

高知市中心部における降下物の化学成分の解析

一色 健 司*

1. はじめに

高知市の降水量の平年値（1991-2020年）は2,666.4 mm [1] であり、台風や四国南方の太平洋上を通過する低気圧による降雨が多い。一方、日照時間の平年値は2,159.71時間 [1] と長い。高知市は人口33万人（2000年国勢調査による）の人口密集地域であり、交通量は多いが、規模の大きな工場や発電所などはない。

高知女子大学（現・高知県立大学）生活科学部環境理学科化学研究室では、高知市中心部における降下物の化学成分の解析を行うことを目的として、1994年9月から2006年12月まで降下物の採取と成分の測定を行った。採取地点は高知市中心部にある高知女子大学（現・高知県立大学）永国寺キャンパス（北緯33°33'51"、東経133°32'03"）実験棟屋上（地上約14.5 m、海拔約17.5 m）の1地点である。試料採取方法、測定項目を表1に示す。CaとSO₄¹⁾の非海塩由来（nss）濃度はNaがすべて海塩由来であると仮定して計算し²⁾、これらとNH₄、NO₃の濃度を用いて酸性

度ポテンシアル（以下「AP」という）、中和ポテンシアル（以下「NP」という）を計算した。

本稿では、これらの降下物成分の観測結果および解析結果のうち、すでに論文 [2,3] として公表したものの概要およびその後解析した結果を述べる。

2. 降雨中の主要成分の特徴

2-1. 解析対象とした降雨

pH、導電率（以下、「EC」という）を測定した降雨は、1994年9月～2001年12月にあった降水量1 mm以上の降雨772中468（降雨回捕捉率60.0%）、総降水量19,195 mm中17,808 mm（降水量捕捉率92.8%）であり、イオン成分の考察の対象とした降雨は1996年11月～2001年12月の降水量1 mm以上の降雨571回中278回（降雨回捕捉率48.7%）、総降水量15,181 mm中13,679 mm（降水量捕捉率90.1%）であった。試料の採取方法、成分の測定方法および濃度の計算方法は文献2に記載した通りである。以下の節で

表1. 降下物の採取方法と測定項目

試料採取期間	湿性降下物（降雨）		乾性降下物
	採取方法 ^{*1}	測定項目 ^{*2}	採取方法 ^{*1}
1994年9月-1995年6月	RG	pH, EC, AN	—
1995年6月-1996年11月	RG	pH, EC, AN, CA	—
1996年11月-1998年10月	RG	pH, EC, AN, CA, NH ₄	—
1998年10月-1998年12月	RG	pH, EC, AN, CA, NH ₄	CL
1999年1月-2001年12月	{ RG CL }	{ pH, EC AN, CA, NH ₄ }	CL
2002年2月-2006年12月	CL ^{*3}	pH, EC, AN, CA, NH ₄	CL ^{*3}

^{*1} RG：掘場製作所製酸性雨分取器レインゴランドAR-8II

CL：円筒型採取容器（TPX製メスシリンダ 開口面積246 cm²、高さ31.8 cm）

^{*2} AN：Cl, SO₄, NO₃, CA：Na, K, Ca, Mg

^{*3} 湿性降下物と乾性降下物を一括して採取した。

*高知県立大学名誉教授

は特徴的な事項を文献2から抜粋して述べる。

2-2. 降雨成分の経年変化

降雨の pH, EC の経年変化を図1に示す。pH はほぼ一定で推移し、EC は若干の減少傾向を示した。EC は [Na] (0.84), [Cl] (0.86) と強い相関 (括弧内は相関係数) があつたので、EC の変化は主として海塩由来成分の変化によるものと推定される。一方、図2に示したように、AP が NP に対して常に過剰なまま連動して変化しており、相関係数も 0.74 であつた。このため、全期間を通じて pH が弱酸性のままほぼ一定だったのは、AP と NP がほぼ連動して変化したためである。

2-3. 降雨 pH の収束値の経年変化

一般に降雨は、降雨をもたらした雲が生成したときに降雨に取り込まれた成分 (レインアウト成分、以下「RO」という) と降雨が降下中に取り込まれた成分 (ウォッシュアウト成分、以下

「WO」という) を含む。WO は局所的な大気環境の影響を受けるため、降水量の少ない雨の pH や成分は大きく変動する。一方、降水量が多い雨では、降雨の初期にのみ取り込まれる WO の寄与が相対的に小さくなるため、局所的な大気環境の影響を受けない値に近づく。このため、降雨の pH は降水量の増加とともにある特定の pH 値に収束するという傾向を示す。観測年毎 (1月~12月) に降雨の pH と降水量の関係をプロットすると、各年とも降水量の増加とともに pH 値が 5.0~5.1 の間に収束し、変化はほとんど見られなかった [2]。したがって、観測期間を通じて、RO による酸性化の状況にはほとんど変化がなかったものと考えられる。

2-4. 高知市中心部と香北町測定局との比較

高知市中心部の全観測期間を通じての pH の平均値は 4.7, EC の平均値は $19 \mu\text{Scm}^{-1}$ であつた。一方、高知県による降雨観測地点である高知県香北町 (現・香美市香北町) 測定局 (北緯 33°

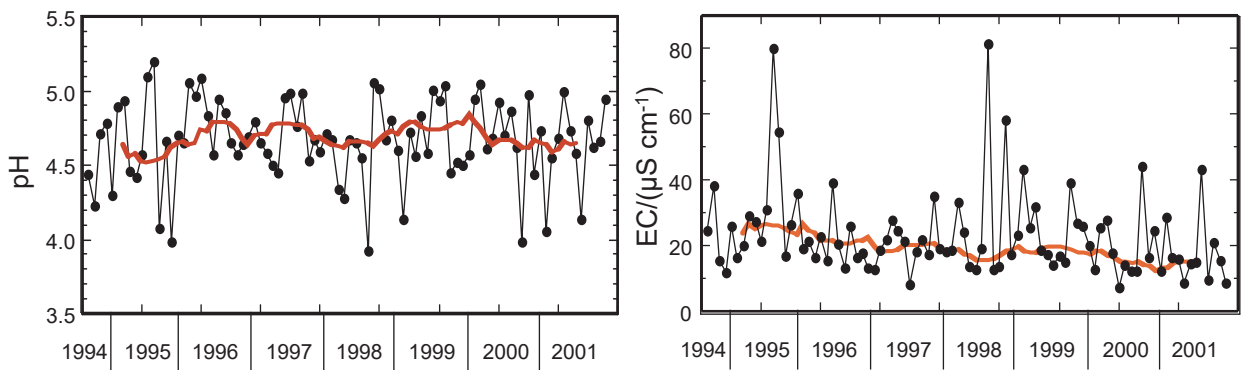


図1. 降雨の pH および EC の推移
● : 1 か月平均値, - : 12 か月移動平均値

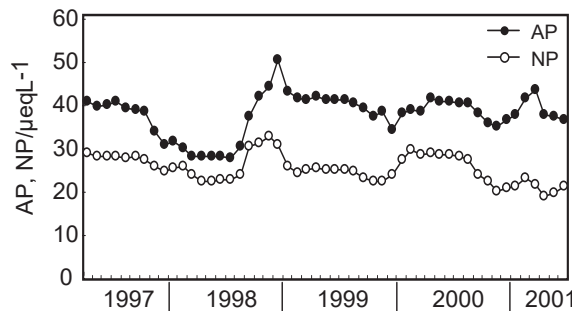


図2. AP と NP の推移 (12 か月移動平均値)

42'18", 東経 133° 21'51", 海拔約 200 m, 以下「香北」という)の 1994 年～2001 年の pH の平均値は 4.84, EC の平均値は $14.2 \mu\text{Scm}^{-1}$ であった [4]. また, 比較した全期間を通じて, 高知市中心部の降雨の pH は香北と同程度であるが, EC は香北よりも高い傾向を示していた. 環境庁(省)が 1983～2000 年度に実施した第 1 次～第 4 次酸性雨対策調査と 2001 年度及び 2002 年度の酸性雨調査の結果 [5] によると, 西日本太平洋側の降雨の pH の平均値は一部の都市域を除いて 4.5～4.8 に分布している. 高知市中心部の降雨の pH も各年の平均値はこの範囲内に収まっており, 西日本の他の地域と異なる傾向は示していなかった.

高知市中心部－香北間での pH, EC および各成分の年平均値の相関係数を求めると, 海塩由来のものが大部分を占める Na (0.89), Cl (0.85), Mg (0.79) の 3 成分および NO_3 (0.85) については両地点間でやや強い正の相関がみられ, nss-SO_4 (-0.78) にはやや強い負の相関がみられた(括弧内は相関係数). 他の成分についてはあまりよい相関は見られなかった. したがって, 高知市中心部の降雨は, 海塩由来成分については香北と同一の要因で変動しているが, NO_3 および nss-SO_4 を除く他の成分については異なる要因で変動しているらしい.

2-5. 黄砂及び台風の影響

春の黄砂現象と夏から秋にかけて来襲する台風は高知市の降雨成分に大きな影響を与えると考えられるため, これらの影響を検討した.

表 2 上段に黄砂観測日当日および黄砂観測日直後の 6 降雨の降雨成分の平均値およびこれらの黄砂観測日直前の 6 降雨の降雨成分の平均値を示した. 黄砂影響下の降雨中ですべての成分が増加しているのは, 黄砂の付加を受けた雨水中では黄砂粒子からこれらの成分が溶出ためであるが, AP は黄砂前に比べて 3.2 倍, NP は 4.4 倍とどちらも増加を示した. これは, 黄砂が酸性化成分, 中和成分の両方の負荷に寄与していることを示している. また, 降雨の pH 低下に寄与する AP-NP は黄砂影響下では黄砂前の 1.4 倍に増加し, これに対応するように pH は 0.1 低下している. 黄砂影響下の $[\text{nss-SO}_4]/[\text{NO}_3]$ および $[\text{nss-Ca}]/[\text{NH}_4]$ は黄砂前よりも増加している. 以上のことから, 黄砂はイオン成分濃度の増大への寄与は大きいことが降雨の酸性化に対する寄与はほとんどないこと, 黄砂の影響を受けていない降雨と比べて, 酸性化成分としては SO_4 の付加が大きく, 中和成分としては Ca の付加が大きいことがわかった. 黄砂は酸性化成分を吸着しつつ大気中を輸送されていることがわかっているが [6], 本観測結果は黄砂が酸性化成分を中和するはたらきも持っていることを示唆している. 一方, 黄砂影響下の降雨による湿性沈着量の全湿性沈着量に占める割合を観測値のみに基いて計算した結果を表 3 に示す. 黄砂影響下の降雨の降水量の全降水量に占める構成比は 2% しかなく, Na の構成比も 3% 程度であるが, AP および NP を構成する 4 成分の構成比は 7～12% とかなり大きい. このことから, 4 成分の湿性沈着に対する黄砂の寄与は, 他の降雨に比べて

表 2. 黄砂前, 黄砂当日・直後および台風前, 台風, 台風後の降雨の総降水量および降水の pH, EC および各溶存濃度の平均値

	総降水量 /mm	pH	EC / $\mu\text{S cm}^{-1}$	濃度 / $\mu\text{eq L}^{-1}$								$\text{nss-SO}_4/\text{NO}_3$	$\text{nss-Ca}/\text{NH}_4$
				Na	nss-SO_4	NO_3	NH_4	nss-Ca	AP	NP	AP-NP		
黄砂前	113	4.5	24.2	24.4	59.1	33.5	40.9	15.2	92.6	56.1	36.5	1.8	0.4
黄砂当日・直後	268	4.4	40.6	162.4	205.0	92.2	155.6	90.2	297.2	245.7	51.5	2.2	0.6
台風前	257	4.6	19.1	16.1	39.6	16.9	16.4	4.4	56.5	20.7	35.8	2.3	0.3
台風	471	5.1	36.0	189.3	17.7	5.2	10.3	8.8	23.0	19.1	3.9	3.4	0.9
台風後	282	4.8	13.5	14.2	19.6	14.7	13.9	3.9	34.3	17.8	16.4	1.3	0.3
全観測期間 の平均値		4.7	19.0	38.9	27.2	11.1	19.0	6.2	38.2	25.2	13.1	2.4	0.3

表 3. 湿性沈着に対する黄砂および台風の影響

	雨量 / mm	湿性沈着量 /mmol m ⁻²				
		Na	nss-SO ₄	NO ₃	nss-Ca	NH ₄
黄砂影響下の降水	268	18.4	11.6	10.5	5.1	17.6
台風影響下の降水	471	89.1	4.2	2.5	2.1	4.8
全降水	13,604	530.0	184.6	151.7	41.8	258.2
黄砂影響下の降水の構成比 /%	2.0	3.5	6.3	6.9	12.2	6.8
台風影響下の降水の構成比 /%	3.5	16.8	2.3	1.6	5.0	1.9

3.5~6 倍にもなることになる。

全観測期間中に降雨を捕集することができた台風 7 個による降雨の成分の平均値と、その前後の台風と無関係な降雨の成分の平均値を表 2 下段に示す。海塩の指標となる Na の濃度は、台風の降雨ではその前後の降雨に比べて 12 倍程度であった。台風の降雨による Na の湿性沈着量および全降雨による Na の湿性沈着量を対応する降水量と共に表 3 に示す。台風の降水量の全降水量に対する割合が 3.5% であるのに対し、台風の降雨による Na の湿性沈着量の全湿性沈着量に対する割合が 16.8% となった。海塩の湿性沈着は台風の降雨の寄与が通常の降雨に対して 5 倍程度も大きい。一方、表 2 に示したように、NO₃ の濃度は、台風の降雨ではその前後の降雨に比べて 1/3 程度を示し、nss-Ca の濃度は 2 倍程度を示した。また、pH の値は、台風の降雨では 5.1、前後の降雨では 4.6、4.8 と、台風による降雨の pH は高い値を示した。一方、AP は台風前後と比べると台風時に減少しているが、NP は台風前、台風時、台風後を通してほとんど変化しておらず、AP-NP は台風の降雨では大きく減少している。このことから、台風による降雨の pH の増加は主として AP の減少によるものと考えられる。湿性沈着量についても、台風の降水量の全降水量に対する割合と比較して、nss-SO₄、NO₃ の構成比は小さい。以上のことから、台風の降雨は、主として海塩の付加に寄与し、酸性化成分が減少することによる AP-NP の減少によって降雨の pH が上昇しているということが出来る。

3. 初期降雨中の主要成分の推移

3-1. 解析対象とした降雨

解析対象とした降雨は、1996 年 11 月から 1998 年 10 月までの降水量 1 mm 以上の降雨中の 132 降雨である。このうち 43 降雨は降水量 7 mm 以下であった。以上の降雨の降り始めから降水量 7 mm まで（初期降雨と呼ぶ）は降水量 1 mm 毎に採取し、降水量 8 mm 以降は一括採取した。以下の節では特徴的な事項を文献 3 から抜粋して述べる。

3-2. 初期降雨中の成分の降雨経過に伴う推移

降り始めから降水量 1 mm 毎の降雨中の各成分のデータの分布を、箱ひげ図を用いて表示したものを図 3 に示す。

pH の中央値は降雨の経過に伴って緩やかな増加傾向が見られ、四分位範囲 (IQD) はすべての初期降雨ではほぼ一定であった。また、はずれ値も含めた pH の分布範囲は、降雨の経過と共に減少する傾向が見られた。一方、EC の中央値についても降雨の経過に伴って減少傾向が見られ、ばらつきも降雨の経過と共に減少するという傾向が見られた。以上の他、pH を除いたすべての成分について、降水量 1~3 mm の間に急激に減少し、その後の減少が緩やかになるという傾向が見られた。

3-3. 初期降雨の pH に影響を与える要因

降雨の経過に伴う AP および NP の変化をそれぞれ図 3 に示す。AP、NP とも降り始めから雨量 3 mm まで急激に減少し、その後緩やかに減少するという傾向を示した。

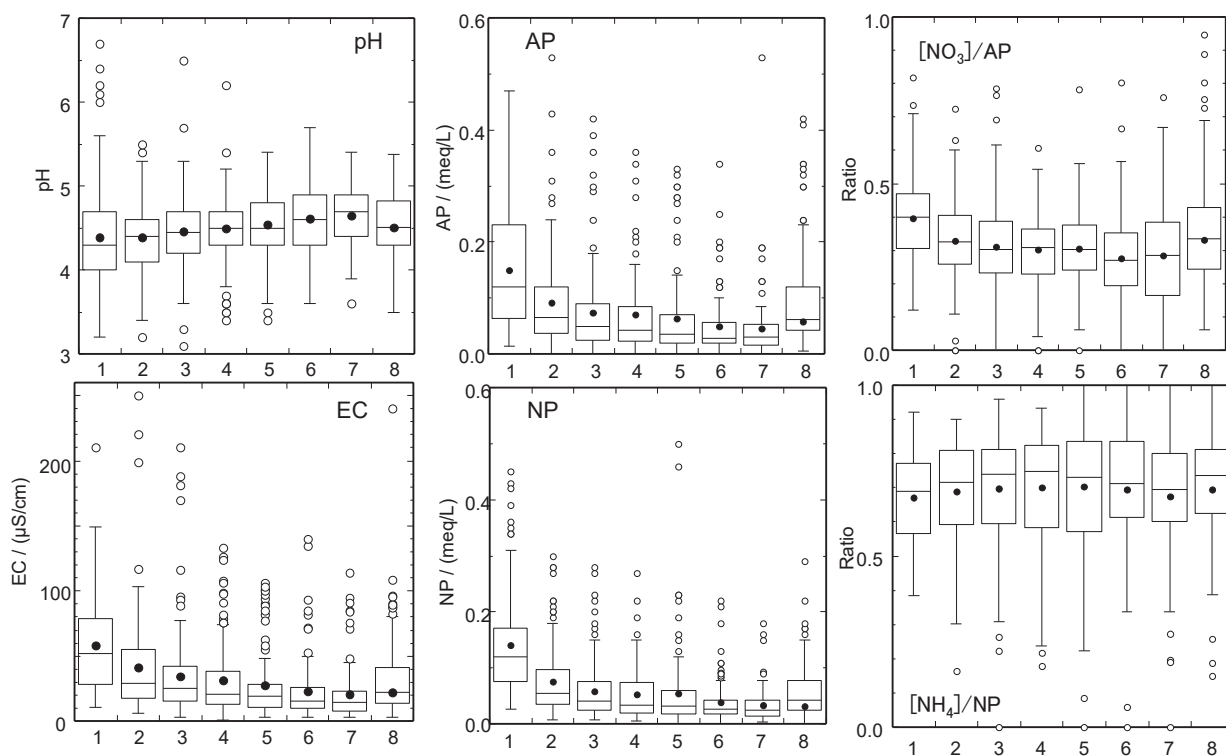


図3. 降り始めから降水量1 mm 毎の降雨中の各成分
 1-7: 降り始めから降水量1 mm 毎の降雨, 8: 単一降雨. ●: 平均値.
 上下のひげの端はそれぞれ $UQ+1.5 \times IQD$ および $LQ-1.5 \times IQD$ (IQD は四分位範囲 ($UQ-LQ$)), 白丸は上下のひげでは含まれた区間外のデータ (はずれ値) である.

一般に、 NO_3 の起源は自動車の排気ガスなどが主であると推定されており、降雨中の NO_3 は SO_4 に比べて局地的な付加の寄与が大きいと考えられている。高知市中心部でも同様の状況であれば、 NO_3 は WO による寄与が大きいので、 AP に占める $[NO_3]$ の比率が降雨とともに減少するはずである。降雨の経過に伴う $[NO_3]/AP$ を図3に示した。 NO_3/AP は、降り始め後雨量3 mm まで若干減少し、その後はほぼ一定となるという傾向を示している。既報 [2] では、高知市中心部の単一降雨中の $[NO_3]/[SO_4]$ は全国平均値と比べてやや小さいことを明らかにした。これは、高知市中心部では窒素酸化物の降雨への取り込み量が全国平均に比べて少ないことを示唆するが、 WO の寄与が大きいと考えられる NO_3 の比率の初期降雨における変化が小さいことと整合的である。

一方、図3に示した NP に占める $[NH_4]$ の比率は、 AP とは異なりほとんど変化していない。 NP は降雨の経過とともに減少する傾向を示して

いるので、 RO 、 WO の両起源のものを含んでいると思われるが、 NP を構成する NH_4 と $nss-Ca$ の比率は RO と WO で差違がほとんどないものと思われる。

以上のことから、高知市中心部における降雨の成分は、降り始めから降水量2 mm までは WO の寄与による濃度増加が大きいこと、 WO の寄与は NO_3 がやや顕著であることが明らかとなった。

4. 湿性降下物及び乾性降下物による沈着量の推移

4-1. 解析対象とした期間および採取方法

観測した期間は1998年11月～2001年12月である。湿性降下物(降雨)は、円筒型採取容器を降雨開始直前に設置し、降雨がやんだ直後に取り込むことによって採取した。採取した降雨は、降水量1 mm 以上の571降雨中278降雨(降雨回捕捉率は48.7%)、総降水量15,181 mm 中13,679 mm (降水量捕捉率90.1%)であった。採取した雨水

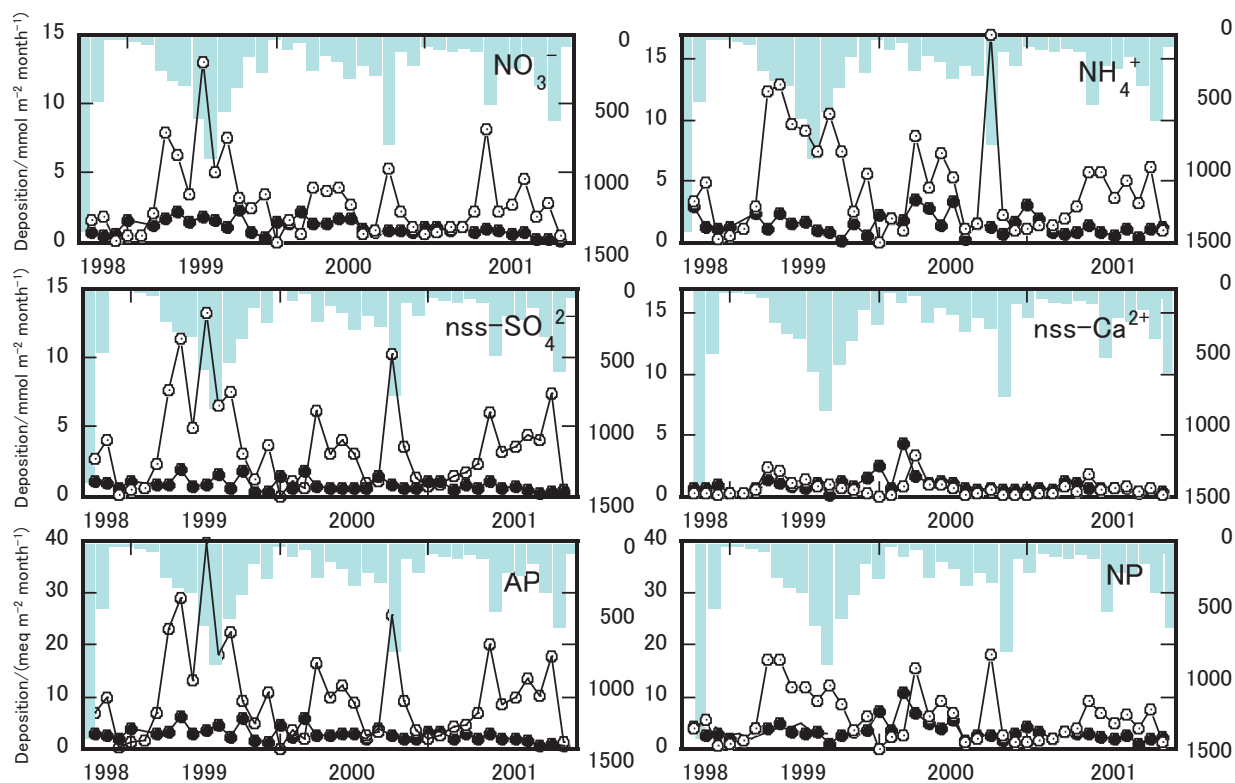


図4. 乾性降下物沈着量，湿性降下物沈着量（1か月ごと）の推移
 -●-：乾性降下物，-○-：湿性降下物。
 薄青のバーは月降水量（右側の目盛り）

中の成分濃度と降水量を用いて，1か月間当たり総沈着量を計算した。

乾性降下物は円筒型採取容器を降雨がやんだ後に設置して放置し，次の降雨の前に回収した。採取した時間は，対象期間中の総無降雨時間 22,605 時間のうち 12,044 時間であった（採取率 53.3%）。回収した採取容器に超純水を加えて水可溶性成分を抽出して，抽出水中の各成分濃度を測定し，これらと抽出水体積，採取時間，採取容器開口面積を用いて，採取期間中の総沈着量を計算した。乾性降下物を採取していない期間を含む 1 か月当たり総沈着量は，無降雨期間のうち試料を採取しなかった期間の沈着量が当該期間に採取した実測沈着量と等しいとみなして計算した。

4-2. 乾性降下物および湿性降下物の沈着量の推移

1 か月ごとの乾性降下物沈着量，湿性降下物沈着量の推移を図 4 に示す。ほぼすべての成分につ

いて，湿性沈着量は降雨量との相関が強く降水量が多い時に多くなるが，乾性沈着量には顕著な経年変動は見られなかった。また，降水量が少ない時の湿性沈着量と乾性沈着量は同程度であることから，降下物負荷の影響は降雨がない時期でも現れることが示唆された。

次に，湿性沈着，乾性沈着の酸性化への寄与を検討した結果を図 5 に示す。AP-NP は湿性沈着では正，乾性沈着ではほぼ 0 となっていることから，湿性沈着が酸負荷の主要原因であると推察できる。また，AP 中の SO_4 ， NO_3 は湿性沈着，乾性沈着の間での違いはほぼないが，NP 中の nss-Ca は湿性沈着に比べて乾性沈着が大きい傾向を示した。このことは，乾性沈着は浮遊中あるいは降下中の Ca の付加によって酸性化が抑制されていることを示している。

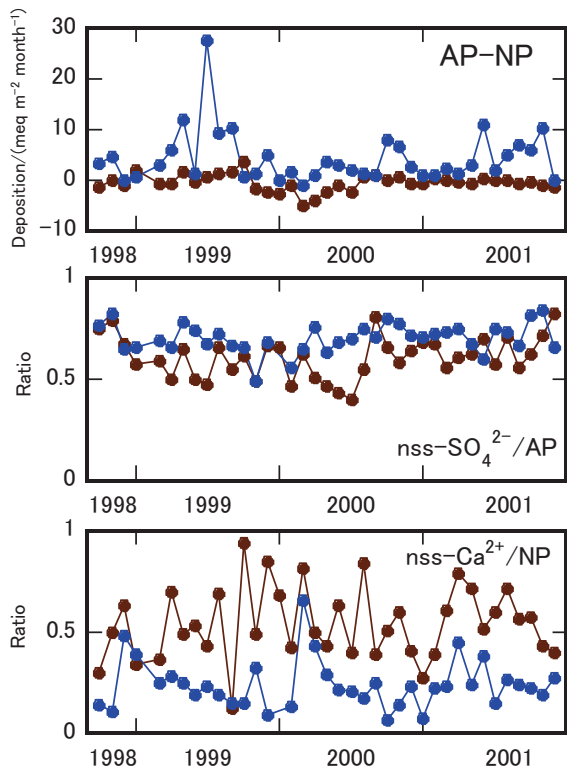


図5. 湿性沈着, 乾性沈着 (1 か月ごと) の酸性化への寄与
 -●- 湿性沈着 -●- 乾性沈着

5. 湿性降下物, 乾性降下物一括採取による沈着量の推移

5-1. 解析対象とした期間および採取方法

円筒型採取容器を開口したまま設置して湿性降下物と乾性降下物を分けずに採取し, 一定期間ごとに採取容器を回収した. 採取期間は2002年2月~2006年12月の総時間43,283時間中40,833時間であった(捕捉率94.3%). 回収した採取容器に超純水を加えて水可溶性成分を抽出し, 抽出水をヌクレポアフィルタ(0.2 μm)でろ過した. 抽出水中のpH, EC, NH₄, Cl, SO₄, NO₃, Na, K, Ca, Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cuおよびフィルタに捕捉された粒子状物質中のNa, K, Ca, Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cuを測定し, ろ液体積, 採取時間, 採取容器開口面積から, 1か月ごとの総沈着量を計算した.

5-2. 沈着量の推移

水可溶性成分の沈着量の推移を図6に示す. ほとんどが海塩起源と思われるNa, Clおよび酸性化成分は雨量との正相関が強い. これらの成分は水可溶性が高いためと考えられる. 沈着物の酸性度の指標となるAP-NPで示される沈着物の酸性

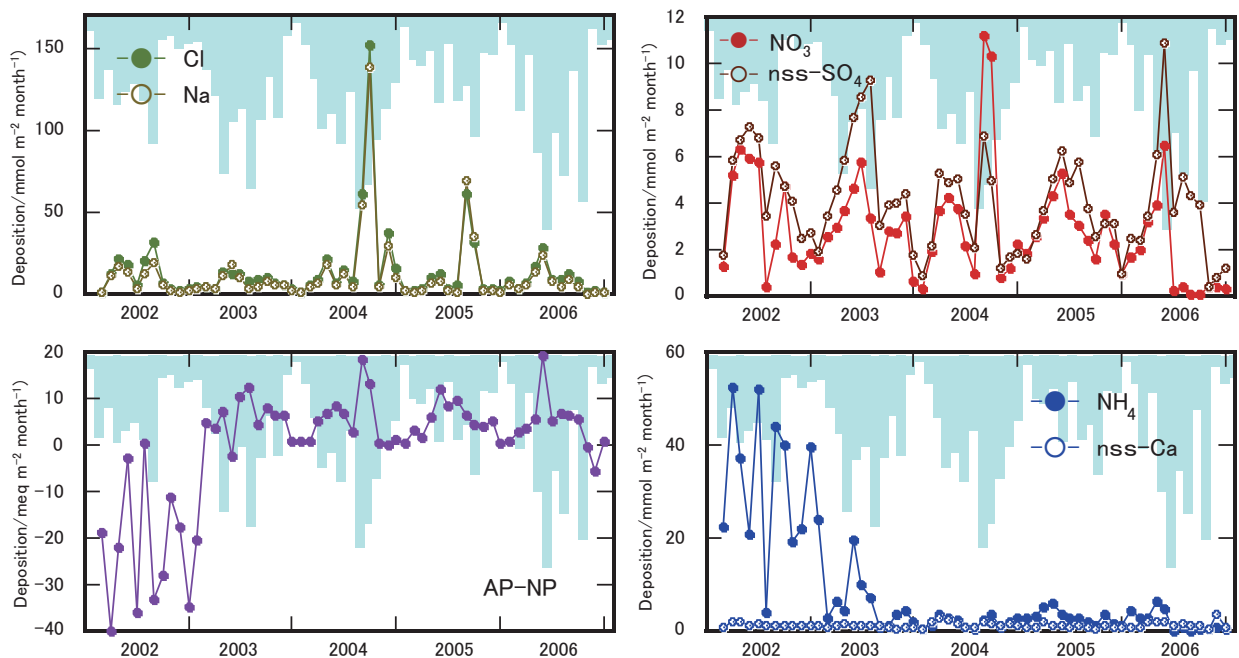


図6. 水可溶性成分の沈着量 (1 か月ごと) の推移
 ■ : 月間降水量

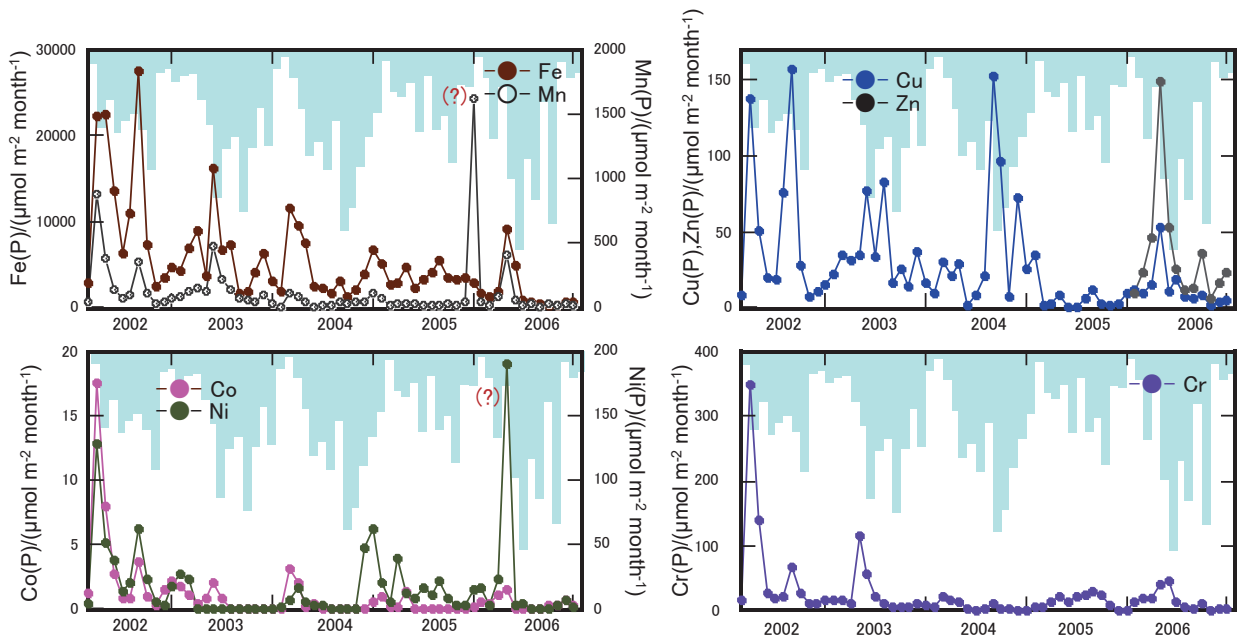


図7. 水不溶性重金属の沈着量（1か月ごと）の推移
■：月間降水量

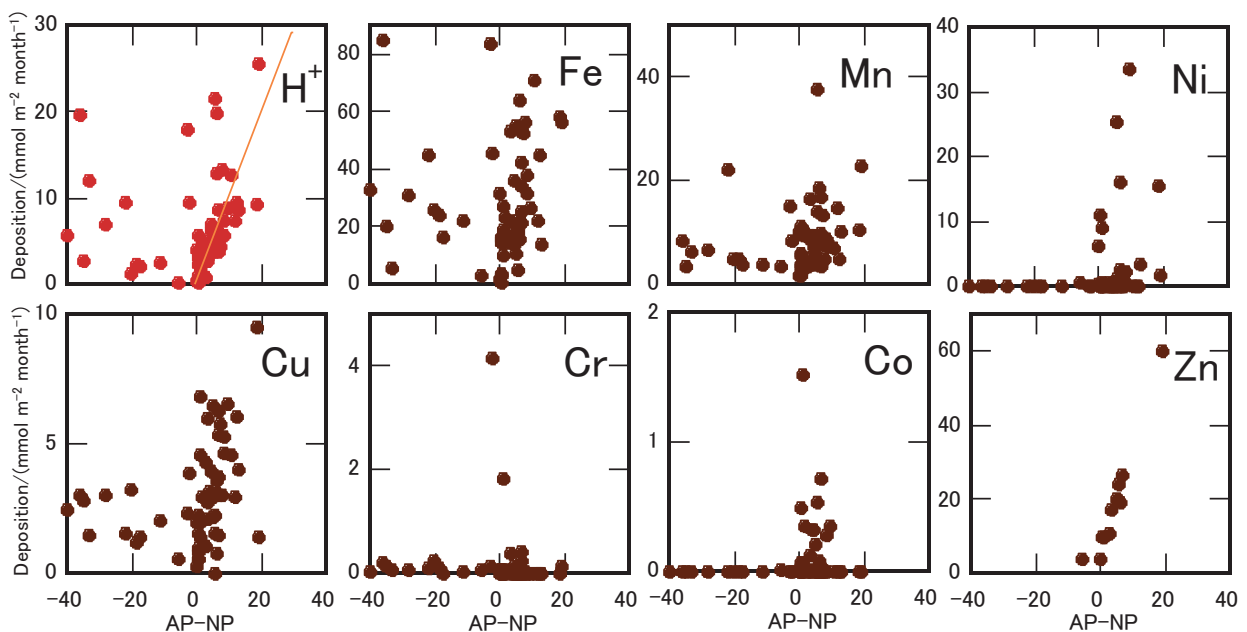


図8. H^+ および重金属水可溶性成分の沈着量（1か月ごと）と AP-NP の関係

度は NH_4 負荷が高い時期を除くと正の値となっており、この観測を実施した期間中も酸性化成分が過剰の状態が続いていることを示している。

水不溶性重金属の沈着量の推移を図7に示す。全般的に重金属沈着量の間には若干の対応関係が見られる。個々の元素を見ると、Fe, Mn, Co, Ni は雨量が少ない時に沈着量が増える傾向が見える時期がある（2002年末、2004年前期、2005

年前期）。一方、Cu, Cr は降水量が多い時に沈着量が増える傾向が見える時期がある（2003年半ば、2005年初め）。しかし、雨量と各沈着量の残布図および相関係数からは明確な相関関係を見出すことはできなかった。

5-3. 沈着量間の関係

水可溶性成分の沈着量間の相関を見たところ、

Na-Cl (0.99), Mg-Cl (0.99), Na-Mg (1.00) に非常に強い相関が見られた (各カッコ内は相関係数)。一方, 重金属成分の水可溶性成分間には系統的な相関は特に見られなかった。

重金属成分の水可溶性成分と沈着物の酸性度の指標となる AP-NP の関係に注目する。図 8 に水可溶性成分の沈着量と (AP-NP) 沈着量間の相関係数と散布図を示す。相関係数によるとそれほど大きな値を示さなかったが, 散布図からはいずれの重金属についても AP が過剰になると水可溶性重金属成分が増加する傾向が見られる。このことは, 沈着物の酸性度が増加すると不溶性沈着中の重金属成分の一部が可溶化することを示している。

6. おわりに

長期間にわたって観測を継続することの困難さから, 全観測期間を通じて同一の試料採取方法を継続することによって降下物の化学成分の傾向を把握することはできなかったが, 試料採取方法ごとに解析の目的や方法を設定して高知市中心部における降下物の化学成分の特徴と傾向をある程度まで明らかにすることができた。

7. 謝辞

本稿に記述した観測およびデータ整理は, 高知女子大学生活科学部環境理学科化学研究室に配属された卒業研究生 20 名の協力なくしては実施することはできませんでした。ここに謝意を表します。また, 本稿のもととなる講演を行う機会をくださった京都大学化学研究所 宗林由樹教授並び

に公益財団法人海洋化学研究所の皆様には感謝いたします。

注

- 1) 本稿では化学種のイオンの価数はすべて省略した。
- 2) 非海塩由来成分は通例では Cl がすべて海塩由来であると仮定して計算するが, 高知市中心部では酸-塩基バランスを検討した結果, 非海塩由来の Cl がかなり含まれていることが示唆されたため, 本研究では Na を海塩成分の指標として選んだ。

文献

- [1] https://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/view/nml_sfc_ym.php?prec_no=74&block_no=47893 (閲覧日 2024 年 9 月 1 日)
- [2] 一色健司, 三池佳子, 高知女子大学紀要 生活科学部編, 第 58 巻 (2009), 11-27.
- [3] 一色健司, 高知女子大学紀要 生活科学部編, 第 59 巻 (2010), 9-16.
- [4] 高知県, 大気環境調査報告書 平成 10, 11, 12, 13, 14 年度版 (1998-2002).
- [5] 環境省酸性雨対策検討会, 酸性雨対策調査総合とりまとめ報告書 (2004).
- [6] D. Trochkin, Y. Iwasaka, A. Matsuki, M. Yamada, Y.-S. Kim, T. Nagatani, D. Zhang, G.-Y. Shi, Z. Shen, J. Geophys. Res., 108, No.D23, 8642 (2003). 岩坂泰信, 黄砂-その謎を追う, 紀伊國屋書店 (2006).