

香川県における酸性雨調査（第11報）

— 平成4年度調査 —

Acid Precipitation Survey in Kagawa Prefecture (IX) — Survey of Heisei 4 Fiscal Year —

片山 正敏
Masatoshi KATAYAMA

藤田 淳二
Junji FUJITA

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3.81~6.96, 平均(降水量で重みづけした加重平均値)4.80, 自動式では3.45~7.63, 平均4.63, 満濃では3.84~6.71, 平均4.75であった。雨水の酸性化は高松, 満濃とも NO_3^- より nssSO_4^{2-} の寄与が大きく, 中和は nssCa^{2+} より NH_4^+ の寄与が大きい。一雨降雨のデータからpH低下に及ぼす影響は $\text{nssSO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{nssCl}^-$ の順であり nssCa^{2+} 及び NH_4^+ により中和されていると考えられた。

はじめに

酸性雨は地球の温暖化, 成層圏オゾン層の破壊などとともに地球規模の環境問題の一つであり, 当センターにおいても昭和59年度から高松市で自動雨水採取装置, 及び環境庁方式であるろ過式採取装置を用いて雨水のモニタリング等の調査研究を実施し, 所報等¹⁻⁹⁾で報告した。

本報では平成4年度において, 昨年に引続き高松市及び満濃町で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実施した。そしてその結果について, 従来通りの定型的な取りまとめに加えて採取地点の月別の特徴について検討を加え若干の知見を得たので報告する。

調査方法

1. 調査期間

平成4年4月~平成5年3月

2. 調査地点

図1に示す高松市, 及び満濃町で調査を実施した。

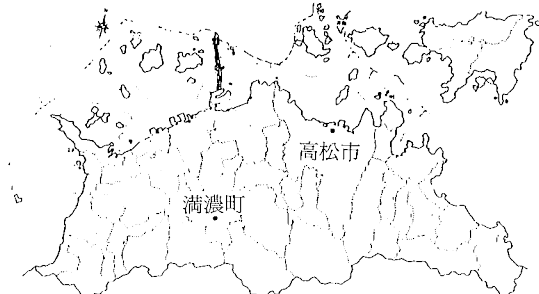


図1 測定地点図

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)

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。

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。(以下ろ過式という。)

(2)高松で自動雨水採取装置(株小笠原計器製作所US-300)を用いて一雨ごとに採取した。(以下一雨という。)

4. 測定項目及び測定方法

採取した試料はpH, EC測定後, 0.22 μm のミリポアフィルターでろ過し, その他の項目の測定に供するまで冷暗所で保存した。

pH: ガラス電極法

EC: 導電率計による方法

SO_4^{2-} , NO_3^- , 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 \times 250mm
- ・除去カラム: ファイバーサプレッサー
- ・溶離液: 1.8mM Na_2CO_3 + 1.7mM NaHCO_3
1.5ml/min
- ・再生液: 0.025N H_2SO_4 1.5ml/min
- ・試料注入量: 0.1ml

NH_4^+ : インドフェノール法

Ca^{2+} , Mg^{2+} : 原子吸光法

K⁺, Na⁺：原子吸光法または炎光光度法

調査結果及び考案

1. pH

図2に雨水のpHの出現状況を階級別にヒストグラムで示した。高松ではろ過式でpH3.81~6.96の出現範囲に、満濃では3.84~6.71の出現範囲に、一雨でpH3.45~7.63の出現範囲にあった。平成4年度の年平均値は高松のろ過式で4.80(昨年度4.65), 満濃で4.75(4.63), 一雨で4.63(4.48)となり両地点とも昨年度より上昇した。次に、各月のpHの平均値を図3に示した。両地点とも概ね同様な経月変化を示したものの、4~5月では異なった変動を示した。

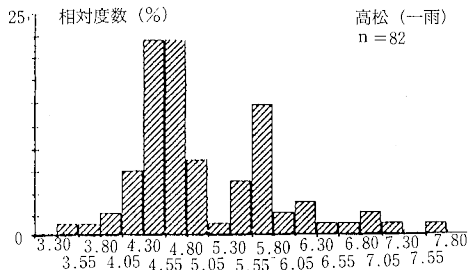
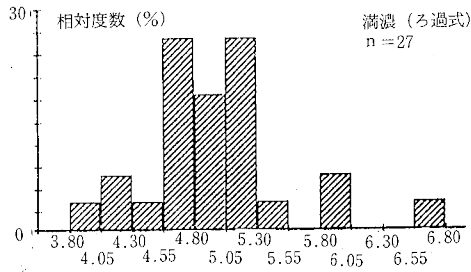
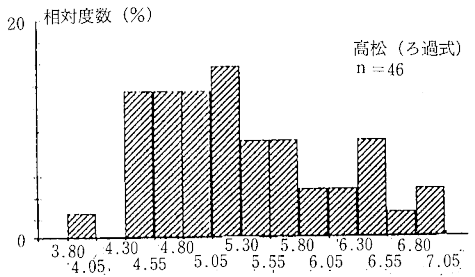


図2 pHの階級別出現率

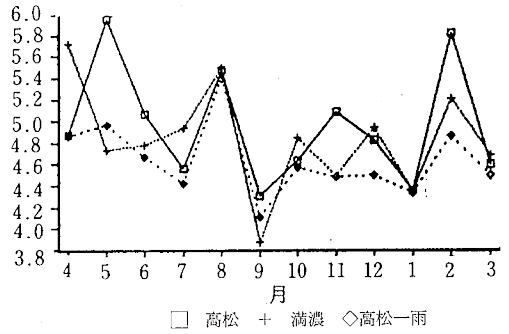
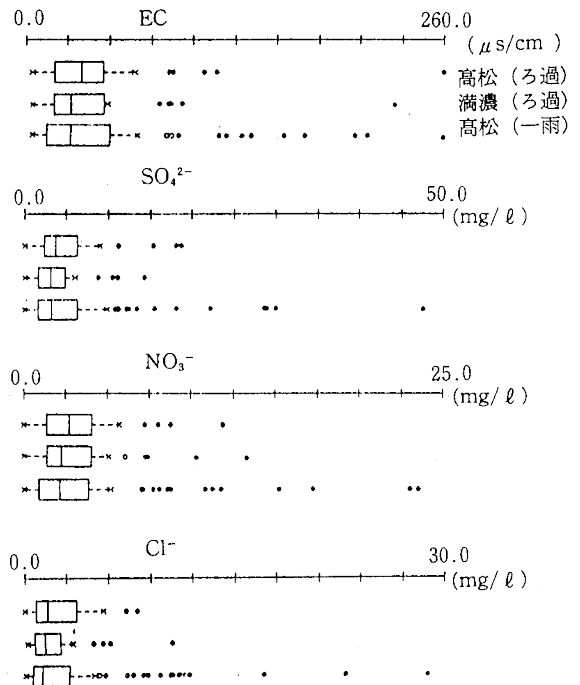


図3 pHの経月変化

2. 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, 白抜きの丸が四分位偏差の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から明らかなように今年度も一雨降雨に外れ値が多く, これらの外れ値はpHの出現範囲に反映されていることがわかる。



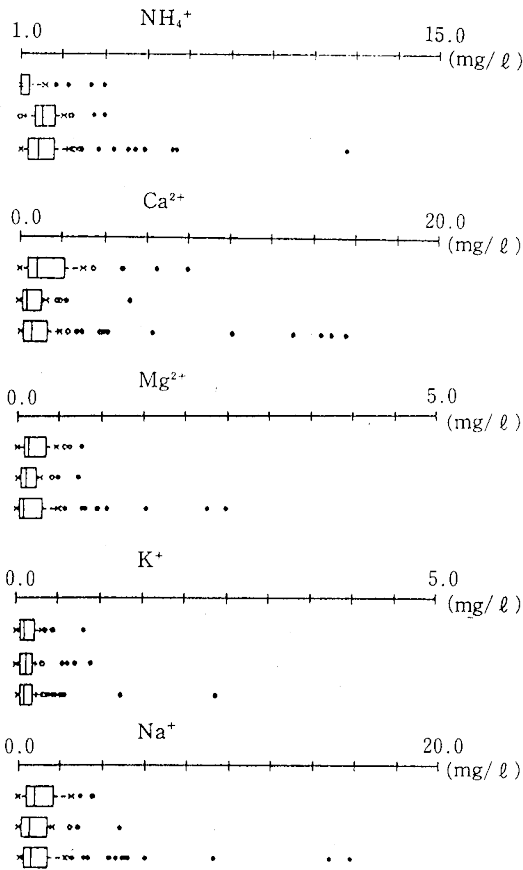


図4 イオン成分等の箱ヒゲ図

3. 降水量及びイオン降下量

調査期間中の高松、満濃の月別の降水量を図5に、イオン降下量を図6に示す。降水量は高松で888.5mm、満濃で1,086.8mmで平年(1,147.1mm)より少なかった。

月別では8月が台風の影響により平年より多かったものの9月、11月は極端に少なかった。

イオン降下量は SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 K^+ が降水量の経月変化と類似しており年間を通して変動は少ない。また、海塩粒子である Na^+ 、 Cl^- は台風や季節風の影響を受けやすく、今年度も台風の影響を受けた8月、及び冬期に昨年同様多くなる傾向にあった。イオン降下量から算出したN/S比は高松で0.62、満濃で0.75となり昨年度(高松:0.46、満濃:0.62)より NO_3^- の寄与の割合が増加した。今年度の特徴としては高松では Ca^{2+} 、 Mg^{2+} が4月~5月に多く、満濃では6月に NH_4^+ が、1月に NO_3^- 、 Mg^{2+} 、 K^+ が比較的多くなっている。しかし、全体的にみると降水量が少ないこともあるが昨年度より降下量が少ない。

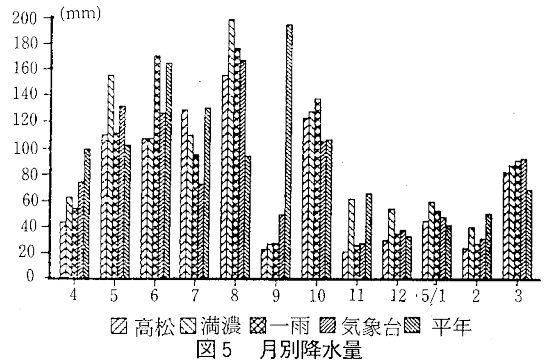
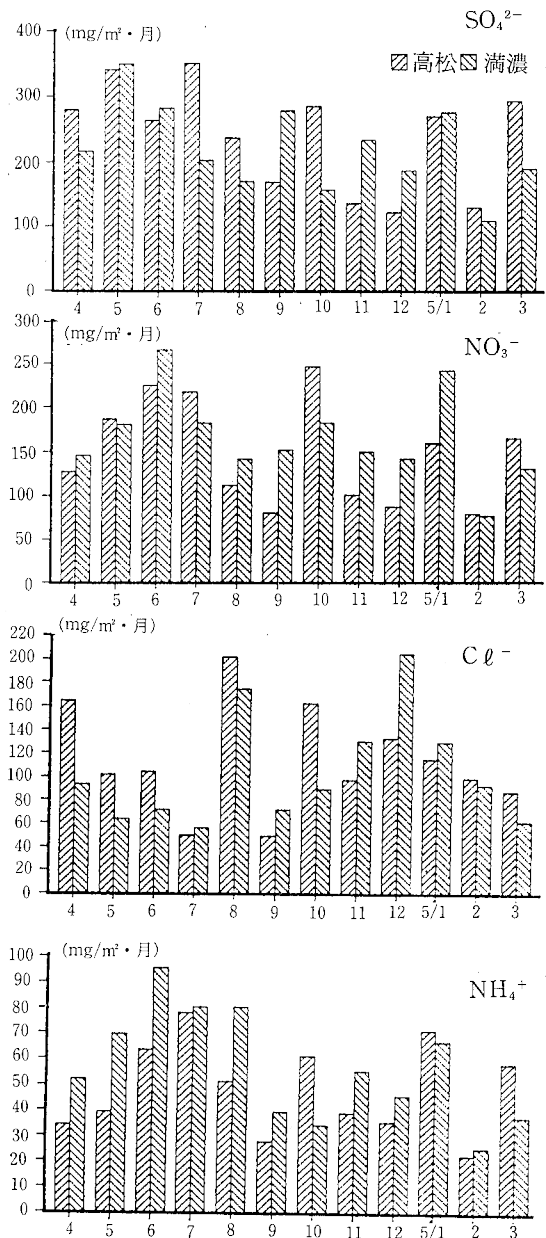


図5 月別降水量



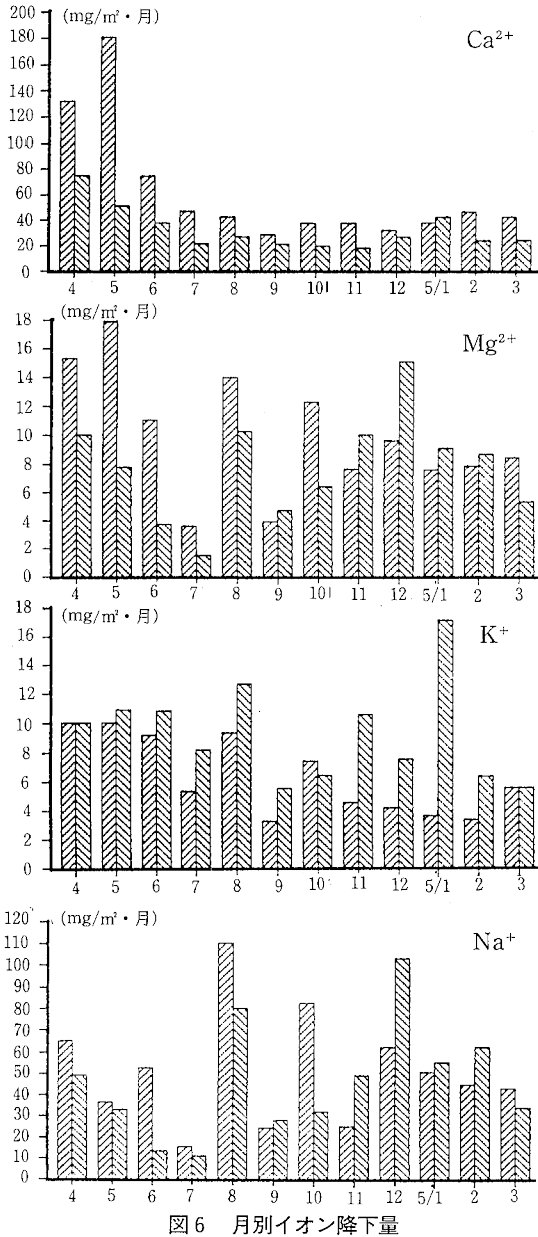


図6 月別イオン降下量

4. 指標値からみた採取地点の特徴

高松、満濃におけるろ過式によるデータを用いてSO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺、Ca²⁺の当量濃度比などの指標値を求め月別、及び地点別の特徴について検討した。

(1) 海塩粒子の影響について

SO₄²⁻、Ca²⁺の海塩粒子の影響について月別、地点別にnssSO₄²⁻/SO₄²⁻、nssCa²⁺/Ca²⁺を算出し図7、図8に示した。算出にはNa⁺を基準とした。SO₄²⁻では高松、満濃とも平均0.94と地域的な差はなかった。Ca²⁺では高松0.96、満

濃0.94と僅かに満濃が影響が大きい。一方月別にみると両地点ともSO₄²⁻が8、12月に、Ca²⁺が8月に比較的大きく、特に満濃ではSO₄²⁻が2月に高松と比べかなり大きく、またCa²⁺が11月、12月、2月に満濃で影響が大きい。

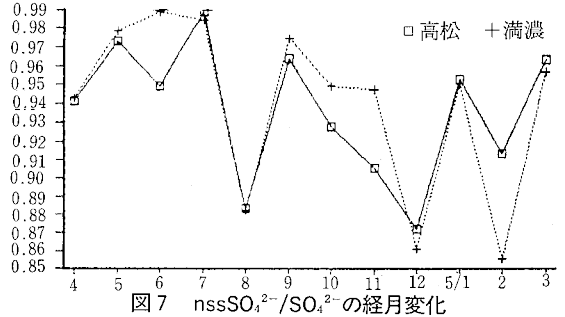


図7 nssSO₄²⁻/SO₄²⁻の経月変化

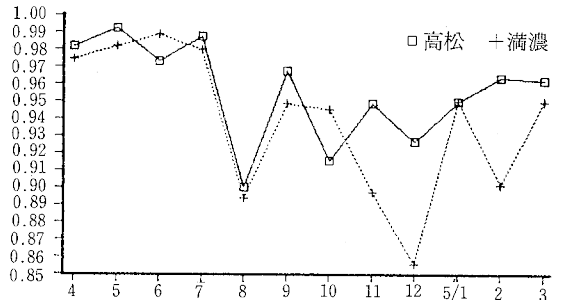


図8 nssCa²⁺/Ca²⁺の経月変化

(2) NO₃⁻/nssSO₄²⁻

nssSO₄²⁻に対するNO₃⁻の当量濃度比は降水の酸性化にNO₃⁻とnssSO₄²⁻のどちらの寄与が大きいを示す指標で、月別、地点別に算出し図9に示した。高松では平均0.52 (0.48)、満濃では平均0.63 (0.64) で両地点ともnssSO₄²⁻の寄与が大きい。年間をとおしてみると高松より満濃の方がNO₃⁻の寄与が大きい。また両地点とも10月にNO₃⁻の寄与が最も大きくなっていることがわかる。

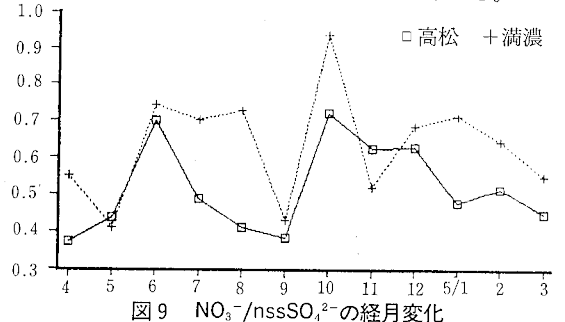


図9 NO₃⁻/nssSO₄²⁻の経月変化

(3) NH₄⁺/nssCa²⁺

nssCa²⁺に対するNH₄⁺の当量濃度比は降水の中和にこれらのイオンのどちらの寄与が多いを示す指標で、月別、地点別に算出し図10に示した。高松では平均1.26、満

濃では平均2.41で両地点ともNH₄⁺の寄与が大きく、満濃では高松よりおよそ1.9倍くらいNH₄⁺の寄与が大きい。(昨年度は高松で0.83、満濃で2.68であり高松と満濃で寄与するイオン成分が異なった。)月別では高松では7、10、1月に、満濃では7月及び11月にNH₄⁺の寄与が大きくなる。

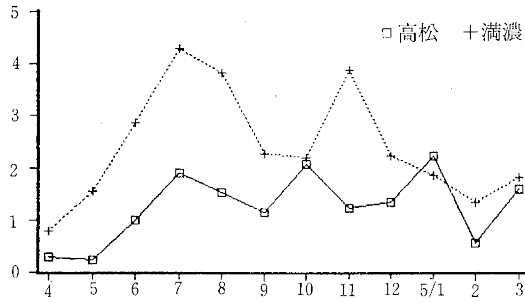


図10 NH₄⁺/nssCa²⁺の経月変化

(4) (NO₃⁻+nssSO₄²⁻)からのpHの算出

中和成分がないと仮定して、(NO₃⁻+nssSO₄²⁻)からpHを地域別、月別に算出し、図11に示した。高松ではpH 3.67~4.40、満濃ではpH 3.51~4.57の範囲にあった。一方中和成分であるnssCa²⁺は都市道路ふんじんや土壌成分の主たる元素であり、雨水採取地点の周辺環境の影響を受けやすいことから実測値との差が少ないほどNH₄⁺やnssCa²⁺の汚染物質の影響を受けているものと思われる。実測値のpHから中和成分がないと仮定して算出したpHの差と、中和成分であるNH₄⁺とnssCa²⁺との和の相関係数を求めたところ高松では0.646で1%有意の正の相関が、満濃では0.489で5%有意の正の相関が認められた。従って、雨水のpHに及ぼす成分はこの4イオン成分でほぼ説明され、これらの組合せがpHを決める大きな原因となっているとされた報告書⁹⁾と一致した。

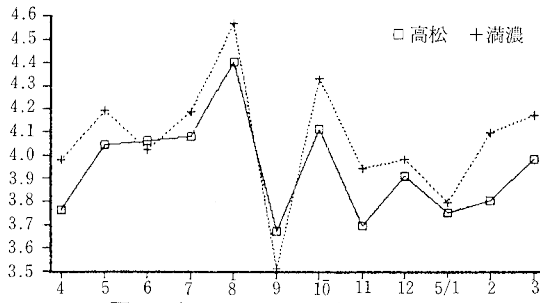


図11 (NO₃⁻+nssSO₄²⁻)からのpH

5. 一雨降雨

一雨降雨のデータを用いて、pHを階級別に6つに分け、階級別の成分濃度を陽イオン、陰イオンごとに分類することによりpH低下の原因について検討した。

pHの階級は4.0未満、4.0~4.5、4.5~5.0、5.0~5.5、

5.5~6.0、6.0以上の6階級とし、イオン成分も海塩、非海塩成分に分類した。図12に示すように陰イオン成分のうち、非海塩成分では、pHが4.5~6.0の間が最も低く、pHが4.0~4.5、4.0未満と低くなるに連れ高くなる傾向にあり、またnssSO₄²⁻、NO₃⁻、nssCl⁻の各濃度もpHの低下にともなって高くなる傾向にあり、その濃度もnssSO₄²⁻>NO₃⁻>nssCl⁻の順であった。従ってpH低下に及ぼす影響はその濃度からnssS₄²⁻>NO₃⁻>nssCl⁻の順であると考えられる。

一方pHが6.0以上の非海塩成分も増加傾向を示し、その濃度は4.0未満とほぼ同じであった。このことは、本来pHが4.0未満となるべきできであるがこの階級の陽イオン濃度(図13)は他の階級のイオンより著しく高く、この階級のイオン構成を見ると、NH₄⁺、nssCa²⁺で大部分が占められていることからこの2つの成分で中和されたものと考えられる。

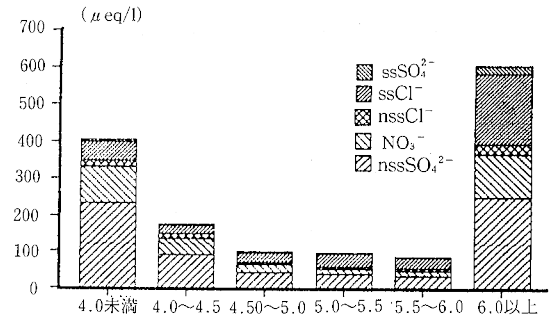


図12 pH階級別陰イオン濃度

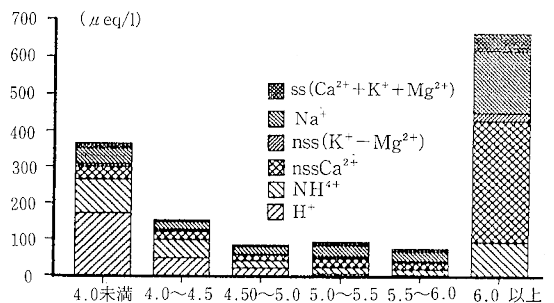


図13 pH階級別陽イオン濃度

6. まとめ

- (1) 平成4年度の雨水のpHの平均値(加重平均)は高松のろ過式で4.80、一雨降雨で4.63、満濃で4.75であった。
- (2) 雨水の酸性化は高松、満濃ともNO₃⁻よりSO₄²⁻の寄与が大きく、中和はnssCa²⁺よりNH₄⁺の寄与が大きい。
- (3) 雨水のpHに及ぼす影響はNO₃⁻、SO₄²⁻、Ca²⁺、NH₄⁺の4イオン成分でほぼ説明された。
- (4) 一雨降雨のデータからpH低下に及ぼす影響はnssSO₄²⁻

>NO₃⁻>nssCl⁻の順であり、nssCa²⁺、NH₄⁺により中和されていると考えられた。

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: 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) 片山正敏: 香川県環境研究センター所報, 16,27,33(1991)
- 9) 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