

高知県における酸性雨調査

第9報 ろ過式採取器による主要イオンの特徴について

植松広子 ・ 鎮西正道 ・ 山村貞雄 (廃棄物対策課) ・ 原 稔

Acid Precipitation Survey in Kochi Prefecture (IX)

Hiroko UEMATSU, Masamichi CHINZEI,

Sadao YAMAMURA, Minoru HARA

1. はじめに

本県では1973年より県内における酸性雨調査を行ってきた。これまでの調査結果は「高知県における酸性雨調査」^{1)~8)}として、第1報から第8報まで報告されている。その大半は環境庁方式として初期より広く行われてきたろ過式酸性雨採取器により採取された試料の分析結果により報告されたものである。現在、酸性雨の採取方法としては、降雨のない時の降下物を洗いこんでバルクとなってしまうこの方式よりも、電源が必要で、設置場所の制約を受けるが、冷蔵貯蔵装置を備えた感雨センサー付の採取装置が主流となってきている。当所では、1998年度をもって、ひとまずこのろ過式採水方式を終了することとなり、当初より測定を続けてきた香北町においても採水装置が1999年度より感雨センサーを備えた装置に変更された。また、高知市においては市街地の西南部と北東部の2ヶ所に採水点を設置し、ろ過式は高知市北東部に位置する住宅地において、高知市市街地内の発生源の影響を観測するという目的で1996年度より3年間測定を行った。今回香北町における3年間の測定結果とあわせてとりまとめたのでその結果を報告する。

2. 調査方法

2. 1 調査地点

2. 1. 1 香北町

高知県香美郡香北町白石字西横谷371

永瀬ダム管理事務所屋上 標高230m

県中部の高知市より北東約30kmに位置し人口約3800人の山間の町にあり周辺に大きい汚染源はなく、海岸線からの距離はおおよそ23kmである。1級河川物部川上流の永瀬ダム管理事務所の屋上に設置している。東及び南はダム湖に面しており、南西方向は山林がせまっている。山林の植生は主としてスギ、ヒノキである。

2. 1. 2 高知市

高知県高知市一宮395

高知市立一宮小学校2階屋上 標高9m

高知市中心部より、北東に4.5kmに位置する小学校2階屋上に設置している。3階の建物を挟んで南に小学校グラウンドがあり、更に150m南に一日約20000台の通行量の県道384号線がある住宅地で、田畑も点在する。

2. 2 採取方法及び採取期間

ろ過式雨水採取器を用い、雨水をミリポアフィルター(AAWPO4700, 0.8 μ m)でろ過し、ろ液とろ紙を半月毎に回収した。測定期間は1996年3月27日より1999年3月31日まで行った。

回収した降水は実験室に持ちかえった後もう一度同じミリポアフィルターでろ過して分析に供した。

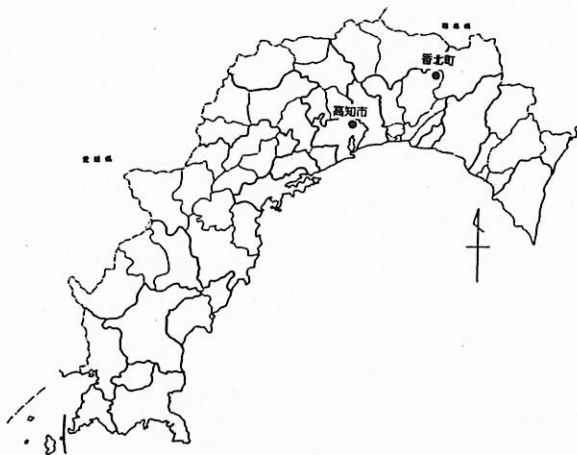


図1 雨水採取地点

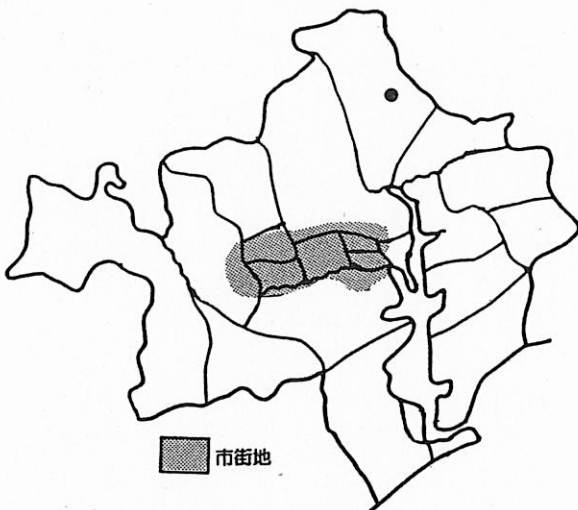


図2 高知市一宮地点

2. 3 調査項目及び分析方法

調査項目	分析法
pH	ガラス電極法
EC	電気伝導度法
Na ⁺	原子吸光光度法
K ⁺	〃
Ca ²⁺	〃
Mg ²⁺	〃
SO ₄ ²⁻	イオンクロマト法
NO ₃ ⁻	〃
Cl ⁻	〃
NH ₄ ⁺	インドフェノール法

分析法の詳細は環境庁大気保全局大気規制課による酸性雨等調査マニュアル⁹⁾に従った。

2. 4 調査した検体数

1996年度	高知市23件	香北町23件	計46検体
1997年度	高知市22件	香北町21件	計43検体
1998年度	高知市19件	香北町20件	計39検体
			合計 128検体

3. 結果及び考察

3. 1 降水成分の推移

図3に3年間のpHの推移を示す。高知市では、秋から冬にかけてpH値が突出して高い雨水が観測されることが多く、香北町に比べて高知市が全般にpHが高い傾向が認められる。

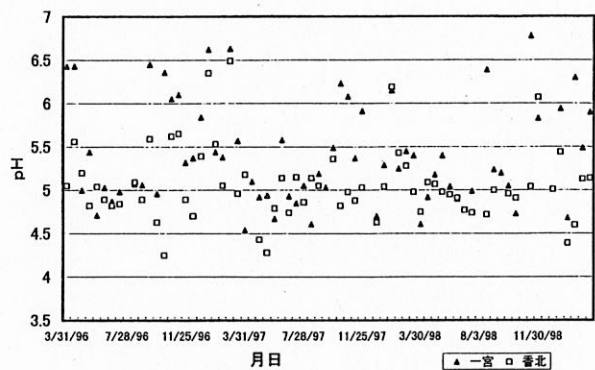


図3 pHの推移

表1. 年間酸性雨率(%)とpHの年荷重平均値

	高知市一宮		香北町	
	酸性雨率(%)	pH	酸性雨率(%)	pH
1996年	61.0	5.13	82.6	4.95
1997年	83.0	5.02	95.0	4.86
1998年	68.4	5.01	95.0	4.92
平均	70.8	5.05	90.8	4.90

1997年度の全国平均pH: 4.8*

*: 環境庁 第3次酸性雨対策調査データ集¹⁰⁾より

また、年間をとおしてのpH5.6以下の雨の割合を示す酸性雨率とpH年荷重平均値を見ると、表1に示すように高知市の降水のpHは香北町よりも明らかに高いことがわかる。表2に3年間の各イオン荷重平均濃度を示す。()内の数値はNa⁺がすべて海塩由来と仮定して補正した濃度(以下nssと表記する)である。

表2 イオン荷重平均濃度 単位:mg/ℓ

	項目	1996	1997	1998
高知市 一宮	pH 平均	5.13	5.02	5.01
	pH 範囲	4.71~6.63	4.54~6.23	4.61~6.78
	導電率	21	20.78	13.19
	SO ₄ ²⁻	2.46(2.17)	2.23(1.84)	1.82(1.66)
	NO ₃ ⁻	1.17	0.92	0.56
	Cl ⁻	1.99(0.00)	2.5(0.00)	0.97(0.00)
	NH ₄ ⁺	0.44	0.39	0.34
	Ca ²⁺	0.67(0.63)	0.49(0.43)	0.33(0.31)
	Mg ²⁺	0.17(0.03)	0.19(0.00)	0.07(0.00)
	K ⁺	0.12(0.08)	0.15(0.10)	0.09(0.07)
	Na ⁺	1.15	1.55	0.61
	降水量	1632	2410	4155
	香北町	pH 平均	4.95	4.86
pH 範囲		4.25~6.49	4.28~6.19	4.39~6.07
導電率		17.2	14.97	12.53
SO ₄ ²⁻		2.17(1.96)	1.85(1.64)	2.06(1.95)
NO ₃ ⁻		0.82	0.71	0.4
Cl ⁻		1.33(0.00)	1.27(0.00)	0.6(0.00)
NH ₄ ⁺		0.36	0.33	0.36
Ca ²⁺		0.32(0.29)	0.17(0.13)	0.19(0.17)
Mg ²⁺		0.11(0.01)	0.09(0.00)	0.05(0.00)
K ⁺		0.09(0.07)	0.09(0.06)	0.1(0.08)
Na ⁺		0.82	0.86	0.45
降水量		2130	2661	3978

(降水量単位: mm)

1998年度を除けば、酸性物質の SO₄²⁻、NO₃⁻とも、高知市の濃度が高い。また Ca²⁺濃度が高いことから、高知市内の石灰石を原料とする工場による粉塵や、交通量の多いことからくる土壤の巻き上げなどによる、Ca²⁺の中和作用が高い pH の要因になっているものと考えられる。

高知市における98年度の降水の濃度は全ての項目について前年度より低下しており、雨量の増加に濃度が反比例している。しかし、同年度の香北町においては導電率、NO₃⁻、Na⁺は雨量にほぼ反比例して濃度が低下しているが、SO₄²⁻の荷重平均濃度は前年度を上回っていた。この年は6月と9月に豪雨があり、前年の1.7倍もの雨量を記録している。Ca²⁺、NH₄⁻も前年度をわずかに上回った。

このことから香北町における SO₄²⁻の沈着量は例年よりかなり大きくなっていると考えられた。

季節の変動を把握するために、図4に3年間の香北町と高知市の半月毎の採取単位の雨量と nss-SO₄²⁻と NO₃⁻の沈着量の推移を示す。

台風などの影響や秋雨前線による降水の多かつ

た8月~9月の降水では3年間とも nss-SO₄²⁻、NO₃⁻は低濃度を示している。96年度は香北、高知市ともに貯水量と沈着量はほぼ対応して増減しているが、97年度は4月から5月にかけて貯水量に比して沈着量の割合が多く、特に香北町の降水はこの傾向が強い。98年度は特に雨量が多かったため、6月、7月、9月、10月とオーバーフローして正確な沈着量が計算できず、欠測として処理しているにもかかわらず、沈着量の増加が著しい。4月から6月にかけて、雨量が多く、香北町では nss-SO₄²⁻がかなり高値を示したが、NO₃⁻は例年よりかなり低い値を示すという特徴が認められる。高知市では沈着量は増加しているが、NO₃⁻が特に少ないという現象は見られない。4月から6月にかけての降水では香北町においては降水量が増加しても、nss-SO₄²⁻濃度が低下せず、春に雨量が多かった98年度は結果として nss-SO₄²⁻沈着量の増加を招いたことになる。96年以前の降水にはあまり見られない現象であるので、広域的な影響を受けたためか、一時的な局地汚染に因るものかは、今後の継続的な調査により、確認してゆく必要があると思われる。

表3に酸性成分の年間沈着量と貯水量を示した。特に新たな汚染源が発生しないかぎり、通常年沈着量と年降水量は比例関係にあると思われるが、97年度高知市の NO₃⁻、98年度の香北町の nss-SO₄²⁻の沈着量は雨量に比して多くなっている。

表3 年間沈着量

年度	採水地点	nssSO ₄ イオン meq/m ² /y	NO ₃ イオン meq/m ² /y	年間貯水量(ℓ)
1996	一宮	42.42	28.35	38.28
	香北	76.46	24.76	47.57
1997	一宮	82.64	32.10	54.94
	香北	72.34	24.58	49.43
1998	一宮	83.53	21.53	70.02
	香北	90.39	14.32	61.74
1995	全国平均	49.60	24.20	39.97

全国と比較すると nss-SO₄²⁻は香北町、高知市とも多く、NO₃⁻はほぼ全国平均並である。香北町の NO₃⁻沈着量は1996、1997年度に比して、1998年度は多雨にもかかわらず大きく減少している。また、この年度は高知市に比して雨量が少ないが nss-SO₄²⁻が多いのが特徴的である。

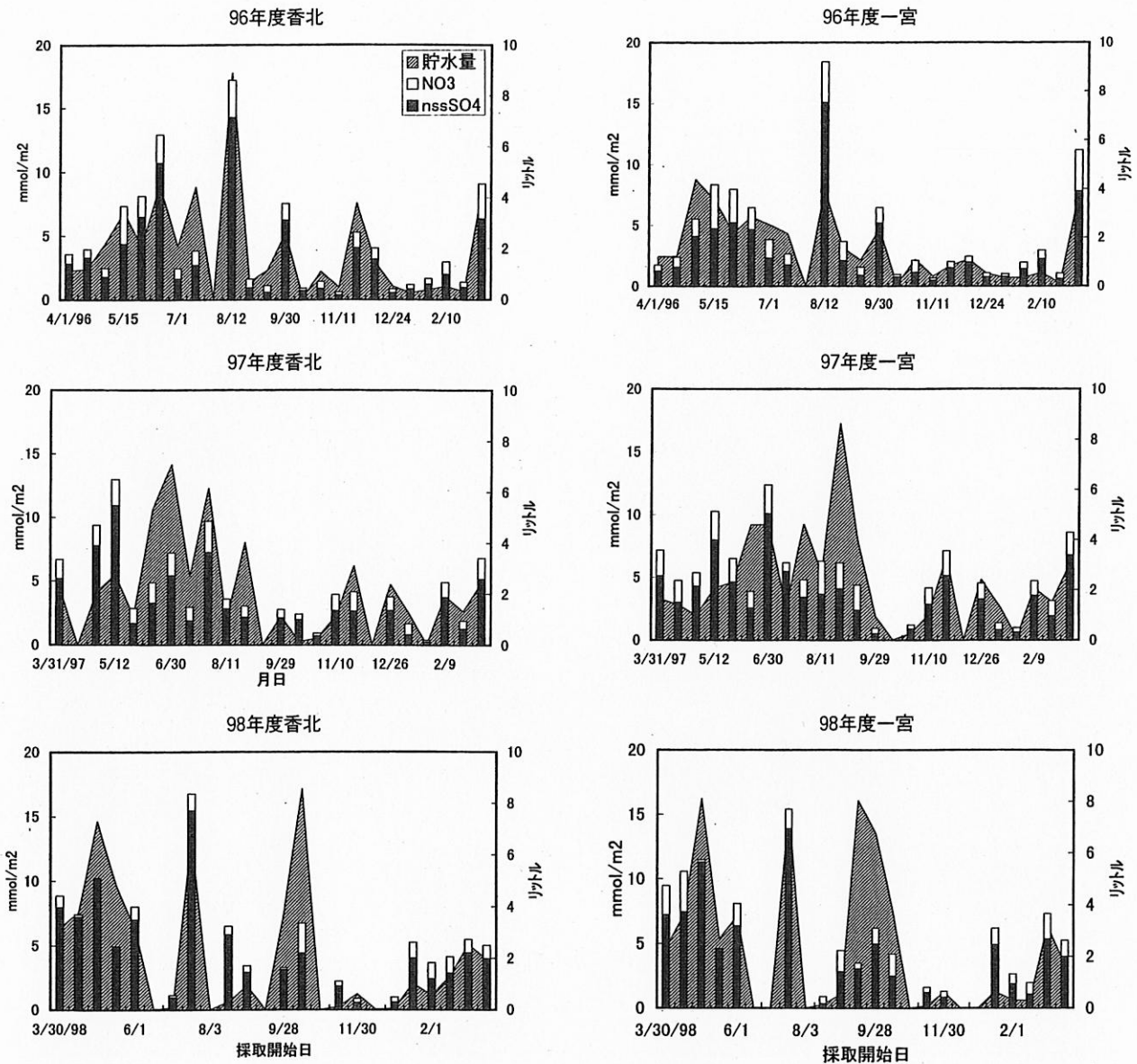


図4 貯水量と酸性物質の沈着量

3. 2 pH と N/S 比の推移

図5に3年間のNO₃⁻をnss-SO₄²⁻で除した当量濃度比(以下N/S比という)とpHとの散布図を示す。

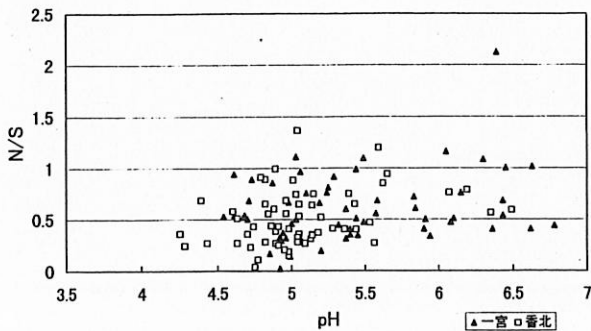


図5 pH と N/S の関係

N/S比はNO₃⁻とnss-SO₄²⁻のどちらが酸性化に寄与する割合が大きいを示す指標であり、一般に本州都市部では降水の低pH化にNO₃⁻が寄与する割合が大きいため、N/Sは大きくなるといわれている。高知市、香北町ともpH、N/Sには明確な相関は見られないが、香北町の降水がpH、N/Sともに低い値を示す傾向があり、高知市では、pHが高く、N/S当量比もわずかに高い傾向が認められる。香北町、高知市ともに降水の酸性化に寄与する割合は、nss-SO₄²⁻が主たる酸性化要因であると考えられる。

環境庁が行った第3次酸性雨対策調査¹⁰⁾では、全国のN/S比の平均は約0.50で、本県の1996年

から3年間の平均は香北町で0.465, 高知市で0.570であった。

3.3 採水地点における風向別降水の特徴

3.3.1 調査方法

今回調査した高知県内の2地点の設置状況は、高知市一宮地点は高知市市街地の北東端の住宅地にあり、後背地は低い丘陵が迫っている。採水地点の北方向には大きい排出源はなく、局地的汚染源は高知市街と考えられる。一方の香北町は山間部にあり、近くに汚染源のないバックランドに近い清浄地域と考えられる。高知市一宮地点については市街地からの負荷が風により運ばれると考えると、降水成分にどの程度の影響を与えたのか、香北町と比較して検討した。

降水時の風向は、第8報で報告した鎮西ら⁸⁾の方法に従って、比較的安定した風向が把握できる850hPa(高度約1500m)における気圧配置によりN型(四国山地方向から太平洋に向けて吹く風)とS型(太平洋から四国山地に向けて吹く風)に分類した。約半月の採水期間中の降水量の70%以上がN, Sのどちらかの風向を持つ場合に、その採水期間の風向として3年間の降水をN型, S型に分類した。

3.3.2 解析結果

3.3.2.1 風向別イオン濃度と当量比についての検討

調査期間の風向型分類が可能であった降水の地点別件数と主要成分イオンの荷重平均濃度を表4に示す。S型の降水は春から夏にかけて多く、N型は秋から冬にかけて多い。pHは高知市一宮ではS型の場合に低く、香北ではN型の場合に低いという相反する結果であった。

酸性化に寄与するとされる NO_3^- と nss-SO_4^{2-} はいずれもN型が高く、 Ca^{2+} 、 NH_4^+ も同様の傾向を示した。特に nss-Ca^{2+} がS型と比してN型が一宮で約2倍、香北町では約4倍の高値を示し、大きな差が認められた。この要因として考えられるのは、降水量が秋から冬にかけては少ないためイオン濃度が高くなることで、風向の影響だけを現しているとは考え難い。降水量の影響を除くために、主要5成分の濃度の合計を1とした場合のイオン当量比の計算結果を表5、図6に示す。

表4 風向別荷重平均濃度

($\mu\text{eq}/\ell$)

採水地点	件数	pH	NO_3^-	NH_4^+	nss-SO_4^{2-}	nss-Ca^{2+}	平均貯水量($\text{m}\ell$)	
S型	一宮	14	5.07	12.84	20.08	38.99	17.24	2956
	香北	14	5.18	8.88	18.75	36.99	5.18	3818
N型	一宮	12	5.14	17.83	28.46	44.70	35.25	1040
	香北	13	4.83	17.77	29.01	50.61	20.21	1198

表5 風向別イオン当量比

	風向型	H^+	nss-Ca^{2+}	NH_4^+	nss-SO_4^{2-}	NO_3^-
香北	S	0.17	0.07	0.22	0.42	0.12
	N	0.09	0.20	0.19	0.37	0.15
一宮	S	0.10	0.18	0.20	0.38	0.13
	N	0.04	0.32	0.18	0.32	0.14

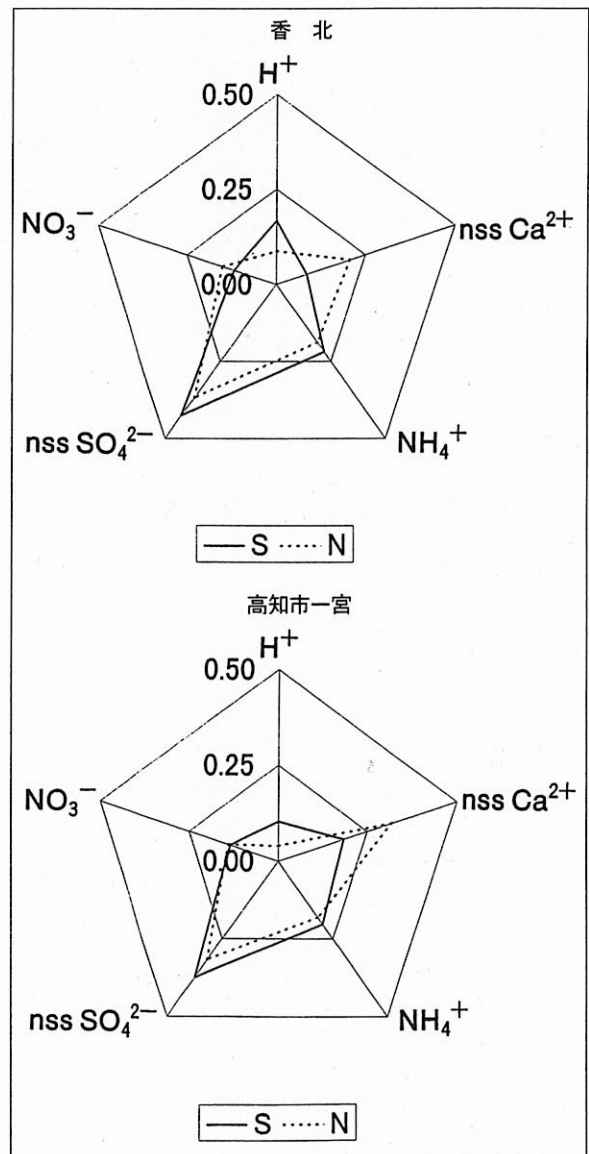


図6 主要5成分の風向別当量比

この表によれば、香北町、高知市一宮とも Ca^{2+} 、 NO_3^- の 2 成分の当量比が N 型の場合に高値を示し、特に Ca^{2+} がいずれも約 2 倍と高い。 Ca^{2+} の存在比が高くなったため、その他のイオン当量比が低下したと考えられる。 S 型では逆に Ca^{2+} の存在比が低いためその他のイオン存在比が高くなっている。 また、S 型の H^+ が約 2 倍の数値を示していることも特徴的で、N 型よりも雨水の pH に大きな影響を及ぼしていることが解る。 南方向からの風は太平洋上の清浄域を通過してくる大気と考えられるが、高知市の場合南西部に市街の中心地、南部に工場等があり、市の北部に位置する一宮地点にはこれらの大気汚染物質が運ばれてくると想定していたが、その負荷量は数値には影響を及ぼすには至らなかった。

大陸方面からは 1 月～3 月にかけて、しばしば黄砂が到来し、清浄地域の香北町における Ca^{2+} の当量比の上昇の大きな要因とみられる。 高知市の採水点では雨の少ない時期に交通量の多い場所では、道路粉塵の洗い込みも黄砂に加えての要因

と考えられる。

以上の検討からは採取地点別雨水の酸性物質の負荷の風向による大きな差は認められず、季節による降水量の変動や黄砂が大きな要因と考えられた。

3. 2. 2. 2 風向別 pH と N/S, pAi についての検討

図 7 に風向別 pH と N/S, 図 8 に風向別 pH と pAi の散布図を示す。 pAi とは主要酸性物質である NO_3^- と nss-SO_4^{2-} 当量濃度 (mol/ℓ) の合計を指数の絶対値で表したもので pH より直接的にその雨水の酸性の度合いを示しているとされる。

pH と N/S, pH と pAi, N/S と pAi の相関を各風向別に分類したデータについて検討した。 いずれも明確な相関は認められなかったが、全ての相関について共通している点は、N 型はバラツキが大きいのに対し、S 型は比較的収束した分布を示していることである。 N 型は少雨と季節風の影響を受け、雨水の溶存イオン濃度が高くなるが、このために低 pH の雨水が多く出現するという傾向

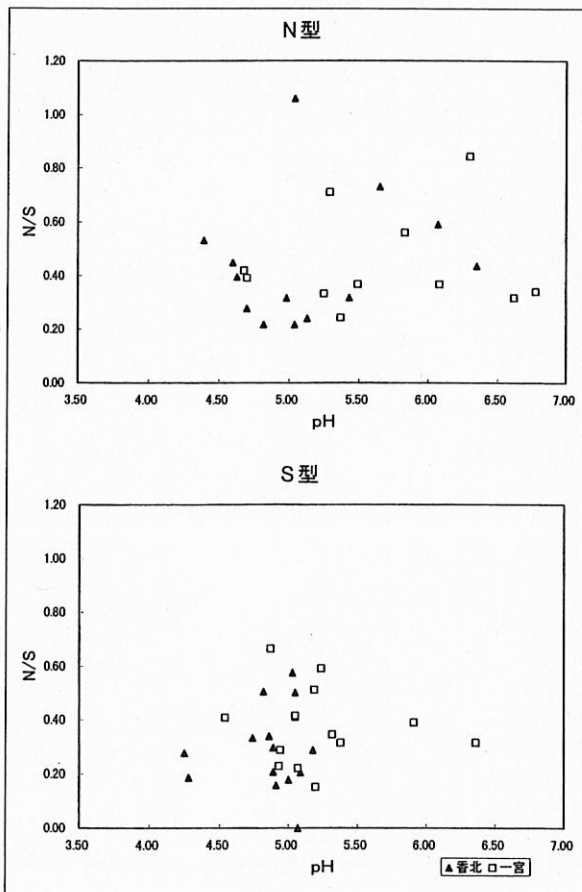


図 7 風向別 pH と N/S の散布図

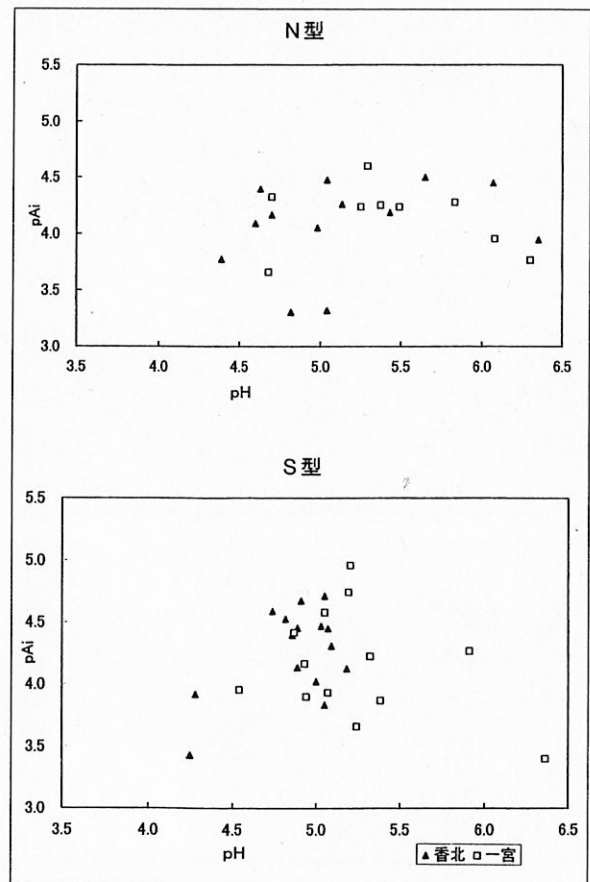


図 8 風向別 pH と pAi の散布図

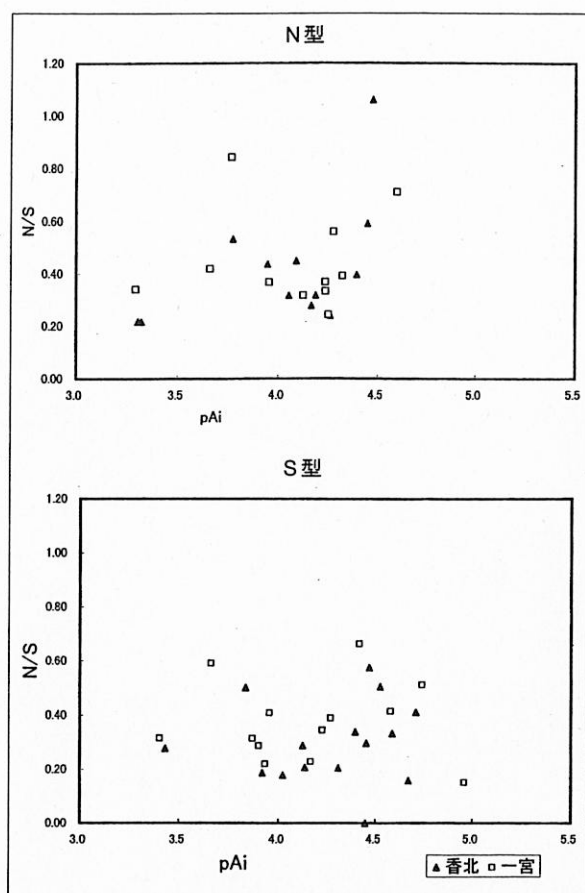


図9 pHとpAiの散布図

は見られず、むしろ Ca^{2+} の存在により、高 pH の雨水の出現が見られる。香北町よりも高知市においてこの傾向が顕著であった。

S 型の場合は N/S の値が低く、変動幅は小さくなる。雨量が多い場合が多く、希釈されて溶存イオン量は減少するが、低 pH 傾向が見られる。 NO_3^- 濃度に比して濃度が高くなり、pAi 値は上昇するが、pH 値は低下する。香北町においてこの傾向がはっきりと現れている。

4. まとめ

1996年度より1998年度の期間に高知県香北町及び高知市においてろ過式採取器による半月毎に採取した雨水の分析により、次の結果を得た。

- (1) 3年間の推移は pH は高知市、香北町ともに大きな変動はなく、ほぼ全国平均並の値を示した。
- (2) 酸性化の主要成分である nss-SO_4^{2-} と NO_3^- の沈着量は nss-SO_4^{2-} は全国平均を上回ったが

NO_3^- は低値であった。

- (3) nss-SO_4^{2-} に対する NO_3^- の割合 (N/S 比) は全国平均値に比して高知市はほぼ同じ割合であり、香北町では平均値を下回った。
- (4) 1998年度における香北町の nss-SO_4^{2-} の沈着量の増加が認められた。主として3~5月の降水によりもたらされる nss-SO_4^{2-} の増加が総沈着量の増加につながっていると考えられた。この時期の雨量が多かったことも大きい要因と思われる。今後継続的に観察を続ける必要がある。
- (5) 高知市市街地の局所的汚染の負荷を風向により推定することを試みたが、風向による香北町との地点差に明確な傾向は得られなかった。
- (6) 南方向の風向時の雨水は香北町、高知市とも pAi 値は高く、pH、N/S 値は低下する傾向があり、北方向の風向時の雨水は逆に pH と N/S の値は上昇し、pAi 値が低下することが認められた。この要因としては、雨量は南風向時に多く、北風向時は少ないため、S 型雨水は H^+ 濃度が高いが中和イオンが少ない低濃度低 pH 型、N 型雨水は酸濃度は高く Ca^{2+} 濃度も高いために中和される高濃度高 pH 型となると考えられる。S 型、N 型の雨水の水質の差は主として雨量と Ca^{2+} 濃度の差に起因すると考えられた。

参考文献

- 1) 川村速雄ら：高知県における酸性雨調査 (第1報), 高知県公害防止センター所報, 1, 105-112, 1984.
- 2) 門田泰昌ら：高知県における酸性雨調査 (第2報), 高知県公害防止センター所報, 4, 1984.
- 3) 樋口美和ら：高知県における酸性雨調査 (第3報), 高知県公害防止センター所報, 5, 29-35, 1988.
- 4) 岡林理恵ら：高知県における酸性雨調査 (第4報), 高知県公害防止センター所報, 6, 1989.
- 5) 岡林理恵ら：高知県における酸性雨調査 (第5報), 高知県公害防止センター所報, 7, 37-41, 1990.
- 6) 岡林理恵ら：高知県における酸性雨調査 (第6報), 高知県公害防止センター所報, 8, 29-34, 1991.

- 7) 岡林理恵ら：高知県における酸性雨調査（第7報），高知県公害防止センター所報，9，35-39，1992.
- 8) 鎮西正道ら：高知県における酸性雨調査（第8報），高知県公害防止センター所報，11，49-68，1994.
- 9) 環境庁大気保全局：酸性雨等調査マニュアル（改訂版），平成2年3月.
- 10) 環境庁，(財)日本環境センター酸性雨センター：第3次酸性雨対策調査データ集（大気系調査分冊），平成11年3月.