滋賀大学教育学部（大津市平津）における降水の特徴
── 1991 年 1 月～2009 年 12 月のデータに関する考察 ──

水　上　善　博*・川　嶋　宗　継**

Character of Precipitation Collected at the Otsu Campus of Shiga University
── Discussions on Data during the Period from January 1991 to December 2009 ──

Yoshihiro MIZUKAMI and Munetsugu KAWASHIMA

要　旨

1991 年 1 月から 2009 年 12 月までの 19 年間に滋賀大学教育学部キャンパスに降った雨の特徴を概観し、3 つの新しい知見について報告する。具体的には、雨と雨の間隔日数、風向き、最高気温のそれぞれと溶存イオンの濃度との関係を考察する。雨と雨の間隔日数が開くと濃度が上昇するイオンがあった。また、風向きによって濃度の違いが大きいイオンがあった。さらに、最高気温が低いときに顕著に濃度が高いイオンが見出された。

キーワード：大津市、降水データ、統計解析

1. はじめに

降水の酸性化は地球規模の環境問題として重要であり、様々な研究が行われている[1)]。滋賀大学教育学部においても、1990 年代初頭よりおよそ 20 年間にわたり降水の化学成分の分析が行われた。そのうち 1990 年 12 月から 1993 年 12 月までの化学分析の結果は論文として公表されている[2),3)]。また、1991 年 1 月から 2009 年 12 月までの 19 年間にわたって滋賀大学教育学部キャンパスに降った雨を分析して統計解析を行った結果については本論文の前に掲載されている論文にまとめられている[4)]。文献 4 では 19 年間にわたるデータの信頼性を確認した後に、主に年別、月別、雨量別の統計解析の結果を報告し、さらに主成分分析による多変量統計解析を行った結果についても報告されている。本論文では、まず、文献 4 の主要な研究結果を概観し、滋賀大学教育学部キャンパスに降る雨の特徴を考察する。次に、文献 4 では論じられなかったが、19 年間全体にわたるデータを解析することによって得られる興味深い解析結果についての報告を行う。具体的には、以下の 3 つについて考察を行う。1 つ目は、前に雨が降った日から何日目の雨かによってサンプルを分類し、それぞれのサンプルの溶存イオンの単純平均濃度と加重平均濃度を求めて考察を行う。2 つ目は滋賀大学教育学部から 4.5 km 北に位置するアメダスの観測データから得られる風のデータを用いた解析を行う。雨がサンプリングされた日に最も多く記録されている風向きをそのサンプルの風向きとして、サンプルを

* 滋賀大学教育学部
** 滋賀大学名誉教授

分類し、イオン濃度を求めて考察を行う。3つ目は、アメダスで記録された最高気温に従ってサンプルを分類し、イオン濃度に関する考察を行う。

2. 方　法

分析の方法については文献4に詳しく述べられているので簡単に述べる。滋賀大学教育学部（大津市）において、1991年1月から2009年12月まで、毎日定時に採水前24時間分の降水を採取し、雨量、pH、電導度を測定した後、H^+, Na^+, NH_4^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}の9種の溶存イオンをイオンクロマトグラフィーで分析した。

アメダスは国内に約1300ヶ所ある気象庁の無人気象観測施設であり、降水量、気温、風向・風速などの気象データを集積している。滋賀大学教育学部の近くではキャンパスから北に約4.5 kmの大津市萱野浦に設置されている。アメダスのデータは気象庁のホームページからダウンロードすることができる[5]。本研究では大津市のアメダスの1991年1月から2009年12月までの雨量、風向、気温のデータを用いた。

3. 結果と考察

降水中の化学成分は興味深い研究対象である。大気中の二酸化炭素が十分に溶け込んだ場合の降水の水素イオン指数（pH）は5.6程度となるが、実際の降水のpHはそれより低い場合が多く、降水が二酸化炭素以外の原因でより酸性化していると考えられる。その主な原因は二酸化硫黄（SO_2）や窒素酸化物（NOx）のガスと考えられるが、これらのガスは火山活動などの自然起源によるものと、化石燃料の燃焼などによる人為起源のものがある。SO_2やNOxは硫酸や硝酸となって降水に溶け込み降水を酸性化する。このような降水を酸性雨といい地球規模の環境問題として研究が続けられている[1]。

1991年から2009年までに滋賀大学教育学部キャンパスに降った雨の特徴

滋賀大学教育学部川嶋研究室では1990年からキャンパスに降った雨の化学分析を開始した。その後20年あまり分析を継続し、1991年1月から2009年12月までの19年間の研究結果について報告がなされた[4]。ここでは、まず、滋賀大学教育学部キャンパスに降った雨の特徴について文献4に基づいてまとめる。

なお、溶存イオンの濃度として単純平均濃度と加重平均濃度の2種類で議論が行われているが、単純平均濃度は、雨毎のサンプルのイオン濃度の総和をサンプル数で割って求めた平均値であり、雨量の影響は考慮されていないが、雨毎のイオンの濃さの指標となる。一方、加重平均濃度は雨毎のサンプルのイオン濃度と雨量を乗じてサンプル毎のイオンの負荷を求め、負荷の総和を総雨量で割って求めた値であり、雨量の影響を考慮したイオン濃度といえる。以後、単に濃度という場合は加重平均濃度を意味する。

19年間に分析された1818個の降水サンプルの信頼性をチェックするために、雨量についてアメダスのデータと比較する。1991年1月から2009年12月までの各月の総雨量を求め、アメダスのデータから求めた総雨量と比較すると、アメダスに不具合が生じていたと思われる3つのデータ（1993年7月、1996年8月、2006年7月）を除くと決定係数が0.922の良い相関が得られた。濃度については、各月の陰イオンの総負荷量と陽イオンの総負荷量をプロットしてイオンバランスをとると、傾きが1.02、決定係数0.975のたいへん良い相関が得られた。これらより信頼性の高いサンプルであることがわかる。

pHの度数分布は4.4でピークを示し、pHの高いほうで裾野を示した。全サンプルの単純平均値は4.59であった。一方、全サンプルの加重平均濃度から計算したpHは4.51となった。19年間の傾向を見ると酸性化は少し緩和傾向にあるように見える。

雨量は1993年が最大で、その翌年の1994年が最小だった。硫酸イオンの濃度は2001年と2002年にピークがあった。これは、2000年7月に噴火が起こった三宅島から排出された火山

ガス（硫酸ガス）の影響を受けたものと考えられる。一方、硝酸イオンの濃度は 2003 年にピークを示した。年平均のデータの 19 年間の変動係数は雨量が 20% だった。雨量のデータは比較的ランダムな性質をもつので、これより大きい変動係数を持つと変動が大きいと判断できるが、20% より大きい変動係数を示したのは非海塩由来のナトリウムイオン濃度、海塩および非海塩由来のマグネシウムイオン濃度および海塩および非海塩由来のカルシウムイオン濃度であった。なお、海塩とは海水に含まれる塩イオンであり、海水の蒸発とともに上昇して雲中に存在し、しかる後、雨の成分として降ってくると考えられる。

1 年を 1 月から 12 月まで分けて、月別にサンプルを分類して統計解析を行うと、19 年を通じた各月の特徴をつかむことができる。その結果、水素イオン濃度は一年を通じてほぼ一定であったが、5 月と 6 月に若干減って、7 月と 8 月に若干増える傾向があった。また、水素イオン濃度と硝酸イオン濃度、アンモニウムイオン濃度の一年を通じた変動パターンは似ていた。一方、硫酸イオン濃度については、6 月から 9 月の夏季の変動は水素イオン濃度のそれと似ているが冬と春の変動は異なっていた。これより酸性化へ寄与するイオンは季節によって異なっていることが示唆される。また、ナトリウムイオン濃度と塩素イオン濃度は冬に高く夏に低いという、類似した変動パターンを示し、これらの起源がともに海塩由来であることを反映している。

酸性化に大きな寄与をしていると考えられる、硝酸イオン濃度と硫酸イオン濃度の比（以下、N/S 比と呼ぶ）を求めることは、それぞれのイオンの寄与の程度の変化を知るうえで有用である。教育学部に降った雨の N/S 比は、1991 年から 2009 年にかけて徐々に増加（すなわち硝酸イオン濃度の寄与が増大）しているが、2001 年に急に下落して最小値となった。これは 2001 年に硫酸イオン濃度が急に増加したことを意味するが、先にも述べたように、2000 年 7 月に三宅島の雄山が噴火して大量の硫酸ガスを含む火山ガスが排出されて運ばれてきた影響と考えられる。また、月別の N/S 比を見ると、冬と初春は硫酸イオンの影響が大きく夏は硝酸イオンの影響が大きいことが分かった。これは、夏には光化学反応によって窒素酸化物（NOx）のガスが発生しやすいためと考えられる。

主成分分析による多変量解析によって、溶存イオンの起源が調べられた。その結果 3 つの起源が提案された。一つ目は酸性化に寄与するイオンのグループで、硫酸イオン、硝酸イオ、アンモニウムイオンが含まれる。二つ目は、海塩を起源とするイオンのグループで、ナトリウムイオン、塩素イオン、マグネシウムイオンが含まれる。三つ目は土壌を起源とするイオンのグループでカリウムイオンとカルシウムイオンが含まれる。ただし、より詳しい解析によって、カルシウムイオンは酸性化に関与するイオンと海塩起源のイオンの両方に属するため、結果として見かけ上、土壌起源のグループに属していることが分かった。カルシウムは火力発電で生成する硫化物を中和するのに用いられており、酸性を中和する物質として寄与していると考えられる。

雨量によって各イオンの負荷がどう変わるかを調べたところ、何れのイオンも複雑なパターンを示した。詳しい解析により、硝酸イオンと硫酸イオンの負荷の和から、アンモニウムイオンとカルシウムイオンの負荷の和を引くことによって、水素イオンの雨量による負荷の変化の複雑なパターンを再現できることが分かった。すなわち、酸性化の指標である pH、あるいは、水素イオンは、硝酸と硫酸から出される水素イオンをアンモニアとカルシウムが中和することによるものであることがわかった。このことは、硝酸イオンと硫酸イオンの負荷の和と水素イオンとアンモニウムイオンとカルシウムイオンの負荷の和のイオンバランスをとると傾きが 1.02 で決定係数が 0.953 とたいへん良い相関が得られることからも確かめられた。

19 年間のデータを通じて得られた新しい知見

1. 雨と雨の間隔日数とイオン濃度との関係

雨に物質が溶け込む過程にはレインアウト（雲中過程）とウォッシュアウト（雲下過程）がある。レインアウトは雲が生成し発達する時

に含まれている物質が雨のもとになる氷晶中に取り込まれる過程であり、ウォッシュアウトは雨が落下するときに大気中の物質が雨に取り込まれる過程である。降り始めの雨は酸性度が高いといわれているが、これは、降り始めの雨がウォッシュアウトで大気中の酸性化物質を効率的に取り込むためと考えられる。

雨の降り方にはさまざまあって、例えば、梅雨の時期は雨が連日継続して降ることも珍しくない。一方で、気象条件によって 10 日以上雨が降らないこともある。そこで、雨と雨の間隔が雨の成分にどのような影響を与えるのかを調べた。

19 年間に分析した 1818 個の雨のサンプルについて、雨を採取した日の前の日も雨が降っていた場合のサンプルを 0（日）、前に雨が降った日から 1 日おいて雨が降った時に採取した雨サンプルを 1（日）として分類し、以下、12（日）まで、雨と雨の間隔日数でサンプルを分類した。13 日以上間隔があいたサンプルはまとめて 13（日）と分類した。間隔日数とサンプル数をプロットしたものを Fig. 1(a)に示す。連続して降った雨のサンプル数が 674 個と最も多く、間隔日数が広がるにしたがってサンプル数が減っていくことが分かる。間隔日数と単純平均濃度をプロットしたものを Fig. 1(b)に示

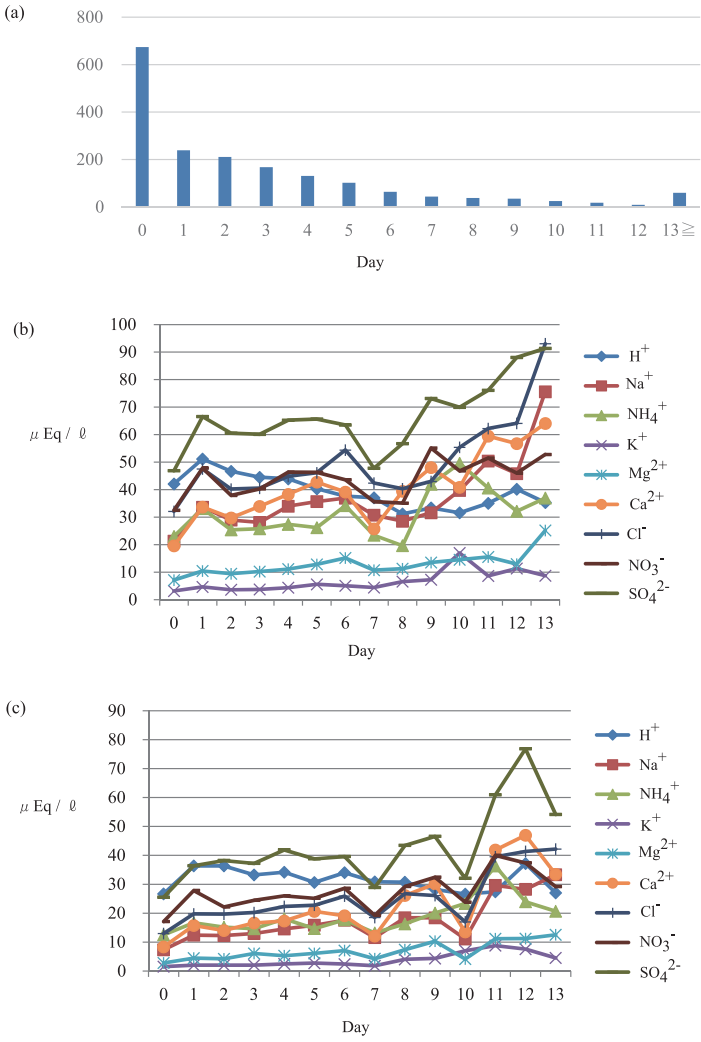

Fig. 1　(a) Sample number, (b) arithmetic average concentration and (c) volume-weighted average concentration of H^+, Na^+, NH_4^+, K+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-} as a function of interval between rainy days.

す。全体的な傾向として間隔が広がると単純平均濃度が高くなる傾向がみられるが、硫酸イオン、塩素イオン、ナトリウムイオン、カルシウムイオンは、間隔日数が 10 日を過ぎると上昇が大きい。間隔日数と加重平均濃度をプロットしたものを Fig. 1(c)に示す。間隔が 10 日まではどのイオンもあまり変化を示さないが、11 日を過ぎると硫酸イオンやカルシウムイオンの濃度が上昇することが分かった。火力発電所で生成される硫化物を中和するためにカルシウムが使われるため、火力発電所の排出ガスには硫酸イオンやカルシウムイオンが含まれる。これらは大陸から長期間をかけて移動してくることがわかっており、この結果はその影響を受けている可能性を示唆している。

2. アメダスのデータを利用した解析

風向きとイオン濃度

雨を採取した日の風向きのデータをアメダスから取得して、風向きに従ってサンプルの分類を行った。サンプリングした日に最も頻度の多かった風向きをそのサンプルの風向きとした。風向きとしては 16 方向を用いるが、Fig. 2 の中では 16 方向の風向について以下に示す記号を用いて示している。北（N）、北北東（NNE）、北東（NE）、東北東（ENE）、東（E）、東南東（ESE）、南東（SE）、南南東（SSE）、南（S）、

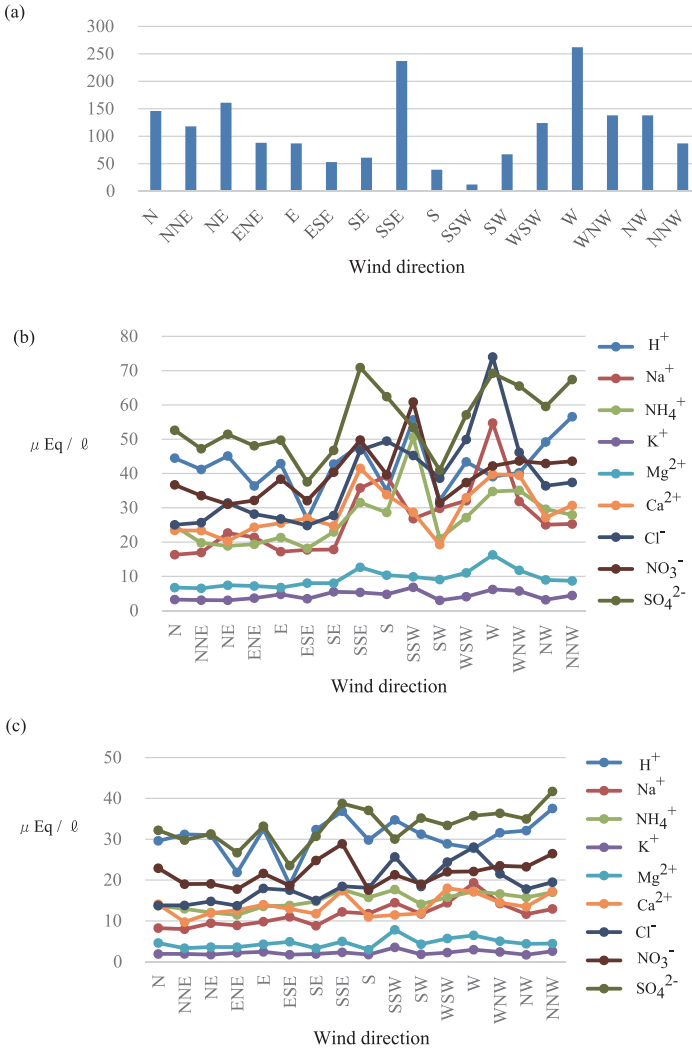

Fig. 2　(a) Sample number, (b) arithmetic average concentration and (c) volume-weighted average concentration of H^+, Na^+, NH_4^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-} as a function of wind direction.

南南西（SSW）、南西（SW）、西南西（WSW）、西（W）、西北西（WNW）、北西（NW）、北北西（NNW）。風向きとサンプル数をプロットしたものを Fig. 2(a) に示す。南南東の風と西風のサンプルが最も多く、それぞれ 237 個と 262 個であった。風向きと単純平均濃度をプロットしたものを Fig. 2(b) に示す。硫酸イオンは南南東、西、北北西にピークがあり、南、西北西、北西でも高い値を示した。一方、南南西でピークを示したのが、硝酸イオン、水素イオン、アンモニウムイオンであった。ナトリウムイオンと塩素イオンは西風でピークを示した。風向きと加重平均濃度をプロットしたものを Fig. 2(c) に示す。目立った違いは見られないが、東向きの風と西向きの風というように大きく分けると、西向きの風で加重平均濃度が比較的高いイオンが多かった。

最高気温とイオン濃度

雨を採取した日の最高気温のデータをアメダスから取得して、最高気温に従ってサンプルの分類を行った。最高気温は 5℃ 未満、10℃ 未満、15℃ 未満、20℃ 未満、25℃ 未満、30℃ 未満、36℃ 未満の 7 種類で分類した。なお、35℃ 未満ではなく、36℃ 未満としたのは最高気温が 35℃ 以上のサンプルが 2 つ存在したためである。最高気温とサンプル数をプロットしたものを

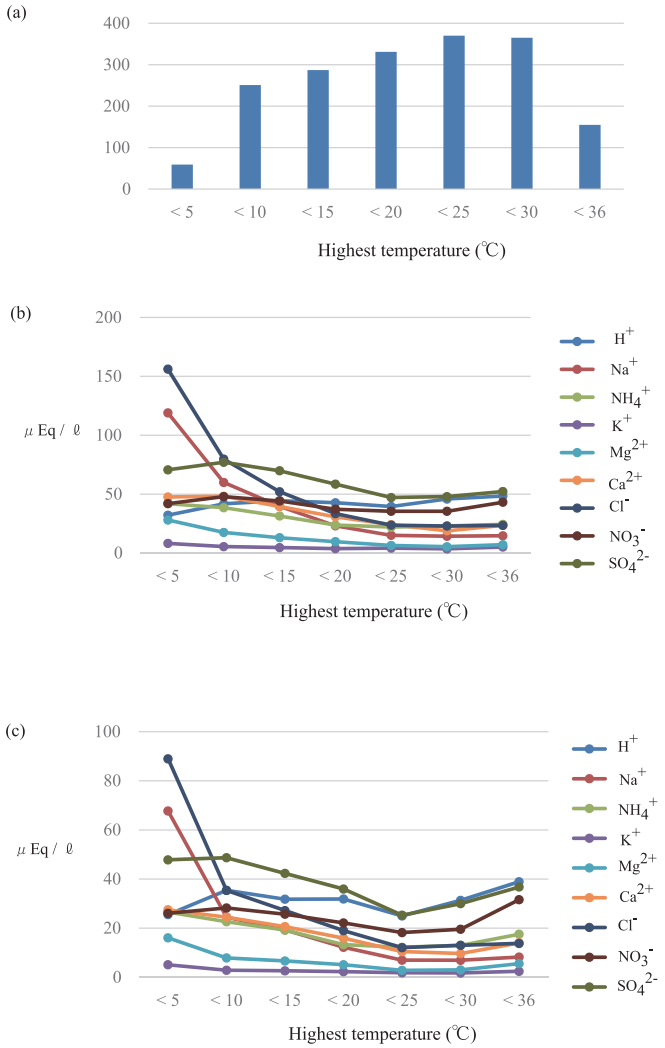

Fig. 3　(a) Sample number, (b) arithmetic average concentration and (c) volume-weighted average concentration of H^+, Na^+, NH_4^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-} as a function of highest temperature.

Fig. 3(a)に示す。最高気温が20℃以上25℃未満と25℃以上30℃未満のサンプルが最も多く、それぞれ370個と365個であった。最高気温と単純平均濃度をプロットしたものをFig. 3(b)に示す。最高気温5℃未満で塩素イオン、ナトリウムイオン、硫酸イオンの値が高いことが分かった。大津では最高気温6℃以下で雪が降る場合が多いが、最高気温が5℃未満のサンプルは西高東低の冬型の気圧配置でシベリアからの卓越した季節風に運ばれてくる雨雲（雪雲）が降らせた雨と考えられる。これらの雲は日本海側に大雪を降らせる場合が多く、海塩起源の塩素イオン、ナトリウムイオン、硫酸イオンを多く含むことが知られている[6)]。本研究でもそのことが確かめられた。最高気温と加重平均濃度をプロットしたものをFig. 3(c)に示す。単純平均濃度の結果と同様に最高気温5℃未満で塩素イオン、ナトリウムイオン、硫酸イオンの加重平均濃度が高い値を示すことが分かった。また、最高気温が25℃以上30℃未満で水素イオン濃度と硫酸イオン濃度が上昇し30℃以上36℃未満ではこの2つのイオンに加え硝酸イオンも濃度が上昇することが分かった。この結果は7月と8月に硫酸イオンや硝酸イオンの濃度が増える傾向と整合性がみられる。

謝　辞

研究を手伝っていただいた川嶋研究室の院生ならびに学生の皆様方に感謝いたします。

文　献

1）環境省、越境大気汚染・酸性雨 長期モニタリング計画、平成26年3月改訂（2004）.
2）Yoshihiro Mizukami, Taku Komori and Munetsugu Kawashima, “Chemical Study of the Precipitation by Lake Biwa at Otsu, Shiga, Japan. I. pH, Dissolved Ions and Their Sources”, The Japanese Journal of Limnology, 55, 257–265（1994）.
3）川嶋宗継、水上善博「滋賀大学教育学部キャンパス（大津市平津）における降水の分析――1990年12月～1993年12月の分析データ――」, 滋賀大学教育学部紀要　自然科学・教育科学, 44, 51–59（1994）.
4）Yoshihiro Mizukami, Munetsugu Kawashima, “Chemical Study of the Precipitation by Lake Biwa at Otsu, Shiga, Japan. II. Trends of chemical compositions from 1991 to 2009”, 滋賀大学教育学部紀要, 66, 119–133（2016）.
5）国土交通省　気象庁　過去の気象データ検索 http : //www. data. jma. go. jp/obd/stats/etrn/index.php （2016年10月26日閲覧）
6）田中明、北村憲子「九州北西部における雪の成分について」Coastal Bioenvironment. 12, 47–52（2008）

Abstract

Character of the precipitation collected at the Otsu campus of Shiga University is reviewed. New results for dissolved ion concentrations are reported from three viewpoints. Concentrations of some ions increase according to wide interval between rainy days. Wind direction affect the ion concentrations. Relations between highest temperature and ion concentrations are discussed.