比べて小さいことがわかる。

調査年度ごとに各調査地点の月間降下量の年間平均値

表3 イオン降下量の比較

(単位: mg/m<sup>2</sup>・月)

調査項目	調査地点	沿岸部				
		センター	丸亀	公測	内場	内陸
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	62年度	239.0	-	190.9	206.3	-
	63年度	294.1	-	249.7	247.7	-
	元年度	356.1	329.8	308.7	281.6	306.8
NO <sub>3</sub>	62年度	160.1	-	141.6	156.9	-
	63年度	169.1	-	169.8	163.4	-
	元年度	209.4	178.8	195.1	175.0	182.2
Cl <sup>-</sup>	62年度	124.5	-	82.4	102.4	-
	63年度	106.8	-	135.1	136.8	-
	元年度	264.7	176.7	168.6	137.5	134.9
H <sup>+</sup>	62年度	1.4	-	0.9	0.9	-
	63年度	2.0	-	1.1	1.2	-
	元年度	3.0	3.2	2.3	1.7	2.5
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	62年度	44.2	-	79.0	75.8	-
	63年度	58.7	-	79.8	94.3	-
	元年度	85.2	71.6	88.8	100.7	89.8
Ca <sup>2+</sup>	62年度	62.9	-	31.5	45.9	-
	63年度	71.2	-	78.5	65.8	-
	元年度	78.1	65.1	43.4	52.9	40.8
Mg <sup>2+</sup>	62年度	12.7	-	7.2	7.4	-
	63年度	9.8	-	12.8	11.2	-
	元年度	21.7	16.1	13.3	12.5	10.1
K <sup>+</sup>	62年度	10.7	-	31.9	17.2	-
	63年度	10.0	-	18.4	17.7	-
	元年度	14.6	12.6	23.5	20.3	11.1
Na <sup>+</sup>	62年度	60.1	-	33.7	36.9	-
	63年度	58.6	-	66.2	63.1	-
	元年度	152.4	97.9	91.4	75.0	60.9
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	62年度	224.2	-	182.4	197.1	-
	63年度	278.9	-	233.1	231.8	-
	元年度	317.8	305.3	285.7	262.8	291.5
nss-Ca <sup>2+</sup>	62年度	60.6	-	30.2	44.5	-
	63年度	69.2	-	75.9	63.4	-
	元年度	72.3	61.4	39.9	50.0	38.5

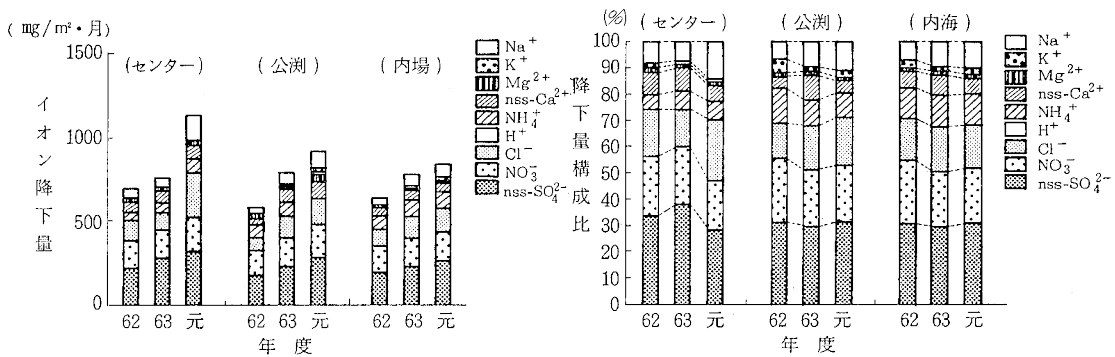


図10 イオン成分の月間降下量(経年変化)

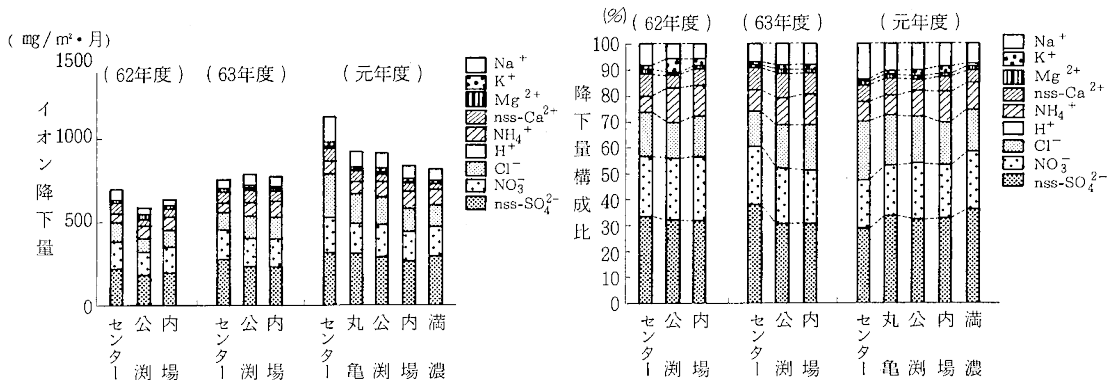


図11 イオン成分の月間降水量（年度別の比較）

を月ごとに積み上げたものを沿岸部と内陸部について比較したものを図11に示す。図11の(1)から全イオン降水量は62, 元年度は他の地点に比べてやや多く、沿岸部が内陸部に比べてやや多い傾向がみられる。また、表3より雨水の酸性化に働く $nss-SO_4^{2-}$ 降水量は沿岸部が内陸部に比べて多いが、 $NO_3^-$ 降水量には差がみられないこと、雨水の酸性化を抑制する $nss-Ca^{2+}$ 降水量は沿岸部が内陸部に比べて多いが、 $NH_4^+$ 降水量は逆に内陸部が多いことなどがわかった。図11の(2)は各イオン降水量の全降水量( $nss-SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NH_4^+$ ,  $nss-Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$ 並びに $Na^+$ の降水量の合計)に占める割合を示したものである。雨水の酸性化に働く $nss-SO_4^{2-}$ 降水量と $NO_3^-$ 降水量には沿岸部と内陸部の明確な差は認められない。雨水の酸性化を抑制する $nss-Ca^{2+}$ 降水量は沿岸部と内陸部に差は認められないが、 $NH_4^+$ 降水量は内陸部が沿岸部に比べて多いことなどがわかった。

3年間にわたる調査から県下における大気降下物の性状等を概ね把握することができたと考えられる。今後はデータを積み重ねて大気汚染対策に努めていきたいと考える。

## まとめ

昭和62年度から平成元年度まで3年間にわたり県下数か所にろ過式採取装置を設置し、雨水を含む大気降下物調査を行い、次のことが明らかになった。

1. 各調査地点の月間pHの年間平均値はpH 4.6～5.0の範囲にあり、沿岸部のセンターと丸亀が内陸部の公洲、内場及び満濃に比べてpHがやや低い。また、年間変動はpHが0.1～0.2程度であり、雨水の酸性化はほぼ横ばい状態である。

2.  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ 及び $Ca^{2+}$ は沿岸部のセンターと丸亀は内陸部のうち公洲と満濃に比べてやや高い傾向がみられる。 $NH_4^+$ は63, 元年度は内場を除いた地点の平均値はほぼ同値である。
3. 雨水の酸性化に働く $nss-SO_4^{2-}$ 降水量と $NO_3^-$ 降水量には沿岸部と内陸部の明確な差は認められない。雨水の酸性化を抑制する $nss-Ca^{2+}$ 降水量は沿岸部と内陸部に差は認められないが、 $NH_4^+$ 降水量は内陸部が沿岸部に比べて多い。

## 文献

- 1) 三木正信, 山本 務, 藤川 勇 他: 香川県公害研究センター所報, 14, 57 (1989)。
- 2) 三木正信, 小山 健, 藤川 勇 他: 香川県公害研究センター所報, 13, 57 (1988)。
- 3) 環境庁大気保全局大気規制課: 昭和61年度酸性雨成分分析調査実施細則, 昭和61年5月。
- 4) 酸性雨対策検討会大気分科会: 酸性雨対策調査報告書, 平成2年1月。