

# 乾性及び湿性降下物中化学成分の性状と降下量

古明地 哲人 青木 一幸 小山 功

## 1 はじめに

東京都においても非降水時の降下物（以下乾性降下物と言う）の降下量が湿性降下物による降下量に比較してかなり大きいことが報告されてきた<sup>1)</sup>。アメリカ、ヨーロッパの酸性雨被害が報告されている地域においても硫酸塩（ $\text{SO}_4^{2-}$ ）、硝酸塩（ $\text{NO}_3^-$ ）の総降下量に占める乾性降下物の比率がかなり大きい。Sirois等<sup>2)</sup>は東部カナダで $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ の乾性降下量の測定を行い、乾性による降下量がそれぞれ22、30%であると報告している。また、乾性降下物の総降下物量に対する比率は都市部が大きく、都市部から離れるのにもとない減少することも報告されている<sup>3)</sup>。

また外国の酸性雨被害の発生している地域においても総降下物にしめる乾性降下物降下量の比率、また、生態系への影響は相当に大きいことが推測される<sup>2)3)</sup>。本報告では、東京、千代田における数カ年の乾性、湿性降下物の化学成分濃度測定値及び降下量のデータが得られたのでそれらの検討結果を報告する。

## 2 調査方法、調査期間

1979年-1987年、調査地点：東京都公害研究所屋上（1979年-1980年3月）、東京都庁第2庁舎屋上（1980年4月-1987年12月）

乾性及び湿性降下物の採取：雨水自動採取機（江北商会）<sup>4)</sup>、測定項目及び方法：pH：ガラス電極、導電率（EC）：導電率計（25℃）、硫酸イオン（ $\text{SO}_4^{2-}$ ）：比濁法、硝酸イオン（ $\text{NO}_3^-$ ）：サリチル酸ナトリウム法、塩素イオン（ $\text{Cl}^-$ ）：チオシアン酸第二水銀法、アンモニウムイオン（ $\text{NH}_4^+$ ）：インドフェノール法、ナトリウムイオン（ $\text{Na}^+$ ）、カリウムイオン（ $\text{K}^+$ ）、カルシウムイオン（ $\text{Ca}_2^+$ ）、マグネシウムイオン（ $\text{Mg}_2^+$ ）等の金属イオン原子吸光法。なお、1986年以降の1部の試料はイオンクロマトグラフィー（D10NEX）によ

り分析した。

## 3 結果、考察

### (1) 自動雨水採取機による1ヵ月降水採取量

本報告で使用している1ヵ月降水測定、分析値は自動雨水採取機により1ヵ月間連続して戸過採取し、ポリエチレンビンに貯留した試料について得た結果である。

このようにしてサンプリングして得られた測定値と1降水ごとに採取測定した結果とはよく一致することが認められている<sup>5)6)</sup>。

また、降水量についても検討された<sup>7)</sup>。ここでも、年間値に欠測のない1986、1987年の2年間について気象庁（東京、大手町）の降水量データ<sup>8)</sup>と比較検討した。その結果を図1に示す。図1の大手町（気象庁）と有楽町（第2庁舎）は直線で約1.0kmの距離であり、月間降水量ではほぼ同一であると考えてよい。図1から降水量は2地点で等しいという前提条件で比較を行うと、1986年3、7、8月を除けば、2地点間の降水量の差はそれほど大きくなく、よく一致していると言える。年間降水量

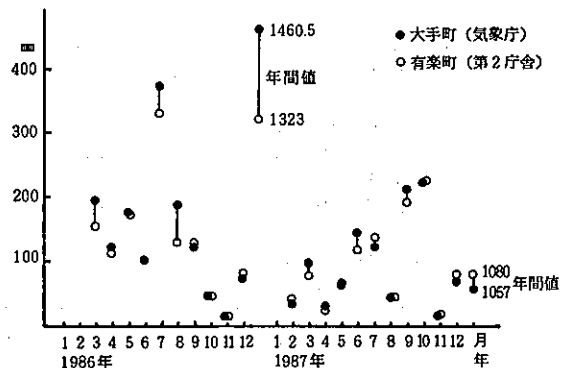


図1 月別降水量の比較（大手町、有楽町）

で比較すると1986年は大手町1460mm, 有楽町1323mm (大手町の約91%), 1987年は同様に1080mm, 1057mm (大手町の約98%)であり, 自動雨水採取機による降水の1ヵ月戸過式採取は年間値, 月間値ともほぼ同様であるといえる。これより, 戸過式試料による湿性降水物の降下量の測定はそれ程大きな誤差を伴わず行うことができると考えられる。

(2) 乾性降水物の降下量

乾性降水物の採取法については現在, 標準の方法はなく, それぞれの地点で多くの方法により実施されている。Daschは採取容器 (Busket) の垂直部の高さの影

響, 材質の差による捕集量の差, また, 水を添加した場合と無添加の場合について捕集量の差異を検討した。

表1に1986年について乾性降水物化学成分濃度の月間値を示す。

pHの範囲は4.75-7.24と非常に広く, 降水pH (4.5-6.1, 平均5.06)と比較し, 範囲は広く, 平均値5.39と高い。これはこれまで指摘されてきたように乾性降水物はCa<sup>2+</sup>等中〜アルカリ側に作用する化学成分濃度が高いためであると考えられる。表2に乾性降水物化学成分の降下量 (1986年月間値)を示す。これより1986年の乾性によるCa<sub>2</sub><sup>+</sup>降下量は1.14g/m<sup>2</sup>年であり, 湿性は

表1 乾性降水物化学成分濃度の分析結果 (月間値)

| 試料 | 採取月日          | 日数 | 貯水量<br>(ml) | 降水量<br>(mm) | pH   | EC<br>(μS/cm) | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup><br>(μg/ml) | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>(μg/ml) | Cl <sup>-</sup><br>(μg/ml) | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup><br>(μg/ml) | Ca <sup>2+</sup><br>(μg/ml) | Mg <sup>2+</sup><br>(μg/ml) | K <sup>+</sup><br>(μg/ml) | Na <sup>+</sup><br>(μg/ml) |
|----|---------------|----|-------------|-------------|------|---------------|--|---|----------------------------|---|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------|----------------------------|
| 1  | tydryw 861/28 | 21 | 280         | 0           | 6.46 | 29.10         | 5.12                                     | 2.37                                    | 1.44                       | 0.31                                    | 2.19                        | 0.12                        | 0.33                      | 0.97                       |
| 2  | 01/28-03/06   | 37 | 315         | 43          | 7.10 | 44.70         | 5.96                                     | 2.08                                    | 1.27                       | 0.05                                    | 3.08                        | 0.20                        | 0.42                      | 0.71                       |
| 3  | 03/06-04/09   | 34 | 250         | 34          | 7.18 | 57.00         | 5.81                                     | 7.79                                    | 1.62                       | 0.06                                    | 3.90                        | 0.24                        | 0.43                      | 1.08                       |
| 4  | 04/09-05/13   | 34 | 170         | 23          | 7.21 | 73.80         | 9.47                                     | 3.67                                    | 3.84                       | 0.74                                    | 4.18                        | 0.30                        | 0.56                      | 2.55                       |
| 5  | 05/13-06/11   | 19 | 85          | 12          | 7.24 | 82.10         | 11.90                                    | 5.10                                    | 4.37                       | 1.12                                    | 4.62                        | 0.29                        | 0.67                      | 2.33                       |
| 6  | 06/11-07/08   | 29 | 165         | 22          | 6.61 | 38.50         | 6.33                                     | 4.64                                    | 1.79                       | 1.15                                    | 1.88                        | 0.13                        | 0.30                      | 1.10                       |
| 7  | 07/08-08/06   | 29 | 145         | 20          | 5.12 | 51.90         | 8.25                                     | 7.16                                    | 2.01                       | 0.62                                    | 4.51                        | 0.15                        | 0.12                      | 1.04                       |
| 8  | 08/06-09/11   | 36 | 95          | 13          | 5.03 | 82.60         | 15.50                                    | 13.90                                   | 3.95                       | 0.07                                    | 6.80                        | 0.34                        | 0.72                      | 2.30                       |
| 9  | 09/11-10/12   | 31 | 220         | 30          | 4.75 | 34.00         | 5.42                                     | 3.81                                    | 1.62                       | 0.08                                    | 3.04                        | 0.10                        | 0.02                      | 0.98                       |
| 10 | 10/12-11/14   | 33 | 230         | 31          | 5.01 | 37.70         | 5.25                                     | 6.72                                    | 1.83                       | 0.10                                    | 3.72                        | 0.17                        | 0.37                      | 1.17                       |
| 11 | 11/14-12/04   | 20 | 270         | 37          | 5.71 | 18.90         | 3.34                                     | 2.29                                    | 0.86                       | 0.15                                    | 1.17                        | 0.09                        | 0.14                      | 0.60                       |
| 12 | 12/04-01/12   | 39 | 230         | 31          | 6.91 | 77.80         | 7.05                                     | 13.20                                   | 1.60                       | 0.11                                    | 5.75                        | 0.27                        | 0.74                      | 1.11                       |
| 0  | 0             | 0  | 2455        | 294         | 5.39 | 49.99         | 6.71                                     | 5.90                                    | 1.92                       | 0.30                                    | 3.60                        | 0.19                        | 0.38                      | 1.19                       |

表2 乾性降水物化学成分の降下量 (月間値)

| 試料  | 採取月日          | 日数 | 貯水量<br>(ml) | SO <sub>4</sub><br>(mg/m <sup>2</sup> ) | NO <sub>3</sub><br>(mg/m <sup>2</sup> ) | Cl<br>(mg/m <sup>2</sup> ) | NH <sub>4</sub><br>(mg/m <sup>2</sup> ) | Ca<br>(mg/m <sup>2</sup> ) | Mg<br>(mg/m <sup>2</sup> ) | K<br>(mg/m <sup>2</sup> ) | Na<br>(mg/m <sup>2</sup> ) |
|-----|---------------|----|-------------|---|---|----------------------------|---|----------------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|
| 1   | tydryw 861/28 | 21 | 280         | 194                                     | 90                                      | 55                         | 12                                      | 83                         | 5                          | 13                        | 37                         |
| 2   | 01/28-03/06   | 37 | 315         | 254                                     | 89                                      | 54                         | 2                                       | 131                        | 9                          | 18                        | 30                         |
| 3   | 03/06-04/09   | 34 | 250         | 197                                     | 264                                     | 55                         | 2                                       | 132                        | 8                          | 15                        | 37                         |
| 4   | 04/09-05/13   | 34 | 170         | 218                                     | 84                                      | 88                         | 17                                      | 96                         | 7                          | 13                        | 59                         |
| 5   | 05/13-06/11   | 19 | 85          | 137                                     | 59                                      | 50                         | 13                                      | 53                         | 3                          | 8                         | 27                         |
| 6   | 06/11-07/08   | 29 | 165         | 141                                     | 104                                     | 40                         | 26                                      | 42                         | 3                          | 7                         | 25                         |
| 7   | 07/08-08/06   | 29 | 145         | 162                                     | 140                                     | 39                         | 12                                      | 88                         | 3                          | 2                         | 20                         |
| 8   | 08/06-09/11   | 36 | 95          | 199                                     | 179                                     | 51                         | 1                                       | 87                         | 4                          | 9                         | 30                         |
| 9   | 09/11-10/12   | 31 | 220         | 161                                     | 113                                     | 48                         | 2                                       | 91                         | 3                          | 1                         | 29                         |
| 10  | 10/12-11/14   | 33 | 230         | 163                                     | 209                                     | 57                         | 3                                       | 116                        | 5                          | 12                        | 36                         |
| 11  | 11/14-12/04   | 20 | 270         | 122                                     | 84                                      | 31                         | 5                                       | 43                         | 3                          | 5                         | 22                         |
| 12  | 12/04-01/12   | 39 | 230         | 219                                     | 411                                     | 50                         | 3                                       | 179                        | 8                          | 23                        | 35                         |
| 口径: | 9.70cm        |    | 2455        | 2168                                    | 1825                                    | 619                        | 99                                      | 1141                       | 62                         | 124                       | 386                        |

表3 乾性降下物中の化学成分濃度 (年平均値)

| 年    | 貯水量<br>(ml) | pH   | EC<br>25°C<br>( $\mu\text{S}/\text{m}\ell$ ) | $\text{SO}_4^{2-}$<br>( $\mu\text{g}/\text{m}\ell$ ) | $\text{NO}_3^-$<br>( $\mu\text{g}/\text{m}\ell$ ) | $\text{Cl}^-$<br>( $\mu\text{g}/\text{m}\ell$ ) | $\text{NH}_4^+$<br>( $\mu\text{g}/\text{m}\ell$ ) | $\text{Ca}^{2+}$<br>( $\mu\text{g}/\text{m}\ell$ ) | $\text{Mg}^{2+}$<br>( $\mu\text{g}/\text{m}\ell$ ) | $\text{K}^+$<br>( $\mu\text{g}/\text{m}\ell$ ) | $\text{Na}^+$<br>( $\mu\text{g}/\text{cm}$ ) |
|------|-------------|------|--|--|---|---|---|--|--|--|--|
| 1979 | 11060       | 5.47 | 42.8   | 13.1   | 3.4   | 2.90  | 0.94  | 3.09   | 0.29   | 0.3  | 0.99   |
| 80   | 15230       | 4.92 | 37.5   | 7.97   | 3.06  | 1.74  | 1.15  | 2.64   | 0.27   | 0.3  | 0.99   |
| 81   | 6495        | 5.23 | 48.2   | 12.2   | 4.17  | 2.67  | 0.66  | 5.67   | 0.45   | 0.46   | 1.36   |
| 82   | 12200       | 4.36 | 64.3   | 11.6   | 4.59  | 2.56  | 0.41  | 2.24   | 0.25   | 0.45   | 1.55   |
| 83   | 11690       | 4.66 | 50.1   | 8.43   | 4.79  | 1.87  | 0.44  | 3.26   | 0.16   | 0.39   | 0.96   |
| 84   | 7640        | 4.48 | 73.4   | 11.2   | 8.28  | 1.91  | 0.13  | 4.90   | 0.35   | 0.49   | 0.98   |
| 85   | 2375        | 4.48 | 84.9   | 12.9   | 8.41  | 3.81  | 0.19  | 5.15   | 0.25   | 0.56   | 2.25   |
| 86   | 2455        | 5.39 | 50.0   | 6.71   | 5.90  | 1.92  | 0.30  | 3.60   | 0.19   | 0.38   | 1.19   |
| 87   | 2315        | 6.33 | 49.02  | 6.46   | 6.37  | 2.11  | 0.28  | 3.75   | 0.30   | 0.45   | 1.26   |

0.94g/m<sup>2</sup>である。Ca<sup>2+</sup>は乾性により多く降下することが認められた。

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>はアニオンでは最も濃度も高く、降下量も多いことを示した。次に、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の降下量が多いことが認められた。カチオンではCa<sup>2+</sup>の降下量が最も多く、次にNa<sup>+</sup>でありこの2成分でカチオン降下量の大部分を占めていることが認められた。とくに、注目されるべき点は乾性降下物によるNH<sub>4</sub><sup>+</sup>の降下量は非常に小さく0.099g/m<sup>2</sup>年であり、他の年の場合もこの場合とほぼ同様の傾向であった。

降水によるNH<sub>4</sub><sup>+</sup>降下量は0.63g/m<sup>2</sup>年(1986年)で、乾性の6倍以上を示した。これは、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>の乾性による降下量が主に粒子によるもので、アンモニア(NH<sub>3</sub>)ガスにはよらないことを示していると考えられる。

表3に乾性降下物化学成分濃度の年平均値を、表4には降下量の年間値を示す。表3からアニオンではSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度が高く、次にNO<sub>3</sub><sup>-</sup>であった。また、カチオンではCa<sup>2+</sup>が高く、次にNa<sup>+</sup>であった。pHは、1984、1985年は乾性のpHがむしろ、湿性のpHより低くなっているが、これは、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度がとくに他の年より高いためであると考えられる。

表4から乾性降下物の降下量の年別推移をみると、とくに減少傾向の大きい化学成分はSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>であり、1979年には約10g/m<sup>2</sup>年であった降下量が1987年には3.22g/m<sup>2</sup>年となり、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の62年降下量3.24g/m<sup>2</sup>年と逆転

表4 乾性降下物による各化学成分降下量 (年間値)

| 年    | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup><br>(g/m <sup>2</sup> ) | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>(g/m <sup>2</sup> ) | Cl <sup>-</sup><br>(g/m <sup>2</sup> ) | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup><br>(g/m <sup>2</sup> ) | Ca <sup>2+</sup><br>(g/m <sup>2</sup> ) | Mg <sup>2+</sup><br>(g/m <sup>2</sup> ) | K <sup>+</sup><br>(g/m <sup>2</sup> ) | Na <sup>+</sup><br>(g/m <sup>2</sup> ) |
|------|--|---|--|---|---|---|---------------------------------------|--|
| 1979 | 7.79   | 2.03  | 1.72                                   | 0.57  | 1.83                                    | 0.17                                    | 0.18                                  | 0.59                                   |
| 80   | 6.51   | 2.50  | 1.42                                   | 0.94  | 2.16                                    | 0.22                                    | 0.25                                  | 0.81                                   |
| 81   | 4.25   | 1.46  | 0.93                                   | 0.23  | 1.98                                    | 0.16                                    | 0.16                                  | 0.47                                   |
| 82   | 7.57   | 3.01  | 1.68                                   | 0.27  | 1.47                                    | 0.16                                    | 0.30                                  | 1.01                                   |
| 83   | 5.29   | 3.01  | 1.18                                   | 0.28  | 2.05                                    | 0.10                                    | 0.25                                  | 0.60                                   |
| 84   | 4.61   | 3.40  | 0.78                                   | 0.53  | 2.01                                    | 0.15                                    | 0.20                                  | 0.40                                   |
| 85   | 1.65   | 1.07  | 0.49                                   | 0.24  | 0.66                                    | 0.03                                    | 0.07                                  | 0.29                                   |
| 86   | 2.17   | 1.83  | 0.62                                   | 0.10  | 1.14                                    | 0.06                                    | 0.12                                  | 0.39                                   |
| 87   | 3.22   | 3.24  | 0.99                                   | 0.12  | 1.92                                    | 0.16                                    | 0.22                                  | 0.58                                   |

した。このような例は、これまでにみられず、これはNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の横ばい傾向に対し、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の著しい減少傾向によるものと考えられる。

他の化学成分の乾性降下物の推移は変動はあるが、ほぼ横ばいの傾向であるといえる。

(3) 湿性降下物の降下量

表5に1986年の湿性降下物化学成分濃度の分析結果を、また表6に湿性降下物化学成分の降下量を示す。表5から、アニオンの濃度は年平均値でSO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup>であり、カチオンはCa<sup>2+</sup> > Na<sup>+</sup> > NH<sub>4</sub><sup>+</sup>であった。乾性の場合と比較すると湿性の場合には順位間の差異が小さく、例えば、湿性のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>の濃度比は2.44: 1.73: 1であり、乾性は3.49: 3.07: 1で

表5 湿性降下物化学成分の分析結果

| 試料 | 採取月日            | 日数 | 貯水量<br>(ml) | 降水量<br>(mm) | pH   | EC<br>( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) | $\text{SO}_4^{2-}$<br>( $\mu\text{g}/\text{ml}$ ) | $\text{NO}_3^-$<br>( $\mu\text{g}/\text{ml}$ ) | $\text{Cl}^-$<br>( $\mu\text{g}/\text{ml}$ ) | $\text{NH}_4^+$<br>( $\mu\text{g}/\text{ml}$ ) | $\text{Ca}^{2+}$<br>( $\mu\text{g}/\text{ml}$ ) | $\text{Mg}^{2+}$<br>( $\mu\text{g}/\text{ml}$ ) | $\text{K}^+$<br>( $\mu\text{g}/\text{ml}$ ) | $\text{Na}^+$<br>( $\mu\text{g}/\text{ml}$ ) |
|----|-----------------|----|-------------|-------------|------|-----------------------------------|---|--|--|--|---|---|---|--|
| 1  | tymnrain8603/03 | 22 | 50          | 5           | 5.78 | 38.50                             | 6.66  | 2.93   | 3.07   | 0.65   | 1.83  | 0.20  | 0.10  | 1.40   |
| 2  | 03/03-04/09     | 37 | 1760        | 161         | 5.68 | 15.90                             | 2.67  | 1.31   | 1.04   | 0.35   | 0.82  | 0.09  | 0.11  | 0.64   |
| 3  | 04/09-05/13     | 34 | 1180        | 108         | 5.99 | 25.00                             | 4.02  | 1.69   | 1.66   | 0.65   | 1.11  | 0.11  | 0.05  | 1.07   |
| 4  | 05/13-06/11     | 29 | 1880        | 172         | 6.10 | 15.00                             | 2.22  | 1.46   | 0.82   | 0.43   | 0.80  | 0.04  | 0.02  | 0.47   |
| 5  | 06/11-07/03     | 22 | 1050        | 96          | 5.10 | 20.50                             | 2.58  | 2.12   | 0.73   | 0.45   | 0.51  | 0.08  | 0.16  | 0.43   |
| 6  | 07/03-08/06     | 34 | 3625        | 331         | 4.89 | 17.90                             | 2.06  | 1.84   | 0.56   | 0.33   | 0.31  | 0.04  | 0.00  | 0.27   |
| 7  | 08/06-09/11     | 36 | 1400        | 128         | 5.29 | 23.80                             | 3.50  | 2.71   | 1.45   | 0.64   | 0.95  | 0.09  | 0.03  | 0.88   |
| 8  | 09/11-10/08     | 27 | 1445        | 132         | 4.50 | 41.90                             | 5.00  | 4.19   | 1.35   | 0.91   | 0.90  | 0.07  | 0.03  | 0.72   |
| 9  | 10/08-11/14     | 37 | 490         | 45          | 5.03 | 28.80                             | 3.43  | 2.64   | 2.41   | 0.35   | 0.90  | 0.12  | 0.11  | 1.36   |
| 10 | 11/14-12/03     | 19 | 140         | 13          | 5.78 | 38.20                             | 4.73  | 4.17   | 3.06   | 0.89   | 1.43  | 0.13  | 0.07  | 1.77   |
| 11 | 12/03-01/12     | 40 | 1450        | 133         | 5.41 | 20.90                             | 2.37  | 1.39   | 2.29   | 0.32   | 0.70  | 0.09  | 0.16  | 1.38   |
| 12 | 0               | 0  | 0           | 0           | 0.00 | 0.00                              | 0.00  | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00   |
| 0  | 0               | 0  | 14470       | 1323        | 5.06 | 21.95                             | 2.90  | 2.06   | 1.19   | 0.47   | 0.71  | 0.07  | 0.06  | 0.69   |

表6 湿性降下物化学成分の降下量

| 試料  | 採取月日            | 日数 | 貯水量<br>(ml) | $\text{SO}_4^{2-}$<br>(mg/ml) | $\text{NO}_3^-$<br>(mg/ml) | $\text{Cl}^-$<br>(mg/ml) | $\text{NH}_4^+$<br>(mg/ml) | $\text{Ca}^{2+}$<br>(mg/ml) | $\text{Mg}^{2+}$<br>(mg/ml) | $\text{K}^+$<br>(mg/ml) | $\text{Na}^+$<br>(mg/ml) |
|-----|-----------------|----|-------------|-------------------------------|----------------------------|--------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------|--------------------------|
| 1   | tymnrain8603/03 | 22 | 50          | 30                            | 13                         | 14                       | 3                          | 8                           | 1                           | 0                       | 6                        |
| 2   | 03/03-04/09     | 37 | 1760        | 430                           | 211                        | 167                      | 56                         | 132                         | 14                          | 18                      | 103                      |
| 3   | 04/09-05/13     | 34 | 1180        | 434                           | 182                        | 179                      | 70                         | 120                         | 12                          | 5                       | 115                      |
| 4   | 05/13-06/11     | 29 | 1880        | 382                           | 251                        | 141                      | 74                         | 138                         | 7                           | 3                       | 81                       |
| 5   | 06/11-07/03     | 22 | 1050        | 248                           | 204                        | 70                       | 43                         | 49                          | 8                           | 15                      | 41                       |
| 6   | 07/03-08/06     | 34 | 3625        | 683                           | 610                        | 186                      | 109                        | 103                         | 13                          | 0                       | 89                       |
| 7   | 08/06-09/11     | 36 | 1400        | 448                           | 347                        | 186                      | 82                         | 122                         | 12                          | 4                       | 113                      |
| 8   | 09/11-10/08     | 27 | 1445        | 661                           | 554                        | 178                      | 120                        | 119                         | 9                           | 4                       | 95                       |
| 9   | 10/08-11/14     | 37 | 490         | 154                           | 118                        | 108                      | 16                         | 40                          | 5                           | 5                       | 61                       |
| 10  | 11/14-12/03     | 19 | 140         | 61                            | 53                         | 39                       | 11                         | 18                          | 2                           | 1                       | 23                       |
| 11  | 12/03-01/12     | 40 | 1450        | 314                           | 184                        | 304                      | 42                         | 93                          | 12                          | 21                      | 183                      |
| 12  | 0.00            | 0  | 0           | 0                             | 0                          | 0                        | 0                          | 0                           | 0                           | 0                       | 0                        |
| 口径: | 11.80           |    | 14470       | 3843                          | 2728                       | 1572                     | 628                        | 941                         | 95                          | 77                      | 911                      |

表7 湿性降下物中の化学成分濃度  
(年平均値)

| 年    | 貯水量<br>(mm) | pH   | EC<br>25°C<br>( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) | $\text{SO}_4^{2-}$<br>( $\mu\text{g}/\text{ml}$ ) | $\text{NO}_3^-$<br>( $\mu\text{g}/\text{ml}$ ) | $\text{Cl}^-$<br>( $\mu\text{g}/\text{ml}$ ) | $\text{NH}_4^+$<br>( $\mu\text{g}/\text{ml}$ ) | $\text{Ca}^{2+}$<br>( $\mu\text{g}/\text{ml}$ ) | $\text{Mg}^{2+}$<br>( $\mu\text{g}/\text{ml}$ ) | $\text{K}^+$<br>( $\mu\text{g}/\text{ml}$ ) | $\text{Na}^+$<br>( $\mu\text{g}/\text{ml}$ ) |
|------|-------------|------|---|---|--|--|--|---|---|---|--|
| 1980 | 519         | 4.38 | 36.1                                      | 4.53  | 2.07   | 1.33   | 0.42   | 0.96  | 0.07  | 0.11  | 0.74   |
| 81   | 1005        | 4.56 | 43.5                                      | 6.66  | 3.05   | 2.62   | 0.89   | 1.49  | 0.12  | 0.12  | 1.50   |
| 82   | 1297        | 4.79 | 44.2                                      | 2.80  | 1.80   | 3.23   | 0.40   | 1.05  | 0.08  | 0.13  | 2.03   |
| 83   | 1758        | 4.70 | 35.0                                      | 3.02  | 1.75   | 1.75   | 0.43   | 0.76  | 0.07  | 0.14  | 0.96   |
| 84   | 925         | 5.19 | 25.3                                      | 3.62  | 2.29   | 1.66   | 0.53   | 1.21  | 0.11  | 0.09  | 0.85   |
| 85   | 920         | 5.16 | 20.4                                      | 2.86  | 1.81   | 1.20   | 0.62   | 0.92  | 0.13  | 0.04  | 0.56   |
| 86   | 1323        | 5.06 | 22.0                                      | 2.90  | 2.06   | 1.19   | 0.47   | 0.71  | 0.07  | 0.06  | 0.69   |
| 87   | 1079        | 5.35 | 19.8                                      | 2.62  | 2.13   | 1.09   | 0.55   | 0.91  | 0.12  | 0.09  | 0.52   |

表8 湿性降下物による各化学成分年降下量

| 年    | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup><br>(g/m <sup>2</sup> ) | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>(g/m <sup>2</sup> ) | Cl <sup>-</sup><br>(g/m <sup>2</sup> ) | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup><br>(g/m <sup>2</sup> ) | Ca <sup>2+</sup><br>(g/m <sup>2</sup> ) | Mg <sup>2+</sup><br>(g/m <sup>2</sup> ) | K <sup>+</sup><br>(g/m <sup>2</sup> ) | Na <sup>+</sup><br>(g/m <sup>2</sup> ) |
|------|--|---|--|---|---|---|---------------------------------------|--|
| 1981 | 6.70   | 3.06  | 2.63                                   | 0.90  | 1.50                                    | 0.12                                    | 0.12                                  | 1.50                                   |
| 82   | 12.5   | 8.06  | 14.4                                   | 1.78  | 4.7                                     | 0.35                                    | 0.57                                  | 9.09                                   |
| 83   | 4.61   | 2.72  | 2.73                                   | 0.69  | 1.20                                    | 0.10                                    | 0.21                                  | 1.47                                   |
| 84   | 3.35   | 2.12  | 1.54                                   | 0.49  | 1.12                                    | 0.10                                    | 0.08                                  | 0.78                                   |
| 85   | 2.63   | 1.66  | 1.10                                   | 0.57  | 0.85                                    | 0.12                                    | 0.04                                  | 0.52                                   |
| 86   | 3.84   | 2.73  | 1.57                                   | 0.63  | 0.14                                    | 0.10                                    | 0.08                                  | 0.91                                   |
| 87   | 2.83   | 2.30  | 1.18                                   | 0.60  | 0.98                                    | 0.13                                    | 0.09                                  | 0.56                                   |

あった。カチオンの場合も同様であり、このことから、乾性、湿性の大気中化学成分の除去の機構が異なっていることが推測される。

表7に湿性降下物中の化学成分濃度の年平均値、また、表8に湿性降下物による各化学成分の降下量の推移を示す。表7からSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は年による変動はあるが傾向としては減少傾向であると考えられる。Cl<sup>-</sup>も減少傾向が認められた。カチオンではNa<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>ともに減少傾向が認められた。表8から降下量の年別推移をみるとアニオンではSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は大きな減少傾向が認められ、Cl<sup>-</sup>も減少傾向が認められた。カチオンではNaは減少傾向であった。これらのことから、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Na<sup>+</sup>はここ数年の間、降下量、濃度ともに減少し、他の化学成分はほぼ横ばいの傾向であったと考えられる。

(4) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の乾性、湿性降下物の月変化

データのよく得られている1983、1984年についてSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の乾性、湿性降下物降下量の年間変動、

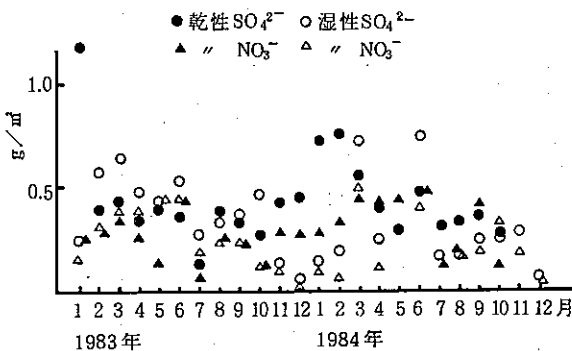


図2 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の乾性、湿性降下物降下量

相互の関係をみるために各月の降下量を示したのが図2である。図2から、湿性降下物降下量はSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>とも降水量の多い月に降下量が多いことが認められる。しかし、乾性降下物では1983年3、5、6、8月、84年6、9月のように降水量の多い月にも必ずしも降下量が少ないとは限らない場合も認められた。このことは、降水時間、風速等他の気象要因からの検討も必要であることを示している。

(5) 乾性、湿性降下物のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の年推移

Galloway<sup>12)</sup>らはHubbard Brook Experiment Forestで降水の化学成分を分析し、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の推移を示し、1970年代にNO<sub>3</sub><sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が徐々に増加したことを示し、降水の酸性化に対するNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の寄与が相対的に増加してきたことを示した。図3に本調査における

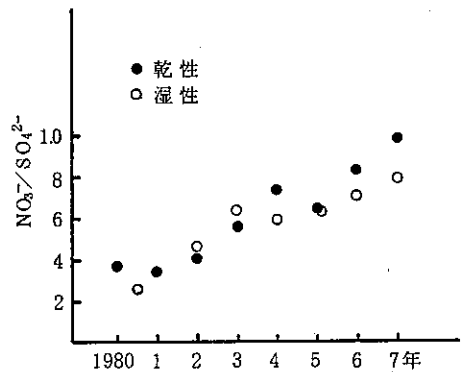


図3 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の乾性、湿性降下量の比の推移

乾性、湿性降下物によるSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の比を年別に示した。図3から千代田における乾性、湿性降下物降下量のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は1980年以降、ほぼコンスタントに増加し、1987年には0.8~1.0となった。

この値はGalloway<sup>11)</sup>らの1979年の値よりも年平均値としては高い値であり、千代田においても降下物の酸性化に対するNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の相対的な寄与が著しく増加していると考えられる。

(6) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の年別推移

図4に以前のデータも使用し降水中SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度の年別推移を示した。図4からSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度は1979、1980、1981年に高く、その他の年はほぼ同程度であり、

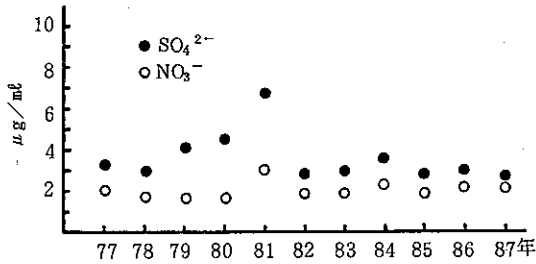


図4 降水中SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度の推移

濃度としてはそれ程大きな変化はないと考えられる。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>は1977年に2 μg/mlを示したが全体的には増加傾向であり、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度との差はここに2、3年特に小さくなってきている傾向が認められる。このことが、図3に示したNO<sub>3</sub><sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の値の増加に関係していると考えられる。

(7) イオンバランス

表9に本調査における分析値の検討のためのアニオン-カチオンのイオンバランスを示す。乾性降下物のイオンバランスの年平均値は0.92-1.19、また範囲は0.69-1.34であった。年によっては変動範囲が非常に大きく、これは分析誤差によるか、有機酸等他の未測定物質によるか今後の検討が必要である。湿性降下物は年平均値で0.93-1.19、範囲は0.66-1.44であった。

表9 分析値のイオンバランス (年平均値-範囲)

|       | 1979      | 1980      | 1981      | 1982      | 1983      | 1984      | 1985      | 1986      | 1987年     |
|-------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 乾性降下物 | 1.04      | 1.00      | 0.92      | 1.18      | 1.10      | 1.05      | 1.19      | 1.05      | 1.02      |
| 変動幅   | 0.89-1.23 | 0.69-1.21 | 0.81-0.99 | 0.99-1.32 | 0.89-1.32 | 0.89-1.24 | 0.73-1.32 | 0.91-1.34 | 0.75-1.24 |
| 湿性降下物 |           | 1.06      | 1.14      | 0.93      | 1.07      | 1.11      | 1.00      | 1.19      | 1.07      |
| 変動幅   |           | 1.04-1.15 | 0.98-1.27 | 0.76-1.09 | 0.90-1.27 | 1.00-1.20 | 0.66-1.15 | 1.05-1.44 | 0.81-1.38 |

(8) 各成分間の相関関係

表10、11に62年の乾性、湿性降下物化学成分濃度の単相関マトリックスを示す。表10から乾性降下物ではアニオンでSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Cl<sup>-</sup>は相互により相関を示し、カチオンではCa<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>が相互により相関を示した。カチオン-アニオンでは、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>-Mg<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>がよい相関を示した。また、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、H<sup>+</sup>は他のどの化学成分とも相関を示さず、この点からの乾性降下物の収支の検討が必要である。

表11から、アニオンで相関のよい化学成分は乾性降下物の場合と同様にSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Cl<sup>-</sup>であり、カチオンではCa<sup>2+</sup>-Mg<sup>2+</sup>であり、カチオンでは乾性の場合と比較すると相関を示す項目が少ない。アニオン-カチオンではCl<sup>-</sup>-Na<sup>+</sup>は最も相関がよく全体でも最高で

表10 乾性降下物化学成分濃度の相関マトリックス (1987)

|                               | 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> |
|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-----------------|------------------------------|------------------|------------------|----------------|-----------------|----------------|
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 1.000                         | 0.876                        | 0.862           | -0.439                       | 0.841            | 0.953            | 0.849          | 0.718           | -0.094         |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 0.876                         | 1.000                        | 0.642           | -0.631                       | 0.908            | 0.873            | 0.889          | 0.456           | -0.112         |
| Cl <sup>-</sup>               | 0.862                         | 0.642                        | 1.000           | -0.142                       | 0.557            | 0.836            | 0.661          | 0.944           | -0.180         |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>  | -0.439                        | -0.631                       | -0.142          | 1.000                        | -0.687           | -0.359           | -0.502         | -0.037          | -0.020         |
| Ca <sup>2+</sup>              | 0.841                         | 0.908                        | 0.557           | -0.687                       | 1.000            | 0.827            | 0.912          | 0.428           | -0.121         |
| Mg <sup>2+</sup>              | 0.953                         | 0.873                        | 0.836           | -0.359                       | 0.827            | 1.000            | 0.823          | 0.679           | -0.151         |
| K <sup>+</sup>                | 0.849                         | 0.889                        | 0.661           | -0.502                       | 0.912            | 0.823            | 1.000          | 0.580           | -0.398         |
| Na <sup>+</sup>               | 0.718                         | 0.456                        | 0.944           | -0.037                       | 0.428            | 0.679            | 0.580          | 1.000           | -0.254         |
| H <sup>+</sup>                | -0.094                        | -0.112                       | -0.180          | -0.020                       | -0.121           | -0.151           | -0.398         | -0.254          | 1.000          |

表11 湿性降下物化学成分濃度の相関マトリックス (1987)

|                               | 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> |
|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-----------------|------------------------------|------------------|------------------|----------------|-----------------|----------------|
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 1.000                         | 0.878                        | 0.857           | 0.804                        | 0.795            | 0.514            | -0.080         | 0.734           | 0.300          |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 0.878                         | 1.000                        | 0.637           | 0.923                        | 0.779            | 0.540            | -0.052         | 0.510           | 0.152          |
| Cl <sup>-</sup>               | 0.857                         | 0.637                        | 1.000           | 0.504                        | 0.644            | 0.319            | -0.031         | 0.958           | 0.131          |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>  | 0.804                         | 0.923                        | 0.504           | 1.000                        | 0.665            | 0.648            | -0.115         | 0.348           | 0.414          |
| Ca <sup>2+</sup>              | 0.795                         | 0.779                        | 0.644           | 0.665                        | 1.000            | 0.798            | 0.184          | 0.433           | -0.065         |
| Mg <sup>2+</sup>              | 0.514                         | 0.540                        | 0.319           | 0.648                        | 0.798            | 1.000            | 0.113          | 0.052           | 0.192          |
| K <sup>+</sup>                | -0.080                        | -0.052                       | -0.031          | -0.115                       | 0.184            | 0.113            | 1.000          | -0.014          | -0.177         |
| Na <sup>+</sup>               | 0.734                         | 0.510                        | 0.958           | 0.348                        | 0.433            | 0.052            | -0.014         | 1.000           | 0.073          |
| H <sup>+</sup>                | 0.300                         | 0.152                        | 0.131           | 0.414                        | -0.065           | 0.192            | -0.177         | 0.073           | 1.000          |

あった。他ではSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>—NH<sub>4</sub><sup>+</sup>がよい相関を示し、乾性の場合と大きな差異を示した。H<sup>+</sup>は全体により相関を示さないが、比較的よい相関を示すのはNH<sub>4</sub><sup>+</sup>であり、降水の酸性化に大気中でのSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>—NH<sub>3</sub><sup>+</sup>の最終的な反応経路が重要であることが推測される<sup>12)</sup>。

#### 4 おわりに

1979年—1987年の乾性、湿性降下物化学成分濃度、降下量について検討し次の事が明らかになった。

- 1) 乾性降下物のpHはCa<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>の影響により湿性降下物pHよりも高い場合が多い。
- 2) 乾性降下物降下量の多い化学成分はCa<sup>2+</sup>であり、逆に湿性降下物の多い化学成分はCl<sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>であった。
- 3) 湿性降下物降下量は降水量に比例するが、乾性降下物は一定の傾向が認められなかった。
- 4) 乾性、湿性降下物の降下量の年別推移のうちNO<sub>3</sub><sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>はここ数年増加し、これらの酸性化に対して、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の寄与が相対的に増加した。
- 5) 湿性降下物(降水)中のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度の年別推移はSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は横ばいしないし微減、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>は漸増の傾向であった。
- 6) 乾性、湿性降下物化学成分組成の差をもたらす主な化学成分はCl<sup>-</sup>、Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>であった。  
今後はこれらの結果を、発生源の面的分析や距離減衰

についても検討し、大気中の化学成分の物質収支に関し、有効な方法を確立していく予定である。

#### 参考文献

- 1) 古明地哲人ほか：大気降下物の地点比較，第25回大気汚染学会講演要旨集，253 (1984)
- 2) A.Sirois, et al., : An estimate of the importance of dry deposition as a pathway of acidic substances from the atmosphere to the biosphere in eastern Canada, Tellus, 40 B, 59—80 (1988)
- 3) 古明地哲人：東京付近の酸性雨，高橋浩一郎，岡本和人編「21世紀の地球環境」，日本放送協会出版会 (1986)
- 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1982, p.81—88.
- 5) 古明地哲人ほか：降水の長期サンプリング法，第24回大気汚染学会講演要旨集，549 (1983)
- 6) 日本公害防止センター：昭和61年度環境庁委託業務結果報告書 (1987)
- 7) 酸性雨対策検討会大気分科会：酸性雨対策調査中間報告書 (1987)
- 8) 気象庁：東京都気象月報，昭和58—59年。(1983, 1984)
- 9) J.M.Dasch : Direct measurement of dry deposition to a polyethylene bucket and

- various surrogate surfaces. Environ. Sci. Technol. 19, 721 -725 (1985)
- 10) 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1975, 6, p.104-112.
- 11) J.N.Galloway , etal.,: Acid precipitation: The importance of nitric acid. Atmospheric Environment15, 1081-1085 (1981)
- 12) S.Oota , etal.,: A numericeal model of acidification of cloud water, J.Met. Soc. Japan, 59, 892-901 (1981)