

## 香川県における酸性雨調査（第5報）

### —雨水成分の地域特性—

Acid Precipitation Survey in Kagawa Prefecture (V)

—Regional Difference of Ionic Components in Rain Water—

三木正信 山本務 藤川勇  
Masanobu MIKI Tsutomu YAMAMOTO Isamu FUJIKAWA  
高橋敏夫 三好健治 浮田和也  
Toshio TAKAHASHI Kenji MIYOSHI Kazuya UKITA

酸性雨の本県における状況を把握するために、高松市にある香川県公害研究センターで雨水成分調査を継続してきたが、平成元年度は調査地点を1地点（丸亀市役所）増設し、地域特性について調査を行った。両地点の雨水のpH年平均値はいずれも4.6で、わが国の都市部の雨水pHである4.5～4.6<sup>1)</sup>とほぼ同じくらいの酸性度を示していること、雨水中のイオン成分はSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup>等の年平均値が両地点ではほぼ同値であること、雨水中に占めるイオン当量濃度の割合が両地点でやや違いがみられること、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>とSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の当量濃度比の年平均値は両地点で一致し、雨水の酸性化への寄与は両地点ではほぼ同程度であることなどから、両地点において採取した雨水の性状には明確な地域差はみられないことがわかった。また、香川県公害研究センターで採取した初期降雨（1～5mm）のpHは4.4で、1雨全量に比べて酸性度を強める働きのあるSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>及び酸性度を中和する働きのあるCa<sup>2+</sup>の雨水中のイオン全体に占める割合が大きく、これらのイオンのバランスによってpHが決定されること、降水量の多い時期はろ過式の値をもって雨水の値とすることができるが、降水量の少ない時期は注意が必要であることなどが明らかになった。

### はじめに

酸性雨は、現在わが国各地で観測されており、今後さらに降り続くことにより、生態系になんらかの影響が出ることが懸念されている。本県においても、昭和59年から高松市において調査を行っており、香川県公害研究センター（高松市）で前年度に調査した雨水は初期降雨（1～5mm）の90%及び1雨全量の85%がpH5.6以下の酸性雨であること等を本県所報<sup>2)</sup>で報告している。今回は調査地点を1地点増設し、雨水成分の地域特性についても検討を行ったのでその結果について報告する。

### 調査方法

#### 1. 調査期間

平成元年4月～平成2年3月

#### 2. 調査地点

調査地点は図1に示す2地点で、両調査地点は約25km離れて位置している。

St. 1 香川県公害研究センター（香川県高松合同庁舎）

所在地：高松市松島町1丁目17-28

調査地点付近の概要は前報<sup>2)</sup>のとおりである。

St. 2 丸亀市役所

所在地：丸亀市大手町2-3-1

丸亀市内の中心近くに位置し、庁舎北側を旧国道11号線が通っている。

#### 3. 採取方法

雨水は自動採取装置を用いて採取した。香川県公害研究センター（以下、センターと略す）では小笠原計器㈱製自動採取装置（R-500）を用いて、1雨全量はろ過式（0.8μmのミリポアフィルターでろ過）で採取し、初期降雨（1～5mm）は1mmごとに5フラクションに分取した。丸亀市役所（以下、丸亀と略す）では小笠原計器㈱製自動採取装置（US-300）を用いて、1雨水ごとに採取した。雨水は0.22μmのミリポアフィルターでろ過した後、測定に供するまで保冷庫に4°Cで保存した。乾性降下物はセンターにおいて前述の小笠原計器㈱製自動採取装置（R-500）を用いて1カ月ごとに採取した。また、大気降下物は環境庁型のろ過式採取装置<sup>3)</sup>を用い

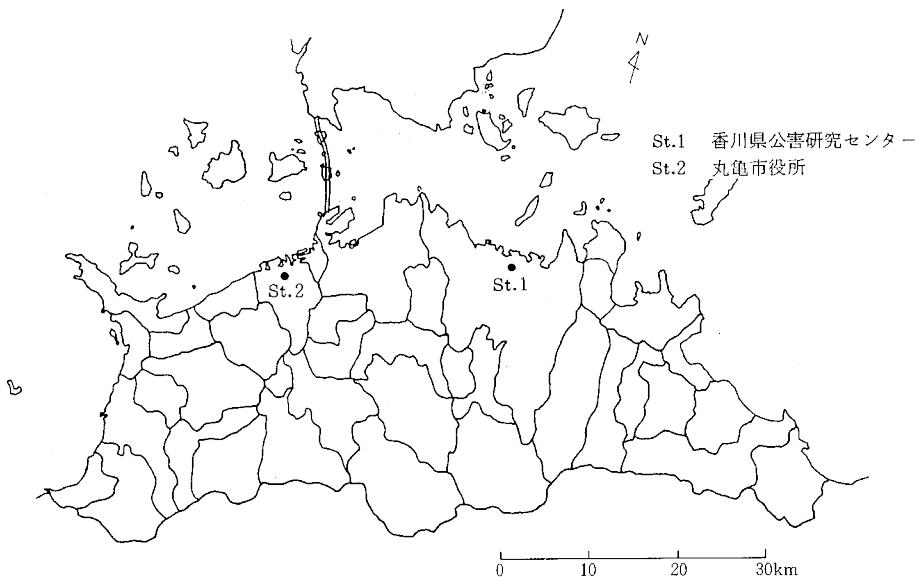


図1 調査地点図

て半月ごとに採取した。測定は昭和61年度酸性雨成分分析実施細則<sup>4)</sup>に基づいて行った。

#### 4. 測定項目及び測定方法

- 1) pH: ガラス電極法
- 2) EC: 導電率計による方法
- 3)  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ : イオンクロマトグラフ法  
(使用機種)  
Dionex 社製2010 i  
(測定条件)
  - ・分離カラム: AS-4 A 4 mm × 250 mm
  - ・除去カラム: ファイバーサプレッサー
  - ・溶離液: 1.8 mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  + 1.7 mM  $\text{NaHCO}_3$   
1.5 ml / min
  - ・再生液: 0.025 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1.5 ml / min
  - ・試料注入量: 0.1 ml
- 4)  $\text{NH}_4^+$ : インドフェノール法
- 5)  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ : 原子吸光法

## 調査結果及び考察

### 1. 1 雨全量の地域特性の検討

本県では昭和59年から高松市にあるセンターで雨水成分調査を行っているが、今回調査地点を1地点増設し雨水の地域特性について検討した。

データの信頼性の確保は①イオンバランス(陽イオンの総和と陰イオンの総和の比)及び②導電率の実測値と計算値との関係を用いて行われている。①についてはイオンバランスの値は年平均値はセンターが1.02, 丸亀

が1.09であり、個々の雨水についても図2に示すようにイオンバランス値が両地点とも1に近く、1から大きくかけ離れているものはなかった。②については図3に示すように両地点とも実測値と計算値が大きく食い違っているものはなかった。これらのことから概ね良好な分析精度が確保されているものと思われる。

#### 1-1. 降水量

貯水量から算出した月間降水量の年間の最高値、最低値及び平均値を表1に示す。平均値はセンターが104.3 mm、丸亀が100.5 mm ほぼ同量である。月別にも図4に示すように大きな違いはみられず、両地点とも特に冬季に降水量が少なかった。なお、センターでは72降雨、丸亀では51降雨を採取した。

#### 1-2. pH

現在pH5.6以下の雨は広い意味で酸性雨と定義されており、pHが雨水の酸性度の指標として用いられている。月間pHの年間の最高値、最低値及び平均値(水素イオン濃度の加重平均値)を表1に示す。両地点の年平均値は4.6で、わが国都市部の雨水pHである4.5~4.6<sup>11)</sup>とほぼ同じくらいの酸性度を示していることがわかった。最高値と最低値の差はセンターが1.0、丸亀が0.5でセンターの方がpHの出現範囲が広い。各月のpHは、図5に示すように丸亀よりセンターの方が高い月がみられたが、同じような経月変化を示している。

図6は雨水のpHの状況を階級別に表わしたものである。センターと丸亀はpH5.0以下の出現状況は同じであるが、センターは丸亀に比べてpH5.0~5.6とpH5.6を越える雨水の出現数が多い。しかしながらpHが高い雨

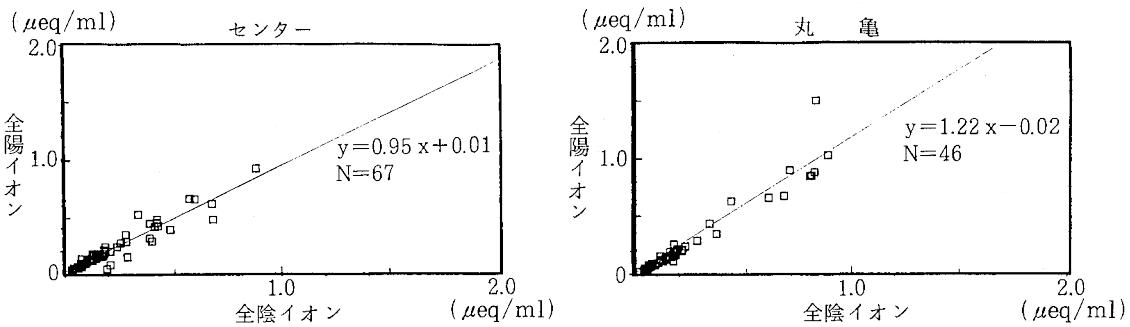


図2 全陽イオンと全陰イオンの関係

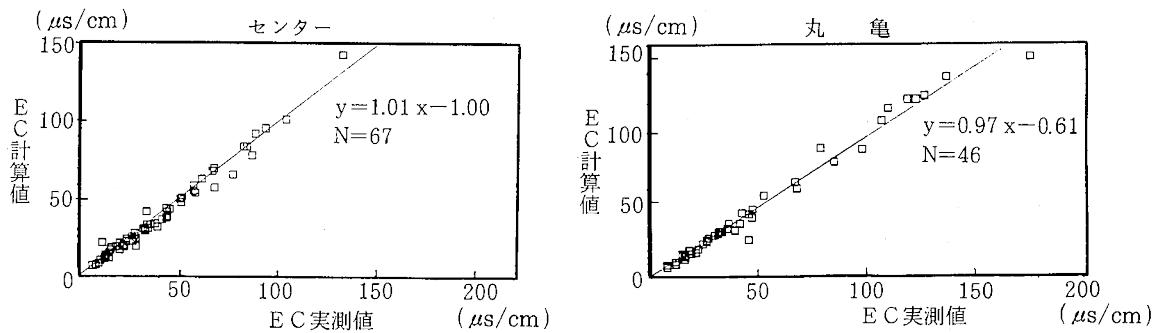


図3 EC実測値とEC計算値の関係

表1 2地点の雨水の性状

調査項目		センター	丸亀
降水量	mm	最高値 最低値 平均値	313.9 8.0 104.3
pH		最高値 最低値 平均値	5.4 4.4 4.6
EC	μs/cm	最高値 最低値 平均値	76.3 11.2 23.0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	μg/ml	最高値 最低値 平均値	12.4 1.2 2.4
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	μg/ml	最高値 最低値 平均値	4.8 0.6 1.4
Cl <sup>-</sup>	μg/ml	最高値 最低値 平均値	6.8 0.4 1.5
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	μg/ml	最高値 最低値 平均値	2.13 0.22 0.53
Ca <sup>2+</sup>	μg/ml	最高値 最低値 平均値	2.80 0.19 0.41
Mg <sup>2+</sup>	μg/ml	最高値 最低値 平均値	0.60 0.03 0.11
K <sup>+</sup>	μg/ml	最高値 最低値 平均値	0.51 0.05 0.09
Na <sup>+</sup>	μg/ml	最高値 最低値 平均値	3.75 0.12 0.77
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	当量濃度比	最高値 最低値 平均値	0.58 0.30 0.45

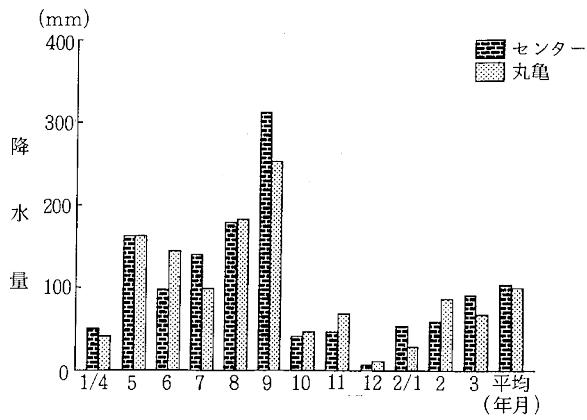


図4 2地点の降水量の比較

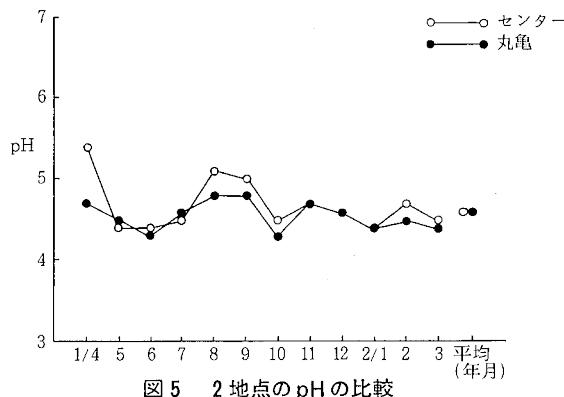


図5 2地点のpHの比較

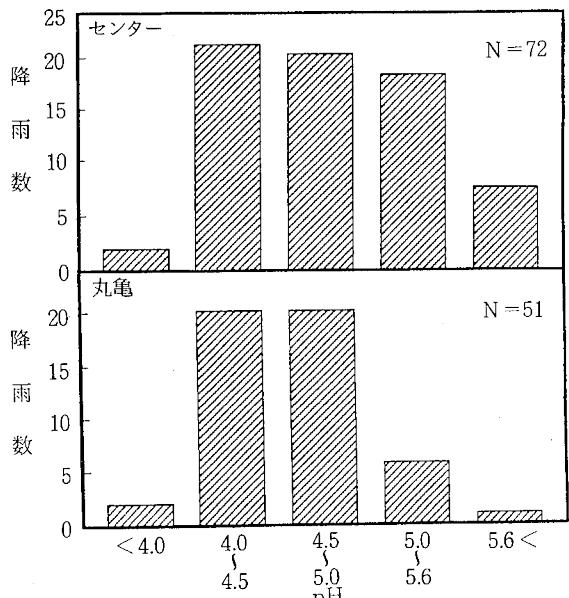


図6 pHの階級別出現状況

水は必ずしも清浄とは限らず、後述するように雨水に含まれているイオン成分の関係を踏まえて雨水の性状を評価しなければならない。

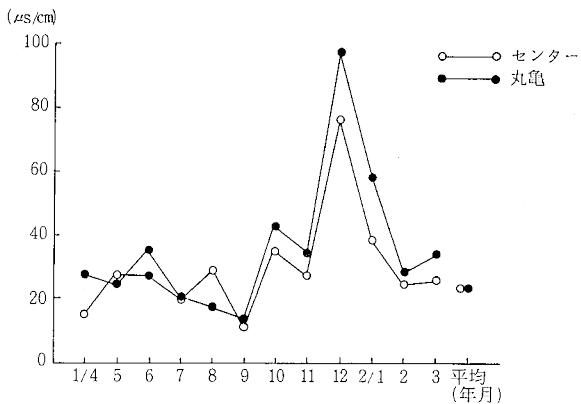


図7 2地点のECの比較

### 1-3. EC

ECは雨水の汚染度を知る尺度として用いられており、ECの値から雨水中のイオン性物質の総量に関する知見が得られる。月間ECの年間の最高値、最低値及び平均値（加重平均値）を表1に示す。両地点の年平均値はほぼ一致している。月別には、図7に示すようにセンターより丸亀の方がやや高い方がみられたが、よく似た経月変化を示しており、降水量の少ない冬季は両地点とも高値であった。

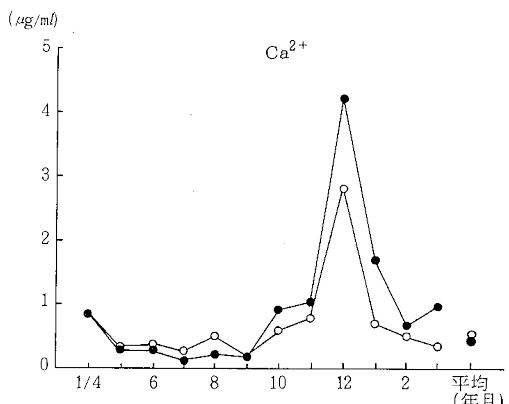
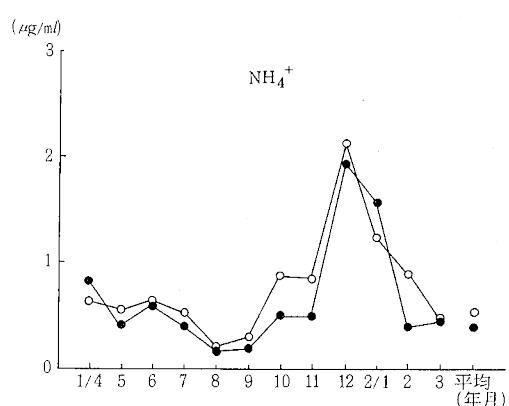
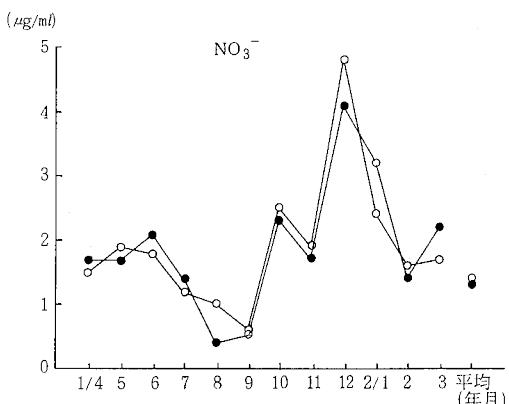
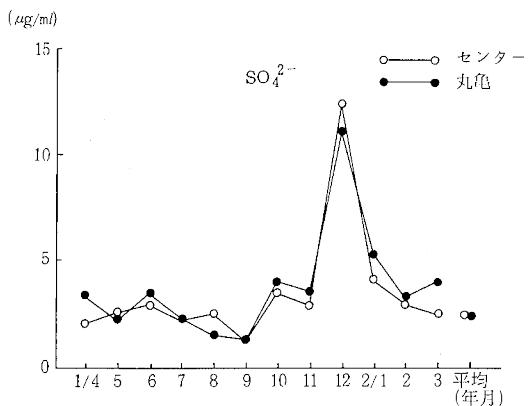


図8 2地点のイオン成分の比較

#### 1-4. イオン成分

月間値の年間の最高値、最低値及び平均値（加重平均値）を表1に示す。年平均値は陰イオンは $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ が、陽イオンは $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ がほぼ同値である。雨水のpHを決定する働きのある $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ 及び $\text{Ca}^{2+}$ の4種のイオンの経月変化を図8に示す。各イオンとも両地点の経月変化はよく類似しており、両地点とも降水量の少ない冬季は高濃度であった。

図9は雨水のイオン成分濃度を水素イオン濃度と1対1で対応する当量濃度を用いて平均値のイオン濃度構成比を表わしたものである。陰イオンでは雨水の酸性度を強める働きのある $\text{SO}_4^{2-}$ と $\text{NO}_3^-$ はセンターより丸亀の方が陰イオン全体に占める割合がやや大きい。陽イオンでは雨水の酸性度を中和する働きがある $\text{NH}_4^+$ はセンターが、 $\text{Ca}^{2+}$ は丸亀が陽イオン全体に占める割合がやや大きい。また、イオン当量濃度を用いて $\text{NO}_3^-$ と $\text{SO}_4^{2-}$ の比を図10に示す。月別には両地点で $\text{NO}_3^-$ と $\text{SO}_4^{2-}$ の比は異なっているが、表1に示すように、年平均値は両地点とも0.45で同値であり、 $\text{NO}_3^-$ と $\text{SO}_4^{2-}$ の雨水の酸性度への寄与が月々にはばらつきはあるが、年間では両地点で同じくらいであることがわかった。

#### 1-5. 海水起源成分の雨水への寄与

雨水中には大気汚染によるもののか、海水起源のイオンも含まれている。人為汚染による大気汚染状況を考えるとき自然起源によるものを把握しておく必要がある。調査地点は両地点とも海岸線から1km余りしか離れていないので、採取した雨水中には海水起源のイオンがかなり含まれているものと考えられる。そこで、 $\text{Na}^+$ をすべて海水によるものと考え、海水の $\text{SO}_4^{2-}$ と $\text{Na}^+$ の比(0.251)を用いて海水起源を除いた $\text{SO}_4^{2-}$ 降下量(nss- $\text{SO}_4^{2-}$ 降下量)を求めた。センターは年平均月間 $\text{SO}_4^{2-}$ 降下量248.1mg/m<sup>2</sup>・月に対してnss- $\text{SO}_4^{2-}$ 降下量226.6mg/m<sup>2</sup>・月で、 $\text{SO}_4^{2-}$ 降下量のうち約9%が海水起源である。丸亀は年平均月間 $\text{SO}_4^{2-}$ 降下量262.7mg/m<sup>2</sup>・月に対してnss- $\text{SO}_4^{2-}$ 降下量246.1mg/m<sup>2</sup>・月で、 $\text{SO}_4^{2-}$ 降下量のうち約6%が海水起源である。平均値ではセンターの方がやや海水起源によるものが多い。月間降下量の経月変化を図11に示す。上が降下量、下が $\text{SO}_4^{2-}$ 降下量のうちのnss- $\text{SO}_4^{2-}$ 降下量と海水起源の $\text{SO}_4^{2-}$ 降下量の構成比である。両地点とも秋季から冬季にかけては海水起源のものの寄与が大きく、特に降水量のきわめて少ない冬季における海水起源の寄与は丸亀の方が大きかった。また、8月は年間を通じて海水起源の $\text{SO}_4^{2-}$ 降下量の占める割合がセンター約30%，丸亀約20%と年間を通じて最も多かったが、これは月初めと下旬に台風の影響を受けたためと思われる。

$\text{SO}_4^{2-}$ と同様に海水の $\text{Ca}^{2+}$ と $\text{Na}^+$ の比(0.038)を用

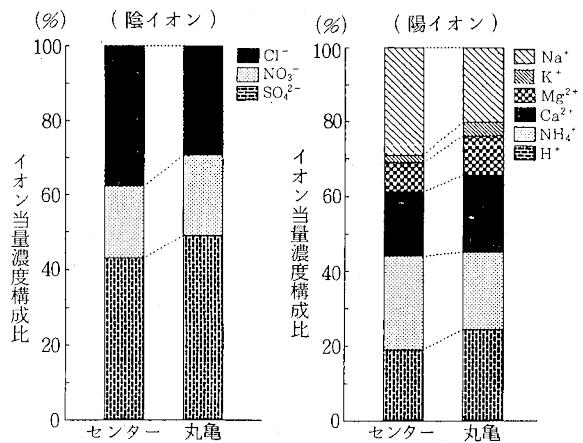


図9 イオン当量濃度構成比

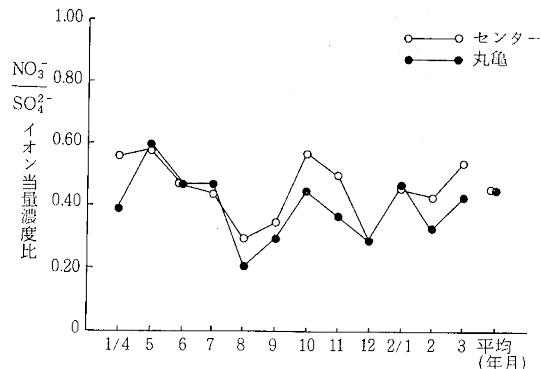


図10 イオン当量濃度比

いて海水起源を除いた $\text{Ca}^{2+}$ 降下量(nss- $\text{Ca}^{2+}$ 降下量)を求めた。センターは年平均月間 $\text{Ca}^{2+}$ 降下量248.1mg/m<sup>2</sup>・月に対してnss- $\text{Ca}^{2+}$ 降下量226.6mg/m<sup>2</sup>・月で、 $\text{Ca}^{2+}$ 降下量のうち約7%が海水起源である。丸亀は年平均月間 $\text{Ca}^{2+}$ 降下量262.7mg/m<sup>2</sup>・月に対してnss- $\text{Ca}^{2+}$ 降下量246.1mg/m<sup>2</sup>・月で、 $\text{Ca}^{2+}$ 降下量のうち約6%が海水起源である。平均値では $\text{SO}_4^{2-}$ と同様に丸亀に比べてセンターがやや海水起源のものが多い。月間降下量の経月変化を図12に示す。上が降下量、下が $\text{Ca}^{2+}$ 降下量のうちのnss- $\text{Ca}^{2+}$ 降下量と海水起源の $\text{Ca}^{2+}$ 降下量の構成比である。両地点ともSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>降下量と同じように秋季から冬季にかけては海水起源のものの寄与が大きい。海水起源の寄与の季節変化はセンターと丸亀ではほぼ同じ傾向がみられる。また、 $\text{SO}_4^{2-}$ と同様に8月は両地点とも海水起源の寄与が年間を通じて最も大きかったが、これは $\text{SO}_4^{2-}$ と同じ理由によると思われる。

これらのことから海水起源のイオンの雨水への寄与は降水量の少ない秋季から冬季にかけて大きくなること、台風の影響を受けるときわめて大きくなること、また、

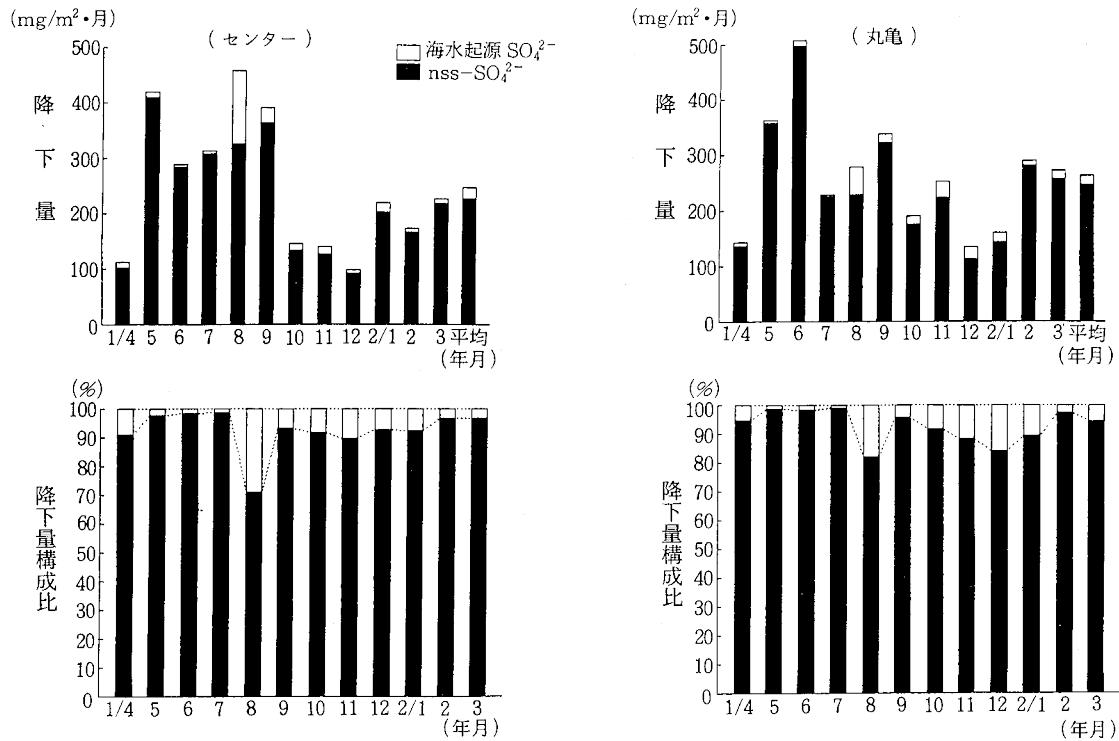


図11 海水起源成分の寄与 ( $\text{SO}_4^{2-}$ )

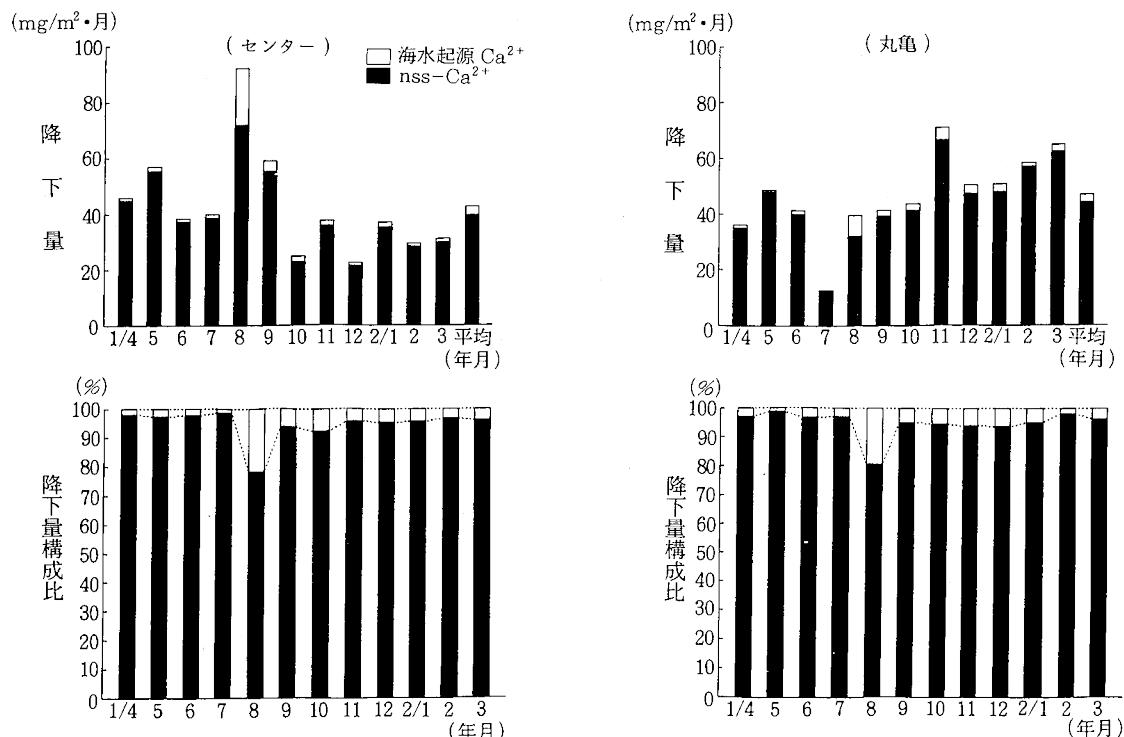


図12 海水起源成分の寄与 ( $\text{Ca}^{2+}$ )

$\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  のいずれのイオンもセンターと丸亀では地點間差は小さいことなどが明らかになった。

以上のことから、センターと丸亀の雨水はわが国の都市部の雨水とほぼ同じくらいの酸性度を示していること、雨水中のイオン成分は  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  等の年平均値が両地点ではほぼ同値であること、雨水中に占めるイオン当量濃度の割合が両地点でやや違いがみられること、 $\text{NO}_3^-$  と  $\text{SO}_4^{2-}$  の当量濃度比の年平均値は両地点で一致し、雨水の酸性化への寄与は両地点ではほぼ同程度であることなどから両地点の雨水には明確な地域差はみられないことがわかった。

## 2. 初期降雨、1雨全量及び乾性降下物の比較

酸性雨による生態系への影響を考えるとき1雨全量についての調査はもちろん不可欠であるが、雨の降り始めのいわゆる初期降雨に関する調査も必要である。これまでの調査で初期降雨、とりわけ 1 mm フラクションにはきわめて酸性度の強い雨水が出現すること、雨の pH を決定するイオン成分濃度が高いことなどが明らかになっている<sup>2), 5)</sup>。また、酸性雨による生態系への影響を考えるとき雨水だけではなく、非降雨時の大気降下物（乾性降下物）の環境への負荷量も見積らなければならない。

### 2-1. 降水量

香川県気象月報<sup>6)</sup>によると、表2に示すように調査期間中、高松市には 0.5 mm 以上の降雨は 125 日あり、初期降雨はほぼ全降雨にあたる 79 降雨を採取し、1雨全量は 72 降雨採取した。また、図13は貯水量から求めたセンターの降水量と高松地方気象台の香川県気象月報の降水量を比較したものであるが、概ねよく一致している。

### 2-2. pH

初期降雨 (1~5 mm) と 1 雨全量の月間 pH の年間の最高値、最低値及び平均値（水素イオン濃度の加重平均値）を表3に示す。年平均値は初期降雨が 4.4, 1 雨全量が 4.6 で初期降雨が 0.2 度程低く、初期降雨の酸性度は 1 雨全量に比べて強いことがわかる。両者の経月変化を図14に示す。初期降雨は 6 月を除き 1 雨全量より酸性度が強いが、よく似た経月変化がみられる。降水量の多い 8 月と 9 月は両者の差が 0.4 と最も大きかった。また、4 月は両者とも pH が高値を示したが、黄砂の影響を受けたためと思われる。

表2 高松市の降水状況（香川県気象月報<sup>6)</sup>による）

年月	1/4	5	6	7	8	9	10	11	12	2/1	2	3	計
降水量 (mm)	47.0	184.0	102.5	145.5	218.0	326.5	42.5	48.0	9.5	53.5	81.0	100.0	1,358.0
平年の降水量 (mm)	104.2	106.5	164.1	152.5	100.8	196.1	105.0	65.0	36.7	47.9	52.4	67.6	1,198.8
降雨日数 (0.5 mm 以上)	8	16	12	12	10	14	7	5	3	14	14	10	125
採取回数	4	6	7	10	6	9	5	4	3	8	8	9	79

図15に示す。初期降雨と1雨全量には異なった経月変化がみられ、両者はかけ離れた値をとっている。特に、11月は初期降雨は1雨全量の約2倍の値であり、最も異なっていた。

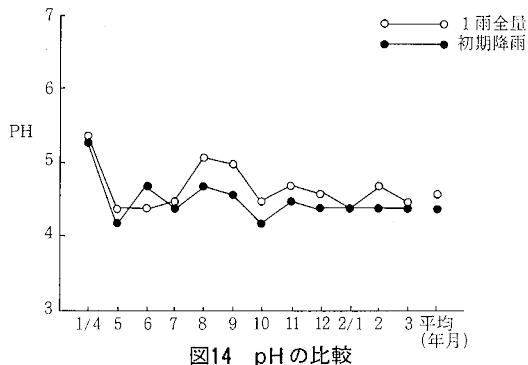


図14 pHの比較

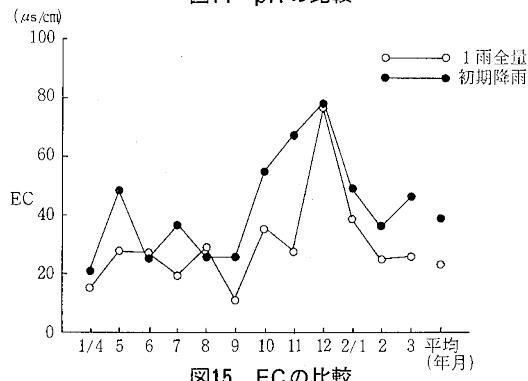


図15 ECの比較

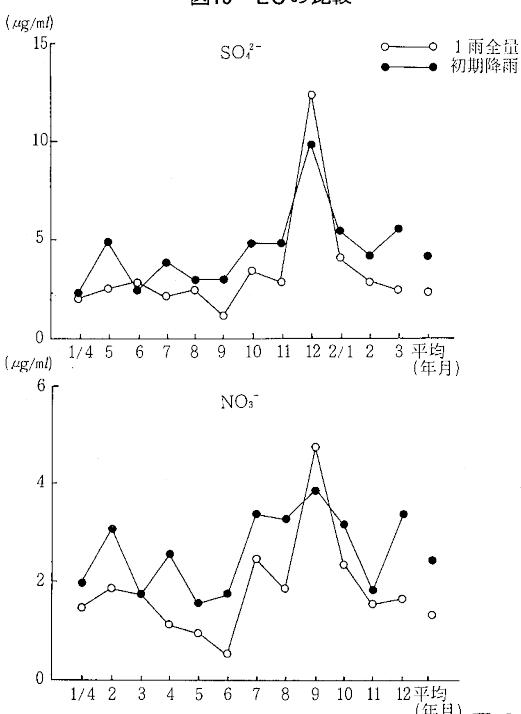
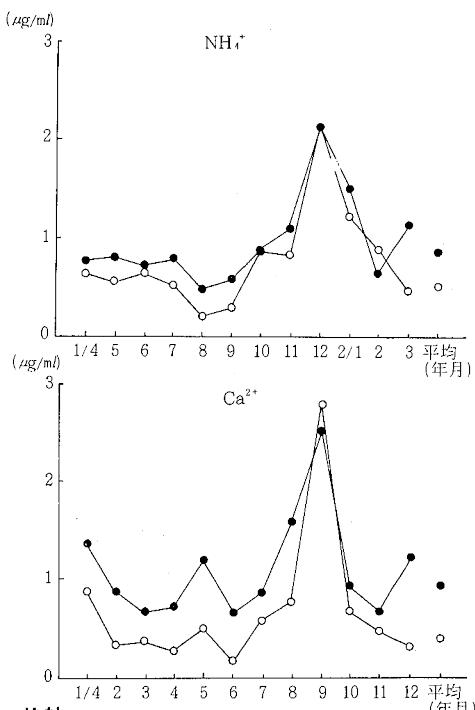


図16 イオン成分の比較

## 2-4. イオン成分

初期降雨(1~5mm)と1雨全量の月間イオン濃度の年間の最高値、最低値及び平均値(加重平均値)を表3に示す。年平均値はCl<sup>-</sup>とNa<sup>+</sup>がやや初期降雨が高かった他はいずれのイオンも初期降雨は1雨全量に比べてきわめて高濃度であった。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>及びCa<sup>2+</sup>の4種のイオンについて経月変化を図16に示す。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>とNO<sub>3</sub><sup>-</sup>は降水量のきわめて少なかった12月を除き年間を通じて初期降雨は1雨全量より高濃度であり、両イオンにはよく似た経月変化がみられた。NH<sub>4</sub><sup>+</sup>は2月を除き年間を通じて初期降雨は1雨全量より高濃度であるが、各月の両者の差はSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>やNO<sub>3</sub><sup>-</sup>に比べると小さい。Ca<sup>2+</sup>はSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>やNO<sub>3</sub><sup>-</sup>と同様、降水量のきわめて少なかった12月を除き年間を通じて初期降雨は1雨全量より高濃度であり、各月の差が大きい。また、いずれのイオンも降水量の少ない冬季は両者とも高濃度であった。

表4は初期降雨(1mm)、初期降雨(1~5mm)及び1雨全量のイオン成分濃度の年平均値を当量濃度を用いて表わしたものである。陰イオン、陽イオンとともに初期降雨(1mm)、初期降雨(1~5mm)、1雨全量の順である。表5の(1)は各イオン当量濃度をECで除した値を示したものである。ECは雨水中のイオン性物質の総量に関する指標となっており、各イオン等量濃度のECに対する比を用いてECの異なる雨水のイオン成分の相対的な関係を表わすことができるものと考えられる。表5の(2)は3者のイオン成分の関係をわかりやすくする



ために1雨全量の値を1.00としたものである。H<sup>+</sup>を除きイオン当量濃度の関係と同じく、1雨全量、初期降雨(1~5mm), 初期降雨(1mm)の順に値が大きい。3者におけるSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>とNO<sub>3</sub><sup>-</sup>は同じ値であり、雨水の酸性化に関し、それぞれのイオンの1雨全量における寄与と初期降雨に対する相対的な寄与が同じであることを示している。また、Ca<sup>2+</sup>は1雨全量に対する初期降雨の値がイオン中で最も大きく、雨水の酸性度を中和する働きは初期降雨における寄与が1雨全量に対してきわめて大きいことを意味している。

雨水中に占める各イオン濃度の組成は図17に示すように初期降雨(1mm)と初期降雨(1~5mm)では陰イオンの割合はほぼ等しく、陽イオンのうちCa<sup>2+</sup>の割合は初期降雨(1mm)が大きい。また、初期降雨(1~5mm)と1雨全量を比較すると初期降雨(1~5mm)

表4 イオン成分濃度の年平均値(当量濃度)  
(単位: μeq/ml)

調査項目	初期降雨 (1mm)	初期降雨 (1~5mm)	1雨全量
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.1667	0.0875	0.0500
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.0742	0.0403	0.0226
Cl <sup>-</sup>	0.0986	0.0479	0.0423
H <sup>+</sup>	0.0501	0.0380	0.0224
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.0900	0.0483	0.0294
Ca <sup>2+</sup>	0.1115	0.0475	0.0205
Mg <sup>2+</sup>	0.0283	0.0125	0.0092
K <sup>+</sup>	0.0079	0.0046	0.0023
Na <sup>+</sup>	0.0822	0.0383	0.0335

表5 イオン成分の相対的な関係  
(単位: μeq/ml/μs/cm)

調査項目	初期降雨 (1mm)	初期降雨 (1~5mm)	1雨全量
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.53	2.28	2.17
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.13	1.05	0.98
Cl <sup>-</sup>	1.50	1.25	1.84
H <sup>+</sup>	0.76	0.99	0.97
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.37	1.26	1.28
Ca <sup>2+</sup>	1.69	1.24	0.89
Mg <sup>2+</sup>	0.43	0.33	0.40
K <sup>+</sup>	0.12	0.12	0.10
Na <sup>+</sup>	1.25	1.00	1.46

(2)

調査項目	初期降雨 (1mm)	初期降雨 (1~5mm)	1雨全量
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.17	1.05	1.00
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.15	1.07	1.00
Cl <sup>-</sup>	0.81	0.68	1.00
H <sup>+</sup>	0.78	1.02	1.00
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.07	0.98	1.00
Ca <sup>2+</sup>	1.90	1.39	1.00
Mg <sup>2+</sup>	1.08	0.81	1.00
K <sup>+</sup>	1.20	1.20	1.00
Na <sup>+</sup>	0.86	0.68	1.00

は1雨全量に比べてSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>及びCa<sup>2+</sup>の雨水中に占める割合が大きいことがわかった。

1雨全量と乾性降下物の水溶性成分の月降下量の年間の最高値、最低値及び平均値を表6に示す。年平均値の1雨全量と乾性降下物の比は各イオンとも1より小さい。Ca<sup>2+</sup>は雨水イオン中最も比が大きく大気降下物に占める乾性降下物のウエートが大きい。また、H<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>は比が小さく、乾性降下物のウエートが小さい。特にH<sup>+</sup>はゼロに近い。イオン当量濃度を用いて乾性降下物の全降下物に対する割合を各イオンについてみると、図18は1雨全量と乾性降下物の水溶性成分のイオン当量濃度の構成比を示したものであるが、乾性降下物の割合が大きいイオンはCa<sup>2+</sup>で、小さいのはH<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>であることがわかった。

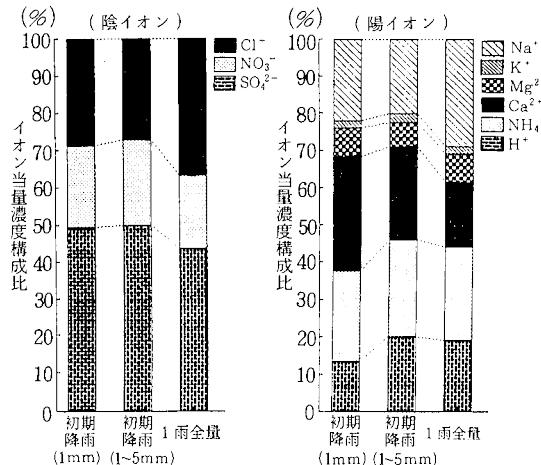


図17 イオン当量濃度構成比

表6 水溶性成分の月降下量

調査項目	①1雨全量	②乾性	②/①
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	最高値	457.3	137.4
	最低値	99.7	27.6
	平均値	248.1	67.6
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	最高値	314.5	108.0
	最低値	38.4	29.5
	平均値	143.3	44.0
Cl <sup>-</sup>	最高値	969.0	63.2
	最低値	49.1	10.0
	平均値	160.3	31.9
H <sup>+</sup>	最高値	6.6	0.2
	最低値	0.2	0.0
	平均値	2.3	0.1
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	最高値	98.6	17.1
	最低値	17.1	0.6
	平均値	55.0	6.3
Ca <sup>2+</sup>	最高値	91.9	45.2
	最低値	22.4	22.2
	平均値	42.8	31.7
Mg <sup>2+</sup>	最高値	62.9	12.8
	最低値	4.2	1.8
	平均値	11.3	5.3
K <sup>+</sup>	最高値	26.2	4.8
	最低値	4.1	1.6
	平均値	9.4	3.6
Na <sup>+</sup>	最高値	531.8	42.4
	最低値	16.7	5.2
	平均値	80.8	22.9

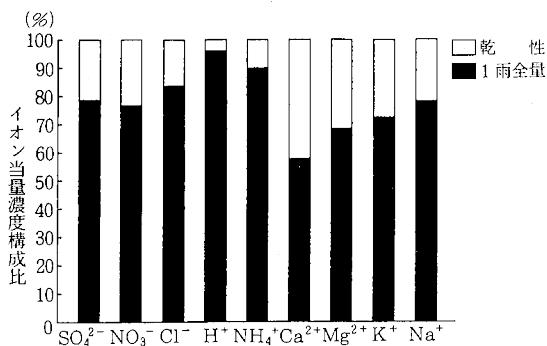


図18 イオン当量濃度構成比

### 3. 1雨全量とろ過式の比較

わが国では雨水を含む大気降下物の長期影響を把握するために環境庁型のろ過式採取装置を戸外に設置し、大気降下物を採取する方法が用いられている。このろ過式採取装置の性能については報告事例が多く、筆者らも所報等<sup>3), 7)</sup>で報告している。このろ過式採取装置は厳密な意味では雨水採取装置ではないが、採取した試料のpH、イオン成分濃度等が雨水のそれと類似した値をとり、また、安価で省力化が図れる等の利点を有していることから酸性雨の長期影響の調査に用いられている。このろ過式採取装置で採取した試料の値で雨水の性状をど

れだけ評価できるかをセンターと丸亀の2地点の雨水とろ過式試料について検討した。

#### 3-1. 降水量

降水量はそれぞれの貯水量から求めた。両地点の降水量の月平均値は表7に示すように両地点とも20mm程度ろ過式が多い。月別には図19に示すようにほとんどの月がややろ過式の方が多い、大きく異なっている月も見受けられた。

#### 3-2. pH

1雨全量とろ過式の月間pHの年間の最高値、最低値及び平均値(水素イオン濃度の加重平均値)を表7に示す。年平均値は両地点とも一致している。月別には、図19に示すようにセンターではろ過式の方が高い月もあるが、両地点ともに1雨全量とろ過式にはよく似た経月変化がみられる。

#### 3-3. EC

1雨全量とろ過式の月間ECの年間の最高値、最低値及び平均値(加重平均値)を表7に示す。年平均値は両地点ともろ過式がわずかに高い。月々のECは、図19に示すようにセンターはややろ過式の方が高いが、概ねよく似た経月変化がみられる。丸亀は各月ともよく一致している。

#### 3-4. イオン成分

1雨全量とろ過式の月間イオン濃度の年間の最高値、

表7 1雨全量とろ過式の雨水の性状

##### 1. センター

調査項目		1雨全量	ろ過式
降水量	mm	最高値	313.9
		最低値	8.0
		平均値	104.3
pH		最高値	5.4
		最低値	4.4
		平均値	4.6
EC	$\mu\text{s}/\text{cm}$	最高値	76.3
		最低値	11.2
		平均値	23.0
$\text{SO}_4^{2-}$	$\mu\text{g}/\text{ml}$	最高値	12.4
		最低値	1.2
		平均値	2.4
$\text{NO}_3^-$	$\mu\text{g}/\text{ml}$	最高値	4.8
		最低値	0.6
		平均値	1.4
$\text{Cl}^-$	$\mu\text{g}/\text{ml}$	最高値	6.8
		最低値	0.4
		平均値	1.5
$\text{NH}_4^+$	$\mu\text{g}/\text{ml}$	最高値	2.13
		最低値	0.22
		平均値	0.53
$\text{Ca}^{2+}$	$\mu\text{g}/\text{ml}$	最高値	2.80
		最低値	0.19
		平均値	0.41
$\text{Mg}^{2+}$	$\mu\text{g}/\text{ml}$	最高値	0.60
		最低値	0.03
		平均値	0.11
$\text{K}^+$	$\mu\text{g}/\text{ml}$	最高値	0.51
		最低値	0.05
		平均値	0.09
$\text{Na}^+$	$\mu\text{g}/\text{ml}$	最高値	3.75
		最低値	0.12
		平均値	0.77

##### 2. 丸亀

調査項目		1雨全量	ろ過式
降水量	mm	最高値	254.7
		最低値	12.1
		平均値	100.5
pH		最高値	4.8
		最低値	4.3
		平均値	4.6
EC	$\mu\text{s}/\text{cm}$	最高値	97.4
		最低値	14.1
		平均値	23.4
$\text{SO}_4^{2-}$	$\mu\text{g}/\text{ml}$	最高値	11.1
		最低値	1.3
		平均値	2.4
$\text{NO}_3^-$	$\mu\text{g}/\text{ml}$	最高値	4.1
		最低値	0.4
		平均値	1.3
$\text{Cl}^-$	$\mu\text{g}/\text{ml}$	最高値	12.7
		最低値	0.5
		平均値	1.0
$\text{NH}_4^+$	$\mu\text{g}/\text{ml}$	最高値	1.93
		最低値	0.18
		平均値	0.40
$\text{Ca}^{2+}$	$\mu\text{g}/\text{ml}$	最高値	4.20
		最低値	0.13
		平均値	0.40
$\text{Mg}^{2+}$	$\mu\text{g}/\text{ml}$	最高値	1.14
		最低値	0.05
		平均値	0.10
$\text{K}^+$	$\mu\text{g}/\text{ml}$	最高値	0.62
		最低値	0.04
		平均値	0.10
$\text{Na}^+$	$\mu\text{g}/\text{ml}$	最高値	7.17
		最低値	0.11
		平均値	0.50

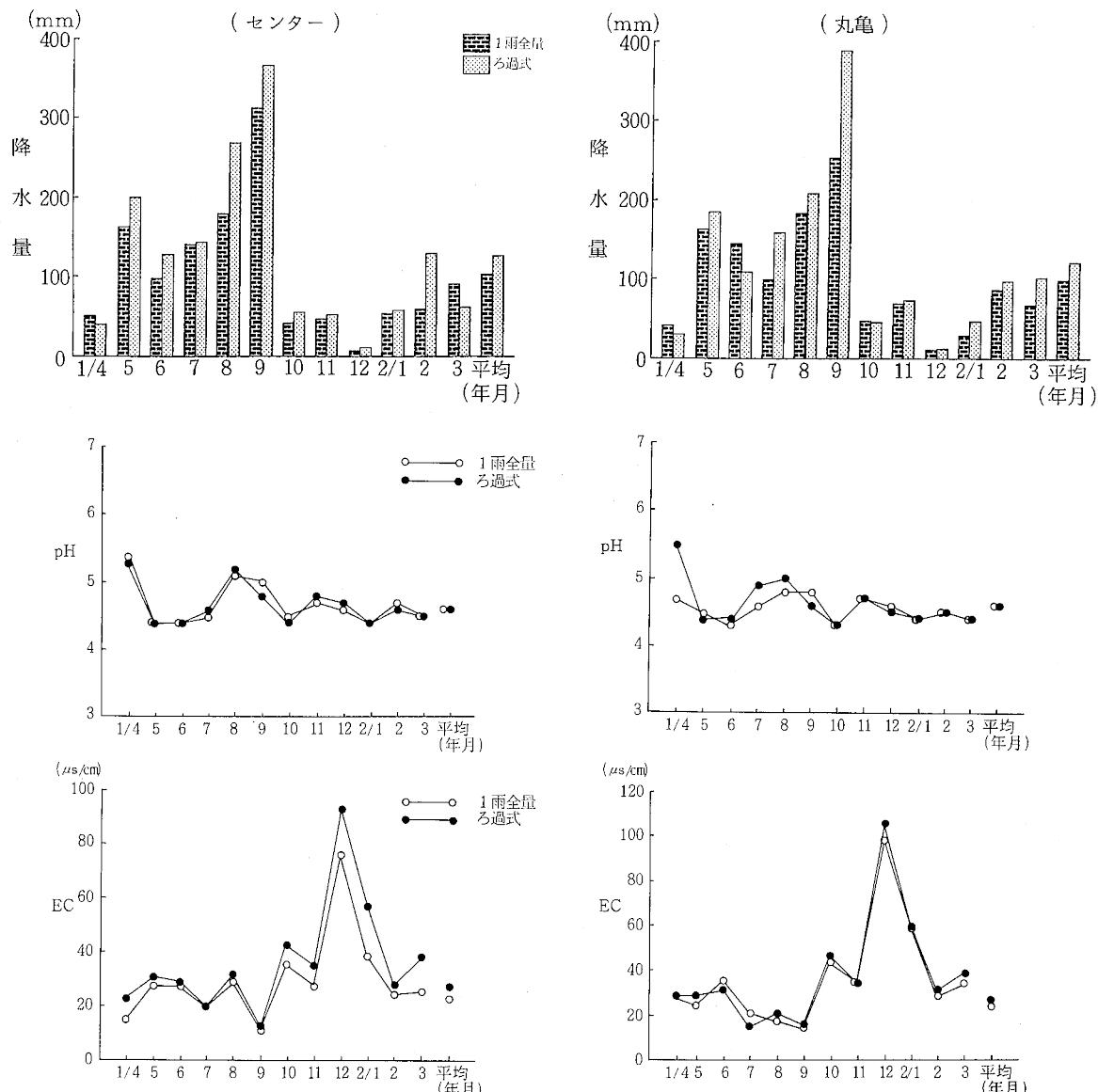


図19 1雨全量とろ過式の比較

最低値及び平均値(加重平均値)を表7に示す。各イオンの年平均値は両地点ともろ過式が高い。これはろ過式は非降雨時における乾性降下物の影響を受けているためと考えられる<sup>3),7)</sup>。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>及びCa<sup>2+</sup>の4種のイオンについての経月変化を図20に示す。センターのCa<sup>2+</sup>は年間を通じてろ過式の方が高く、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>及びNH<sub>4</sub><sup>+</sup>は降水量の多い月は値がよく似ているが降水量の少ない月はろ過式のほうが高い。一方、丸亀のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>は年間を通じてよく一致しているが、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>は降水量の少ない月はろ過式が高く、Ca<sup>2+</sup>は降水量がきわめて少なかった4月と12月を除いてほぼ一致している。

以上のことから、1雨全量とろ過式(半月間隔で採取)

の両試料では、pHは年平均値は同値であり、月々にも類似した値を取っており、ろ過式で雨水のpHを概ね評価できるものと思われる。ECはろ過式が1雨全量に比べて年平均値がやや高く、降水量の多い時期はよく似ているが、降水量の少ない時期はろ過式が高い傾向がある。イオン成分はいずれのイオンも年平均値はろ過式の方が高濃度を示し、EC同様、降水量の多い時期はよく似ているが、降水量の少ない時期はろ過式が高い傾向がある。よって、降水量の多い時期はろ過式の値をもって雨水の値とすることができますが、降水量の少ない時期は注意を要しなければならない。

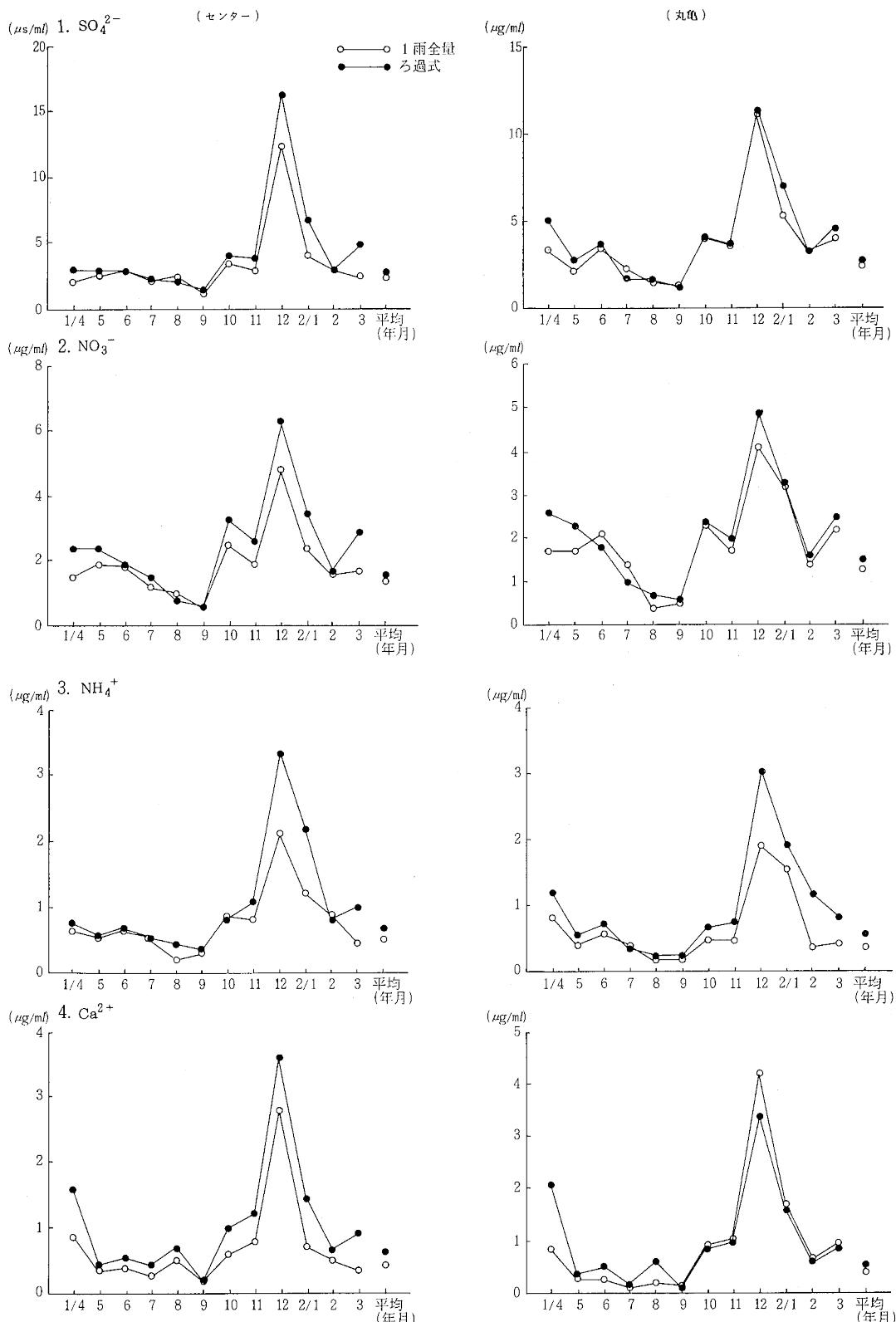


図20 1雨全量とろ過式の比較 (イオン成分)

## ま　と　め

平成元年4月から平成2年3月まで、住居地域2地点（香川県公害研究センターと丸亀市役所）で雨水を採取し雨水成分調査を行い、次のことが明らかになった。

1. 雨水のpH年平均値は両地点とも4.6で、わが国の都市部の雨水とほぼ同じくらいの酸性度を示していること、雨水中のイオン成分は $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ 等の年平均値が両地点でほぼ同値であること、雨水中に占めるイオン当量濃度の割合が両地点でやや違いがみられること、 $\text{NO}_3^-$ と $\text{SO}_4^{2-}$ の当量濃度比の年平均値は両地点で一致し、雨水の酸性化への寄与は両地点ではほぼ同程度であることなどから両地点の雨水の性状には明確な地域差はみられない。
2. 香川県公害研究センターで採取した初期降雨(1～5 mm)のpHは4.4で1雨全量に比べて雨水の酸性度を強める働きのある $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ 及び酸性度を中和する働きのある $\text{Ca}^{2+}$ の雨水中のイオン全体に占める割合が大きく、これらのイオンのバランスによって雨水のpHが決定されるものと思われる。
3. 降水量の多い時期はろ過式の値をもって雨水の値とすることができますが、降水量の少ない時期は注意が必要である。  
終わりに、本研究にあたり、雨水の採取等にご協力をいただいた丸亀市公害交通課の方々に心から感謝致します。

## 文　　獻

- 1) 玉置元則：環境技術，17, 11, 8 (1988)
- 2) 三木正信, 小山 健, 藤川 勇他：香川県公害研究センター所報, 13, 47 (1988)
- 3) 三木正信, 小山 健, 藤川 勇他：香川県公害研究センター所報, 12, 99 (1987)
- 4) 環境庁大気保全局大気規制課：昭和61年度酸性雨成分分析調査実施細則、昭和61年5月
- 5) 三木正信, 小山 健, 藤川 勇他：香川県公害研究センター所報, 12, 91 (1987)
- 6) 高松地方気象台：香川県気象月報 (1989, 1990)
- 7) 三木正信, 小山 健, 藤川 勇他：香川県公害研究センター所報, 13, 57 (1988)