

奈良における初期雨水と後続雨水のイオン成分の挙動*

松本光弘**・市川博**・市村國俊**
上田栄次**・板野龍光**

1. 緒言

近年、雨水の酸性化による環境問題として、わが国では昭和48年6月に山梨・静岡両県で、昭和49年7月および昭和50年6月に茨城県・栃木県・埼玉県等を中心とした関東地方一帯で、降雨時に目の刺激を訴える事例が発生し、「湿性大気汚染」として大きな社会問題となった¹⁾。また、北欧・北米諸国では、酸性化した雨水による湖沼や森林等の生態系に及ぼす影響が国際問題となっている²⁻⁴⁾。このような北欧・北米諸国における酸性雨の水圏などの問題と共に、わが国では昭和56年6月に群馬県で過去最高のpH 2.86⁵⁾という強酸性雨が発生し、再び酸性雨に大きな関心が寄せられるようになった。

本県では、現在までに酸性雨による直接的な人体および水圏等に対する被害をみていないが、阪神工業地帯に接し、古文化財の木造建築や数多くの溜池、そして、吉野杉で名高い全国有数の森林を有しているため、雨水の性状を把握する必要がある。

また、酸性雨によるわが国の人体被害例の多くが雨の降り始めに生じていることから、雨水の性状調査では、降雨ごとに時間的要素を加味する必要がある。筆者らは1年間にわたる奈良市の雨水調査において、降り始めから降雨量1mmごとに雨水を分割採取し、その各々についてpH、電気伝導度(以下、E.C.と略す)および各種イオン成分の濃度を測定することにより、酸性雨の実態把握に努めた。以下にその内容を報告する。

2. 測定方法

2・1 雨水の採取

調査期間を昭和56年4月より翌年3月までの1年間とし、期間中の各降雨を奈良市街内にある当所屋上(地上10m)にて採取した。当所は、阪神工業地帯の西方約

30kmの所に位置し、付近に工場等の大規模な大気汚染物質の発生源は存在しない。また、大阪とのほぼ中間に生駒山脈(標高642m)が介在しており、海岸線(大阪湾)より約35km離れている。

雨水の採取は、筆者らが試作した雨水自動採取器を用いて行い、Fig. 1にその概要を示した。まず感雨計(A)が雨滴を感知すると、感知信号検出器(B)により駆動モーター(C)が始動し、雨水採取ロート(ガラス製、直径30cmφ)(D)の蓋(E)が移動し、ロート(D)

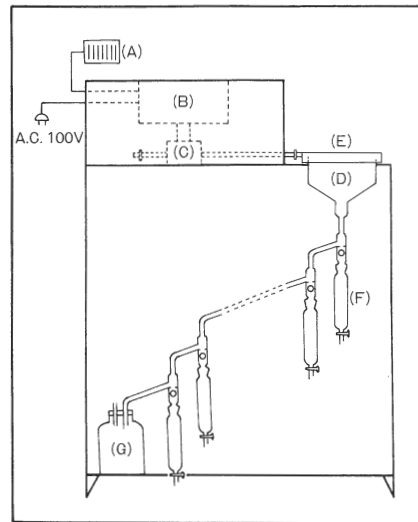


Fig. 1 Apparatus of automatic rain water sampler collected by sequential sampling of every 1 mm rainfall amount.

(A) sensor of rain drop, (B) detector of rain drop signal, (C) drive motor, (D) collecting funnel of rain water, (E) cover, (F) collecting vessel with a float and a cock, (G) collecting tank.

* Behavior of Dissolved Ions in the Early and Succeeding Rain Water at Nara City.

** Mitsuhiro MATUMOTO, Hiroshi ICHIKAWA, Kunitoshi ICHIMURA, Eiji UEDA, Tatsumitsu ITANO (奈良県衛生研究所) Nara Prefectural Institute of Public Health.

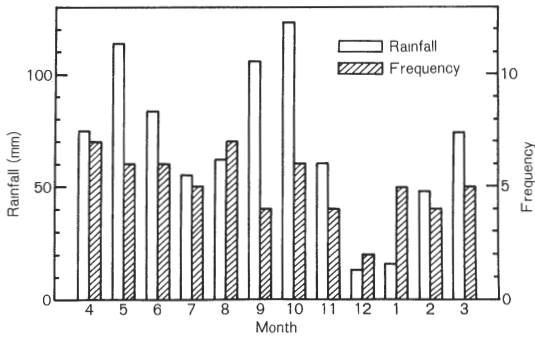


Fig. 2 Monthly variation of rainfall at Nara city

より雨水を採取する。ロート (D) より採取した雨水は、雨水採取瓶 (ガラス製, 容量 70 ml) (F) に入り, 順次降雨量 1 mm 毎に 1 瓶ずつ分取される。最大降雨量 20 mm まで分割採取が可能で, それ以上の降雨に対しては雨水採取タンク (ガラス製, 容量 1 l) (G) に貯えられ, 最大降雨量 34 mm まで採取できる。

2・2 雨水成分の測定

分割採取した雨水について, pH, E. C. および SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , F^- , Na^+ , K^+ , NH_4^+ の 7 種のイオン成分を測定した。pH および E. C. は, pH 計 (東亜電波工業製, MODEL HM-20B), E. C. 計 (東亜電波工業製,

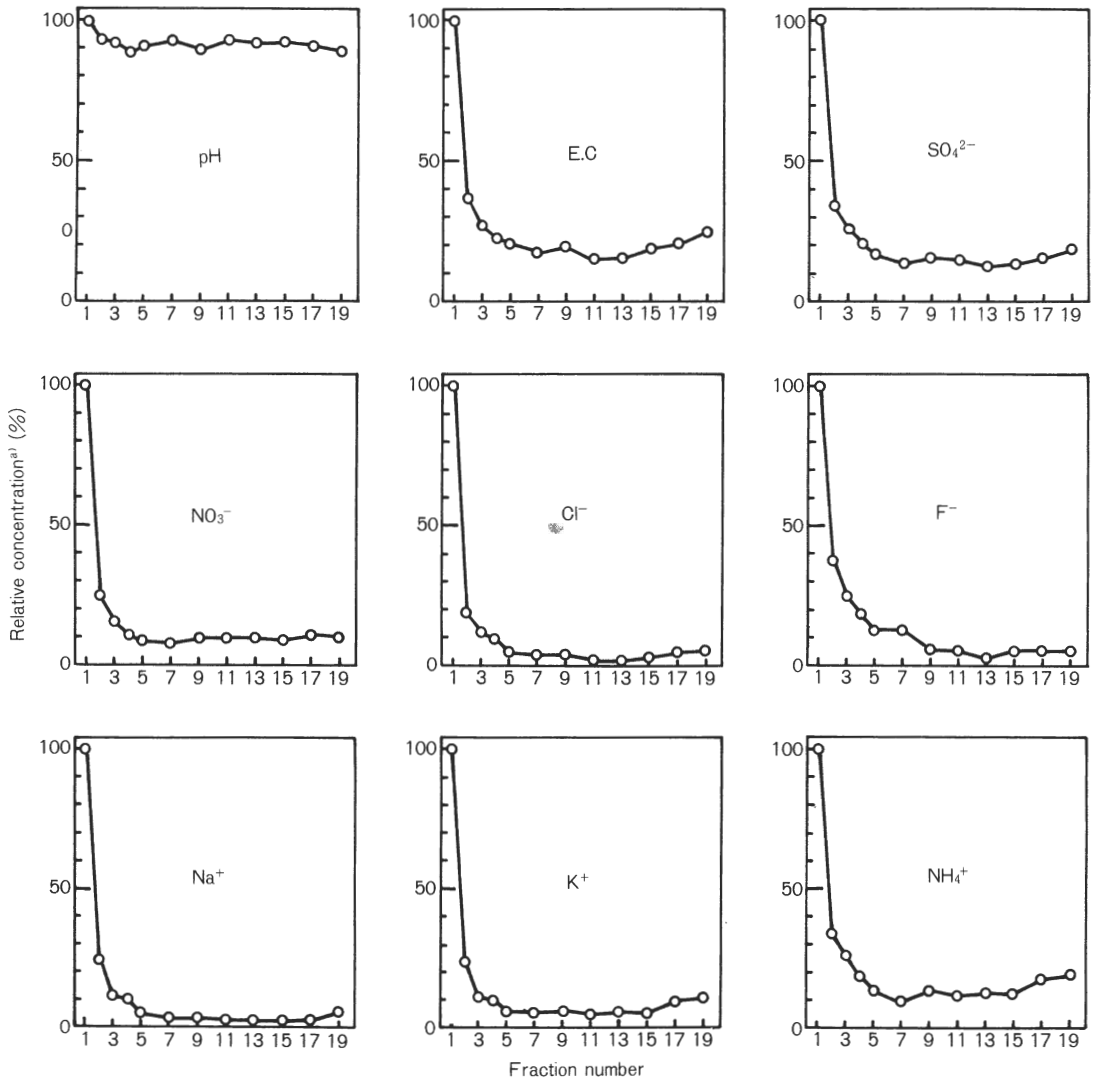


Fig. 3 Relative variation of average concentration of pH, E. C. and dissolved ions in the rain water.

a) All values are divided by the value obtained in the first fraction.

MODEL CM-5B) を用い、測定は採取当日に、夜間の降雨であれば翌朝直ちに行った。残りの試料は一旦冷暗所(4℃)に保存し、2~4日後のイオン測定にあてた。各イオンの測定は、イオンクロマトグラフィー(Dionex社製、MODEL-14)により行い、その測定条件は既報⁹⁾に示した。

3. 結果と考察

3・1 降雨状況

調査期間中、奈良市で降雨量1mmを超す降雨は61回あり、年間雨量は830mmであった。Fig. 2に各月の降雨量と降雨回数を示した。雨量が最も多かったのは10月の123mm(降雨回数6回)、最も少なかったのは12月の13mm(降雨回数2回)であった。月平均にして1回降雨量の最も多かったのは9月の26.5mm(降雨回数4回)、また、最も少なかったのは1月の3.2mm(降雨回数5回)であった。

季節別に見れば、一降雨量の平均値は春期(3~5月)14.6mm、夏期(6~8月)11.2mm、秋期(9~11月)20.6mm、冬期(12~2月)7.0mmであり、冬期が一降雨量も降雨強度(1時間当りの降雨量, mm/時間)も最小となっていた。

3・2 降雨の経過に伴うpH, E.C.およびイオン成分濃度の変化

次に61回降ったすべての雨について、分割採取した雨水のpH, E.C.およびイオン成分濃度を平均値で示した。Fig. 3は初期降雨1mm目を基準(100%)とし、

以後2mm目、3mm目……19mm目と順次経過を追ったもの、Table 1は降雨1mm目、5mm目、11mm目、15mm目、19mm目の平均濃度である。

pHの年平均変化は初期降雨1mm目が最も高く、漸次減少してゆくが、その減少率は10%以内にとどまった。一方、E.C.およびイオン成分濃度は降雨2mm目に急激に減少し、その後の減少はゆるやかで、降雨6mm目以後はほぼ一定となり、降り止む前わずかに増加する傾向が見られた。降雨2mm目の減少率はE.C.とSO₄²⁻、F⁻、NH₄⁺の各イオンが60~70%、NO₃⁻、Cl⁻、Na⁺、K⁺の各イオンが70~80%、降雨5mm目の減少率はE.C.とSO₄²⁻、F⁻、NH₄⁺の各イオンが80~90%、NO₃⁻、Cl⁻、Na⁺、K⁺の各イオンが90%以上であった。以上のようにNO₃⁻、Cl⁻、Na⁺、K⁺にくらべて、E.C.とSO₄²⁻、F⁻、NH₄⁺は降雨2mm目においてもまた降雨5mm目においても減少率が比較的小さく、E.C.ほか3イオンは雨水の取り込みが遅く、NO₃⁻、Cl⁻、Na⁺、K⁺は雨水の取り込みが早いと言える。このような差異は、粒子状物質中での形態あるいは粒径の違い、または、気体状物質の溶解度の差によるものと考えられる。一般に雨水への物質の取り込み機構としては、雲中でまず物質が雲滴中に取り込まれ、次いで雲滴が雨滴に取り込まれるレインアウト(rainout)と、雲底の下で物質が直接雨滴に取り込まれるウォッシュアウト(washout)が区別される⁷⁾。したがって、降雨1~5mm目までの雨水(以下、初期雨水と記す)はウォッシュアウトとレインアウト、降雨6mm目以後の雨水(以下、後続雨水と

Table 1 Average concentrations of pH, E.C. and dissolved ions in the rain water at each 1, 5, 11, 15 and 19-th rainfall fractions collected by sequential sampling of every 1 mm rainfall amount.

Fraction	1-st (n=61)	5-th (n=49)	11-th (n=31)	15-th (n=20)	19-th (n=13)
pH	5.15± 0.78	4.71± 0.47	4.78± 0.36	4.74± 0.42	4.59± 0.43
E.C. ^{a)} (μS/cm)	93.81±67.31	19.50±16.19	15.26±15.00	17.51±14.83	23.42±21.76
SO ₄ ²⁻ (ppm)	12.49±11.49	2.16± 2.33	1.90± 3.16	1.69± 1.63	2.39± 2.54
NO ₃ ⁻ (ppm)	7.53± 4.89	0.71± 1.15	0.78± 1.10	0.65± 0.62	0.74± 0.51
Cl ⁻ (ppm)	11.52±13.98	0.56± 0.66	0.28± 0.37	0.30± 0.34	0.62± 0.77
F ⁻ (ppm)	0.16± 0.13	0.02± 0.03	0.01± 0.03	0.01± 0.01	0.01± 0.01
Na ⁺ (ppm)	3.09± 3.13	0.18± 0.28	0.07± 0.07	0.09± 0.09	0.19± 0.37
K ⁺ (ppm)	0.62± 0.50	0.04± 0.05	0.03± 0.04	0.04± 0.04	0.05± 0.05
NH ₄ ⁺ (ppm)	1.97± 1.74	0.23± 0.41	0.24± 0.37	0.26± 0.29	0.28± 0.30

a) E.C. : Electric conductivity at 25°C.

Table 2 Frequency distribution (%) of pH in the rain water of each 1-st ~ 5-th and 6-th ~ rainfall fractions collected by sequential sampling of every 1 mm rainfall amount.

1) 1-st ~ 5-th fractions					
pH	Sampling period ^{a)}				
	Spring	Summer	Autumn	Winter	Annum
3.5 - 4.0	6.0	10.8	10.3	5.3	8.4
4.0 - 4.5	13.1	43.5	33.8	47.4	32.2
4.5 - 5.0	33.3	22.9	29.4	26.3	28.2
5.0 - 5.5	25.0	8.4	19.1	18.4	17.6
5.5 - 6.0	11.9	8.4	5.9	2.6	7.7
6.0 - 6.5	9.5	4.8	1.5	0.0	5.1
6.5 - 7.0	1.2	1.2	0.0	0.0	0.7
Sampling number	81	82	62	38	263
2) 6-th ~ fractions					
pH	Sampling period				
	Spring	Summer	Autumn	Winter	Annum
3.5 - 4.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
4.0 - 4.5	22.4	41.2	28.3	45.9	31.7
4.5 - 5.0	44.9	41.2	36.8	48.7	41.8
5.0 - 5.5	32.0	14.1	34.0	2.7	24.8
5.5 - 6.0	0.7	2.6	0.9	2.7	1.5
6.0 - 6.5	0.0	0.9	0.0	0.0	0.2
6.5 - 7.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Sampling number	150	116	112	37	415

a) Spring : Apr. ~ May /1981, Mar. /1982 ; Summer : Jun. ~ Aug. /1981 ;
Autumn : Sep. ~ Nov. /1981 ; Winter : Dec. /1981, Jan. ~ Feb. /1982.

記す)はレインアウトによるものと考えられ、初期雨水は主に大気汚染を反映し、後続雨水はバックグラウンド的な雨水の汚染を反映しているので、雨水を初期雨水と後続雨水の2種に大別し、以下の検討を行った。

3・3 雨水の酸性度

雨水の pH の頻度分布を季節別(春, 夏, 秋, 冬:区

分は先述)および分取別(初期雨水, 後続雨水:区分は先述)に Table 2 に示した。

pH の変動範囲は年間を通して、初期雨水では3.5~7.0であるのに対し、後続雨水では4.0~6.5と前者よりも pH の範囲が狭くなっており、初期雨水は大気中の酸性物質あるいはアルカリ性物質を相当取り込むことを示

Table 3 Average concentrations of pH, E.C. and dissolved ions in the rain water of each 1-st ~ 5-th and 6-th ~ rainfall fractions collected by sequential sampling of every 1 mm rainfall amount.

	Fraction ^{b)}	Sampling period ^{a)}				
		Spring	Summer	Autumn	Winter	Annum
pH	1-st~5-th	5.12± 0.62 (81) ^{d)}	4.66± 0.67 (82)	4.74± 0.50 (62)	4.61± 0.45 (38)	4.81± 0.59(263)
	6-th~	4.80± 0.39(150)	4.66± 0.39(116)	4.72± 0.43(112)	4.57± 0.22(37)	4.72± 0.39(415)
	All	4.90	4.66	4.72	4.59	4.75
E.C. ^{c)} (μS/cm)	1-st~5-th	30.24±27.07 (81)	37.81±27.07 (82)	35.74±25.27 (62)	55.12±51.96 (38)	37.49±31.54(263)
	6-th~	14.75±15.19(150)	16.99±12.07(116)	19.29±17.25(112)	18.26± 6.12(37)	16.91±14.41(415)
	All	19.52	25.48	22.82	36.46	23.68
SO ₄ ²⁻ (ppm)	1-st~5-th	4.04± 3.94 (81)	4.64± 3.88 (82)	4.01± 3.26 (62)	7.29± 8.07 (38)	4.69± 4.62(263)
	6-th~	1.76± 1.88 (73)	2.05± 2.10 (94)	1.72± 1.56 (60)	1.94± 0.49 (31)	1.88± 1.79(258)
	All	2.46	3.11	2.21	4.58	2.73
NO ₃ ⁻ (ppm)	1-st~5-th	2.58± 2.81 (81)	2.41± 2.86 (82)	1.78± 2.23 (62)	2.30± 3.29 (38)	2.30± 2.79(263)
	6-th~	0.91± 1.06 (73)	0.80± 0.79 (94)	0.53± 0.67 (60)	0.41± 0.22 (31)	0.72± 0.81(258)
	All	1.42	1.46	0.80	1.34	1.21
Cl ⁻ (ppm)	1-st~5-th	1.46± 2.09 (81)	1.85± 2.42 (82)	3.33± 4.49 (62)	5.96± 8.65 (38)	2.67± 4.33(263)
	6-th~	0.39± 0.75 (73)	0.28± 0.40 (94)	0.52± 0.54 (60)	0.50± 0.27 (31)	0.39± 0.54(258)
	All	0.72	0.92	1.12	3.19	1.14
F ⁻ (ppm)	1-st~5-th	0.05± 0.05 (81)	0.07± 0.07 (82)	0.02± 0.03 (62)	0.10± 0.11 (38)	0.06± 0.07(263)
	6-th~	0.01± 0.02 (73)	0.02± 0.02 (94)	0.01± 0.01 (60)	0.01± 0.01 (31)	0.01± 0.02(258)
	All	0.02	0.04	0.01	0.05	0.02
Na ⁺ (ppm)	1-st~5-th	0.61± 1.49 (81)	0.43± 0.63 (82)	1.19± 1.72 (62)	1.62± 2.65 (38)	0.84± 1.59(263)
	6-th~	0.10± 0.18 (73)	0.11± 0.10 (94)	0.16± 0.23 (60)	0.07± 0.04 (31)	0.11± 0.16 258
	All	0.26	0.24	0.38	0.83	0.35
K ⁺ (ppm)	1-st~5-th	0.19± 0.37 (81)	0.11± 0.16 (82)	0.19± 0.22 (62)	0.23± 0.43 (38)	0.17± 0.30(263)
	6-th~	0.04± 0.06 (73)	0.04± 0.04 (94)	0.06± 0.04 (60)	0.02± 0.02 (31)	0.04± 0.04(258)
	All	0.09	0.07	0.09	0.12	0.09
NH ₄ ⁺ (ppm)	1-st~5-th	0.63± 1.00 (81)	0.61± 0.69 (82)	0.39± 0.52 (62)	1.19± 1.80 (38)	0.65± 0.99(263)
	6-th~	0.31± 0.47 (73)	0.33± 0.33 (94)	0.15± 0.24 (60)	0.09± 0.05 (31)	0.25± 0.34(258)
	All	0.41	0.44	0.20	0.63	0.36

a) Spring : Apr. ~ May /1981, Mar. /1982 ; Summer : Jun. ~ Aug. /1981 ; Autumn : Sep. ~ Nov. /1981 ; Winter : Dec. /1981, Jan. ~ Feb. /1982

b) Rain water was collected by sequential sampling of 70 ml every 1 mm rainfall amount.

c) E.C. : Electric conductivity at 25 °C.

d) The figures in parentheses are shown the sampling numbers.

峻している。また、季節別に降雨量、降雨回数あるいは降雨強度が異なるのに対し、pHの頻度分布の季節変動は、初期雨水、後続雨水ともほとんど認められず、何らかのバッファー効果が作用していると予想される。

初期雨水では、雨水のpHの最多頻度は、春期4.5—5.0、夏、秋、冬期4.0—4.5、年間を通して4.0—4.5であり、pH 5.5以下の割合は、春期77%、夏期86%、秋期93%、冬期97%、年間を通して86%であった。強酸性雨といえるpH 4.0以下の雨水の割合は、夏と秋期に10%、春と冬期に5~6%であった。

また、後続雨水では、pHの最多頻度に季節的変動はなく、年間を通して初期雨水よりもpHの高い4.5—5.0であり、pH 4.0以下の強酸性雨も認められなかった。このように酸性度は低下しているが、pH 5.5以下のものが占める割合は初期雨水よりも高く、春期99%、夏期97%、秋期99%、冬期97%、年間を通して98%であった。

三宅⁹⁾によれば、大気と平衡にある蒸留水のpHは、二酸化炭素の平均含有量から1気圧、25°CでpH 5.7と計算され、また、大喜多⁹⁾も大気汚染のない地域の雨水は二酸化炭素の影響で、pH 5.6になると述べており、

酸性雨とは pH 5.6~5.7 以下の雨とみてさしつかえな
いと考えられる。この定義からすれば、奈良では年間を
通して初期雨水の86%が酸性雨であり、人体に被害をも
たらすような pH 4.0 以下の強酸性雨¹¹⁾は8%であった。
また、後続雨水ではほぼそのすべて(98%)が酸性雨と
なっていたが、pH 4.0 以下の強酸性雨は認められなかつ
た。

3・4. 雨水の pH, E. C. およびイオン成分濃度の季 節的変動と他地域との比較

雨水の pH, E. C. およびイオン成分の平均濃度を季
節別(春, 夏, 秋, 冬: 区分は先述), 分取別(初期雨水,
後続雨水: 区分は先述)に **Table 3** に示した。

関東の1都6県共同調査(24測定地点, 昭和50~54年
の間, 6月から7月にまたがる10日間の雨水調査)によ
れば, 降り始めから降雨量3mmまでの雨水は, その平
均値¹⁰⁾が pH 4.41, E. C. 56.50 $\mu\text{U}/\text{cm}$, SO_4^{2-} 5.96 ppm,
 NO_3^- 4.58 ppm, Cl^- 2.50 ppm, NH_4^+ 1.55 ppm であつ
た。以上に対し筆者らの結果は pH を除いてすべてが低
く, 特に NO_3^- と NH_4^+ の値は半分あるいは半分以下で
あつた。

内陸部地方都市である長野の昭和50年8月から51年7
月までの全雨水の平均値¹¹⁾は, pH 4.62, E. C. 20.8
 $\mu\text{U}/\text{cm}$, SO_4^{2-} 2.9 ppm, NO_3^- 1.16 ppm, Cl^- 0.76 ppm,
 Na^+ 0.28 ppm, K^+ 0.08 ppm, NH_4^+ 0.54 ppm であつた。
これは筆者らの結果とも類似し, 内陸部地方都市の一般
的な雨水の値であると考えられる。そして非汚染地域(兵

庫県三田市母子地区)の昭和51年8月~11月の全雨水の
平均値¹²⁾は, pH 4.80, E. C. 16.10 $\mu\text{U}/\text{cm}$, SO_4^{2-} 1.49
ppm, NO_3^- 0.82 ppm, Cl^- 0.54 ppm, Na^+ 0.20 ppm,
 NH_4^+ 0.25 ppm であり, これらの値に比べて, すべて
高い(pHは低い)値であつた。

しかしながら, 引用した上記資料は初期雨水か全雨水
の測定結果のみであり, 直接, 筆者らの結果と比較する
ことは問題である。

3・5 雨水のイオン成分の地上発生源の割合

雨水のイオン成分濃度は, 自然発生的な海塩粒子の影
響と地上発生(土壌等の自然発生と燃焼等の人為発生)
の影響によるものと考えられる。そこで雨水のイオン成
分の地上発生源の割合を次式により推定した。

地上発生源の割合(%)=

$$\frac{[\text{M}]_{\text{obs}} - \frac{[\text{M}]_{\text{sea}}}{[\text{Na}]_{\text{sea}}} \times [\text{Na}]_{\text{obs}}}{[\text{M}]_{\text{obs}}} \times 100$$

$[\text{M}]_{\text{obs}}, [\text{Na}]_{\text{obs}}$: 雨水中の推定する成分と Na^+ の濃度

$[\text{M}]_{\text{sea}}, [\text{Na}]_{\text{sea}}$: 海水中の推定する成分と Na^+ の濃度

なお, 海水のイオン組成¹³⁾(重量比)として, Na^+
30.6%, Cl^- 55.2%, SO_4^{2-} 7.7%, K^+ 1.1%, その他
の成分は無視した。上式で海塩起源の基準として Cl^-
でなく Na^+ を用いたのは, Cl^- が Na^+ に比べて人為的
の影響を受けやすいと考えられるためである。

推定した結果を, 初期雨水と後続雨水に分け年平均値
として **Table 4** に示した。初期雨水, 後続雨水では,

Table 4 Rate (%) of ground emission origin of dissolved ions in the rain water
of each 1-st ~ 5-th and 6-th ~ rainfall fractions collected by sequential
sampling of every 1 mm rainfall amount.

1) 1-st ~ 5-th fractions							
	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	F^-	Na^+	K^+	NH_4^+
Rain water content (ppm)	4.69	2.30	2.67	0.06	0.84	0.17	0.65
Sea salt origin (ppm)	0.21	0	1.51	0	0.84	0.03	0
Ground emission origin (ppm)	4.48	2.30	1.16	0.06	0	0.14	0.65
Rate of ground emission origin (%)	96	100	43	100	0	82	100
2) 6-th ~ fractions							
	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	F^-	Na^+	K^+	NH_4^+
Rain water content (ppm)	1.88	0.72	0.39	0.01	0.11	0.04	0.25
Sea salt origin (ppm)	0.03	0	0.20	0	0.11	0.00	0
Ground emission origin (ppm)	1.85	0.72	0.19	0.01	0	0.04	0.25
Rate of ground emission origin (%)	98	100	49	100	0	100	100

SO₄²⁻, K⁺ はほとんど地上発生源であるのに対し, Cl⁻ は海塩粒子の影響が大きかった。この結果, 奈良のような内陸部では雨水のイオン成分は Cl⁻ を除いてほとんど全部地上発生源であると推定できた。なお, 奈良と同様な内陸部の長野¹¹⁾での雨水のイオン成分の地上発生源の割合は, SO₄²⁻ 97%, Cl⁻ 34%, K⁺ 88%であり, 筆者らの結果と非常に類似した値であった。

3・6 雨水のイオン成分組成

季節別および分取別に区分した雨水のイオン成分組成(グラムイオン当量/ml)を Fig. 4 に示した。測定した陰イオンのグラムイオン当量の和(total anion)は, 測定した陽イオンのグラムイオン当量の和(total cation)より大きく, イオンバランスは成立しておらず, その傾向は初期雨水において顕著である。同様のことを神戸で測定した玉置¹⁴⁾も指摘している。後続雨水では比較的良好イオンバランスを示すが, やはり total cation は total anion より小さくなっていった。したがって, 測定した陽イオン成分(H⁺, Na⁺, K⁺, NH₄⁺)の外に, 量的に無視できない陽イオン成分(たとえば, Ca²⁺, Mg²⁺, その他のアルカリ土類金属)の存在が推定される。たとえば, 長野¹¹⁾では Ca²⁺ が Na⁺ の2倍の濃度, 岐阜¹⁵⁾においても, NH₄⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, H⁺, K⁺ の6種の陽イオンと SO₄²⁺, NO₃⁻, Cl⁻ の3種の陰イオンでイオンバランスがほぼ成立すると報告されている。

そして, 雨水の陽イオンと陰イオン成分の各主成分は, モル濃度に換算して, 陽イオンでは初期雨水が NH₄⁺ (春と夏期) と Na⁺ (秋と冬期), 後続雨水が NH₄⁺ (春期)

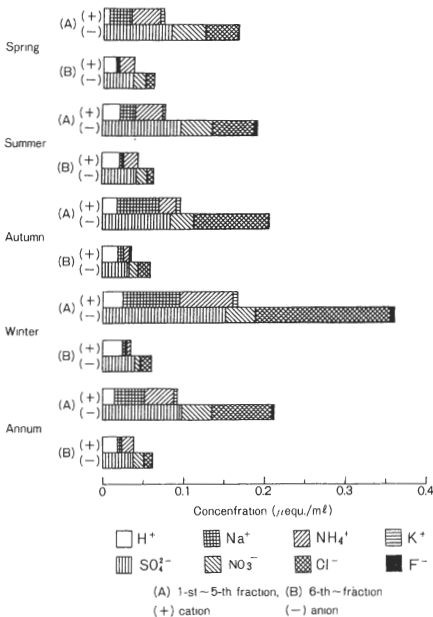


Fig. 4 Ionic compositions in the rain water.

と H⁺ (夏, 秋, 冬期) であった。陰イオンでは初期雨水が SO₄²⁻ (春期) と Cl⁻ (夏, 秋, 冬期), 後続雨水が SO₄²⁻ (春, 夏, 秋, 冬期) であった。雨水の陽イオンと陰イオンの各主成分(モル濃度に換算)につきこれまでの報告をみると, 陽イオンでは神戸¹⁴⁾が H⁺ (夏と秋期) と Na⁺ (冬期), 長野¹¹⁾が NH₄⁺, 仙台¹⁶⁾が Na⁺ であり, 陰イオンでは東京¹⁷⁾, 横浜¹⁸⁾, 仙台¹⁶⁾が Cl⁻, 神戸¹⁴⁾, 長野¹¹⁾が SO₄²⁻ とされている。このように, 雨水の陽イオンと陰イオンの各主成分はさまざまであり, この違いは地理的条件(海岸部と内陸部, 発生源と非汚染地域), 気象条件(季節等)の差によるものと考えられる。

3・7 雨水のイオン成分相互の相関

雨水の主な成分である陽イオン(H⁺, Na⁺, NH₄⁺)と陰イオン(SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻)の相関係数を季節別, 分取別に Table 5 に示した。

初期雨水では, H⁺ は夏と秋期に SO₄²⁻ と NO₃⁻ に正の相関が認められた。また, 後続雨水では, H⁺ は年間を通して SO₄²⁻ と正の相関, そして春, 夏, 秋期に NO₃⁻ と Cl⁻ に正の相関が認められた。このことより, 夏と秋期にみられる初期雨水の pH 4.0 以下の強酸性雨は, SO₄²⁻ と NO₃⁻ の両イオンの影響を受けていると推定できた。ちなみに今回の調査において, pH 4.0 以下の強酸性雨水中の SO₄²⁺ および NO₃⁻ イオン濃度は各々 4.73~22.88 ppm (平均値 9.01 ppm) と 1.71~14.20 ppm (平均値 4.76 ppm) であり, 同時期の初期雨水の SO₄²⁻ および NO₃⁻ の平均値(SO₄²⁻ 4.37 ppm, NO₃⁻ 2.14 ppm) の2倍以上であった。一方, 後続雨水の酸性化には SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻ の3種のイオンが影響していると推定できた。

Na⁺ と NH₄⁺ についてみれば, 初期雨水の場合, 年間を通して SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻ と正の相関があり, 後続雨水では春と夏期にこれらのイオン成分と相関が認められた。以上は, これら5種のイオンが大気中で塩類(たとえば, Na₂SO₄, NaNO₃, NaCl, (NH₄)₂SO₄, NH₄NO₃, NH₄Cl 等)の形態で存在し, 雨水のレインアウトまたはウオッシュアウトにより取り込まれたことを示唆している。

筆者らは奈良における浮遊粒子物質の測定⁹⁾で, Na⁺, NH₄⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻ の各イオンが夏期に Na₂SO₄, NH₄NO₃, NaCl, 冬期に (NH₄)₂SO₄, (NH₄)HSO₄, NH₄NO₃, NH₄Cl, NaCl の形態で存在していることを認めており, 初期雨水ではこのような粒子状物質とガス状物質が雨水に取り込まれ, さまざまな形態で溶解していると考えられる。

3・8 雨水の Na⁺ と Cl⁻ の関係

Junge¹⁹⁾ は雨水の Cl⁻/Na⁺ (モル比) が 0.76~1.49 (海

Table 5 Correlation coefficient (r) between the main dissolved cations and anions in the rain water.

		Sampling period			
Cations	Anions	Spring	Summer	Autumn	Winter
1) 1-st ~ 5-th fractions					
H ⁺	SO ₄ ²⁻	0.049 (81)	0.533 ^{**} (82)	0.423 ^{**} (62)	-0.070 (38)
	NO ₃ ⁻	-0.073 (81)	0.243 [*] (82)	0.422 ^{**} (62)	-0.181 (38)
	Cl ⁻	-0.034 (81)	0.074 (82)	0.150 (62)	-0.155 (38)
Na ⁺	SO ₄ ²⁻	0.542 ^{**} (81)	0.530 ^{**} (82)	0.729 ^{**} (62)	0.901 ^{**} (38)
	NO ₃ ⁻	0.433 ^{**} (81)	0.535 ^{**} (82)	0.670 ^{**} (62)	0.907 ^{**} (38)
	Cl ⁻	0.757 ^{**} (81)	0.880 ^{**} (82)	0.964 ^{**} (62)	0.979 ^{**} (38)
NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻	0.653 ^{**} (81)	0.629 ^{**} (82)	0.881 ^{**} (62)	0.931 ^{**} (38)
	NO ₃ ⁻	0.531 ^{**} (81)	0.575 ^{**} (82)	0.788 ^{**} (62)	0.926 ^{**} (38)
	Cl ⁻	0.690 ^{**} (81)	0.371 ^{**} (82)	0.674 ^{**} (62)	0.974 ^{**} (38)

2) 6-th ~ fractions					
Cations	Anions	Spring	Summer	Autumn	Winter
H ⁺	SO ₄ ²⁻	0.791 ^{**} (73)	0.665 ^{**} (94)	0.961 ^{**} (60)	0.726 ^{**} (31)
	NO ₃ ⁻	0.771 ^{**} (73)	0.643 ^{**} (94)	0.715 ^{**} (60)	0.239 (31)
	Cl ⁻	0.673 ^{**} (73)	0.517 ^{**} (94)	0.494 ^{**} (60)	0.329 (31)
Na ⁺	SO ₄ ²⁻	0.696 ^{**} (73)	0.335 ^{**} (94)	0.192 (60)	0.357 [*] (31)
	NO ₃ ⁻	0.449 ^{**} (73)	0.435 ^{**} (94)	0.043 (60)	-0.252 (31)
	Cl ⁻	0.672 ^{**} (73)	0.699 ^{**} (94)	0.745 ^{**} (60)	0.294 (31)
NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻	0.686 ^{**} (73)	0.782 ^{**} (94)	0.540 ^{**} (60)	0.136 (31)
	NO ₃ ⁻	0.721 ^{**} (73)	0.821 ^{**} (94)	0.717 ^{**} (60)	0.165 (31)
	Cl ⁻	0.733 ^{**} (73)	0.807 ^{**} (94)	0.505 ^{**} (60)	0.241 (31)

*, ** : Denotes significance at p = 0.05, 0.01, respectively.

The figures in parentheses are shown the sampling numbers.

水組成は1.17), としてアメリカの場合, 海岸部から内陸部へ行くほど Cl⁻ と Na⁺ の濃度が低下し, 内陸部では Cl⁻/Na⁺ が小さくなる傾向にあると報告している。このように, 雨水の Cl⁻ と Na⁺ は主に海塩粒子によると説明されているが, 雨水中の挙動に関してはなお不明の点を多く残している。

海岸に近い神戸¹⁴⁾では, 雨水の Cl⁻/Na⁺ は海水組成である1.17に近似しているのに対し, 内陸部の奈良を対象とした今回の調査では, Cl⁻/Na⁺ が海水組成よりも大きかった。Fig. 5 に示したように, Cl⁻/Na⁺ の頻度分布が, 初期雨水では夏・冬とも2~3付近に集中し, 後続雨水では夏期に0.5, 冬期に5およびその周辺となっ

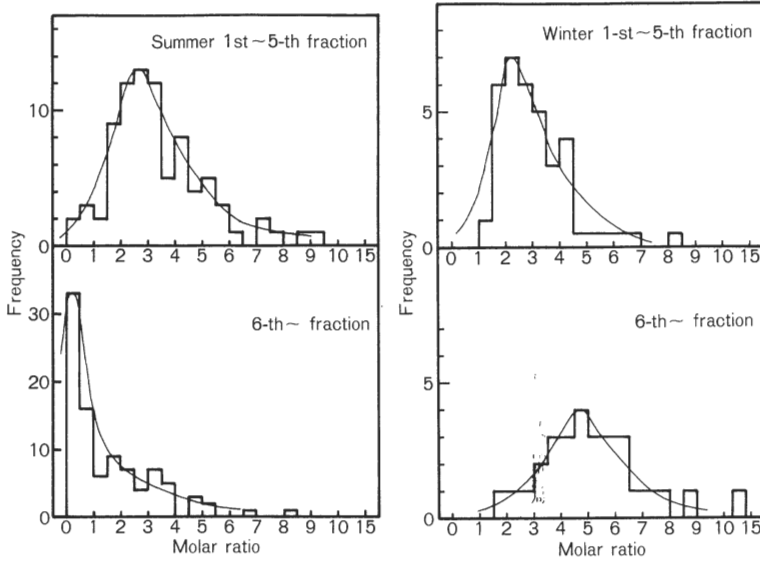


Fig. 5 Frequency distribution of Cl^-/Na^+ molar ratio in the rain water.

ていた。いま、3・5の手法で、 Cl^- の地上発生源の割合を推定すると、初期雨水では夏期58%、冬期51%とその差が少なく、後続雨水では夏期28%、冬期74%となり、冬期に地上発生源の Cl^- が増加していた。その成因としてはゴミ焼却炉等に由来するHClがあげられ、冬期に雨雲が停滞し、盆地内が密封系になる本県の特殊性によるところが大きいと思われる。

3・9 雨水のイオン成分の地上降下量

雨水のイオン成分の1 km²当りの地上降下量(kg/km²)を季節別にTable 6に示した。年間を通して最も多いのは SO_4^{2-} (2.3 t/km²/年)、次いで、 NO_3^- (1.0 t/km²/年)、 Cl^- (0.9 t/km²/年)、 NH_4^+ 、 Na^+ (0.3 t/km²/年)の順序であった。これら各イオン成分の河川、

湖沼等への影響の量的評価は、緒言にも触れたとおり今や国際的な問題であって、早急な対応が望まれる。

4. 結 語

昭和56年4月より翌年3月までの1年間、奈良市に降った雨のすべてにつき、降雨1 mmごとに雨水を分割採取し、イオンクロマトグラフィーを用いて多種イオンを同時測定し、併せて、pHとE. C.の測定を行った。

雨水のpH、E. C.、各イオン成分濃度は、降雨の経過とともに減少し、降雨6 mm目以降はほぼ一定となることより、雨水を初期雨水(降雨1~5 mm)と後続雨水(降雨6 mm~)の2種類に大別した。

pHの季節的変動はほとんどなく、年間を通して、初

Table 6 The estimated amount (Kg/Km²/season) of deposits on the ground of each dissolved ion in the rain water in each season.

	Sampling period				
	Spring	Summer	Autumn	Winter	Annum
SO_4^{2-}	647	625	639	353	2264
NO_3^-	373	294	231	103	1001
Cl^-	189	185	324	246	944
F^-	5	8	3	4	20
Na^+	68	48	110	64	290
K^+	24	14	26	9	73
NH_4^+	109	88	58	49	304
Total	1415	1262	1391	828	4796

用雨水の86%が酸性雨 (pH 5.5 以下) であり, 強酸性雨 (pH 4.0 以下) は 8% であった。また, 後続雨水ではほぼ100%が酸性雨であるが, 強酸性雨水はなかった。

この調査では雨水の陰イオンのグラムイオン当量の和と, 陽イオンのグラムイオン当量の和よりも大きく, その傾向は初期雨水, ことに冬期において顕著であり, 今回測定されていない Ca^{2+} , Mg^{2+} 等の陽イオン同時測定が今後の課題とされた。

なお, 雨水を初期雨水と後続雨水に大別することは, 雨水の性状を把握するのに簡便かつ有効であり, 初期雨水/後続雨水比は, 大気汚染の指標ともなり得るものだった。

本論文の一部は, 第19回全国衛生化学技術協議会年会 (昭和57年) と第23回大気汚染学会 (昭和57年) において発表した。

—引用文献—

- 1) 「昭和50年度湿性大気汚染調査結果報告書」環境庁大気保全局湿性大気汚染検討委員会編, 1976.
- 2) B. Almer: Effect of acidification on Swedish Lakes, *Ambio*, Vol. 3, pp. 30~36, 1974.
- 3) L. S. Dochinger and T. A. Seliga: Acid precipitation and the forest ecosystem. Report from the First International Symposium, *J. APCA*, Vol. 25, pp. 1103~1105, 1975.
- 4) G. E. Likens and F. H. Bormann: Acid rain. A serious regional environmental problem, *Science*, Vol. 184, pp. 1176~1179, 1974.
- 5) 関口恭一, 目崎岳郎, 曾我健一, 小池礼子, 嶋田好孝, 狩野和男, 氏家淳雄: 群馬県に降った pH 2.86 の雨について, 第8回環境保全・公害防止研究発表会講演集, II—B—10, 1981.
- 6) 松本光弘, 市川 博, 市村國俊, 上田栄次, 板野龍光: 大気中エアロゾル成分のイオンクロマトグラフィーによる測定と挙動, *全国公害研会誌*, Vol. 6, No. 1, pp. 15~21, 1981.
- 7) 大喜多敏一: 湿性大気汚染, 酸性降雨, 公害と対策, Vol. 13, pp. 732~750, 1977
- 8) 三宅泰雄, 杉浦吉雄: 「降水の化学」, 地人書院, 1975.
- 9) 大喜多敏一: 天気, Vol. 22, pp. 26, 1975.
- 10) 「湿性大気汚染調査報告書 (総括編)」環境庁大気保全局光化学二次生成物質検討会 (湿性分科会) 編, 1981.
- 11) 薩摩林光, 佐々木一敏: 長野市における降水中の化学成分, 長野県衛生公害研究所研究報告, Vol. 1, pp. 59~65, 1979.
- 12) 玉置元則, 平木隆年: 都市部の後背地における雨水中のイオン組成, *環境技術*, Vol. 9, No. 11, pp. 23~29, 1980.
- 13) 「理科年表」東京天文台編, 地31, 丸善, 1974.
- 14) 玉置元則, 平木隆年: 神戸地域における雨水中の陽イオンと陰イオンとの関係, *日本化学会誌*, No. 2, pp. 300~306, 1981.
- 15) 高原康光, 形見武男, 梅村正雄, 大野勝弘, 早川友邦: 湿性大気汚染について (第4報), 岐阜県公害研究所年報, Vol. 8, pp. 30~33, 1979.
- 16) 北村洋子, 小泉俊一, 加藤愛子, 安倍睦夫, 森 泰明, 幕田豊三郎, 加賀谷秀樹: 環境における大気汚染物質の分布量に関する調査研究—宮城県における雨水の性状について, 宮城県公害技術センター報告, Vol. 8, pp.40~64, 1979.
- 17) 古明地哲人, 福岡三郎, 中野欣嗣, 朝来野国彦, 大平俊男: 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, Vol. 7, pp. 27~37, 1976.
- 18) 牧野 宏, 才木義夫, 野島秀子: 雨水成分と大気汚染の関係, *全国公害研会誌*, Vol. 1, No. 2, pp. 13~17, 1976.
- 19) C. E. Junge: 「Air Chemistry and Radioactivity」, p. 323, Academic Press, New York, 1963.