#### 酸性雨に関する調査研究

-酸性雨成分とエアロゾルとの関係について-

湯川幸郎 児玉仁 久米均\*

## 1 はじめに

酸性雨は、直接雨滴に酸性物質が取り込ま れたり、水滴中で酸性物質が生成して生ずる ものである。<sup>1)</sup>

よって、酸性雨の状況を評価するには、pH だけでなく酸性雨に溶け込んでいる陽イオン 及び陰イオンについての検討が必要であり、 いわゆる酸性能力 (nss-SO<sub>4</sub><sup>2+</sup>+NO<sub>3</sub><sup>-</sup>+nss-Cℓ<sup>-</sup>)、中和能力 (nss-Ca<sup>2+</sup>+NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) といわ<sup>'</sup> れている要因についても併せて考えることが 必要である。<sup>2)</sup>

また、酸性雨の問題は降水のみに限定され る現象でなく、酸性雨現象の約半分を含むと 推定されている非降水時の大気中のエアロゾ ルすなわち乾性沈着現象を検討しないでおく ことは、現象の理解のうえで大きな欠落部分 を残しておくことになる。<sup>3)</sup>

本県では、昭和58年環境庁第1次酸性雨対 策調査と時期を同じくし、雨水成分調査を継 続的に実施してきており、これまで<sup>4~5)</sup>、市街 地が、バックグランド地や後背地にくらべて 降水中の成分濃度が高く、nss-SO4<sup>2-</sup>、nss-Ca<sup>2+</sup> および夏期のNH4<sup>+</sup>の比較的多くの量が、ウ オッシュアウトによる局地的な取り込みがな されているということを報告した。

しかし、これまでは降水および降雪のみの 検討であったため、前報<sup>5)</sup>ではアンダーセン エアーサンプラーを用いて大気中のエアロゾ ルを粒度別3段に分級捕集し、これと降水中 成分の関係について解析を行ったが、降水中 とエアロゾル中の成分量の関係については、 若干の傾向をみることしかできなかった。

そこで今回は、大気中での各成分の存在形 態や季節的変動等についてさらに詳細な検討 をするために、大気中のエアロゾルを粒度別 3段分級捕集から9段に分級捕集にして解析 を行ったので報告する。

## 2 調査方法

2.1 調查地点

調査地点を図1に、調査地点の特徴及び調 査項目を表1に示した。

2.2 調査期間

2.2.1 降雨調查

平成5年4月から平成6年3月の52週を対 象とした。(本山は、冬期を除く)

2.2.2 エアロゾル調査

平成5年6月から7月の6週および11月の 4週を対象とした。これと併わせ、この期間 中降雨も採取した。

2.3 採取方法

原則として月曜日14時から次週月曜日14時 までの7日間を1検体とした。採取装置を図 2に示した。

2.3.1 降雨調查

ろ過式採取器を用い、得られた試料は0.8 μmのメンブランフィルターでろ過したもの を検体した。

\* 現 生活環境部 環境保全課





図2 採取装置

|--|

봐노		<b>調本地点の時</b> 御	調査	項目	
地点	武 <u></u> 国 场 内	調査地点の存取	降雨	エアロゾル	
中通	秋田市 秋田保健所屋上	海岸から約5kmの市街地、標高46m。	0	0	
八橋	秋田市 環境技術センタ 一敷地内	中通から南へ約3kmの市街地、海岸か ら約1km。		· O	
仁別	秋田市 旭川ダム管理事 務所屋上	中通から北東へ約12㎞の近山間部、海 岸から約20㎞、標高約115m。	0	0	
船川	男鹿市 船川局舎屋上	中通から北西へ約28km海岸から0.3km。	0		
本山	男鹿市 NTT本山無線 中継所地内	中通から北西へ約40㎞の山頂。海岸からの距離約3㎞、標高約650m。	0	:	

## 2.3.2 エアロゾル調査

アンダーセンエアーサンプラーを用い、一 定流量(28.3ℓ/min)で吸引し、8段の各ス テージと最後に取り付けられたバックアップ フィルターによって9段に分級捕集した。試 料捕集板にはステンレス鋼板を用いた。

捕集ろ紙にはFluoropore-80mmø(住友 電工製、4フッ化エチレン樹脂製フィルター AF07P)を用いた。試料採取前後のろ紙は、<sup>降</sup> 50%-CaCℓ₂で調湿済みのデシケータに48 \* 時間放置し恒量とした後、粉じん量を測定し 量 た。粉じん採取後のろ紙は、5mm幅程度に裁(mm) 断し、各ステージ毎に50mℓの目盛り付き比色 試験管に入れた。これにアセトン2mℓを加え、 超音波抽出(10min)した。これに、水2mℓ、 4mℓ、10mℓと段階的に加えながら、さらに3 回抽出を行ったものを試料とした。

- 2.4 調査項目
  - 2.4.1 降雨項目

降水量、pH、EC、SO<sub>4</sub><sup>2−</sup>、NO<sub>3</sub><sup>−</sup>、Cℓ<sup>−</sup>、 Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

2.4.2 エアロゾル調査

粉じん量、SO4<sup>2-</sup>、NO3<sup>-</sup>、Cℓ<sup>-</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、NH4<sup>+</sup>

2.5 分析方法

分析方法を表2に示す。

表 2 分析方法	
----------	--

分析項目	分析方法
pН	JIS K0102.12.1
EC	JIS K0102.13
SO4 <sup>2-</sup>	イオンクロマト法
NO3-	"
Cℓ-	1)
Na+	11
K+	11
Ca <sup>2+</sup>	<i>II</i>
$Mg^{2+}$	))
$\mathrm{NH_4^+}$	<i>))</i>

3 調査結果及び考察

3.1 降雨について

月別降水量及び月別の平均pHを図3、図4 に示した。降水量は、地点別に多少の差はあ るが、月別推移は概ね似通ったパターンを示 した。





検体毎でも、地点間に多少の差があるが、 週毎の変動は概ね似通った傾向を示した。

pHは、各地点とも概ねpH4.5~5.5の範囲 で推移した。

年平均では、大陸からの季節風を直接受け るバックグランド地である標高650mの本山 と都市部の中通が5.0、船川と仁別が4.8であ り、本山と中通はやや高い傾向がみられた。

月平均の最高は、中通pH5.96(4月)で、 最低は本山pH4.41(6月)であった。

また、市街地の中通ではpHの月別平均は、 4.5~5.9と変動が大きかったが、後背地の仁

-72 -

別では4.5~4.9と変動が少なかった。

降水及び非海塩粒子の平均成分濃度を表 3、表4に、また、地点分布を海岸からの距離 別に図5、図6に示した。なお、本山は冬期

表3 降水中の	)平均成	分濃度	Ē
---------	------	-----	---

間は調査が出来ないため、各地点ともに平成 5年5月~11月の平均成分濃度を図に示し た。

$\sim$			The second second			r	1	1				
		項目	pH	EC	SO4 <sup>2</sup>	NO <sub>3</sub> -	Сℓ-	Na+	K+	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	NH4 +
鄚	間			µs/cm	$\mu eq/\ell$	µeq∕ℓ	µeq∕ℓ	µeq∕ℓ	$\mu eq/\ell$	$\mu eq/\ell$	$\mu eq/\ell$	$\mu \mathrm{eq}/\ell$
Ψ	中通	(5月~11月)	5.16	24.4	51.9	14.9	81.7	72.3	1.9	17.1	19.4	28.6
1	仁別	(5月~11月)	4.94	25.3	40.9	13.7	66.6	78.6	2.2	9.8	18.0	33.2
成	船川	(5月~11月)	4.88	28.0	40.0	14.5	77.0	88.6	2.2	12.6	20.0	15.6
5	本山	(5月~11月)	5.03	21.6	32.0	9.1	72.5	64.5	3.4	9.3	14.3	15.2
年	中通	(12月~3月)	4.69	101	151	21.2	610	512	11.2	58.5	124	33.2
HFF-	仁別	(12月~3月)	4.59	74.8	112	16.6	434	350	8.2	26.1	78.2	25.7
皮.	船川	(12月~3月)	4.57	98.7	143	24.5	588	483	13.5	73.2	115 .	37.8
77	中通	(4月~11月)	4.82	31.5	70.7	19.8	90.8	78.3	3.9	21.7	20.8	42.0
T	仁別	(4月~11月)	4.60	17.9	58.1	18.3	84.3	71.2	3.1	11.9	18.0	28.4
成	船川	(4月~11月)	4.73	39.2	63.5	22.6	149	132	5.3	21.7	31.4	31.4
4	本山	(4月~11月)	4.73	30.3	49.9	16.4	102	86.3	4.9	12.2	21.7	23.6
年	中通	(12月~3月)	4.64	78.2	114	22.2	416	353	9.5	55.5	84.1	43.4
庇	仁別	(12月~3月)	4.49	81.3	100	20.9	426	365	10.2	31.5	80.0	27.6
皮	船川	(12月~3月)	4.54	92.7	120	25.2	502	435	11.4	50.9	105	37.5

# 表4 非海塩粒子の平均成分濃度

	<u> </u>	項目	nss-SO4 2 -	NO <sub>3</sub> -	nss-K+	nss-Ca <sup>2 +</sup>	nss-Mg <sup>2 +</sup>	NH4+
期	間		µeq∕ℓ	$\mu eq/\ell$	µeq∕ℓ	µeq/ℓ	µeq∕ℓ	µeq∕ℓ
W	中通	(5月~11月)	43.2	14.9	0.4	13.9	3.0	28.6
-4-	仁別	(5月~11月)	31.5	13.7	0.6	6.4	_	33. 2
成	船川	(5月~11月)	29.3	14.5	0.3	8.9	_	15.6
5	本山	(5月~11月)	24.2	9.1	2.0	6.5	-	15.2
年	中通	(12月~3月)	89.3	21.2	0.4	13.9	3.0	33. 2
宦	仁別	(12月~3月)	70.3	16.6	0.5	10.7	—	25.7
反	船川	(12月~3月)	84.6	24.5	3.5	34.8	4.8	37.8
जर	中通	(4月~11月)	62.1	19.8	4.0	15.3	13.4	42.0
T	仁別	(4月~11月)	49.6	18.3	1.6	8.8	1.7	28.4
成	船川	(4月~11月)	55.7	22.6	2.5	15.9	1.4	31.4
4	本山	(4月~11月)	39.6	16.4	3.1	8.5	2.0	23.6
年	中通	(12月~3月)	89.3	22. 2	0.4	36.2	7.5	43.4
度	仁別	(12月~3月)	56.3	20.9	2.5	15.6	—	27.6
,۶۷	船川	(12月~3月)	68.1	25.2	2.1	32.1	5.4	37.5

▶ -は負の値を示す

-73-



図5 降水中のpH及びイオン当量濃度



図 6 降水中のpH及び非海塩粒子の平均濃度

各調査地点ともに、Na<sup>+</sup>を指標として各成 分における非海塩成分量を計算した。nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は、本山に比べ中通が2倍くらい高い 値を示しており、中通に硫黄酸化物の主要な 発生源が存在することを示していると考えら れる。また、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の発生源が存在しないと思 われる仁別は、中通に次いで高い値を示して いるが、これは中通等からの拡散、移流によ ってもたらされたと推測される。

NO<sub>3</sub>-は、中通と船川及び仁別がほぼ同様 な値を示した。これは、ほとんどが化石燃料 の燃焼で生じたNO<sub>x</sub>が光化学反応を受けて NO<sub>3</sub>-となり雨水中に取り込まれるが、NO<sub>x</sub> からNO<sub>3</sub>-として降水中に取り込まれるまで には数時間を要し、この間に汚染気塊は発生 源からかなりの距離を輸送されることにな る。したがって、3地点がほぼ同様な値を示 したことは、NO<sub>x</sub>の発生源からの反応を含む 移流変質によるものと考えられる。<sup>6)</sup>

nss-K<sup>+</sup>は、市街地よりもバックグランド地 が高い値を示しており、土壌起源が主である と思われる。

Ca<sup>2+</sup>は、土壌やコンクリートに多く含まれ ているため、道路粉じんが大きな発生源にな っており<sup>1)</sup>、また、そのほとんどが粗大粒子中 (11~2.1μm)に含まれているため、降水時 には発生源の近傍においてウオッシュアウト されるといわれているが<sup>7)</sup>、やはり発生源が 多い市街地の中通や船川で高い値を示した。

NH<sub>4</sub>+は、仁別、中通の順で高い値を示した。仁別が高い値を示したのは、局地的な取り込みによるものと思われる。

ウオッシュアウトおよびレインアウトによ る取り込みについて考えた場合、海岸からの 距離が3km標高650mの本山は、付近に発生 源がなく標高も高いために、ウオッシュアウ トによる取り込みはほとんどなく、レインア ウトによる取り込みが大部分と考えられ、降 水中の平均成分濃度は他の測定地点に比較し て低い値を示している。

前述のように、各地点における降水量には 多少の差はあるものの、週毎の変動は似た傾 向があり、中通、仁別、船川および本山の測 定地点では、同一の雨雲によりもたらされる 降水が多いと考えた場合、市街地の中通およ び船川また中通からの拡散、移流が考えられ る仁別と本山のイオン濃度の差の大部分は、 レインアウトによる取り込みと考えられる。

非海塩粒子については、図6より本山と中 通、仁別および船川にnss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の成 分に顕著な差がみられ、これらの成分がレイ ンアウトにより地域的に取り込まれているの ではないかと考えられる。

また、距離減衰についてみた場合、海岸から0.3Kmにある船川、5Kmの中通および約20Kmの仁別の降水および非海塩粒子の平均成分濃度は、NO<sub>3</sub>-および海洋起源と考えられるNa<sup>+</sup>、C $\ell$ <sup>-</sup>、Mg<sup>2+</sup>の各成分について、船川、中通がほぼ同様な値を示し、仁別が低くなる距離減衰パターンを示していた。

3.2 降水中のイオン比とpHの関係につ いて

pHは、陰イオン及び陽イオン双方の濃度に より影響されている。加藤ら<sup>8)</sup>は、陰イオンの 計に対する陽イオンの比をとり降水のpHの 関係をみた結果、Ca<sup>2+</sup>はややばらつきがみら れるものの陰イオンとの比はpHと正比例の 関係があること、また、Ca<sup>2+</sup>以外の成分はpH との明らかな関係はみられなかったと述べて いる。

そこで、降水のpH値を変動させる要因をみ るために、陰イオンが降水のH<sup>+</sup>を増加させる 酸性能力を持つものの、陽イオンがそれを抑 制させる中和能力を持つという考えに立ち、 陰イオンの計 (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>+NO<sub>3</sub><sup>-</sup>+Cℓ<sup>-</sup>) に対す る陽イオンの比をとり、pHとの関係をみるこ とにした。市街地である中通の平成5年度に おける一週間毎の降雨について、陰イオンの 計に対するCa<sup>2+</sup>およびNH<sub>4</sub>+の比をとり、そ の結果を図7、図8に示した。





Caイオンが少ない場合はばらつきがあっ たが、[Ca<sup>2+</sup>]/〔全陰イオン〕の%が高くな るにつれて、また30%以上のときはあきらか に正比例の関係にあることが推定された。

また、 $Ca^{2+}$ とともに降水のpHを中和させ るといわれているNH<sub>4</sub>+については、大気中 のNH<sub>4</sub>+の存在形態がほとんど (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>ま たはNH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>の塩の形で存在している<sup>9)</sup>と 考えられ、また、図8より各地点ともにpHと の明らかな関係が認められないため、降水の

-75-

pHに与える影響は小さいものと考えられる。 これらのことから、降水のpHを高める主な 要因はCa<sup>2+</sup>が大きな関係をもたらしている のではないかと思われる。

3.3 エアロゾルについて

エアロゾルの粒度分布の測定は、汚染のパ



図9 各地点におけるエアロゾルの累積粒度分布曲線

-76-

ターンを把握しエアロゾルの発生源との関係 あるいは挙動を知るうえで重要な手掛かりと なるといわれている。<sup>10)</sup>

そこで、各イオンの局地的な特徴を見るた めにアンダーセンサンプラーを使用し、各地 点のエアロゾルの粒度分布を検討してみた。

各地点のエアロゾルの累積粒度分布曲線お よび粒度分布曲線<sup>10)</sup>を、図9、図10に示した。

大気エアロゾル粒子の質量粒度分布は一般 に粒径 2 $\mu$ m付近を境とし0.5~1 $\mu$ mと4 ~5 $\mu$ mに項点を持った「2山型」を示すとい われており<sup>11,12</sup>、また、2 $\mu$ m以上は機械的粉 砕や自然発生源から生じた粒子、2 $\mu$ m以下 は燃焼過程や大気化学反応により生じる二次 生成粒子といわれている。<sup>13)</sup>

よって粗大粒子を2µm以上、微小粒子を 2µm未満とすることとした。

SQ4<sup>2-</sup>は、ガス状大気汚染物質である硫黄酸化物が酸化され生成するとされており、粒度分布は微小粒子側に偏っているという報告があるが<sup>111</sup>、今回の調査でも各地点ともに1.1 $\mu$ m以下の範囲に集中しており同様な結果であった。

NO<sub>3</sub><sup>-</sup>は、各地点ともに2.1~3.3µmにピー クがやや見えるものの全体に存在していた。

これは、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>はほとんどが化石燃料の燃 焼で生じたNO<sub>x</sub>が光化学反応を受けて生成 されるため、光化学反応の進み具合により変 化し、微小粒子側にはガス状大気汚染物質で ある二酸化窒素の酸化により生成された HNO<sub>3</sub>ガスとNH<sub>3</sub>ガスとの反応により生じ たNH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>の形態で、粗大粒子側にはHNO<sub>3</sub> ガスと海塩由来のNaC  $\ell$  との反応により生 じたNaNO<sub>3</sub>の形態で存在している<sup>11)</sup>ためで ないかと思われる。

Na+およびCl-は、両イオン共に粗大粒子

側に存在していた。

 $C\ell$ -の粗大粒子側における形態は、海塩粒 子のNaC $\ell$ であると思われるが、大気中で NO<sub>2</sub>から生成したHNO<sub>3</sub>とNaC $\ell$ との反応 により海塩粒子からのC $\ell$ -の損失が生 じ<sup>14)</sup>、粒子状物質中のC $\ell$ -/Na<sup>+</sup>モル比が海 水組成の比より小さくなるいわゆるクロリ ン・ロスにより、大気中の粒子状物質のC $\ell$ -/ Na<sup>+</sup>モル比は降水成分のC $\ell$ -/Na<sup>+</sup>モル比と 異なっていた。

NH4<sup>+</sup>は、SO4<sup>2-</sup>と同様に粒度分布は微小粒 子側に偏っていた。

大部分のNH<sub>4</sub>+は、人間の生活や生産活動 あるいは土壌中の微生物の働き等により発生 したNH<sub>3</sub>ガスが、大気中でH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>ミストや HNO<sub>3</sub>ガスあるいはHC  $\ell$  ガスと反応して生 成される<sup>11)</sup>ことによると思われる。

Ca<sup>2+</sup>はは2.1µm以上の粗大粒子側に存在 しており、土壌やコンクリートに多量に含ま れているため市街地である中通および八橋で はおのおの仁別の4倍程度の量であった。

後背地である仁別は、低レベルで全体の範 囲に存在していた。

K<sup>+</sup>は、微小粒子側に偏っており秋に高い傾 向が見られた。

これは、K+は稲わら等の植物体を燃焼させ た灰に多く含まれている<sup>15)</sup>ことから、秋期の 稲わら焼きの際に発生した灰などによる微小 粒子が、この季節にK+の濃度が高くなる原因 のひとつではないかと考えられる。

Mg<sup>2+</sup>は、海塩由来のイオンとされており、 Na<sup>+</sup>と同様に粗大粒子側に存在していた。

エアロゾルの粒度分布範囲は、粗大粒子側 には、Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>およびC $\ell^-$ 、微小粒 子側にはSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>およびK<sup>+</sup>が、また NO<sub>3</sub><sup>-</sup>は全体に存在していた。



図10 各地点におけるエアロゾルの粒度分布曲線

-78-

地点別および季節別の相違は、仁別におけ る秋期のNO₃<sup>-</sup>が粗大粒子側にやや偏ってい た以外は、各成分共に特に目立った相違は認 められなかった。

3.4 エアロゾルの粗大粒子と降水のイオ ン平均濃度の関係について

大気中の粒子状物質の降水によるウオッシ ユアウトの影響を調査した結果、粒径 5 µm 付近の比較的大きな粒子は降水によって大部 分が大気中から除去されるが、粒径0.5µm付 近の粒子は必ずしも降水によって除去される とは限らないという報告がある<sup>16)</sup>、また、粒子 状物質は、粒径の大きいものほど慣性衝突に より雨滴に取り込まれやすいが、粒径が非常 に小さくなると今度はブラウン運動により雨 滴に取り込まれやすくなるので、一番捕捉さ れにくい粒子のは粒径は0.1µm付近と考え られているという報告もある。<sup>17)</sup>

よって、これらから雨滴に取り込まれにく い微小粒子に比べ、粗大粒子の成分は降水中 に取り込まれやすく、雨滴に取り込まれた粗 大粒子の成分がpHに微妙に影響を与えてい るのではないかと考えることができる。

エアロゾルの粒度分布曲線および累積分布 曲線より、粗大粒子側にはNa<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> およびC  $\ell$ <sup>-</sup>の大部分が存在しているのが認 められている。しかし、前述のように粗大粒 子側のC  $\ell$ <sup>-</sup>は海塩粒子のNaC  $\ell$  であると思 われ、pHに影響を与えないと思われる。

そこで、雨滴に陽イオンの粗大粒子が取り 込まれやすいことを確認するために、エアロ ゾル調査を実施した時の降水のイオン平均濃 度の成分組成比と、陽イオンで大気中ではガ ス状で存在しないCa<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>およびK<sup>+</sup> のエアロゾル中の粗大粒子の成分組成比を検 討してみた。 降水のイオン平均濃度の成分組成比を表5 に、イオン当濃度比を図11に示した。

梅雨期の降水の $Ca^{2+}$ 平均濃度は、中通13.4  $\mu eq$ 、発生源のない仁別は0.7 $\mu eq$ と大きな差 が見られた。 $NO_3^-$ は同濃度であったが、他成 分の濃度は仁別では中通の70%程度の濃度で あった。また、当量濃度比については、 $Ca^{2+}$ および $H^+$ の当量濃度比に大きな差が見られ たが、その他の成分はほぼ同様であった。

前述のとおり、粗大粒子を2µm以上、微小 粒子を2µm未満として、粗大、微小粒子状物 質それぞれのイオン平均濃度を表6に、イオ ン当量濃度比を図12に示した。

中通、仁別ともにCa<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>および Cℓ<sup>-</sup>の大部分が粗大粒子に、SO4<sup>2-</sup>、NH4<sup>+</sup>お よびK<sup>+</sup>の大部分は微小粒子に含まれており、 そのうちSO4<sup>2-</sup>、NH4<sup>+</sup>で90%弱を占めてい た。

粗大粒子および降水中の陽イオン組成比を 表7および図13に示した。

粗大粒子中と降水中との陽イオン組成比 は、仁別梅雨期が少しずれているものの、中 通ではCa<sup>2+</sup>が粗大粒子41.0%、降水が44.8 %、また、仁別秋期ではNa<sup>+</sup>が粗大粒子62.8 %、降水が62.1%と非常によく一致しており、 これらのことから、Ca<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>およびMg<sup>2+</sup>ら の粗大粒子成分が、降雨によりウオッシュア ウトされて降水中に取り込まれ、pHに影響を 与えているのではないかと思われる。

表5 降水中のイオンの平均濃度

単位:µeq/ℓ

単位:µeq/m<sup>3</sup>

· · · · ·

		H+	Ca <sup>2+</sup>	Na+	$\mathrm{NH_4^+}$	Mg <sup>2+</sup>	K+	SO4 <sup>2</sup> -	NO3-	C <i>l</i> -
中通 (n=6)		15.6	13.4	11.6	39.8	3.4	1.5	58.5	23.1	12.7
/	梅雨期(n=6)	23.6	0.7	7.2	26.4	2.6	1.1	34.3	22.9	9.1
1	秋 期(n=4)	14.0	17.5	196.4	28.2	44.7	5.5	68.9	16.0	134.1
נימ	全 体(n=10)	19.8	7.4	82.9	27.1	19.4	2.9	48.1	20.1	59.1
				· .					1. S.	

表6 粒子状物質中のイオンの平均濃度

			Ca <sup>2+</sup>	Na+	NH4+	Mg <sup>2+</sup>	K+	SO4 <sup>2</sup> -	NO <sub>3</sub> -	C <i>l</i> -
市泽	(m - 6)	粗大	3.2	3.2	1.1	1.0	0.4	2.8	2.2	1.8
中通(n三 b	(II— 0)	微小	0.4	1.4	16.2	0.2	0.8	14.9	1.1	0.3
	梅雨期	粗大	0.7	2.5	0.4	0.5	0.3	1.3	1.1	1.0
	(n = 6)	微小	0.5	1.3	13.9	0.1	0.6	13.5	0.7	0.2
仁	秋期	粗大	0.8	7.8	0.1	1.4	0.2	1.9	1.6	8.3
別	(n=4)	微小	0.1	1.6	9.9	0.2	0.8	12.7	0.4	0.7
	全体	粗大	0.7	4.6	0.3	0.8	0.3	1.5	1.3	3.9
	(n=10)	微小	0.3	1.4	12.3	0.1	0.7	13.2	0.6	0.4

表 7	粗大粒子	及び降水	の陽イ	オン	組成比
-----	------	------	-----	----	-----

単位:%

			Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	$Mg^{2+}$	K+	合 計
中、選	(6)	粗大	41.0	41.1	12.8	5.1	100
中週	(n- 0)	降水	44.8	38.8	11.4	5.0	100
	梅雨期	粗大	17.1	62.8	11.6	8.5	100
	(n = 6)	降水	6.0	62.1	22.4	9.5	100
一仁	秋 期	粗大	7.6	76.7	13.5	2.2	100
別	(n=4)	降水	6.6	74.4	16.9	2.1	100
	全体	粗大	11.1	71.6	12.8	4.5	100
1	(n=10)	降水	6.6	73.6	17.2	2.6	100

-80-



図11 降水中のイオン当量濃度比



図12 粒子状物質のイオン当量濃度比

図13 粒大粒子および降水の陽イオン組成比

## 4 まとめ

酸性雨の状況を評価するには、pHだけでな く酸性雨に溶け込んでいるイオンや非降水時 の大気中のエアロゾルについても併せて検討 し解析を行う必要がある。

そこで、降水によるエアロゾルの取り込み 過程を解明するため、降水と粒子状物質の同 時調査を実施した。ここでは、粗大粒子中と 降水中の陽イオン組成比について検討してみ た。

 pHの年平均では、大陸からの季節風を 直接受けるバックグランド地である標高
 650mの本山と都市部の中通が5.0と高 く、船川と仁別が4.8であり、本山と中通 はやや高い傾向がみられた。

2) 降水および非海塩粒子中の平均成分濃

-81-

濃度は、共にバックグランド地である標 高650mの本山と他の測定地点とは、大き な差が認められた。

ほとんど全てレインアウトにより取り 込まれていると思われる本山と異なり、 他の地点でウオッシュアウトによる影響 が大きくみられ、また、海洋起源が主で ある成分の距離減衰や汚染源から排出さ れる成分の拡散、移流が認められた。

- 3)降水中の全陰イオンと陽イオンの比を とりpHとの関係を調べた結果、降水の pHを高める主な要因はCa<sup>2+</sup>であること がわかった。
- エアロゾルの粒度分布範囲は、粗大粒 子側にはNa<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>およびC<sup>ℓ</sup><sup>-</sup>、 微小粒子側にはSO<sup>42-</sup>、NH<sup>4+</sup>およびK<sup>+</sup> が、また、NO<sup>3-</sup>は全体に存在していた。
- 5) 粗大粒子と降水成分中の陽イオン成分 組成比は非常によく一致しており、粗大 粒子成分が降水によってウオッシュアウ トされ、pHに影響を与えているのではな いかと思われる。

## 参考文献

- 1) 村野健太郎:酸性雨と酸性霧 裳華房
- 2)加藤善徳、矢本てるみ:日本各地の降水のpHと酸性能力 横浜市環境科学研究所 年報 第17号 1993
- 古明地哲人、朝来野国彦:乾性降下物採 集法およびその化学成分特性の検討 大気
   汚染学会誌 第29巻 第2号 1994
- 4)児玉仁、井島辰也、成田理、久米均:市 街地と後背地における酸性雨及びその降水 成分に関する調査研究 秋田県環境技術セ ンター 第19号 (1991)

- 5)児玉仁、井島辰也、久米均:酸性雨に関する調査研究-Washoutに関する考察-秋田県環境技術センター第20号(1992)
- 6)古明地哲人:乾性、湿性降下物中化学成 分と降下量の地点特性 東京都環境科学研 究所年報 1991
- 7)島田ひろ子、張山嘉道、緒方行治:川崎
  における酸性雨(第1報)-臨海部の実態と
  地域特性-川崎公害研究所年報 第19号
  1993
- 8)加藤善徳、草野一、鶴田治雄:降水及び 粒子状物質の同時調査 酸性雨に関する調 査研究報告書 横浜市環境科学研究所年報 1993.3
- 9)牧野宏、才木義夫、野島秀子:雨水成分と大気汚染との関係 全国公害研会誌
  Vol.1 No.2
- 10)藤村満、橋本芳一:アンダーセン・サン プラーによるエアロゾルの粒度分布の解析 BUNSEKI KAGAKU VOL. 24 (1974)
- 11)大野達雄:大津市地域におけるエアロゾルとそのイオン成分の粒度分布と季節変動 滋賀県立衛生環境センター年報 1991
- 12) 笠原三樹夫:大気中における粒子の挙
  動-生成・変質・除去- 大気汚染学会誌
  第29号 第6号 1994
- 13) 松本光弘:田園都市地域におけるエアロ ゾルの無機イオン成分 大気汚染学会誌第21号 第6号 1986
- 14) 鈴木伸、編:大気環境の科学、I、大気の光化学東京大学出版会 1979
- 15)斎藤勝美、武藤一、滝澤行雄、小玉幹夫:稲わら焼却灰の化学組成について 第30回大気汚染学会講演要旨集 1989

-82-

- 16)小林英生、橋本芳一:エアロゾルの粒度 分布に対する降水の影響 第17回大気汚染 研究全国協議会大会講演要旨集 1976
- 17) 玉置元則:大気の汚染と雨水の酸性化–
  我が国の酸性雨の現状と課題 PPM–
  1984/3