

# 降水中化学成分の長期的推移とその特性

古明地 哲人 小山 功 門井 守夫  
(日本大学理工学部)

## 1 はじめに

大気汚染、降水の汚染等広域的な環境問題、現象の中には短期間のみ調査結果だけでは将来予測、将来計画の立案等に不十分である場合が多くある。将来的に環境をコントロールしていくためにはその目的に沿った環境データの蓄積が先づ必要となる。筆者等は酸性雨被害の原因解明と共に、長期的な降水の化学成分の基礎データの蓄積を目的として、これまで約10年間降水調査を行い、降水 pH、導電率 (EC) の長期変動についてはすでに報告してきた<sup>1)</sup>。また、短期間ではあるが降水の化学成分の地点別年平均値等についても報告した<sup>2)</sup>。

これまでの報告<sup>1), 2)</sup>から都内の降水の pH, EC はここ数年、目立つ程の大きな変動傾向は示していないといえる。

ここでは、これまでの報告ではほとんどふれていなかった降水全量の化学成分の測定結果からそれらの年別の推移、濃度幅、月別濃度特性、降水の酸性化の原因等について検討した。

## 2 調査方法

### (1) 調査期間

1973年9月から1980年12月まで

### (2) 調査地点

調査地点は4地点であるがここでは千代田のみについて検討した。

千代田：東京都千代田区有楽町2-7-1

### (3) 採取方法

雨水採取器<sup>3)</sup>、雨水自動採取機<sup>4)</sup>により採取した。

### (4) 測定項目・方法

pH：ガラス電極法、導電率 (EC)：導電率計、 $SO_4^{2-}$ ：比濁法、 $NO_3^-$ ：サリチル酸ナトリウム法、 $Cl^-$ ：チオシアン酸第二水銀法、 $NH_4^+$ ：インドフェ

ノール法により分析した。

## 3 調査結果、考察

### (1) 降水成分の月、年別変化

#### ア pH

pH の降水量別の月変化を図1に示す。図1 a) は (0-1 mm) 降水の月平均 pH (算術平均、以下平均値はすべて算術平均値である) の月別変化であるが、これらの pH 値は非常に変動していて規則的な年周期性、特徴を示さない。ただ各年とも11・12月の平均 pH はその年の年平均値よりも高く、他の月よりも降水の酸性化の程度は小さい。逆に、降水の酸性化の進行する月は各年により変化するが'77年は1・6・7月、'78年は2・5・9月、'79年は2・6・9月、'80年は7・8月であり、これらの年を通してみると6・7・8・9月がより酸性化する傾向であるといえる。図1 b), c), d), e) には初期降水を5mmまで1mm毎に採取した試料の各月の pH の平均値を示した。b), c), d), e) と降水量の増加に伴い月平均値の変動幅は小さくなる傾向を示した。また、b), c), d), e) と降水量が増加するに伴い降水 pH は低下する傾向がみとめられた。これは、降水初期に降水を中性化する緩衝物質 (例えば  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ , のアルカリ性塩) が多く降水の中にとりこまれてくるためと考えられる<sup>1)</sup>。f), g) はそれぞれ (1-5 mm) 降水、降水全量の月平均 pH を示したものであるが f), g) と c), d) よりもバラツキが大きいことが認められた。

これらの各降水量別試料の年平均値の推移を示したのが図2である。図2から降水 pH の年別推移をみると'79, '80年は pH がやや上昇しているのがみとめられる。降水量別に比較すると0~1mmの pH は1~2mm以下より明らかに高く、2, 3, 4と順次 pH は低下し、千代田では4, 5mmで pH は最も低下すること

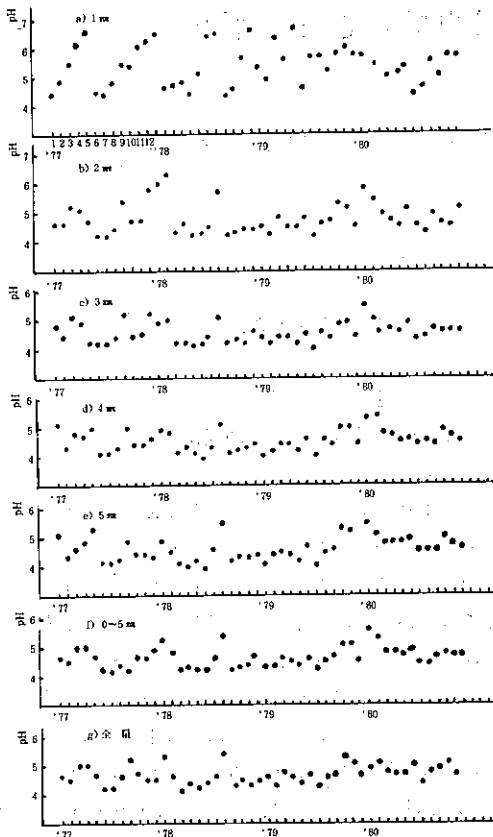


図1 降水 pH の月年別推移

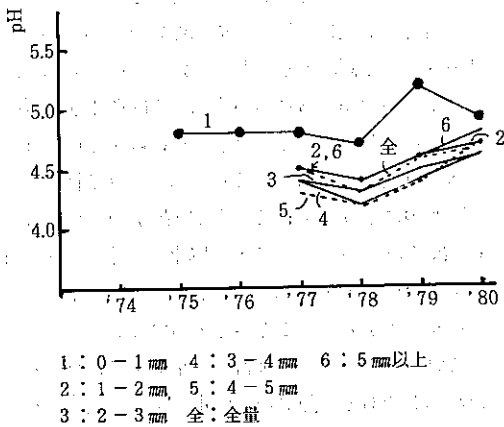


図2 降水量別 pH 年平均値の推移

がみとめられた。水上ら<sup>5)</sup>が浦和で得た結果では初期 2 mm (1-2 mm) の降水の pH が最も低く、次に 1 mm, 3 mm の順位であった。また、同様に浦和の '75-'80 年の各降水量別の年別推移をみるといずれも pH 4.4 以下であり、千代田の対応する降水の pH より相当に低い値を示した。浦和と千代田の結果を比較すると①千代田は 1 mm 降水の pH が高く 4-5 mm まで降水 pH が順次低下するが浦和は 1 mm 降水から pH が低く、2, 3 mm まで同程度である。②浦和の pH は千代田の対応する降水 pH より相当に低い。③年別推移をみると 78 年に浦和では pH が上昇しているが千代田では低下している。等の差異がみとめられた。

イ. EC

EC の降水量別年平均値の推移を図 3 に示す。図 3 から初期 1 mm 降水の EC の年平均値は約 80-100 ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) と非常に高い値を示したが 2, 3, 4, 5, 6 と降水量の増加と共に規則的に低下した。とくに、1, 2 mm の間で著しく低下した。これらの EC の年別推移をみると各降水量別の EC 年平均値とも比較的類似した推移を示した。

浦和<sup>5)</sup>の同様の EC の結果をみると① 1 に対する 2, 3 mm 降水 EC の減少率は千代田が高い。② EC はむしろ浦和が高い。③ 77 年から 80 年までの年別推移をみると浦和は千代田とむしろ逆の傾向を示した。

ウ. 低 pH 降水の月別回数

アで触れたように降水 pH の低下は夏期に起りやす

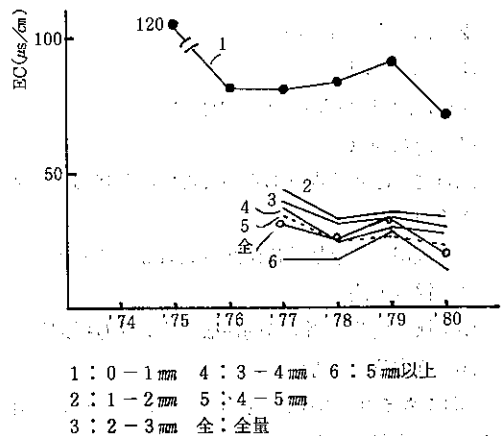


図3 降水量別 EC 年平均値の推移

いと推測される。これを検討するために降水量1mm毎の試料で5mmまでの場合と降水1回単位でのpH4以下の低pH降水の出現回数を年別、月別に示したのが表1である。表1から低pHの降水回数の最も多い月は7月であり、以下6>5>8>9、1月であった。また、11、12月は出現回数0であった。降水回数で見ると上記の場合と同様に7月が最も多く、つぎに、5、6、8、9月が同数であり、10、11、12月が最も少なかった。

このように低pHの降水の出現回数は夏期の6、7、8月を中心にその前後の月に多く集中していることが

みとめられた。また表1から降水pHが最も低下したのは78年6月の3.3であり、ついで同年の5、7月、77年6月、79年9月の3.6であった。このようにpH4以下のうちでもとくに低いpH降水の出現を月別にみても、やはり、つゆ時を中心として、その前後の時期に集中していることが認められた。1975年に神奈川県公害センターの行った降水調査<sup>6)</sup>の結果をみるとpH4以下の降水回数は横浜で1月1回、5月4回、6月9回、7月4回、8、9、11、12月各1回、10月3回と5、6、7月に多いと報告されている。

表1 低pH (4≧) の出現回数

千代田1~5mmのうちの1試料ごと ( ) 最低

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1975	6 (3.7)	4 (3.9)			2 (3.6)	3 (3.9)	1 (3.9)		1 (3.9)			
76		1 (4.0)						5 (3.8)	2 (3.9)	1 (3.6)		
77					1 (3.9)	10 (3.6)	8 (3.7)	5 (3.7)				
78	2 (3.9)	1 (4.0)	7 (3.9)	5 (3.6)	9 (3.6)	4 (3.3)	3 (3.9)		6 (3.8)	5 (3.9)		
79	2 (3.7)	1 (4.0)			3 (4.0)	3 (4.0)	5 (3.6)	1 (4.0)				
80				1 (4.0)			5 (3.6)	3 (3.8)	1 (4.0)			
	10 (3.7)	7 (3.9)	7 (3.9)	6 (3.6)	15 (3.6)	20 (3.3)	22 (3.6)	14 (3.7)	10 (3.8)	6 (3.6)		
	1~5mmの降水のうち(1回~5回のうち1回でもあれば1回 5回あっても1回)の回数											
1975	2 <sup>降水</sup>	2			1	1	1		1			
76		1						3	1	1		
77					1	3	4	3				
78	1		4	2	5	1	1		5			
79	1				1	3	2	1				
80				1			4	1	1			
	4	3	4	3	8	8	12	8	8	1	0	0

エ SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

図4・図5に降水量別のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>各成分の月別変化及び年別推移を示す。図4a)から初期(0-5mm)降水のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は月別の平均値がはっきりした年周期を示さず、また図5にみるようにここ4年間では明確な増減傾向はみとめられない。図5a)から降水量別年平均値をみると(0-5mm)初期降水のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度は降水全量の約2倍を示した。

オ NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

エと同様にNO<sub>3</sub><sup>-</sup>を図4・5に示した。図4a)、

b)からNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の月別平均値の規則的な年周期性はみとめられない。

図5b)からNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の年推移は初期降水、降水全量の場合とも横ばいであった。

カ Cl<sup>-</sup>

エと同様にCl<sup>-</sup>を図4・5に示した。図4c)、d)にみるようにCl<sup>-</sup>の月別濃度変化をみると変動が非常に大きい、これは千代田のように比較的海岸に近い地点では気象条件によっては海塩の影響を受けやすいためと考えられる。

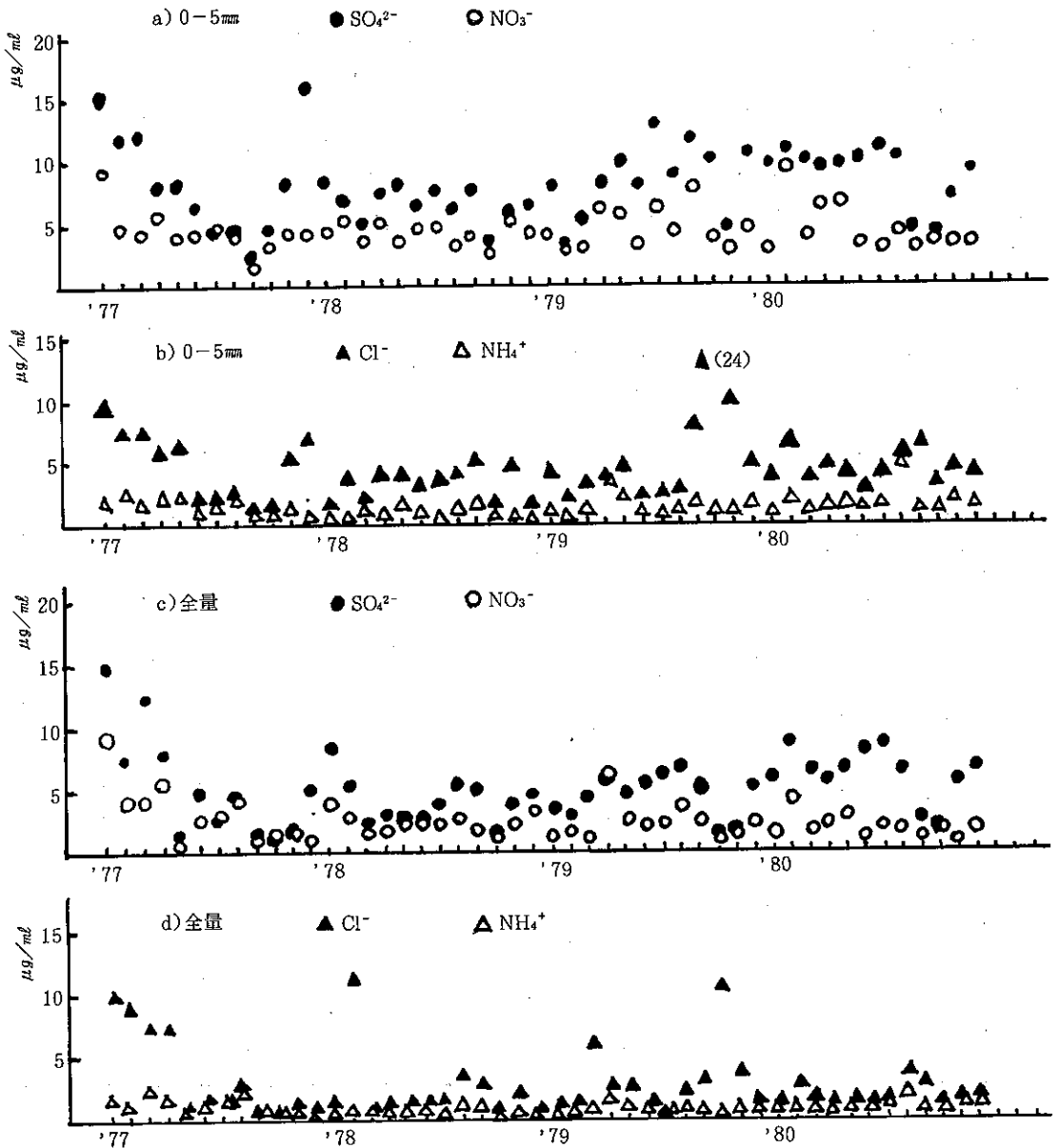


図4 降水中の化学成分濃度の月別変化

たとえば79年10月の(0-5mm)降水の $\text{Cl}^-$ 平均値は24 ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )であり、この高濃度の $\text{Cl}^-$ は台風20号によりもたらされた。降水全量についても傾向は同様であった。図5c)から $\text{Cl}^-$ の年別の推移をみると年別の変動は大きいですが、長期的変動はあまりないと考えられる。

キ  $\text{NH}_4^+$

エと同様に $\text{NH}_4^+$ を図4・5に示した。上記の化学成分と同様に月平均値は規則的な年周期は示さない。図5d)から $\text{NH}_4^+$ の年別推移をみるとほとんど明確な増減を示さず横ばいであった。

(2)  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ と降水pHの低下の関係

降水pHの低下と $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ との関係についてはこれまでは、三角座標を用いた検討が多くな

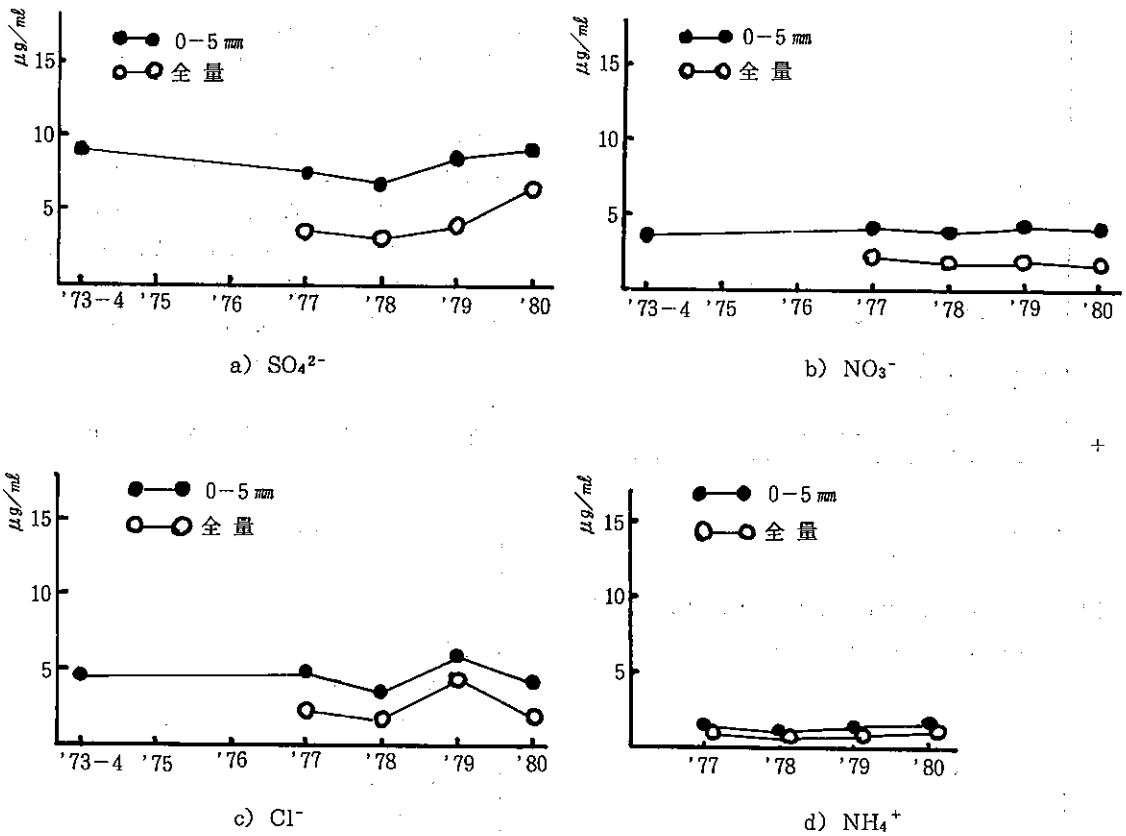


図5 降水中化学成分濃度の推移

されてきた<sup>7)</sup>。これらの結果から降水のpHの低下に大きく寄与する化学成分は $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ である例が多いと報告されている。このことから、ここでは $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ のみについてpH4以下の場合を検討した。

図6に1mm毎試料のpH4以下の場合の $\text{SO}_4^{2-}$ - $\text{NO}_3^-$ の濃度の関係について示した。図6から1, 2, 3月をW型, 4, 5月をSp型, 6, 7, 8月をSu型, 9, 10月をA型とするとW型は $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度が $\text{NO}_3^-$ より大きく寄与し降水pHを低下させていると考えられる。Su型は $\text{SO}_4^{2-}$ と $\text{NO}_3^-$ の寄与が同程度であり, Sp型, A型はW型とSu型の間であるといえる。このように冬期には $\text{SO}_4^{2-}$ が降水pHの低下に $\text{NO}_3^-$ よりも大きく寄与し, 夏期には $\text{NO}_3^-$ が $\text{SO}_4^{2-}$ と同程度まで寄与することがみとめられた。

つぎに降水pH別に $\text{SO}_4^{2-}$ - $\text{NO}_3^-$ の関係を特にpH3.7以下についてみたのが図7である。図7で原点を

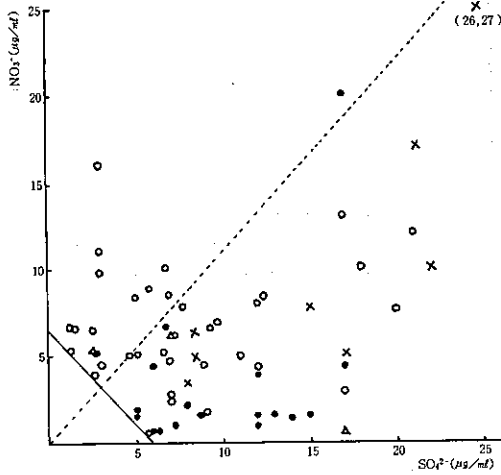
通る実線は $\text{SO}_4^{2-}$ - $\text{NO}_3^-$ の等当量線, 点線は $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{HNO}_3$ 共存下での各pHを示す二成分の濃度線となっている。 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ が純粋の酸であれば他の成分が存在しないとき点線上の濃度の組合せで点線が示すpHを示す水溶液となる。

千代田の降水のpH3.7を示す $\text{SO}_4^{2-}$ - $\text{NO}_3^-$ 濃度の最小の組合せはおおむね(D)の曲線になるものと推測される。(D)をみると直線(M)より $\text{SO}_4^{2-}$ 側では $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度は低pH側に片寄る傾向が強くなる。換言すれば, 中性塩として存在する $\text{SO}_4^{2-}$ が増加すると考えられると同時に, フィールドでは $\text{SO}_4^{2-}$ が効率よく酸として生成され難いモデルも考えられる<sup>8)</sup>。

逆に $\text{NO}_3^-$ は直線(M)の $\text{NO}_3^-$ 側では非常に効率よく酸として働いていることがみとめられる。

(3) 降水量と化学成分濃度変化

図8に降水量とpHとの関係を示した。降水量別の



● 1-3月 (W型) × 4・5月 (Sp型)  
○ 6-8月 (Su型) △ 9・10月 (A型)

図6 pH 4 以下の降水中の  $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$  濃度の関係  
(1mm試料, 5mm降水まで)

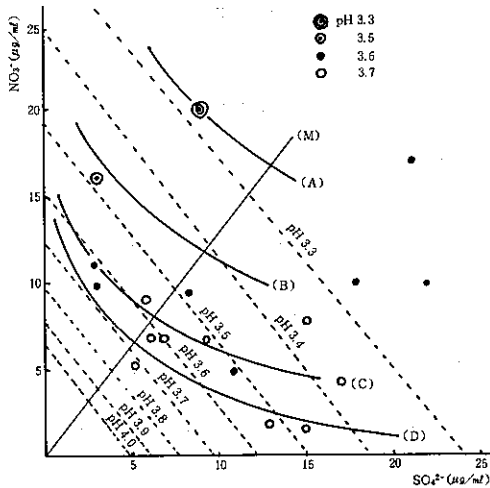


図7 降水 pH と  $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$  との関係

降水 pH は各降水量別の年平均値を示している。図8より降水量と pH の関係をみると平均的には80年を除くと千代田では5mmまでは降水 pH は低下しさらに降水量が増加すると pH は上昇する場合が多い。また年によっては各フラクシオン間の差異は相当に大きい。

図9に同様に EC について示した。図9から EC は

2mmで急激に減少し、以降は8~9mmまでは一定の減少率を示す傾向であるといえる。各年による差異は pH ほど大きくなく、5mm以降は79年を除きおおむね同程度に収斂している。

図10に各化学成分の初期(0-5mm)降水基準の降水全量の減少率を示した。a)  $SO_4^{2-}$  は80年を除きよく一致し、b)  $NO_3^-$  は0.1程度のバラツキであり、c)  $Cl^-$  は'79年を除いては概略一致し、d)  $NH_4^+$  は概略各年とも同程度の減少率を示した。減少率の大きい成分は  $NO_3^-$  であるが、他の成分もほぼ全量/(0-5mm)降水は0.5程度であると考えられる。

(4) 降水タイプと成分濃度

表2に全ての降水タイプの降水のみられた1979年の

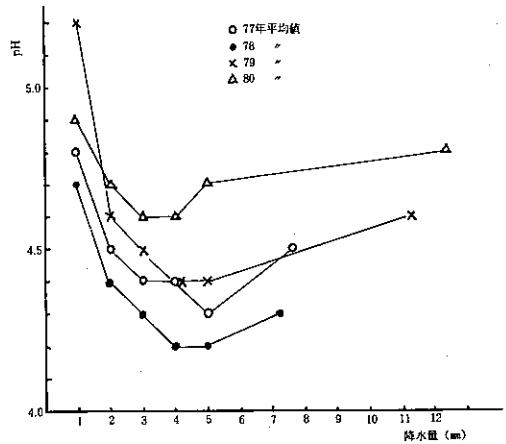


図8 降水量と pH の関係

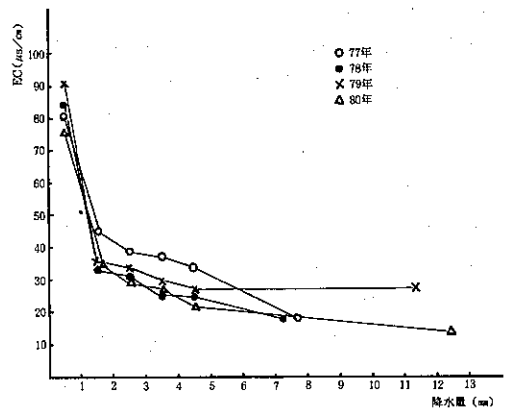


図9 降水量と EC の関係

場合について降水タイプ別に各成分濃度を降水量別に年平均値で示す。表2から降水タイプとpHについてみると2mmではタイプI, II, V, VIの場合がpHが低下する傾向であった。5mmではI, IIは最もpHが

低下し、ついでV, VIが低く、IIIが最も高い値であった。このようにpHは降水タイプIの弱雨、IIの並雨で最も低下することがみとめられた。またSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>等化学成分濃度もタイプIは高濃度であった。

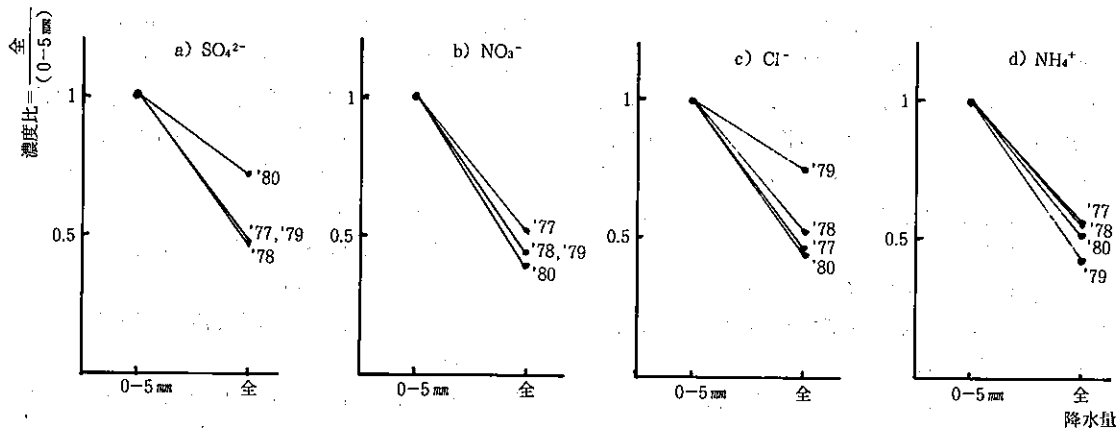


図10 降水量と化学成分濃度変化

表2 降水タイプ別成分濃度 (1979)

	1-pH	2-pH	3-pH	4 pH	5 pH	1-5pH	6 pH	t-pH	1-EC	2-EC	3-EC	4-EC	5-EC	1-5EC	6-EC	t-EC
タイプI	5.0	4.5	4.3	4.3	4.3	4.5	4.3	4.4	108	39	32	30	26	62	25	53
II	5.6	4.5	4.3	4.3	4.3	4.4	4.3	4.3	81	40	37	34	30	45	26	34
III	6.0	4.8	4.5	4.6	4.7	4.7	4.7	4.7	76	34	35	31	24	40	28	29
IV	7.0	5.3	-	-	-	5.6	-	5.6	80	69	-	-	-	75	-	75
V	4.9	4.5	4.5	4.4	4.5	4.5	4.1	4.2	65	34	22	21	22	33	32	32
VI	4.8	4.4	4.4	4.6	4.5	4.5	4.6	4.6	71	42	36	26	33	41	27	29
	1-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	6 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	t SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1-5NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	6 NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	t NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1-5Cl <sup>-</sup>	6 Cl <sup>-</sup>	t Cl <sup>-</sup>	1-5NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	6 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	t NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1-5N/S	6 N/S	t N/S	-
タイプI	10.0	4.8	9.0	6.0	1.3	5.1	7.8	0.5	6.4	1.4	0.2	1.2	0.60	0.28	0.57	-
II	6.9	4.3	5.5	3.5	1.9	2.7	4.3	1.2	2.6	2.1	0.7	1.3	0.51	0.45	0.48	-
III	7.2	2.3	2.8	2.8	1.1	1.3	6.4	4.8	5.0	1.0	0.3	0.4	0.39	0.49	0.45	-
IV	16.0	-	16.0	19.0	-	19.0	5.4	-	5.4	4.0	-	4.0	1.19	1.00	1.19	-
V	7.1	4.9	5.4	3.8	4.0	4.0	2.7	1.8	1.9	0.8	1.1	1.0	0.53	0.82	0.74	-
VI	8.7	4.3	4.6	4.5	1.5	1.8	2.4	2.6	2.6	1.7	0.4	0.5	0.51	0.35	0.38	-

注) タイプI : 小雨  
(0mm~2mm/h)  
タイプII : 並雨  
(2mm~5mm/h)  
タイプIII : 強雨  
(5mm~ /h)

タイプIV : にわか雨  
タイプV : 雷雨  
タイプVI : 台風

#### 4 ま と め

長期の降水データを検討し次の結論が得られた。

(1) 降水 pH は80年までの4年間横ばいか若干上昇傾向であり、ECは横ばいないしは若干低下傾向であった。

(2) 降水の化学成分  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NH}_4^+$  は80年までの7年間おおむね横ばいの傾向であった。

(3) 低 pH の降水の出現回数は5、6、7、8、9月に多く、中でも7月が最も多いことが認められた。

(4) 低 pH 降水をもたらす原因物質として  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  を考えると冬期は  $\text{SO}_4^{2-}$  の寄与が大きく、夏期は  $\text{NO}_3^-$  の寄与が大きくなり、 $\text{SO}_4^{2-}$  と同程度になることが認められた。

(5) pH 3.3 のようにごく低い pH の降水では  $\text{NO}_3^-$  の寄与が非常に大きく、 $\text{SO}_4^{2-}$  の寄与は相対的に低下することが認められた。

最後に、本報告をまとめるのに際し、計算機によるデータ処理のほとんどすべてを援助して下さった当研究所大気部の青木一幸氏に深く感謝いたします。

#### 参 考 文 献

- 1) 古明地哲人ほか：降水成分調査について，東京都公害研究所年報，106 - 113 (1983)。
- 2) 古明地哲人ほか：雨水の汚染とそのメカニズムに関する研究，東京都公害研究所年報，7，27 - 37 (1976)。
- 3) 古明地哲人ほか：雨水成分調査について，東京都公害研究所年報，6，104 - 112 (1975)。
- 4) 古明地哲人ほか：降水等降下物の地点別汚染特性，東京都公害研究所年報，81 - 88 (1982)。
- 5) 水上和子：雨水成分調査，埼玉県公害センター年報 60 - 66 (1981)。
- 6) 神奈川県公害センター：湿性大気汚染調査，大気汚染調査研究報告，第19報，110 - 120 (1977)。
- 7) 環境庁：昭和51年度湿性大気汚染調査結果報告書 (1977)。
- 8) Penkett, S. A. et al: The importance of atmospheric ozone and hydrogen peroxide in cloud and rain water. Atmos. Environ. 13, 123 - 137 (1979)。