

# 降水中化学成分濃度の長期的推移とその特性

## (IV) ——— 一之瀬 ———

古明地 哲人 小山 功 青木 一幸  
門井 守夫  
(日本大学)

### 1 はじめに

酸性雨が多くは人間活動によりもたらされていることは酸性雨の主要な原因物質である硫黄酸化物、窒素酸化物の排出量の現在までの歴史的な増加傾向から<sup>1,2,3)</sup> また降水化学成分濃度の歴史的なトレンドからも<sup>4)</sup> さらに人為的な発生源からの濃度分布<sup>5,6)</sup>、バックグラウンド濃度から推測しても明らかになってきている。日本においても、酸性雨現象の人間活動との関係を解明するためにフィールドにおける降水調査データの長期にわたる収集<sup>7)</sup>、大気汚染物質、降水成分の発生源からの距離減衰、濃度分布<sup>8)</sup>等に関する調査研究が多く行なわれるようになってきた。しかし、大気中での反応も含む大気汚染物質の収支の一部としての酸性雨現象については、調査研究はその緒についた段階である。ここでは既報<sup>7)</sup>に続き、本研究では最も人為的な発生源より遠隔地である塩山市一之瀬について、3年間の降水、及び大気汚染データが得られたので既報<sup>7,9,10)</sup>と比較検討し、遠隔地データの特性について報告する。

### 2 調査方法

#### (1) 調査期間

1982年5月から1984年12月まで

#### (2) 調査地点

山梨県塩山市一之瀬高橋

#### (3) 雨水等採取方法

雨水採取器による手動の雨水のみの採取、および、簡易降下ばいじん計<sup>11)</sup>による降下ばいじんの採取<sup>12)</sup>。

#### (4) 測定項目・方法

pH：ガラス電極法、導電率(EC)：導電率計(25℃)  
硫酸イオン(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)：塩化バリウム-ゼラチン比濁法、  
硝酸イオン(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)：サリチル酸ナトリウム法、塩素イオン(Cl<sup>-</sup>)：チオシアン酸第二水銀法、アンモニウムイオン(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)：インドフェノール法、ナトリウムイオン(Na<sup>+</sup>)、カリウムイオン(K<sup>+</sup>)、カルシウムイオン(Ca<sup>2+</sup>)、マグネシウムイオン(Mg<sup>2+</sup>)は原子吸光法

表1 全降下物の月別 pH, EC

#### P H

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	年平均	貯水量
1982						4.6	4.91	6.49	4.77	6.14	5.66	—	4.99	25.7 ℓ
1983	—	—	4.90	4.98	5.06	5.21	4.74	5.17	4.85	5.07	5.31	5.23	5.01	36.4
1984	5.58	6.10	5.23	5.32	4.54	4.84	4.90	4.50	4.93	5.45	5.60	5.62	4.96	26.5

#### E C

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	年平均	貯水量
1982						20.4	9.8	11.1	14.0	7.4	3.3	—	10.9	25.7 ℓ
1983	—	—	7.6	16.2	7.7	6.2	12.2	4.9	7.1	8.6	4.5	4.0	7.6	36.4
1984	2.7	5.8	7.0	8.6	20.2	12.4	11.5	18.3	9.0	4.7	4.0	3.4	9.2	26.5

表2 0-5mm降水の化学成分濃度(月, 年平均値), ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ , EC, pH), 降下量

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	年	降下量 ( $\text{g}/\text{m}^2, \text{年}$ )
pH	1982										4.78	4.58	4.86		
	1983	4.54	5.01	4.60	4.79	4.51	4.74	4.77	4.54	4.45	4.59	4.72	5.29	4.63	0.00931
EC	1982										9	13	10		
	1983	20	11	17	16	22	14	13	20	27	18	20	6	18	
$\text{SO}_4^{2-}$	1982										1.9	1.6	1.1		
	1983	2.3	1.5	1.6	2.6	4.6	1.3	0.96	1.4	3.9	2.3	3.2	2.8	2.1	0.85
$\text{NO}_3^-$	1982										1.1	1.6	0.3		
	1983	0.9	0.1	1.5	1.4	3.3	1.4	1.0	2.2	2.4	2.3	2.4	0.6	1.7	0.69
$\text{Cl}^-$	1982										1.5	0.5	0.5		
	1983	0.9	0.4	0.7	0.8	1.1	1.0	0.6	0.7	0.8	1.1	1.0	0.1	0.8	0.33
$\text{NH}_4^+$	1982										0.05	0.18	0.07		
	1983	0.18	0.07	0.20	0.43	1.15	0.49	0.38	0.68	0.76	0.59	0.54	0.02	0.52	0.21
$\text{Ca}^{2+}$	1982										0.12	0.20	0.18		
	1983	0.42	0.18	0.30	0.50	0.86	0.20	0.10	0.16	0.12	0.38	0.74	0.48	0.32	0.13
$\text{Mg}^{2+}$	1982										0.05	0.04	0.01		
	1983	0.04	0.01	0.04	0.06	0.14	0.05	0.01	0.02	0.02	0.11	0.16	0.01	0.05	0.02
$\text{K}^+$	1982										0.25	0.08	0.09		
	1983	0.07	0.04	0.09	0.07	0.38	0.19	0.04	0.02	0.01	0.34	0.02	0.30	0.14	0.06
$\text{Na}^+$	1982										0.32	0.18	0.21		
	1983	0.21	0.18	0.30	0.32	0.34	0.12	0.09	0.09	0.14	0.51	0.32	0.05	0.21	0.08

注) pH降下量は $\text{H}^+$ 換算である。

### 3 調査結果・考察

#### (1) 降水成分の月, 年別変化

##### ア pH

表1に簡易降下ばいじん計による全降下物のpH・ECの月間, 年平均値を示す。pHの年変化は1982年9月, 1983年6, 8月を除くと夏期に低い値を示す傾向であった。

表2に(0-5mm)降水, 表3に1降水の各測定項目の月, 年平均値, 年間降下量を示す。表2から月平均値でpHが比較的低い月は1, 5, 9月, また比較的高い月は2, 12月であった。傾向としては夏期及びそれに近接した月のpHが低い, これらの月平均値の年変化は既報<sup>10)</sup>の青梅の夏期に低く, 冬期に高い規則的な年変化と比較すると規則性が弱い傾向であった。1983年の月平均値の最低値は9月の4.4であったが, これを奥多摩<sup>7)</sup>の1983年の月平均値の最低値(5月, 4.3)と比較すると高い値であった。ただし, 奥多摩の9月の月平均値は4.5であり同程度であった。1983年の一之瀬の年平均値は4.6であり, 奥多摩は4.5であった。これら同時期

の奥多摩の測定値と比較すると, 一之瀬のpHは奥多摩より最低値, 年平均値とも約0.1高いが, この差は両地点の発生源からの距離のちがいによる差と考えられる。

表3から1降水の月, 年平均値についても(0-5mm)降水と同様に同時期の測定値の得られている奥多摩と比較すると年平均値では両地点ともpH5.0と同程度であった。月平均値の最低-最高値の幅は一之瀬4.6-5.9, 奥多摩4.2-5.2と一之瀬の測定値の範囲がpHの高い側に広がっていた。このように, 年平均値では1983年は奥多摩, 一之瀬とも同程度であったが最低値-最高値でみると奥多摩の1降水pH測定値は一之瀬より低い側に多く存在する傾向であった。

また, 表1全降下物と表3, 1降水の年平均pHを比較すると両者とも5.0であり差はみとめられなかった。ただし, 各月相互のデータはそれほどよい一致を示さなかったことから, これらより, 乾性降下物の寄与が小さいためとはいえない。しかし, 既報<sup>12)</sup>では多くの成分について, 発生源からの距離に比例して湿性降下物(降水)の全降下物量に対する比率が増加することを報告したが, この

表3 1 降水の化学成分濃度(月, 年平均値), ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ , EC, pH), 降水量

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	年	降水量 ( $\text{g}/\text{m}^2\text{年}$ )
PH	1982										5.33	5.68	5.41		
	1983	4.85	—	5.21	5.43	5.25	5.63	5.26	5.01	4.65	4.86	5.93	5.48	5.04	0.013
EC	1982										4	3	4		
	1983	10	—	7	7	5	6	15	7	15	9	18	12	9	
$\text{SO}_4^{2+}$	1982										0.67	1.4	1.0		
	1983	0.9	—	1.0	1.3	1.3	0.4	0.5	0.4	0.9	1.2	5.0	2.2	0.9	1.3
$\text{NO}_3^-$	1982										0.5	0.7	0.1		
	1983	0.5	—	0.6	0.6	0.4	0.7	0.4	0.4	1.0	0.9	1.5	1.9	0.6	0.9
$\text{Cl}^-$	1982										0.5	0.4	0.2		
	1983	0.4	—	0.2	0.5	0.3	0.7	0.6	0.5	0.4	0.7	1.6	0.5	0.5	0.7
$\text{NH}_4^+$	1982										0.07	0.02	0.23		
	1983	0.11	—	0.23	0.31	0.11	0.32	0.31	0.11	0.31	0.05	0.13	0.27	0.20	0.29
$\text{Ca}^{2+}$	1982										0.06	0.14	0.14		
	1983	0.20	—	0.20	0.28	0.16	0.16	0.04	0.02	0.01	0.10	0.20	0.80	0.10	0.15
$\text{Mg}^{2+}$	1982										0.02	0.02	0.02		
	1983	0.01	—	0.05	0.09	0.02	0.11	0.09	0.02	0.04	0.06	0.26	0.12	0.05	0.07
$\text{K}^+$	1982										0.07	0.05	0.06		
	1983	0.09	—	0.05	0.04	0.09	0.05	0.01	0.01	0.01	0.30	0.20	0.09	0.05	0.07
$\text{Na}^+$	1982										0.11	0.18	0.14		
	1983	0.16	—	0.21	0.18	0.14	0.07	0.05	0.05	0.07	0.23	1.10	0.18	0.11	0.16

注) pH降水量は $\text{H}^+$ 換算である。

ことと関連して考えると一之瀬においても湿性降水物による $\text{H}^+$ の降水量が多く、逆に、乾性降水物による金属等緩衝物質の降水量が少ないことが考えられる。

イ EC

全降水物のECを表1からみると年平均値で1983年7.6 ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), 1984年9.2であった。表3から1降水のEC年平均値は9 ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )であり、降水のECが大きい値を示した。ただし、簡易降下ばいじん計による全降水物の採取では、はじめ、飛散防止のため蒸留水を2ℓ加えるため、残液量が多いとECは相対的に低くなる傾向を有している。1983年の全降水物の残液量から残液量に相当する雨量を算出すると2006 ( $\text{mm}/\text{年}$ )であり、1降水の降水量は1481 ( $\text{mm}/\text{年}$ )であった。これらから全降水物の年平均ECを補正すると、10.3となり、全降水物のECが大きい値となり、アpHでふれた全降水物量にしろる降水の寄与の大きいことが明らかとなった。

つぎに、降水量とECの関係を表2, 表3からみると(0-5mm)降水では1983年の年平均値18 ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )

1降水では9であった。これから一之瀬の(0-5mm)降水EC/1降水ECは2であったが、これを他地点と比較すると奥多摩<sup>7)</sup>では1981年~1983年の間、2.4~3であり、後続雨でのECの減少率が大きい。

ウ 低pH降水の月別回数

アpHで触れたように奥多摩と比較すると降水pHの月平均値の年変化は奥多摩、青梅のように夏期に他より低下する傾向は明確ではなかったが、降水全試料(1mm分取, 1降水全量)のうちのpH4以下の試料数を月別に整理すると表4のようになる。表4から1982年は7月が非常に多く、1983年は5, 6月, 1984年は8月に多いことがみとめられた。このように、一之瀬においてもpH4以下の低pH降水は夏期に多いことが示された。

エ 化学成分濃度

表2, 3にpH, ECと共に他の化学成分濃度を示した。これら成分のイオンバランスは表2で0.95, 表3で0.87であった。

(0-5mm)降水の各成分濃度の月平均値で比較的他の月より高い値を示した月はpHの低い5, 8, 9月

表4 低pH降水の出現回数

pH ≤

全試料(分取+1降水)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	合計
1982					1	7	21			1	2	1	33
1983	1		3	1	5	5	1	2	2	3			23
1984					1			4					5

表5 他調査地点の測定結果(年平均値)

	pH		EC		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		Cl <sup>-</sup>		NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	
	0-5 mm	1降水	0-5 mm	1降水	0-5 mm	1降水	0-5 mm	1降水	0-5 mm	1降水	0-5 mm	1降水
千代田*	4.7	4.8	39	28	9.2	6.6	4.3	1.6	4.2	2.0	1.4	0.79
青梅*	4.5	4.7	38	21	6.0	4.2	5.0	3.0	2.1	1.3	1.1	0.56
奥多摩*	4.5	4.7	23	15	4.3	3.8	2.3	1.3	0.83	0.47	0.31	0.21
矢木沢**	4.6	-	18	-	1.4	-	0.74	-	0.92	-	0.52	-
小笠原**	6.8	-	63	-	1.2	-	0.60	-	18	-	0.2	-

\*1980, \*\*1976・7~10月

であり、これらの月ではCa<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>を除けばすべて年平均値より高く、相対的に降水中成分濃度が高くなるとpHは低下することを示している。1降水の月平均値では、9、10月に上記と同様の傾向はみとめられるが、初期降水(0-5mm)ほど明確ではなかった。

表2, 3の化学成分濃度を他地点と比較するために調査時期は異なるが、これまでの調査結果をまとめると表5のようになる。各年の変動は小さいとみなして比較すると、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は1降水年平均値で千代田6.6(μg/ml)から奥多摩3.8のように減衰は小さいが、奥多摩-一之瀬間では3.8-1.3のように一之瀬は奥多摩の約1/3と減衰が大きい。このように降水SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度は都心から約70km西方の奥多摩までは減衰率が小さく、奥多摩から約30km西方の一之瀬まで、都心からの距離では70-100kmの間に大きく減衰することを示している。

NO<sub>3</sub><sup>-</sup>はSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>のように都心からの距離の増加に反比例して濃度低下するパターンと異なり、都心より約40km西方の青梅で最高となり、奥多摩で少し減衰し、奥多摩-一之瀬の間で約1/2と大きく減衰を示した。

このように、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の降水中濃度は千代田-奥多摩では減衰は小さく、奥多摩-一之瀬間ではじめて大きく減衰する傾向を示した。Cl<sup>-</sup>はSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>とは異なり千代田-青梅-奥多摩とほぼ直線的に減衰し、奥多摩-一之瀬は減衰がほとんどみられず約0.5(μg/ml)を示した。

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>はCl<sup>-</sup>とほぼ同様のパターンを示した。

また、表4の矢木沢(群馬県)、小笠原(父島)と比較すると、(0-5mm)降水で矢木沢のpHは4.6であり、これは一之瀬と同じ値であった。ECもpHと同様に同一の値を示した。Cl<sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>もほぼ同程度の値を示したがSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は一之瀬が矢木沢の約1.5倍、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>は同様に約2.3倍であった。このように、一之瀬は矢木沢と比較すると、自然起源寄与の比較的多いと考えられる<sup>1)</sup> Cl<sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>はほぼ同程度であり、人工源の寄与の大きい<sup>13)</sup>

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>は人工発生源により近いため高い濃度を示したと推定される。

一之瀬の降水中化学成分の年平均値をさらに世界各地のバックグラウンド値<sup>14)</sup>と比較するとアメリカのレッドマウンテンではSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>1.0(μg/ml)、同じくベネズエラのサンカルロスで0.2、バーミューダで0.5であった。これらと比較するとアメリカのバックグラウンドデータとはほぼ同程度であることが認められる。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>はアメリカのレッドマウンテンで0.3、ウォルフグリークで0.5と一之瀬の0.6より低く、ヴェネズエラのサンカルロスで0.2とさらに低い値を示した。Cl<sup>-</sup>はアメリカ、ヴェネズエラとも0.2程度であり一之瀬の0.5より小さい値であった。NH<sub>4</sub><sup>+</sup>は北スウェーデンで0.1でありこれも一之瀬の0.2より小さい値であった。このように一之瀬の降水中化学成分濃度は北半球を中心としたバックグラウンド値と比較するとSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>はほぼ同程度かやや高く、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>,

$Cl^-$ ,  $NH_4^+$ は約2倍の値であると推測される。

群馬県の矢木沢のデータはほぼ北半球中緯度のバックグラウンド値に近いと推測される。

(2) 低pH降水と $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ 濃度

既報<sup>7,9,10)</sup>で各地点の低pH降水(pH 4.0以下の降水)と $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ との関係について検討したが同様にを行った結果を図1に示す。ただ、データ数の関係からここ

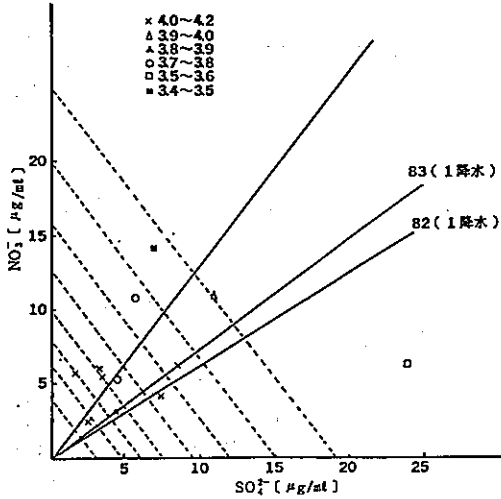


図1 低pH降水pHと $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ 濃度の関係

ではpH 4.2以下の測定値について検討した。pH 3.4-3.5の範囲のデータを除けば、低pH降水の $NO_3^-/SO_4^{2-}$ は全試料平均の $NO_3^-/SO_4^{2-}$ よりも大きい場合が多く、他の地点の場合と同様であった。

関口<sup>15)</sup>からは前橋の低pH降水について $NO_3^-/SO_4^{2-}$ とpHの関係を検討し、 $NO_3^-/SO_4^{2-}$ が大きくなるのにともな

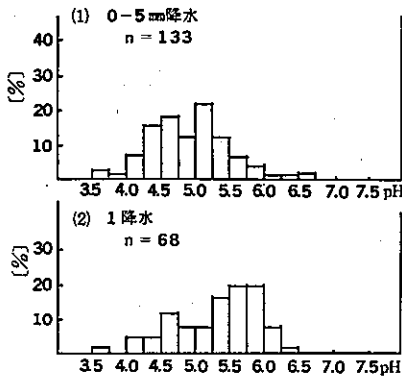


図2 pH階級別頻度分布

いpHは低下したと報告している。しかし、一之瀬のデータからはその傾向はみられないが、低pH降水の場合には平均的なpH降水の場合より $NO_3^-$ の寄与が増大していることが認められた。

(3) 各成分測定値の頻度分布

pH, 他の成分測定値の階級別頻度分布を図2~7に示す。図2から(0-5mm)降水のpHの頻度分布はpH 5付近がピークであるが、1降水ではpH 5.5付近がピークとなっている。これは初期降水より後続の降水のpHが高い側にシフトしていることを示している。また頻度分布からみるとpH値の分布は正規分布に近いと推測される。金沢等<sup>16)</sup>が長期の多数のデータを使用し、pHの頻度分布を図にしたが、これをみると非常にきれいな左右対象の正規分布を示した。また筆者が示したように<sup>17)</sup>pH, ECの千代田の頻度分布もきれいな対数正規分布

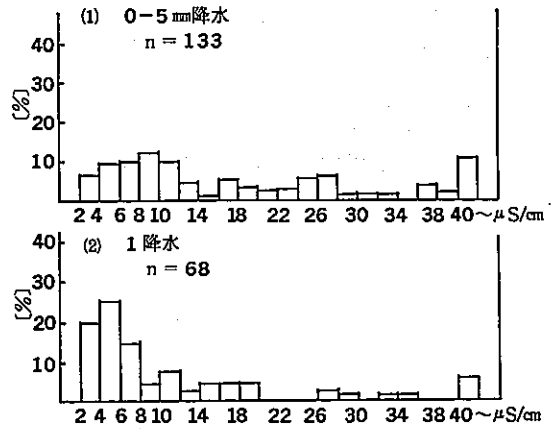


図3 EC階級別頻度分布

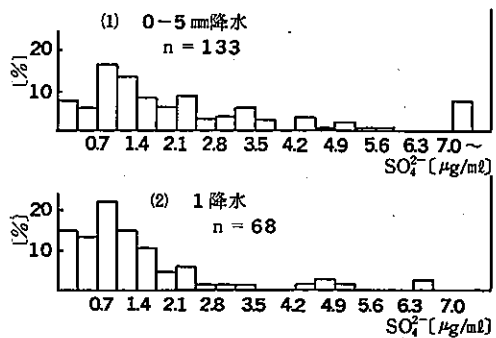


図4  $SO_4^{2-}$ 濃度別頻度分布

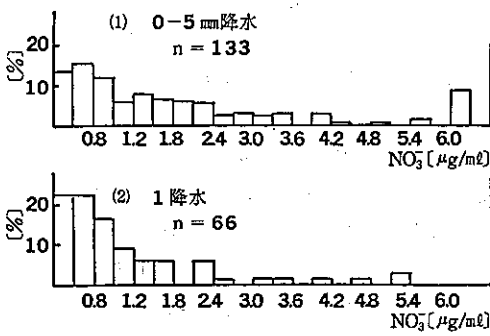


図5 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度別頻度分布

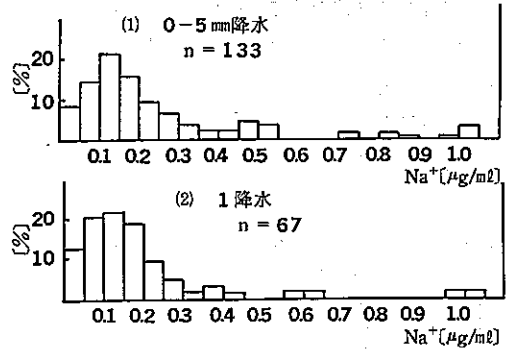


図7 Na<sup>+</sup>濃度別頻度分布

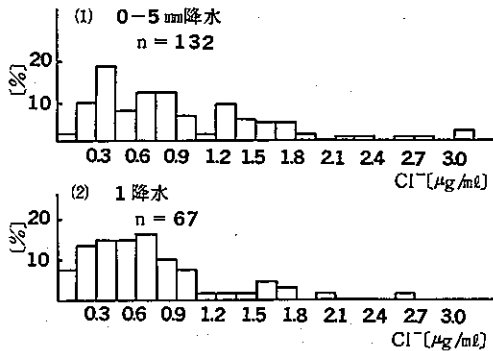


図6 Cl<sup>-</sup>濃度別頻度分布

表6 各測定値間の単相関(1982-1983年, 月平均値 n=15)

		(1) 0-5 mm 降水									
		H <sup>+</sup>	EC	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>
H <sup>+</sup>		1.00	0.87	0.40	0.76	0.46	0.67	0.07	0.29	-0.11	0.25
EC			1.00	0.60	0.79	0.43	0.79	0.30	0.45	0.10	0.27
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>				1.00	0.66	0.32	0.63	0.71	0.61	0.45	0.28
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>					1.00	0.54	0.90	0.50	0.74	0.41	0.40
Cl <sup>-</sup>						1.00	0.44	0.19	0.62	0.33	0.64
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>							1.00	0.45	0.63	0.25	0.25
Ca <sup>2+</sup>								1.00	0.79	0.71	0.43
Mg <sup>2+</sup>									1.00	0.83	0.68
K <sup>+</sup>										1.00	0.42
Na <sup>+</sup>											1.00

		(2) 1 降水										
		H <sup>+</sup>	EC	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	NO <sub>2</sub>
H <sup>+</sup>		1.00	0.32	-0.32	-0.06	-0.27	-0.01	-0.35	-0.45	-0.00	-0.31	-0.08
EC			1.00	0.52	0.59	0.57	0.34	0.11	0.62	0.19	0.47	-0.11
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>				1.00	0.67	0.79	-0.15	0.35	0.83	0.52	0.95	0.18
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>					1.00	0.53	0.10	0.67	0.68	0.39	0.49	0.11
Cl <sup>-</sup>						1.00	-0.08	0.01	0.88	0.49	0.86	0.00
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>							1.00	0.23	0.24	-0.46	-0.23	0.12
Ca <sup>2+</sup>								1.00	0.37	0.12	0.12	0.15
Mg <sup>2+</sup>									1.00	0.39	0.81	0.11
K <sup>+</sup>										1.00	0.56	0.08
Na <sup>+</sup>											1.00	0.19
NO <sub>2</sub>												1.00

を示した。これらの結果から降水H<sup>+</sup>, EC測定値は対数正規分布に近い分布をしていると考えられる。図4 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>はほぼECと同様なヒストグラムを示した。図5 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>もSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>に類似した分布であった。図6, 7のCl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>の頻度分布は相互によく類似したパターンを示し, 起源が同一であることを推測させる。

(4) 各成分測定値の単相関

表6に単相関係数を示す。(0-5mm)降水ではH<sup>+</sup>と0.6以上の相関を示す項目はEC, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>であった。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>ではEC, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>であった。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>では, H<sup>+</sup>, EC, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>であった。Cl<sup>-</sup>ではMg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>であり海洋に発生源をもつと考えられる成分と強い相関を示した。NH<sub>4</sub><sup>+</sup>はH<sup>+</sup>, EC, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup>であり, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の大气中での挙動に密接にかかわっていると考えられる。<sup>18)</sup> Ca<sup>2+</sup>はSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>はH<sup>+</sup>以外の全成分と良い相関を示す特異な成分であることがみとめられ

た。K<sup>+</sup>はMg<sup>2+</sup>だけと, Na<sup>+</sup>はCl<sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup>と強い相関を示した。1降水ではSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>がNa<sup>+</sup>と強い相関を示したが, 初期(0-5mm)降水と比較すると相互に強い相関を示す項目が減少した。1降水ではさらにガスパックによるNO<sub>2</sub>分析値と各成分の単相関を示したが, 強い相関を示す項目は皆無であった。これは, 一之類のように発生源から遠隔地ではNO<sub>2</sub>→NO<sub>3</sub><sup>-</sup>のようにNO<sub>2</sub>の変質が大きいためと考えられる。<sup>19)</sup>

(5) ガス成分

降水の酸性化, 大气中化学成分の挙動の調査研究, 解

明のためにはガス，エアロゾル，降水の同時サンプリングが必要である。<sup>20)</sup> 月間積算値として測定した硫酸酸化物，及び窒素酸化物濃度を図8，9に示す。図8から硫酸酸化物濃度は都市部の千代田が最も高く，青梅>奥多摩>一之瀬の順位であった。月変化は千代田以外では冬期及びその近接した月に濃度が高く夏期に低い傾向であった。図9 NO<sub>2</sub>は濃度の地点別順位は硫酸酸化物と同様であるが，青梅以西の地点間差は硫酸酸化物より大きく，これはNO<sub>2</sub>がSO<sub>2</sub>より，特にオキシダント存在化では除去速度が大きいことと関係していると考えられる。これらガス成分濃度の距離減衰及び大気中からの除去速度は降水中化学成分濃度の場合よりはるかに大きく，硫酸酸化物平均値では千代田に比較し一之瀬は1/10以下，NO<sub>2</sub>では1/25以下であった。このことが3(4)単相関でNO<sub>2</sub>と降水中成分の相関が一之瀬の場合弱い原因の一つと考えられる。<sup>21)</sup>

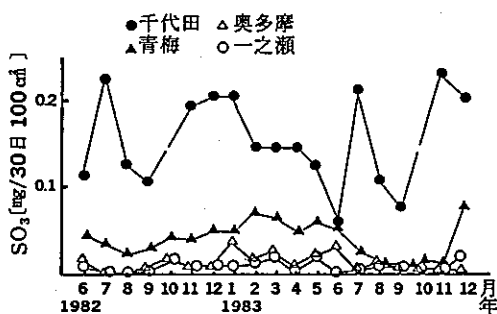


図8 硫酸酸化物の月変化

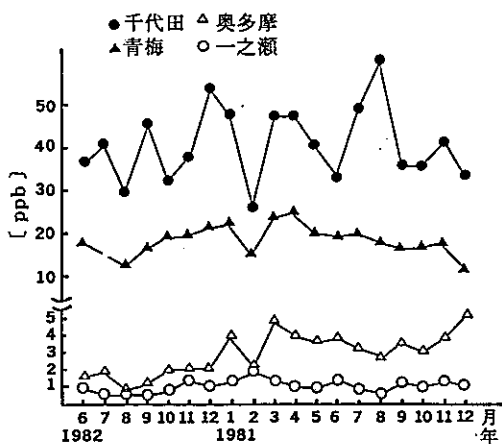


図9 二酸化窒素濃度の月変化

#### 4 まとめ

一之瀬における降下物，降水，ガス成分の測定結果からつぎの結論が得られた。

① 降水pHは奥多摩よりやや高いか同程度であり，都内各地点と大きな差はない。

② 電導度も奥多摩と同程度であった。

③ 低pH降水の出現回数は夏期に多い傾向であるが，青梅，奥多摩と比較すると2/3程度であった。

④ 化学成分濃度は各成分とも一之瀬が奥多摩より低い値を示した。ただし，世界各地のバックグラウンド値と比較すると一之瀬の測定値はほぼ2倍に近い値であった。

⑤ 成分濃度の頻度分布から，濃度分布は対数正規分布に近いと考えられる。

⑥ 低pH降水の生成には一之瀬の場合もNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の寄与が大きい。

⑦ 各成分間の単相関からH<sup>+</sup>と関係の強い項目はNO<sub>3</sub><sup>-</sup>，NH<sub>4</sub><sup>+</sup>であった。またMg<sup>2+</sup>は大部分の成分と強い相関を示した。

⑧ ガス成分濃度は都心に比較し，1/10~1/30であり大きな距離減衰を示した。

最後に一之瀬における降水採取に多大なる御協力を頂いた楠工氏に心から感謝いたします。

#### 参考文献

- 1) P. Brimblecombe and D. H. Stedman: Historical evidence for a dramatic increase in the nitrate component of acid rain, *Nature*, 298, 460~462(1982)
- 2) H. Rodhe and L. Granat: An evaluation of sulfate in European precipitation 1955-1982. *Atmos. Environ.*, 18, 2627-2639(1984)
- 3) G. M. Hidy *et al.*: Trend in historical acid precursor and their airborne and precipitation products. *JAPCA* 31, 333-354(1984)
- 4) G. E. Likens *et al.*: Long-term trend in precipitation chemistry at Hubbard Brook, New Hampshire, *Atmos. Environ.* 18, 2641-2647(1984)

- 5) National Swedish Environment Protection Board: Acid, Acid Magazine, Winter (1984/1985)
- 6) Committee on atmospheric transport and chemical transformation in acid Precipitation: Acid deposition, 14-18, National Academy Press, Washington(1983)
- 7) J.N.Galloway *et al.*: The composition of precipitation in remote area of the World, J. Geophys. Res., 87, 8771-8786 (1982)
- 8) 古明地哲人他: 降水中化学成分濃度の長期的推移とその特性(Ⅲ)-奥多摩一, 東京都環境科学研究所年報, 13-19(1986)
- 9) 古明地哲人他: 大気, 降下物中成分濃度の距離減衰, 第26回大気汚染学会講演要旨集, 332(1985)
- 10) 古明地哲人他: 降水中化学成分濃度の長期的推移とその特性, 東京都公害研究所年報, 79-86(1984)
- 11) 古明地哲人他: 降水中化学成分濃度の長期的推移とその特性(Ⅱ)-青梅一, 東京都公害研究所年報, 94-100(1985)
- 12) 古明地哲人他: 雨水成分調査について, 東京都公害研究所年報, 6, 104-112(1975)
- 13) 古明地哲人他: 大気降下物量の地点比較, 第25回大気汚染学会講演要旨集, (1984)
- 14) OECD: The OECD program on long range transport of air pollutants; Measurements and findings (1977)
- 15) 古明地哲人: 酸性雨, 空気調和・衛生工学, 60, 483-493(1986)
- 16) 関口恭一他: 前橋に降ったpH2.86の雨について, 大気汚染学会誌, 18, 1-7(1982)
- 17) 金沢照子他: 降水のpHについて, 日本気象学会春期大会講演要旨集, 214(1983)
- 18) T.Komeiji: Researches on acid rain in Japan, Proceedings of 5th U.S.- Japan Photochemical Air Pollution held on Nov. 29-Dec. 2, 1982, P.48(1982)
- 19) A.J.Alkezweeny *et al.*: Aircraft and ground measurements of ammonia in Kentucky, Atmos. Environ. 20, 357-360(1986)
- 20) 佐々木一敏他: 大気汚染物質の長距離輸送時における硫酸塩, 硝酸塩等の挙動, 大気汚染学会誌, 21, 216-225(1986)
- 21) J.Ohta *et al.*: A numerical model of acidification of cloud water. Journ. Met. Soc. Japan, 59, 892-901(1981)
- 22) A.G.Russel *et al.*: Acquisition of regional air quality model validation data for nitrate, sulfate, ammonium ion and their precursors. Atmos. Environ., 18, 1815-1827(1984)