

高知県における酸性雨調査

— 第3報 —

樋口美和・門田泰昌^{*1}
植松広子^{*2}・川村速雄^{*3}

Acid Precipitation Survey in Kochi Prefecture (Ⅲ)

Miwa HIGUCHI, Hiroyoshi KADOTA
Hiroko UEMATSU, Hayao KAWAMURA

1. はじめに

近年、雨水の酸性化が国内外ともに広域的な大気汚染問題として注目されており¹⁻⁴⁾、各地域で酸性雨に関する調査、研究が行われている⁵⁻⁸⁾。

本県でも昭和58年度から酸性雨調査を行っており、本報では昭和61年度から63年度までの調査結果を報告する。

なお、本報における昭和61、62年度の調査結果については昭和62年度所報⁹⁾で既に報告したものである。

2. 調査方法

2.1. 調査地点

図1に示す3地点で雨水を採取した。

採取地点の概要は、次のとおりである。

香北：香美郡香北町 県営永瀬ダム管理事務所屋上
物部川上流の永瀬ダム湖岸に位置し、山に囲まれた人口約6300人の山間の町にあり、周囲に汚染源はない。標高は約200mであり、海岸線より約23km離れている。

越知：高岡郡越知町 越知町民会館屋上
仁淀川中流の周囲を山に囲まれた人口約9000人の盆地の町にあり、標高は約100mであり、海岸線より約18km離れている。周囲に

汚染源はない。

庁舎：高知市棧橋通 高知県公害防止センター屋上
高知市の市街地の南にあり、浦戸湾に面している。周辺にセメント工場、石灰工場などが立地している。

2.2. 調査期間

次に示した期間に雨水の採取を行い、一年間ごとにデータを整理した。

	61年度	62年度
香北	S 61.4 ~ S 62.3	S 62.4 ~ S 63.3
越知	S 61.4 ~ S 62.3	S 62.4 ~ S 63.3
庁舎	—	S 62.6 ~ S 63.3
	63年度	
香北	S 63.4 ~ H 1.3	
庁舎	S 63.4 ~ H 1.3	

2.3 採取方法

雨水をミリポアフィルター(AAWP04700, 0.8 μm)でろ過し、ろ液とろ紙残留物に分け一週間ごとに回収した。今回はこのろ液に含まれる溶解性成分についてまとめた(以後この溶解性成分を湿性降下物と言う)。なお採取装置は環境庁の酸性雨ろ過式採取装置¹⁰⁾を用いた。

2.4. 調査項目及び分析方法

pH をガラス電極法, E.C. を電気伝導度法, SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻ をイオンクロマト法, NH₄⁺ をインドフェノール法, Ca²⁺, Mg²⁺, Fe³⁺, K⁺, Na⁺ を原子吸光光度法により分析した。分析法の詳細は環境庁大気

*1 高知県消費生活センター *2 高知県工業試験場

*3 中央保健所

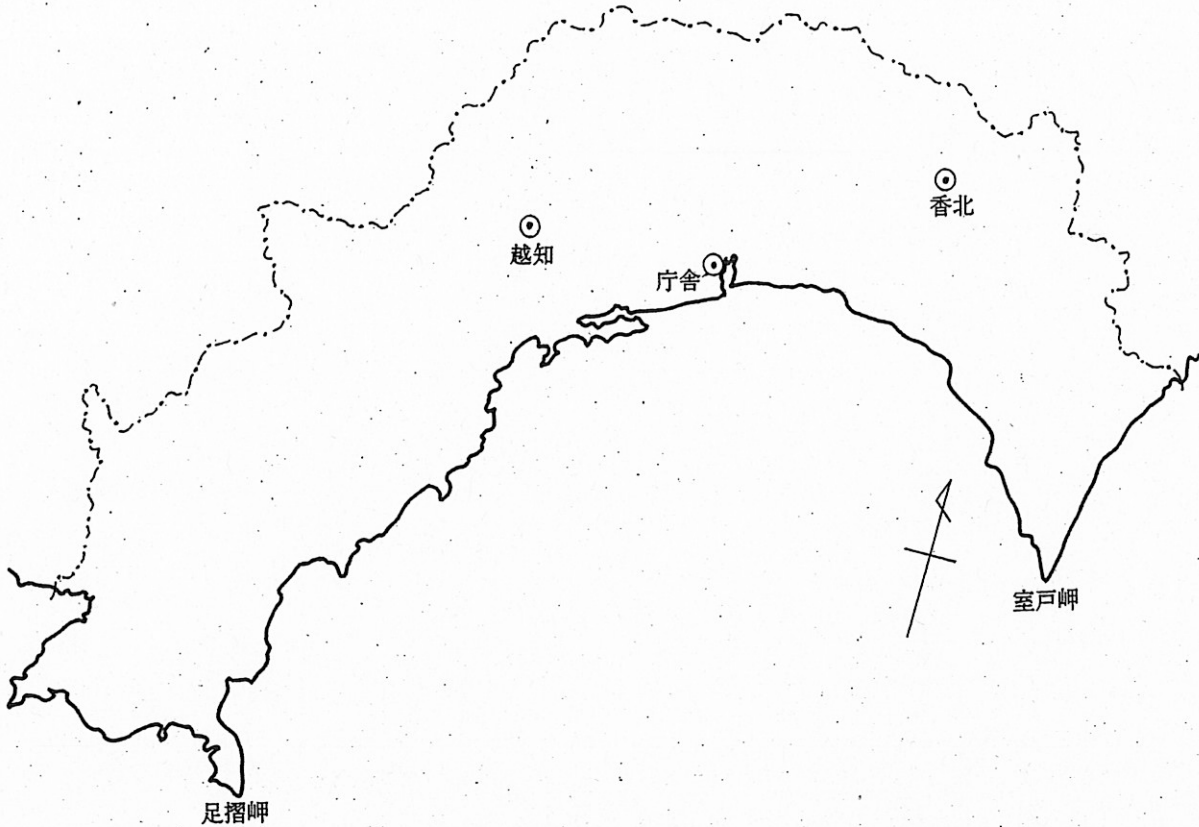


図1 調査地点

保全局大気規制課による酸性雨成分々析調査実施細則¹⁰⁾に従った。

3. 調査結果及び考察

3.1. 雨水のpH

各測定地点の雨水のpHの頻度分布を、図2に示した。

まず、香北と越知について見ると、両地点のpHの頻度分布は4.5~5.0の階級の頻度が高かった。また、平均値(単純平均)についても61年度香北4.7, 越知4.7, 62年度香北5.1, 越知5.1と両地点とも同じ値を示した。なお、一般に酸性雨と言われるpH 5.6未満の雨水の全試料に占める割合は、61年度香北90%, 越知91%, 62年度香北75%, 越知77%, 63年度香北93%であり、大部分の試料に酸性化がみられた。

庁舎のpHの平均値は62年度5.9, 63年度5.7と香北, 越知に比べて高く, また頻度分布も他の2地点と異なっており, 局地的な影響によるものと思われた。

3.2. 雨水中の各成分

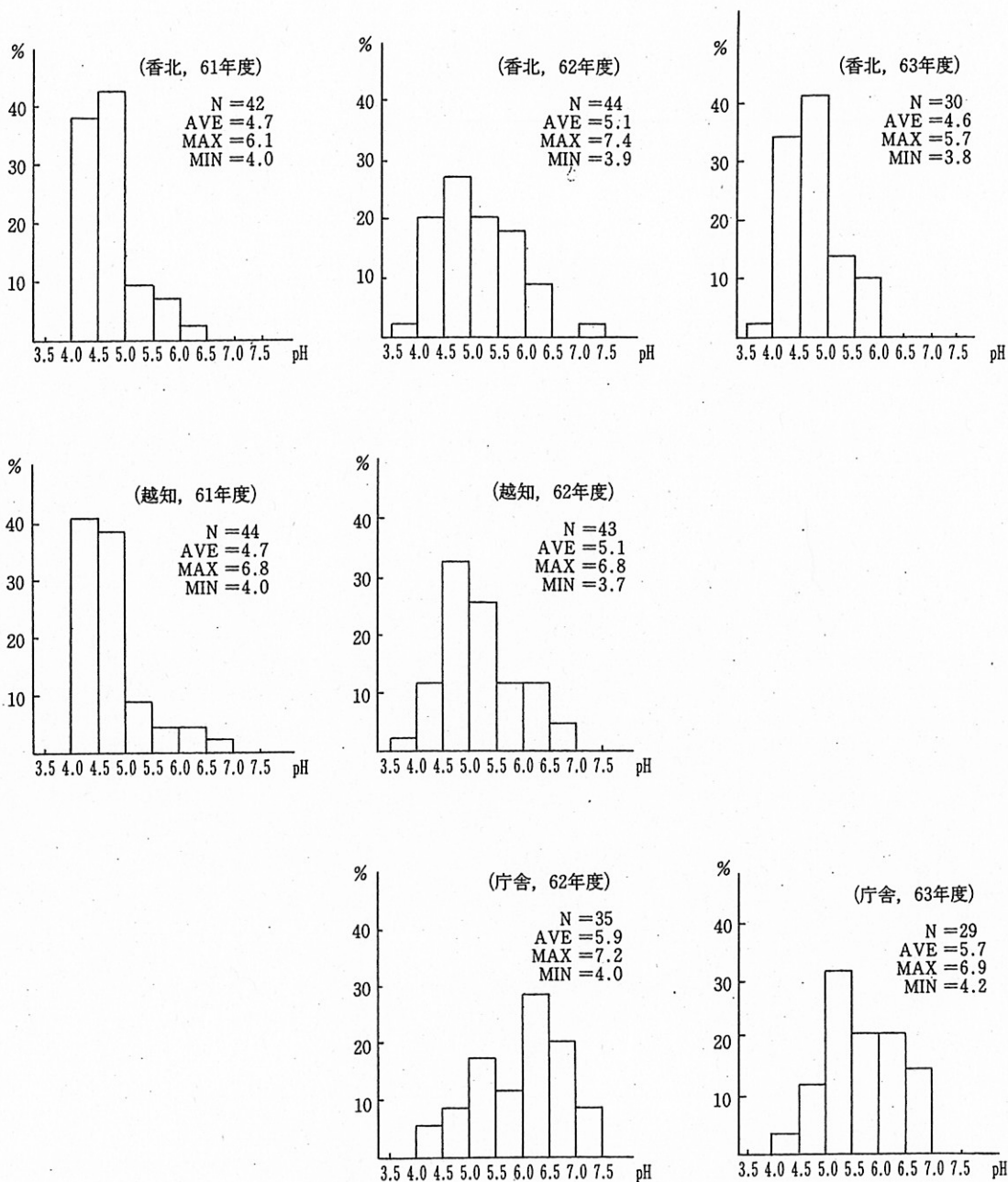
湿性降水物についての測定結果を, 表1に示した。なお, 年間の平均的な雨水中の濃度を知るため, 平

均値はすべて降水量で加重平均した。また, pHについては, H^+ 濃度に変換後降水量で加重平均した。

香北の湿性降水物の成分濃度は, $SO_4^{2-} > Cl^- > Na^+ > NO_3^- > NH_4^+ > Ca^{2+} > K^+ > Mg^{2+} > Fe^{3+}$ の順であり, 最も高い SO_4^{2-} の一年間の平均値は $1.3 \sim 1.5 \mu g/ml$ であった。 NO_3^- は $0.4 \sim 0.5 \mu g/ml$ で, SO_4^{2-} の3分の1程度であった。 NH_4^+ は $0.15 \sim 0.17 \mu g/ml$, Ca^{2+} は $0.12 \sim 0.17 \mu g/ml$ であり, NH_4^+ と Ca^{2+} はほぼ同程度の濃度であった。成分間の関係は, 表2に示すように, pHと他の成分の間の相関はあまり強くなかったが, pH以外の成分間についてはほとんどに強い相関がみられた。

越知の各成分濃度の一年間の平均値は, $SO_4^{2-} 1.4 \sim 1.5 \mu g/ml$, $NO_3^- 0.5 \sim 0.6 \mu g/ml$, $NH_4^+ 0.25 \sim 0.26 \mu g/ml$, $Ca^{2+} 0.16 \sim 0.18 \mu g/ml$ とほとんど香北と同じであった。また, 表3に示した成分間の関係も香北と同様にpHと他の成分の間の相関はあまり強くなかったが, pH以外の成分間についてはほとんどに強い相関がみられた。

庁舎の湿性降水物の成分濃度は, $SO_4^{2-} > Ca^{2+} = Cl^- > NO_3^- > Na^+ > NH_4^+ > Mg^{2+} > K^+ > Fe^{3+}$ の順であり, その濃度は, $SO_4^{2-} 2.2 \mu g/ml$, $NO_3^- 0.6 \sim 0.8$



(注) AVE: 単純平均した値

図2 pH 頻度分布図

$\mu\text{g/ml}$, NH_4^+ 0.14~0.15 $\mu\text{g/ml}$, Ca^{2+} 1.0~1.1 $\mu\text{g/ml}$ であった。 Ca^{2+} 濃度は香北, 越知に比べ7倍程度高く, pH を上げる要因になっていると考えられた。 また, pH, Ca^{2+} 間には比較的強い相関がみられた。

地点間の成分ごとの相関を, 表5に示す。
香北, 越知間においては, 全ての成分について相関関係がみられた。 また, 各成分濃度もほぼ等しく, 両地点では一年間のスケールで見ると同質の雨が降って

表1 湿性降下物中の成分濃度

単位: $\mu\text{S}/\text{cm}(\text{EC})$, $\mu\text{g}/\text{m}^l$ (EC以外の成分)

測定項目	年	香 北				越 知				庁 舎			
		最大値	最小値	平均値	試料数	最大値	最小値	平均値	試料数	最大値	最小値	平均値	試料数
pH	61	6.1	4.0	4.5	42	6.8	4.0	4.6	44				
	62	7.4	3.9	4.8	44	6.8	3.7	4.9	43	7.2	4.0	5.1	35
	63	5.7	3.8	4.7	30					6.9	4.2	5.1	29
EC	61	84	4.1	14	42	110	7.2	15	44				
	62	170	2.1	12	44	110	3.9	12	43	310	5.2	15	35
	63	38	2.9	10	30					180	5.3	15	27
SO ₄ ²⁻	61	10	0.6	1.5	42	14	<0.4	1.5	43				
	62	15	<0.4	1.5	44	10	<0.4	1.4	42	75	0.8	2.2	34
	63	5.0	0.5	1.3	29					22	0.9	2.2	25
NO ₃ ⁻	61	13	0.1	0.4	41	5.0	0.2	0.6	43				
	62	7.1	0.1	0.4	44	6.1	0.1	0.5	42	14	0.1	0.6	34
	63	2.2	0.1	0.5	29					3.9	0.3	0.8	24
Cl ⁻	61	5	<0.2	0.7	41	8.3	<0.2	1.0	43				
	62	30	<0.2	0.9	44	11	<0.2	1.0	42	30	<0.2	1.1	34
	63	3.2	<0.2	0.5	29					6.0	0.2	1.0	25
NH ₄ ⁺	61	1.4	0.02	0.15	41	3.9	0.06	0.25	42				
	62	1.8	0.03	0.17	41	2.3	0.01	0.26	40	2.1	<0.01	0.14	34
	63	0.6	0.03	0.15	27					0.4	0.04	0.15	24
Ca ²⁺	61	2.2	<0.01	0.12	38	1.6	<0.01	0.18	37				
	62	4.6	0.06	0.17	44	4.8	0.05	0.16	42	46	0.22	1.1	33
	63	0.9	0.03	0.16	27					9.5	0.14	1.0	24
Mg ²⁺	61	0.21	<0.02	0.05	38	0.58	<0.02	0.08	37				
	62	1.7	<0.02	0.06	44	0.75	<0.02	0.07	42	4.0	0.05	0.12	33
	63	0.25	<0.02	0.06	27					1.1	0.03	0.14	24
K ⁺	61	0.32	<0.02	0.05	38	2.1	0.03	0.08	37				
	62	5.1	<0.02	0.08	44	2.6	0.02	0.10	42	4.7	0.01	0.08	33
	63	0.38	0.02	0.09	27					0.4	0.02	0.08	24
Na ⁺	61	2.1	0.05	0.35	38	3.5	0.07	0.56	37				
	62	16	<0.05	0.46	44	5.9	<0.05	0.50	42	9.8	0.08	0.59	33
	63	2.1	0.05	0.25	27					2.4	0.05	0.55	24
Fe ³⁺	61	0.11	<0.05	<0.05	38	<0.05	<0.05	<0.05	37				
	62	<0.05	<0.05	<0.05	44	<0.05	<0.05	<0.05	41	<0.05	<0.05	<0.05	33
	63	<0.05	<0.05	<0.05	27					<0.05	<0.05	<0.05	24

(注) 平均値は降水量で加重平均した値。pHについては、[H⁺]を加重平均し、pHに換算した。

いると考えられた。

香北、庁舎間における相関係数(r)は、降水量について0.903と強い相関がみられたが、pH(r=0.373)、K⁺(r=0.395)はそれほど強い相関がみられなかった。

昭和63年度における各成分間の相関係数を用いて最短距離法によりクラスター分析を行うと図3の樹系図

が得られた。両地点とも主に人為的汚染の影響と考えられるSO₄²⁻・NO₃⁻を含むグループと、主に海塩の影響と考えられるNa⁺・Cl⁻を含むグループとに分けられた。pHは特定の成分のみに影響されているのではなく、全ての成分の影響を受けていると考えられた。

以上の結果から、雨水の性質は香北、越知についてはほぼ同じであると思われた。また、庁舎は周辺のセ

表2 湿性降水物の成分間の相関係数(香北)

	pH	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺
Na ⁺	0.347*	0.694**	0.563**	0.952**	0.635**	0.449*	0.915**	0.660**
	0.086	0.772**	0.790**	0.991**	0.613**	0.908**	0.468**	0.716**
	-0.220	0.769**	0.822**	0.979**	0.649**	0.835**	0.980**	0.740**
K ⁺	0.170	0.690**	0.746**	0.662**	0.821**	0.550**	0.665**	
	0.292	0.790**	0.877**	0.682**	0.784**	0.839**	0.718**	
	-0.325	0.735**	0.862**	0.661**	0.576**	0.754**	0.712**	
Mg ²⁺	0.215	0.671**	0.736**	0.853**	0.674**	0.688**		
	0.233	0.684**	0.686**	0.435**	0.760**	0.658**		
	-0.223	0.785**	0.806**	0.988**	0.647**	0.858**		
Ca ²⁺	-0.042	0.618**	0.848**	0.442*	0.610**			
	0.172	0.859**	0.892**	0.898**	0.729**			
	-0.368	0.936**	0.894**	0.787**	0.621**			
NH ₄ ⁺	0.356*	0.794**	0.816**	0.731**				
	0.210	0.831**	0.865**	0.578**				
	-0.541**	0.767**	0.768**	0.494*				
Cl ⁻	0.498**	0.779**	0.585**					
	0.140	0.771**	0.751**					
	-0.087	0.610**	0.558**					
NO ₃ ⁻	0.216	0.711**						
	0.184	0.858**						
	-0.013	0.889**						
SO ₄ ²⁻	0.598**							
	0.503**							
	-0.276							

上段：61年度，中段：62年度，下段：63年度

**：α=0.01で有意，*：α=0.05で有意

表3 湿性降水物の成分間の相関係数(越知)

	pH	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺
Na ⁺	-0.004	0.593**	0.548**	0.967**	0.508**	0.620**	0.932**	0.411*
	-0.035	0.634**	0.656**	0.977**	0.345*	0.632**	0.616**	0.758**
K ⁺	-0.189	0.537**	0.163	0.407*	0.864**	0.610**	0.548**	
	-0.047	0.745**	0.680**	0.724**	0.670**	0.754**	0.442**	
Mg ²⁺	-0.078	0.556**	0.592**	0.942**	0.708**	0.748**		
	0.098	0.463**	0.510**	0.658**	0.253	0.461**		
Ca ²⁺	-0.062	0.702**	0.700**	0.664**	0.746**			
	0.014	0.657**	0.710**	0.608**	0.351*			
NH ₄ ⁺	-0.187	0.472**	0.423*	0.557**				
	0.051	0.590**	0.502**	0.360*				
Cl ⁻	0.076	0.593**	0.596**					
	0.120	0.685**	0.667**					
NO ₃ ⁻	0.210	0.525**						
	0.341*	0.832**						
SO ₄ ²⁻	0.390*							
	0.525**							

上段：61年度，下段：62年度

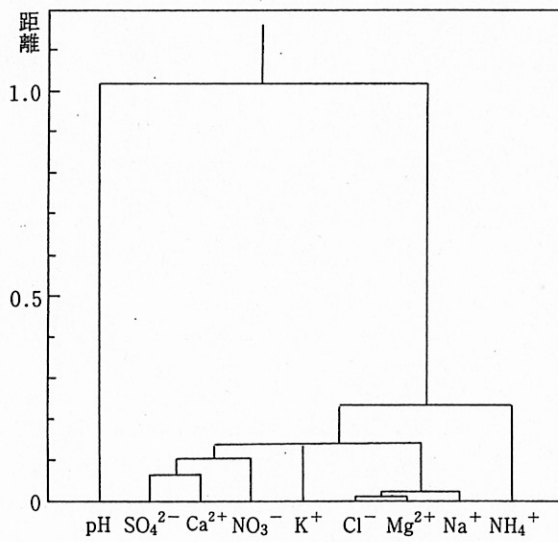
**：α=0.01で有意，*：α=0.05で有意

表4 湿性降下物の成分間の相関係数(庁舎)

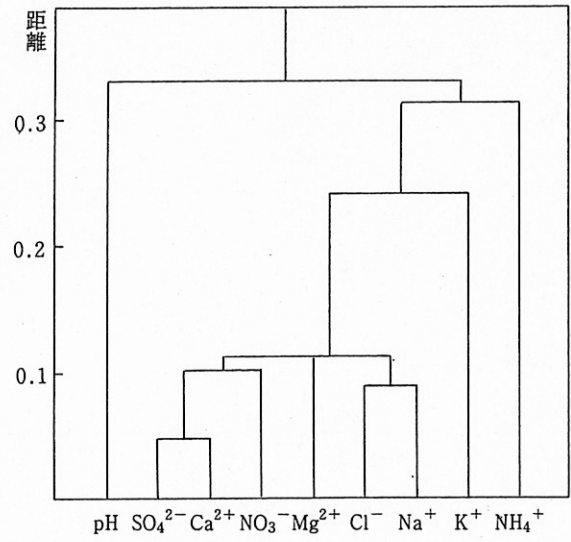
	pH	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺
Na ⁺	0.419*	0.908**	0.884**	0.986**	0.759**	0.903**	0.904**	0.880**
	0.354	0.360	0.510*	0.910**	0.245	0.352	0.705**	0.542**
K ⁺	0.352*	0.956**	0.879**	0.928**	0.856**	0.924**	0.953**	
	0.669**	0.639**	0.625**	0.758**	0.328	0.652**	0.731**	
Mg ²⁺	0.374*	0.946**	0.865**	0.934**	0.794**	0.923**		
	0.628**	0.883**	0.887**	0.887**	0.474*	0.854**		
Ca ²⁺	0.489**	0.980**	0.927**	0.952**	0.801**			
	0.608**	0.952**	0.832**	0.597**	0.527**			
NH ₄ ⁺	0.127	0.856**	0.892**	0.801**				
	0.243	0.680**	0.686**	0.348				
Cl ⁻	0.410*	0.960**	0.906**					
	0.446*	0.782**	0.726**					
NO ₃ ⁻	0.362*	0.920**						
	0.459*	0.897**						
SO ₄ ²⁻	0.352*							
	0.305							

上段：62年度，下段：63年度

**：α=0.01で有意，*：α=0.05で有意



(香北, S63年度)



(庁舎, S63年度)

図3 樹系図

メント工場等の影響を強く受け、局地的状況を示していると考えられた。

3.3. H⁺の降下量

湖水等の酸性化を考える場合重要であるH⁺の降下量を、表6に示した。

H⁺の年間降下量は、香北42.3~67.3mg/m²・年、越知29.8~64.1mg/m²・年、庁舎17.9mg/m²・年であった。

表5 62年度調査地点間(香北-越知, 香北-庁舎)の相関

降水量	pH	EC	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺
0.896	0.527	0.737	0.843	0.702	0.836	0.594	0.729	0.818	0.848	0.880
**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**
0.903	0.373	0.653	0.706	0.765	0.853	0.693	0.747	0.848	0.395	0.869
**	*	**	**	**	**	**	**	**	*	**

上段:香北-越知, 下段:香北-庁舎

** : $\alpha=0.01$ で有意, * : $\alpha=0.05$ で有意

表6 H⁺の年間降下量

地点	項目	61年度	62年度	63年度
香北	降水量 (mm)	2,297	2,410	2,359
	pH	4.5	4.8	4.7
	[H ⁺] (mg/m ² ・年)	67.3	42.3	45.4
越知	降水量 (mm)	2,414	2,385	—
	pH	4.6	4.9	—
	[H ⁺] (mg/m ² ・年)	64.1	29.8	—
庁舎	降水量 (mm)	—	1,447 *	2,435
	pH	—	5.1*	5.1
	[H ⁺] (mg/m ² ・年)	—	11.5*	17.9

* : 62年度庁舎については62年6月~63年3月のデータ

4. おわりに

昭和61年度から63年度に行った酸性雨調査の結果は次のとおりであった。

(1)雨水のpHの年間の平均値(降水量による加重平均値)は、香北4.5~4.8, 越知4.6~4.9であり、庁舎は5.1であった。また、一般に酸性雨と言われるpH 5.6未満の雨水の全試料に占める割合は、61年度は香北90%, 越知91%, 62年度は香北75%, 越知77%, 庁舎34%, 63年度は香北93%, 庁舎48%であり、香北、越知については、大部分の試料に酸性化がみられた。

(2)雨水中の各成分濃度は、香北、越知についてはpHと他の成分の間の相関はあまり強くなかったが、pH以外の成分間についてはほとんどに強い相関がみられた。庁舎についてはpHとCa²⁺の間に比較的強い相関がみられ、周辺工場等の影響を受けていると考えられた。

(3)香北と越知は降水量、pH、各成分についての地点間の相関が強く、各成分濃度もほぼ等しく、一年間のスケールでみると同質の雨が降っていると考えられた。

(4)全国的にみて、pHは平均的なレベルであるが、

H⁺の降下量は香北42.3~67.3mg/m²・年, 越知29.8~64.1mg/m²・年と多かった¹¹⁾。これは他県に比べ本県は年間の降水量が多いためと考えられた。

(5)今回の酸性雨調査において、pHおよび雨水に占める酸性雨の割合が年により変動していることが認められた。このため、その原因を究明するためには今後も継続的な調査が必要であると考えられた。

文献

- 1) 玉置: 大気汚染と雨水の酸性化, PPM, 32-11, 1984.
- 2) 玉置ら: 酸性雨研究の現状と今後の課題, 大気汚染学会誌, 24(5,6), 445-453, 1989.
- 3) 玉置: わが国の酸性雨問題の現状, 環境技術, 17(1), 696-704, 1988.
- 4) 池田: 酸性雨のメカニズムと研究動向, 環境技術, 17(1), 705-709, 1988.
- 5) 玉置: 我が国の雨水の化学的性状, 環境技術, 14(2), 132-147, 1985.
- 6) 松本, 板野: 都市部の後背地にあたる田園地域における雨水中のイオン成分, 大気汚染学会誌, 18(6), 595-605, 1983.
- 7) 藤田, 寺田: 前線性の降雨に伴う硫酸イオン濃度と沈着量の変動特性について, 大気汚染学会誌, 20(3), 188-197, 1985.
- 8) 大原ら: 中・四国地方の梅雨期の雨水性状について, 全国公害研究会誌, 13(1), 1988.
- 9) 川村ら: 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, 23-32, 1987.
- 10) 環境庁大気保全局大気規制課: 昭和58年度酸性雨成分分析調査実施細則, 1983.
- 11) 酸性雨対策検討会大気分科会: 酸性雨対策調査中間報告, 環境庁, 34, 1987.