

2. 高知県における酸性雨調査

第13報 県単独測定所（香美市香北町）における湿性沈着について

富田健介・桑尾房子

Acid Precipitation Survey in Kochi Prefecture (X III) Trends of acid deposition in Kami City

Kensuke Tomita Fusako Kuwao

【要旨】 高知県の香美市香北町において行っている酸性雨の湿性沈着についてのとりまとめを行った。pHは一時低い値を示したことがあったが、2009年度からはほぼ安定した値をとっている。年間のイオン濃度や沈着量については減少傾向にある。イオン濃度、沈着量の双方において nss-SO_4^{2-} と NO_3^- 、 NH_4^+ に各々強い相関がみられた。今後も同地点で調査を続けることで、動向を観察していく必要がある。

Key words：酸性雨，香北町，湿性沈着

1. はじめに

酸性雨は大気汚染等が原因で生じる降雨の酸性化のことで1970年代から国際的な環境問題の一つとなっている。

わが国では1980年代から国や各自治体による研究が開始された。1991年度から始まった全環研の第1次調査は降雨のみの分析であったが、第3次調査ではフィルターパック法による乾性成分の分析、第4次調査ではパッシブサンプラーによる成分分析も行われるようになった。

高知県では1983年から香美市香北町（旧香美郡香北町）で測定を行っている。測定方法は1983年から1999年7月までは開放型ろ過式捕集器により行っていたが、1999年8月から冷蔵保存が可能なwet only型採取器へ変更した。2000年からフィルターパックによる乾式成分分析を、2009年からは従来のN式からO式パッシブサンプラーを用いた分析を開始した。

本報では2007年から2011年までの香北町における酸性雨の湿性成分のデータについてとりまとめを行ったのでここに報告する。

2. 調査方法

2.1 調査地点

高知県香美市香北町永瀬1328-1

永瀬ダム管理事務所屋上

採取機器は永瀬ダム管理事務所の屋上（地上から11m）に設置した。

調査地点は県中央部から北東に約30km、海岸線からは約23kmに位置する山間の町である。周辺はスギやヒノキなどの針葉樹を中心とした森林が大部分を占め、南西約10kmに年排出量 SO_x 約4t、 NO_x 約0.6tの温水プールがあるだけで、半径10km以内には他に大きな発生源は認められない。



図1 調査地点

2.2 採取方法

採取機器 小笠原計器 US-330

1週間もしくは2週間ごとにサンプルとなる雨水を回収した。

2.3 調査期間

調査期間は2007年度から2011年度までの5年間。

2.4 調査項目及び分析方法

回収した試料を湿性沈着モニタリング手引書に従い、以下の表に示す項目と方法により分析を行った。

表1 分析項目と分析方法

分析項目	分析方法
pH	ガラス電極法
EC	電気伝導度法
Na ⁺	イオンクロマト法
K ⁺	イオンクロマト法
NH ₄ ⁺	イオンクロマト法
Ca ²⁺	イオンクロマト法
Mg ²⁺	イオンクロマト法
NO ₃ ⁻	イオンクロマト法
Cl ⁻	イオンクロマト法
SO ₄ ²⁻	イオンクロマト法

3. 結果及び考察

3.1 経年変化

酸性雨の分析項目である主要成分や降水量の年平均値の変化を表2～3と図2～4に示す。硫酸イオンとカルシウムイオンは海水中にも存在するため、海塩の影響を除いた値である非海塩由来成分（以下nss-SO₄²⁻, nss-Ca²⁺と表記）を用いた。非海塩由来成分はサンプル中のナトリウム濃度を元に換算を行った。

降水量は原則として採取したサンプル量から求めた値を基にした。オーバーフローがあった場合は永瀬ダムに設置している雨量計のデータを用いた。降水量は2007年度から2009年度までは前報の平均値である2831mmよりも650mm程度少なく、2010年度と2011年度は前報の平均値程度であった。

pHは前報での調査では4.7台でほぼ安定して推移していた。降水量の少ない年である2007年は4.64、2008年は4.63とこれまでよりも酸性の強い雨が観測された。2009～2011年度は4.8台とこれまでよりもpHが高い雨が観測された。観測された

NO₃⁻とnss-SO₄²⁻の値が低下するにつれ、pHは増大している。このことからこれらのイオンが酸性雨に大きく影響していることが示唆されている。

表2～3に示すイオン濃度は2007年度が最大値であり、2010年度にかけて徐々に低下していたが、2011年度は前年度に比べてわずかに増加した。沈着量もイオン濃度と同じ挙動を示した。2007年度から2009年度の値を比較すると、降水量はほとんど変わらないが各イオンの沈着量は低下していた。沈着量は大気状態と降水量に大きく影響されるが、降水量はほとんど変化していないことから大気状態の影響が強かったと考えられる。

3.2 月別変化

酸性雨の分析項目である2007～2011年度の主要成分や降水量の月別平均値の変化を表4～5と図5～7に示す。

高知県の降水量は例年なら春先から徐々に増えていき、10月頃から減少していく。特に7月から9月はしばしば台風が来襲するため、降水量はかなり多くなる。しかし、2007年度から2010年度までは接近した台風は数個あったものの上陸した台風は0であったため、本報での8月と9月の平均降水量はこれまでの平均値の半分程度になっている。12月と1月は平均降水量が100mmを下回り、pHは大きく低下した。特に2011年1月の降水量は7mmと極端に少雨であったため、pHは4.20の値を示した。

各イオンとも冬季に観測された濃度が高く、特に1月はほとんどのイオン濃度において最大の値を示している。特にnss-SO₄²⁻やNO₃⁻の陰イオンは顕著な変動を示した。これがpHを大きく低下させた原因の一つと考えられる。

nss-Ca²⁺濃度については、本報の調査では2月に最大値を観測した。冬季は大陸からの西風が強くなり、南風が強い夏季と比較すると大陸由来の成分が与える影響が大きくなる。4月と5月はほぼ毎年県内でも黄砂が観測されており、nss-Ca²⁺濃度は黄砂の影響を強く受けていると考えられる。黄砂の主成分の一つはCaCO₃でアルカリ成分を含むため、NH₄⁺とともに酸性雨を中和していると考えられている。そのため、黄砂が観測された際のサンプルのpHは通常よりも高い値を示すことが多かった。

各イオンの総沈着量は1月から増加していき、6月が最大になり徐々に低下していく傾向になっている。これは年間の降水量推移とほぼ同じ挙動を示していることから総沈着量は降水量に最も影響をされていると考えられる。

3. 3 観測成分の相関

調査期間中に観測された各成分の分析値の相関を表6～7に示す。分析値は回収した各サンプルの値を用い、用いたデータ数は $n=128$ であった。

イオン濃度、沈着量ともに nss-SO_4^{2-} と NO_3^- 、 NH_4^+ は各々が強い相関を示した。イオン濃度の相関は正の相関性が強く、相関係数は0.8を超えていた。

また、 H^+ は nss-SO_4^{2-} と NO_3^- 、 NH_4^+ それぞれと強い正の相関を示し、年平均値・月平均値ともに同じ挙動を示した(図3, 6)。 nss-SO_4^{2-} と NO_3^- は酸性成分であるため正の相関を示すのは当然であるが、 NH_4^+ はアルカリ成分であり正の相関への直接的な影響は考えられない。前報でも報告したように大規模かつ複合的な発生源からの長距離影響が考えられたが、今回の報告結果も前報を裏付ける結果となった。

その他のイオンでは Na^+ と Mg^{2+} は多くのイオンと相関がみられた。 Na^+ と Mg^{2+} は主に海水に起因するイオンであり、海岸から約23kmしか離れていない調査地点では他のイオンと同様に気象条件によっては海塩の影響が無視できなかつたと考えられる。

4. まとめ

- ・pHは2007年度と2008年度はこれまでよりも低下したが、2009年度からはほぼ安定した値で推移している。
- ・各イオンの年間濃度と沈着量ともに減少傾向にある。
- ・月別の降水量は1月から増加していき6月にピークを迎え、徐々に減少していく傾向にあった。これはpHの変化とほぼ一致した。
- ・月別のイオン濃度はほとんどが1月を最大となった。 nss-Ca^{2+} は黄砂の影響、それ以外のイオンは降水量の影響を主に受けていると考えられる。
- ・月別沈着量は6月が最大となった。これは月別降水量の推移と一致している。
- ・ nss-SO_4^{2-} と NO_3^- 、 NH_4^+ は各々強い相関がみられ、

経年変化や月別変化も似た変動を示したことから、前報の報告結果を裏付ける結果を示した。

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), 高知県公害センター所報, 4, 23-32, 1987
- 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), 高知県公害センター所報, 6, 29-31, 1989
- 5) 岡林理恵ら：高知県における酸性雨調査(第5報), 高知県公害センター所報, 7, 34-41, 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), 高知県公害センター所報, 11, 49-68, 1994
- 9) 植松広子ら：高知県における酸性雨調査(第9報), 高知県公害センター所報, 15, 117-124, 1998
- 10) 植松広子ら：高知県における酸性雨調査(第10報), 高知県公害センター所報, 19, 27-35, 2002
- 11) 武市佳子ら：高知県における酸性雨調査(第11報), 高知県公害センター所報, 20, 23-31, 2003
- 12) 山村貞雄ら：高知県における酸性雨調査(第12報), 高知県公害センター所報, 23, 21-26, 2007
- 13) 環境省：湿性沈着モニタリング手引き書(第2報)

表2 主要成分の年平均濃度

年度	降水量 (mm)	pH	イオン濃度($\mu\text{mol/L}$)			
			NO_3^-	NH_4^+	nss- SO_4^{2-}	nss- Ca^{2+}
2007	2165	4.64	11.1	13.0	14.6	2.5
2008	2172	4.63	9.4	9.4	11.5	1.5
2009	2220	4.81	6.6	6.8	10.2	1.3
2010	2687	4.90	5.2	4.9	7.2	0.7
2011	2918	4.86	6.3	7.2	7.6	0.8

表3 主要成分の年間沈着量

年度	降水量 (mm)	pH	沈着量(m mol/m^2)			
			NO_3^-	NH_4^+	nss- SO_4^{2-}	nss- Ca^{2+}
2007	2165	4.64	23.9	28.1	31.5	5.4
2008	2172	4.63	20.4	20.3	24.9	3.3
2009	2220	4.81	14.6	15.1	22.6	2.9
2010	2687	4.90	14.0	13.1	19.3	1.9
2011	2918	4.86	18.2	20.9	22.1	2.3

表4 主要成分の月別平均濃度

	平均降水量 (mm)	pH	イオン濃度($\mu\text{mol/L}$)			
			NO_3^-	NH_4^+	nss- SO_4^{2-}	nss- Ca^{2+}
4月	192.5	4.79	4.95	1.87	4.00	2.05
5月	328.9	4.78	3.91	1.37	3.15	1.45
6月	387.8	4.74	4.05	1.63	4.22	0.67
7月	335.9	4.89	3.20	1.23	3.09	0.42
8月	209.3	4.67	4.60	1.55	3.31	0.38
9月	186.6	4.84	3.15	0.74	1.94	0.27
10月	196.4	4.85	2.68	1.59	2.01	0.45
11月	137.3	4.90	2.91	0.90	2.07	0.64
12月	59.2	4.61	7.27	1.94	4.25	2.61
1月	74.1	4.37	10.56	3.43	7.31	2.31
2月	147.0	4.72	7.46	2.60	5.29	4.67
3月	177.0	4.80	4.80	2.12	4.11	2.36

表5 主要成分の月別沈着量

	平均降水量(mm)	pH	沈着量(m mol/m ²)			
			NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	nss-SO ₄ ²⁻	nss-Ca ²⁺
4月	192.5	4.79	1.85	2.04	2.32	0.50
5月	328.9	4.78	2.51	2.55	3.13	0.60
6月	387.8	4.74	3.06	3.57	4.94	0.33
7月	335.9	4.89	2.09	2.35	3.13	0.18
8月	209.3	4.67	1.88	1.84	2.09	0.10
9月	186.6	4.84	1.15	0.79	1.09	0.06
10月	196.4	4.85	1.03	1.77	1.19	0.11
11月	137.3	4.90	0.78	0.70	0.86	0.11
12月	59.2	4.61	0.84	0.65	0.76	0.19
1月	74.1	4.37	1.53	1.44	1.63	0.22
2月	147.0	4.72	2.14	2.17	2.35	0.87
3月	177.0	4.80	1.66	2.13	2.20	0.53

表6 イオン濃度の相関 (相関係数:r データ数n=128)

	H ⁺	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	nss-SO ₄ ²⁻	nss-Ca ²⁺
H ⁺	1.000							
NO ₃ ⁻	0.782	1.000						
Cl ⁻	0.562	0.695	1.000					
NH ₄ ⁺	0.761	0.876	0.650	1.000				
Na ⁺	0.534	0.693	0.990	0.642	1.000			
Mg ²⁺	0.529	0.755	0.957	0.704	0.969	1.000		
nss-SO ₄ ²⁻	0.826	0.829	0.701	0.923	0.696	0.754	1.000	
nss-Ca ²⁺	0.310	0.667	0.532	0.640	0.568	0.702	0.683	1.000

表7 沈着量の相関 (相関係数:r データ数n=128)

	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	nss-SO ₄ ²⁻	nss-Ca ²⁺
NO ₃ ⁻	1.000						
Cl ⁻	0.570	1.000					
NH ₄ ⁺	0.739	0.712	1.000				
Na ⁺	0.592	0.994	0.710	1.000			
Mg ²⁺	0.588	0.987	0.710	0.991	1.000		
nss-SO ₄ ²⁻	0.798	0.855	0.855	0.850	0.844	1.000	
nss-Ca ²⁺	0.415	0.304	0.438	0.303	0.349	0.420	1.000

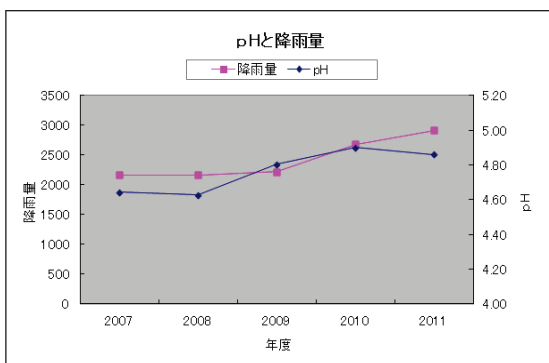


図 2

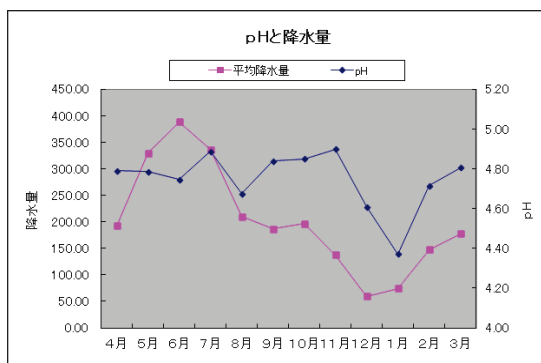


図 5

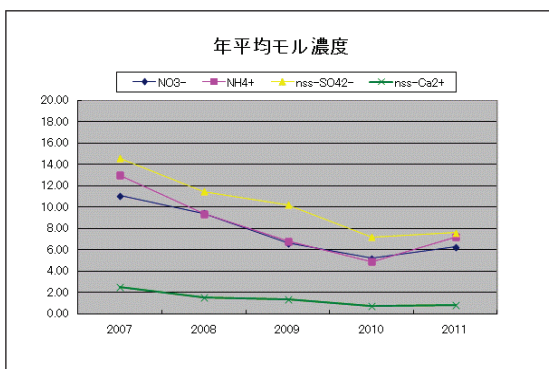


図 3

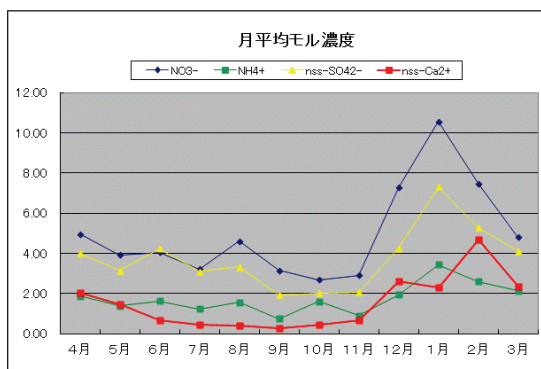


図 6

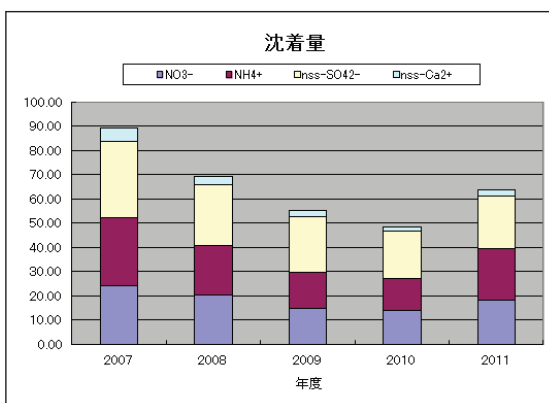


図 4

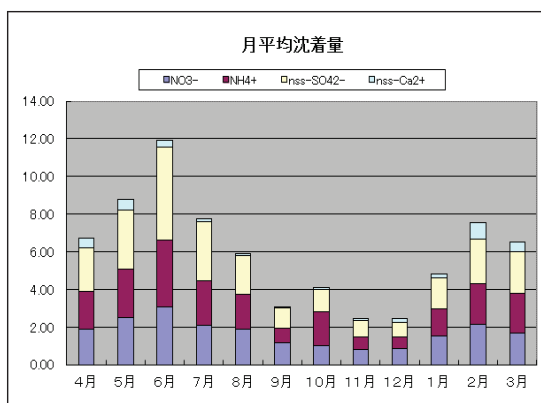


図 7