

香川県における降水過程を含む大気中の酸性成分に関する調査 (第1報)

Acid Substance including Wet Deposit in Atmosphere in Kagawa Prefecture (I)

勝間 孝 石川 英樹 西原 幸一 合田 順一
Takashi KATSUMA Hideki ISHIKAWA Kouichi NISHIHARA Jun'ichi GOUDA

Acid rain is classified by the two processes through which it reaches the ground. One is called wet deposit which is absorbed by rain, snow or fog and the other is dry deposit by which acid gasses and acid particles are attached to the surface of plants and buildings.

Acid Rain in Kagawa Prefecture had been surveyed through just one rainfall (only wet deposit). Filtered sample (the mixture of wet deposit and dry deposit) was also surveyed in a seven-day period. Acid rain was not surveyed in each wet deposit and dry deposit.

Kagawa Prefecture has participated in The Second National Rain Survey (I) and has gained the data of wet deposit and dry deposit. Therefore, this annual report focuses on acid substances including wet deposit in atmosphere in Kagawa prefecture, and incorporates previous knowledge about wet deposit, dry deposit, neutral substances and acid substances. This study utilized all existing data to analyze each of the aforementioned categories.

はじめに

石油や石炭などの化学燃料を燃焼させるとSO_xやNO_xが発生し、それらはやがて大気中で酸性化し硝酸や硫酸に変化して酸性雨が生ずる。生じた酸性雨は大気中に数日間滞留し、最終的に地上に沈着し生活環境を含む生態系を酸性化する。その結果酸性雨は森林、土壌、陸水、文化財をはじめとする器物や建築物などに種々の影響を与える。¹⁾

酸性雨は二つの経路で地表に達する。一つは酸性物質が雨や霧などに溶け込んだ状態で地表に達する湿性沈着であり、もう一つは酸がガスや微粒子のまま地表に達する乾性沈着である。香川県では環境庁ろ過式による一週間毎に採取した雨水(湿性沈着と乾性沈着が混在した雨水)や一雨ごとの雨水(湿性沈着のみの雨水)の調査をこれまで行ってきた。

全国公害研協議会酸性雨調査研究部会では平成7年度から平成9年度までの夏季と冬季に“全国第二次酸性雨

調査(I)大気中での降水過程を含む酸性成分の動態に関する調査研究”を実施し、各年度ごとの調査結果^{2), 3), 4)}の報告を行った。

香川県はこの調査に参加して酸性雨の湿性沈着と乾性沈着のデータを得た。また乾性沈着に関するデータは今回初めてであった。

この所報で香川県のデータをまとめて香川県における降水を含む大気中の酸性成分に関する調査結果を報告する。

調査方法

1. 調査地点

香川県高松合同庁舎屋上(高松市松島町一丁目17番28号)

2. 調査期間

平成7度 冬季（1/22～1/26, 1/29～2/2）
平成8度 夏季（6/17～6/21, 6/24～6/28）
平成9度 夏季（6/16～6/20, 6/23～6/27）
冬季（1/19～1/23, 1/26～1/30）

本県ではこの調査を平成7年度冬季から始めたので平成7年度の夏季のデータを得ていない。また平成8年度冬季に関しては調査期間中に採取場所である高松合同庁舎で外壁の塗装を行っていたのでサンプリングを行うことができなかった。よって平成8年度冬季のデータも得られなかった。この調査期間3年間で夏季、冬季それぞれ2回ずつの調査結果を得たのでその結果を以下のよう
にまとめた。

3. 採取方法

高密度ポリエチレン製バケツ〔トスロン密閉容器（白色、直径300mm、高さ386）〕を高松合同庁舎屋上の床面から1mの高さに風で転倒しないように3個設置した。

4. 回収及び前処理

中性洗剤で洗浄後イオン交換水で十分すすぎ乾燥させた後、蓋をして重さを測定したバケツを用いて1日試料を採取し重さを測った。

降雨があった場合、試料をイオン交換水30ml以上で洗浄したメンブランフィルター（孔径0.45μm）でろ過し、粒子が付いたフィルターをデシケーター中室温で保存した。ろ液についてはさらにECとpHを測定した後、冷蔵庫で保存した。これを湿性試料とした。

降雨がなかった時はバケツにイオン交換水300mlを入れて降雨があった場合と同様の処理を行った。これを乾性試料とした。

5. 測定及び分析法

留水量：試料前後の重量差を求め1gを1mlとして求めた。

降水量：留水量をバケツ捕集面積で割って求めた。

EC, pH, SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ ：酸性雨等調査マニュアル（平成2年3月 環境庁 大気保全局）に従った。

不溶解性成分

[カルシウムイオン(Ca^{2+})]

[マグネシウムイオン(Mg^{2+})]

：酸性雨調査マニュアル（前掲）に従った。

調査結果及び考察

3-1. 湿性沈着量

夏季および冬季の調査期間中の湿性沈着量を表1、表2にまた表3に降水日の日平均降水湿性沈着量を表3に示す。表4と表5には夏季と冬季の濃度表を示す。

表1-2から降水が最も多かったのは平成8年度6月20日～21日にかけて採取した雨で91.1mmで、最も少なかったのは平成8年6月19日～20日にかけて採取した雨で0.7mmであった。この調査期間中で採取した雨は夏季で177.0mm、冬季で4.2mmであった。また湿性沈着量を夏季と冬季で比較したところすべての成分で夏季が冬季を上回った。これは夏季のほうが採取した日が多く、降水量も多かったためである。

この調査期間中において海塩性成分の影響が考えられる SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 及び K^+ 成分の海塩性成分を調べてみた。その結果 SO_4^{2-} で178.7mg/m³中2.9mg/m³、 Ca^{2+} で16.4mg/m³中0.4mg/m³及び K^+ の項目においては2.9mg/m³中0.9mg/m³であり殆どその影響は無かった。

表3に示した降水日の日平均湿性沈着量で NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 及び nss-SO_4^{2-} 項目で冬季より夏季のほうが高くなっていた。

表4、表5からpHの最も低かったのは平成7年度1月22日～1月23日に採取された降雨でpH4.1、最も高かったのは平成8年6月19日～6月20日に降った雨でpH6.2であった。pHの夏季の平均値は5.0、冬季の平均値は4.4と冬季が夏季より低い値であった。平均濃度で各成分をみるとすべての成分で冬季のほうが高かった。

表1 夏季調査期間中の湿性沈着量

調査期間	mm	H ⁺ mg/m ²	SO ₄ ²⁻ mg/m ²	NO ₃ ⁻ mg/m ²	Cl ⁻ mg/m ²	Na ⁺ mg/m ²	K ⁺ mg/m ²	Ca ²⁺ mg/m ²	Mg ²⁺ mg/m ²	NH ₄ ⁺ mg/m ²	nss-SO ₄ ²⁻ mg/m ²	nss-Ca ²⁺ mg/m ²	nss-K ⁺ mg/m ²
H8. 6.17~6.18	2.0	0.00	10.6	5.6	1.2	0.7	0.3	2.1	0.2	4.6	10.4	2.1	0.3
6.19~6.20	0.7	0.00	2.0	1.2	3.6	2.4	0.3	2.6	0.3	0.3	1.4	2.5	0.3
6.20~6.21	91.1	0.00	2.2	3.0	0.5	0.2	0.1	0.8	0.1	2.4	2.1	0.8	0.1
6.24~6.25	7.7	0.30	65.6	20.9	3.6	2.7	0.9	1.8	0.0	15.5	64.9	1.7	0.3
6.25~6.26	50.3	0.23	27.3	8.7	2.5	1.1	0.3	3.8	0.3	6.2	27.0	3.8	0.3
6.26~6.27	2.7	0.44	48.8	12.1	5.0	3.5	0.5	3.0	0.5	13.6	47.9	2.9	0.3
6.27~6.28	2.8	0.10	11.1	2.7	0.7	0.2	0.2	0.7	0.1	3.5	11.0	0.7	0.3
H9. 6.19~6.20	19.7	0.06	11.1	5.6	1.5	0.9	0.3	1.6	0.2	3.5	10.9	1.6	0.3
合計	177.0	1.13	178.7	59.8	18.6	11.7	2.9	16.4	1.7	49.6	175.8	16.0	2.0

*)表中のnss-は非海塩性成分(non sea salt)を表す
以下同じ

表2 冬季調査期間中の湿性沈着量

調査期間	mm	H ⁺ mg/m ²	SO ₄ ²⁻ mg/m ²	NO ₃ ⁻ mg/m ²	Cl ⁻ mg/m ²	Na ⁺ mg/m ²	K ⁺ mg/m ²	Ca ²⁺ mg/m ²	Mg ²⁺ mg/m ²	NH ₄ ⁺ mg/m ²	nss-SO ₄ ²⁻ mg/m ²	nss-Ca ²⁺ mg/m ²	nss-K ⁺ mg/m ²
H7. 1.22~1.23	0.8	0.06	23.7	16.7	10.9	3.2	1.1	11.1	0.8	5.6	22.9	11.0	1.0
H9. 1.22~1.23	3.4	0.11	5.5	12.8	2.4	1.1	0.2	2.8	0.3	0.9	5.2	2.7	0.1
合計	4.1	0.17	29.2	29.4	13.3	4.4	1.3	13.9	1.1	6.5	28.1	13.7	1.1

表3 夏季および冬季調査期間中の降水日の日平均湿性沈着量

調査期間	日数	H ⁺ mg/m ² /d	SO ₄ ²⁻ mg/m ² /d	NO ₃ ⁻ mg/m ² /d	Cl ⁻ mg/m ² /d	Na ⁺ mg/m ² /d	K ⁺ mg/m ² /d	Ca ²⁺ mg/m ² /d	Mg ²⁺ mg/m ² /d	NH ₄ ⁺ mg/m ² /d	nss-SO ₄ ²⁻ mg/m ² /d	nss-Ca ²⁺ mg/m ² /d	nss-K ⁺ mg/m ² /d
夏季	8	0.141	22.34	7.48	2.33	1.46	0.36	2.05	0.21	6.20	21.97	1.99	0.25
冬季	2	0.084	14.59	14.71	6.64	2.18	0.63	6.95	0.55	3.26	14.05	6.87	0.55

表4 夏季調査期間中における湿性沈着物の平均濃度

調査期間	mm	pH	EC μS/cm	SO ₄ ²⁻ mg/l	NO ₃ ⁻ mg/l	Cl ⁻ mg/l	Na ⁺ mg/l	K ⁺ mg/l	Ca ²⁺ mg/l	Mg ²⁺ mg/l	NH ₄ ⁺ mg/l	nss-SO ₄ ²⁻ mg/l	nss-Ca ²⁺ mg/l	nss-K ⁺ mg/l
H8. 6.17~6.18	2.0	5.7	27.3	5.35	2.82	0.63	0.37	0.17	1.03	0.09	2.33	5.26	1.02	0.16
6.19~6.20	0.7	6.2	28.1	2.96	4.14	0.71	0.29	0.14	1.12	0.07	3.25	2.89	1.11	0.13
6.20~6.21	91.1	5.3	7.3	0.72	0.23	0.04	0.03	0.01	0.02	0.00	0.17	0.71	0.02	0.01
6.24~6.25	7.7	4.5	26.9	3.55	1.13	0.33	0.14	0.04	0.50	0.04	0.81	3.51	0.49	0.03
6.25~6.26	50.3	5.0	7.6	0.97	0.24	0.10	0.07	0.01	0.06	0.01	0.27	0.95	0.06	0.01
6.26~6.27	2.7	4.4	27.5	4.07	0.97	0.26	0.09	0.06	0.25	0.03	1.29	4.05	0.25	0.06
6.27~6.28	2.8	4.6	28.5	4.01	2.02	0.53	0.34	0.12	0.59	0.07	1.28	3.92	0.58	0.11
H9. 6.19~6.20	19.7	5.4	12.4	1.34	0.53	1.61	0.94	0.05	0.35	0.11	0.47	1.10	0.31	0.02
平均	177.0	5.0	12.4	1.57	0.58	0.29	0.16	0.03	0.19	0.02	0.48	1.53	0.18	0.02

表5 冬季調査期間中における湿性沈着物の平均

調査期間	mm	pH	EC μS/cm	SO ₄ ²⁻ mg/l	NO ₃ ⁻ mg/l	Cl ⁻ mg/l	Na ⁺ mg/l	K ⁺ mg/l	Ca ²⁺ mg/l	Mg ²⁺ mg/l	NH ₄ ⁺ mg/l	nss-SO ₄ ²⁻ mg/l	nss-Ca ²⁺ mg/l	nss-K ⁺ mg/l
H7. 1.22~1.23	0.8	4.1	214.1	30.63	21.53	14.10	4.17	1.40	14.38	1.00	7.22	29.58	14.22	1.25
H9. 1.22~1.23	3.4	4.5	26.7	1.64	3.81	0.71	0.34	0.05	0.83	0.10	0.28	1.55	0.82	0.04
平均	4.2	4.4	61.9	7.08	7.13	3.22	1.06	0.30	3.37	0.27	1.58	6.81	3.33	0.27

3-2. 乾性沈着量

夏季および冬季の調査期間中の乾性沈着量を表6と表7にまた無降水日の日平均乾性沈着量を表8に示す。夏季の無降水日は8日、冬季では14日であった。表8に無降水日1日あたりの平均沈着量を夏季と冬季と比較したところ表3の降水日の日平均湿性沈着量と異なり、NO₃⁻だけ夏季のほうが冬季より高くなり、それ以外の成分で

は冬季のほうが夏季より高くなった。これは夏季は降雨がある日が多かったので大気中に浮遊している微粒子の多くが雨で地表にウォッシュアウトされ大気中に浮遊している微粒子は少なく、逆に冬季は降雨のある日が少なかったので大気中に微粒子が浮遊している日は多くなり冬季に無降水日の日平均乾性沈着量が多くなったと考えられる。

表6 夏季調査期間中の乾性沈着物

調査期間	H ⁺ mg/m ²	SO ₄ ²⁻ mg/m ²	NO ₃ ⁻ mg/m ²	Cl ⁻ mg/m ²	Na ⁺ mg/m ²	K ⁺ mg/m ²	Ca ²⁺ mg/m ²	Mg ²⁺ mg/m ²	NH ₄ ⁺ mg/m ²	nss-SO ₄ ²⁻ mg/m ²	nss-Ca ²⁺ mg/m ²	nss-K ⁺ mg/m ²
H8. 6.18~6.19	0.000	2.00	1.20	3.60	2.40	0.30	2.60	0.30	0.30	1.40	2.51	0.21
H9. 6.16~6.17	0.001	1.91	1.36	0.49	0.32	0.13	0.82	0.09	0.54	1.83	0.81	0.11
6.17~6.18	0.000	1.74	4.17	0.77	0.55	0.13	2.05	0.14	0.66	1.60	2.03	0.11
6.18~6.19	0.000	1.12	4.04	1.11	0.27	0.08	4.61	0.09	0.32	1.05	4.60	0.07
6.23~6.24	0.001	0.41	0.44	0.55	0.35	0.06	0.21	0.05	0.00	0.32	0.19	0.05
6.24~6.25	0.002	1.45	1.56	0.65	0.52	0.06	0.73	0.09	0.46	1.32	0.71	0.04
6.25~6.26	0.000	3.76	1.64	0.66	0.62	0.09	1.12	0.14	0.74	3.60	1.10	0.07
6.26~6.27	0.000	1.34	0.11	0.84	0.55	0.05	1.04	0.08	0.00	1.20	1.02	0.03
合計	0.004	13.73	14.52	8.67	5.57	0.90	13.18	0.99	3.02	12.33	12.97	0.70

表7 冬季調査中の乾性沈着量

調査期間	H ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	nss-SO ₄ ²⁻	nss-Ca ²⁺	nss-K ⁺	
	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	
H7.	1.23~1.24	0.000	1.61	0.57	1.66	1.14	0.14	1.85	0.19	0.57	1.32	1.80	0.10
	1.24~1.25	0.000	2.13	0.57	2.60	1.66	0.19	2.65	0.24	0.81	1.72	2.59	0.13
	1.25~1.26	0.000	2.08	1.89	2.60	1.70	0.24	1.70	0.28	1.75	1.66	1.64	0.18
	1.29~1.30	0.000	3.69	2.89	4.64	3.36	0.43	4.55	0.47	1.14	2.85	4.42	0.31
	1.30~1.31	0.000	2.18	0.38	4.59	2.84	0.19	2.94	0.33	0.66	1.47	2.83	0.09
	1.31~2.1	0.000	5.83	5.11	7.06	5.21	0.33	4.74	0.71	1.37	4.52	4.54	0.14
H9.	2.1~2.2	0.000	1.33	0.24	3.27	2.17	0.19	2.34	0.25	0.21	0.78	2.26	0.11
	1.19~1.20	0.001	1.33	0.46	3.38	2.08	0.28	1.44	0.27	0.25	0.80	1.36	0.21
	1.20~1.21	0.002	1.40	1.23	1.17	0.74	0.08	0.57	0.11	0.55	1.22	0.54	0.05
	1.21~1.22	0.000	3.05	2.10	4.06	2.89	0.19	1.31	0.38	0.84	2.32	1.20	0.09
	1.26~1.27	0.000	1.42	1.66	0.99	0.68	0.11	1.04	0.09	0.62	1.25	1.02	0.09
	1.27~1.28	0.001	1.14	1.11	1.17	0.49	0.06	1.39	0.11	0.73	1.01	1.37	0.05
	1.28~1.29	0.000	1.36	0.88	0.84	0.55	0.06	1.20	0.11	0.21	1.22	1.18	0.04
	1.29~1.30	0.003	0.65	0.33	0.66	0.44	0.05	0.74	0.08	0.22	0.54	0.73	0.03
合計	0.007	29.19	19.42	38.69	25.96	2.54	28.45	3.63	9.92	22.67	27.47	1.61	

表8 夏季および冬季調査期間中の無降水日の日平均乾性沈着量

調査期間	日数	H ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	nss-SO ₄ ²⁻	nss-Ca ²⁺	nss-K ⁺
		mg/m ² /d	mg/m ² /d	mg/m ² /d	mg/m ² /d	mg/m ² /d	mg/m ² /d	mg/m ² /d	mg/m ² /d	mg/m ² /d	mg/m ² /d	mg/m ² /d	mg/m ² /d
夏季	8	0.000	1.72	1.82	1.08	0.70	0.11	1.65	0.12	0.38	1.54	1.62	0.09
冬季	14	0.000	2.08	1.39	2.76	1.85	1.61	2.03	0.26	0.71	1.62	1.96	1.54

3-3. 不溶解性成分

表9に不溶解成分の主成分であるMg²⁺、Ca²⁺を示す。調査期間のトータルMg²⁺、Ca²⁺で湿性沈着量の夏季と冬季を比較した場合Mg²⁺が同程度でCa²⁺においては夏季のほうが高かった。乾性においては冬季のほうがMg²⁺、Ca²⁺共に高かった。これは湿性のMg²⁺が夏季と冬季で同

レベルであるがサンプリング期間の違いでこのような結果が生じたと判断した。つまり湿性では夏季のほうが採取期間が長かったので夏季の値が高くなり、乾性では冬季のほうがサンプリング期間が長かったため冬季の値が高くなったと考えている。

表9 不溶解性成分沈着量

調査期間	夏季				冬季							
	湿性		乾性		湿性		乾性					
	Mg	Ca	Mg	Ca	Mg	Ca	Mg	Ca				
	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²	mg/m ²			
H8.	6.17~6.18	0.18	0.33	H8. 6.18~6.19	1.02	6.09	H7. 1.22~1.23	1.24	0.49	H7. 1.23~1.24	0.60	2.77
	6.19~6.20	0.18	0.61		0.97	2.94						
	6.20~6.21	0.07	0.05		0.55	1.56						
	6.24~6.25	0.58	0.09		1.29~1.30	1.56		2.96				
	6.25~6.26	0.11			1.30~1.31	1.24		2.92				
	6.26~6.27	0.02	0.04		1.31~2.1	1.81		2.77				
H9.	6.27~6.28	0.16	0.27	H9. 6.16~6.17	0.05	0.74	H9. 1.22~1.23	0.13	0.21	H9. 2.1~2.2	0.83	2.13
	6.19~6.20	0.03	0.44		6.17~6.18	0.09		1.36	1.19~1.20		0.21	0.84
					6.18~6.19	0.26		4.02	1.20~1.21		0.06	0.23
					6.23~6.24	0.02		0.28	1.21~1.22		0.23	0.93
					6.24~6.25	0.03		0.41	1.26~1.27		0.07	0.24
					6.25~6.26	0.03		0.47	1.27~1.28		0.14	0.42
					6.26~6.27	0.06		0.87	1.28~1.29		0.17	0.27
									1.29~1.30		0.09	0.21
合計	1.36	1.85	1.56	14.25	合計	1.37	0.69	8.52	21.18			

3-4. 降水濃度比

夏季と冬季別の降水量加重平均濃度から求めた濃度比(冬季/夏季)を表10に示した。夏季に比べ降水量の少ない冬季ではすべての成分で夏季より高い濃度を示した。濃度比が5倍以下だったのはNH₄⁺の3.33、

nss-SO₄²⁻の4.46とSO₄²⁻の4.51であり、それ以外の成分は5倍より高かった。

表10 冬季/夏季の濃度比

mm	EC	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	nss-SO ₄ ²⁻	nss-Ca ²⁺	nss-K ⁺
0.02	5.0	4.5	12.4	11.2	6.4	10.3	18.1	11.0	3.3	4.5	18.5	11.3

3-5. 冬季と夏季の酸性成分および中和成分の濃度

表11に冬季と夏季のpH, $\text{NO}_3^- + \text{nss-SO}_4^{2-}$ (以下酸性成分とする)の濃度, その $\text{nss-SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ の当量比(以下S/Nとする)および $\text{Ca}^{2+} + \text{NH}_4^+$ (以下中和成分とする)の濃度を示す。表11から冬季のS/N比は1.21, 夏季のS/N比は3.04で冬季, 冬季のほうがS/N値が小さくなった。これは冬季のpH低下に SO_4^{2-} より NO_3^- のほうが寄与していることを表している。

酸性成分と中和成分の冬季/夏季の当量比を表12に示す。酸性物質では SO_4^{2-} が4.48であるのに対し NO_3^- は11.2であり冬季になると NO_3^- の増加率が SO_4^{2-} の増加率の2.5倍になっていた。また中和成分では NH_4^+ が3.2, nss-Ca^{2+} が15.0で冬季では nss-Ca^{2+} の増加率が NH_4^+ の増加率の4.7倍になっていた。

表11 冬季と夏季の酸性物質と中和成分の濃度表

	pH	nss-SO_4^{2-}	NO_3^-	NH_4^+	nss-Ca^{2+}	降水量	S/N
冬季	4.35	0.14	0.12	0.09	0.17	4.20	1.21
夏季	4.96	0.03	0.01	0.03	0.01	177.0	3.04

表12 酸性成分と中和成分の冬季/夏季比(当量比)

	降水量	nss-SO_4^{2-}	NO_3^-	NH_4^+	nss-Ca^{2+}
冬季/夏季	0.02	4.48	11.22	3.20	15.0

表13 酸性成分、中和成分とpHの関係

	酸性成分($\mu\text{eq/ml}$)	中和成分($\mu\text{eq/ml}$)	pH	$\text{pH}(\text{NO}_3^- + \text{nss-SO}_4^{2-})$
冬季	0.26	0.26	4.4	3.6
夏季	0.04	0.04	5.0	4.4
冬季/夏季	6.14	6.52		

3-6. $\text{nss-SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 日の経日変化

表14は降水のあった日の $\text{nss-SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 比を求めたものである。夏季, 冬季の調査期間はそれぞれ16日で $\text{nss-SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ の比が1以下だったのは夏季で4日, 冬季においては2日であった。調査期間中で1以下になった日は夏季で25%, 冬季で14%を占め NO_3^- の割合が冬季になると増加していた。

また経日変化をみると夏季では平成8年6月20日から値が上昇し始め6月26日でピークになっている。これは全国公害研究会誌の報告⁴⁾によればその期間梅雨前線が九

酸性物質と中和成分のどちらがどれだけ多いかでpHは決まる。酸性物質の主な寄与成分は NO_3^- と SO_4^{2-} , 中和成分の主な寄与成分は Ca^{2+} , NH_4^+ である。

表13は調査期間中の酸性物質, 中和性物質および酸性物質のみの影響によるpHを示したものである。酸性物質と中和成分の当量は冬季, 夏季で同じ値であるのに夏季・冬季ともにpHは酸性化している。その原因について空中の炭酸イオンとアンモニウムイオンの影響であると推測した。また NO_3^- と SO_4^{2-} の当量濃度を合計した酸濃度からpHを算出したところ冬季で3.6, 夏季で4.4であった。これはもし中和成分がなければ酸性霧^{2),3)}くらいの強い雨が降っていることになり, 中和成分は酸性物質とともに酸性雨に大きな影響を与えていると考えられる。

州中部から中国地方に停滞し, その影響で九州の桜島の火山の影響が中国・瀬戸内海にまで及んだためと考えられている。また平成9年度の夏季に火山の影響が見られなかの, 梅雨前線が九州の南海上に停滞していたためである。冬季では平成9年1月22日の低気圧の通過時に南東の風が吹き, それ以外は強い冬型の気圧配置で北西風が吹いていた。よって突発的に $\text{nss-SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 比が高くなるのは大陸からの影響もあるかもしれない。

表14 nss-SO₄²⁻/NO₃⁻の経日変化

夏季	mm	nss-SO ₄ ²⁻ /NO ₃ ⁻ (当量比)	冬季	mm	nss-SO ₄ ²⁻ /NO ₃ ⁻ (当量比)
h8. 6.17~6.18(wet)	2.0	2.41	h7. 1.22~1.23(wet)	0.8	1.75
6.18~6.19(dry)	0.0	2.38	1.23~1.24(dry)	0.0	3.01
6.19~6.20(wet)	0.7	0.88	1.24~1.25(dry)	0.0	3.90
6.20~6.21(wet)	91.1	3.07	1.25~1.26(dry)	0.0	1.13
6.24~6.25(wet)	7.7	3.78	1.29~1.30(dry)	0.0	1.27
6.25~6.26(wet)	50.3	4.10	1.30~1.31(dry)	0.0	5.00
6.26~6.27(wet)	2.7	4.98	1.31~2.1(dry)	0.0	1.14
6.27~6.28(wet)	2.8	2.40	2.1~2.2(dry)	0.0	4.26
h9. 6.16~6.17(dry)	0.0	1.74	h9. 1.19~1.20(dry)	0.0	2.27
6.17~6.18(dry)	0.0	0.50	1.20~1.21(dry)	0.0	1.28
6.18~6.19(dry)	0.0	0.34	1.21~1.22(dry)	0.0	1.43
6.19~6.20(wet)	19.7	2.26	1.22~1.23(wet)	3.4	0.53
6.23~6.24(dry)	0.0	0.94	1.26~1.27(dry)	0.0	0.97
6.24~6.25(dry)	0.0	1.09	1.27~1.28(dry)	0.0	1.19
6.25~6.26(dry)	0.0	2.83	1.28~1.29(dry)	0.0	1.78
6.26~6.27(dry)	0.0	14.06	1.29~1.30(dry)	0.0	2.09

*)表中のnss-は非海塩性成分(non sea salt)を表す

3-7. 海塩成分の影響

表15に調査期間中の夏季と冬季のイオン成分組成比(当量沈着量)を示す。夏季における海塩性成分の割合は陽イオンで6.2%, 陰イオンで6.1%冬季においては陽イオンで8.2%, 陰イオンで8.1%であり, 夏季, 冬季共に非海塩性成分が大部分を占めている。これは内陸地の長

野での冬季の調査結果(海塩性成分: 陽イオン13.7%, 陰イオン13.6%)⁵⁾より低い結果となり, 採取地点は海に近いところであるが内陸部より海からの影響を受けにくい結果となった。またこれは3-1の湿性沈着量の項で述べたSO₄²⁻, Ca²⁺とK⁺の項目で非海塩性成分が大部分占めた結果を裏付けている。

表15 降水中のイオン組成

海塩性(%)							非海塩性(%)						
夏季	mm	Na ⁺	ss-K ⁺	ss-Ca ²⁺	ss-Mg ⁺	合計	H ⁺	NH ₄ ⁺	nss-K ⁺	nss-Ca ²⁺	nss-Mg ⁺	合計	総計
		4.8	0.1	0.2	1.1	6.2	10.6	25.9	0.5	7.5	0.2	44.7	50.9
		ss-Cl ⁻	ss-SO ₄ ²⁻			合計	ss-Cl ⁻	NO ₃ ⁻	nss-SO ₄ ²⁻			合計	総計
		5.6	0.6			6.1		9.1	34.4			43.5	49.6
海塩性(%)							非海塩性(%)						
冬季	mm	Na ⁺	ss-K ⁺	ss-Ca ²⁺	ss-Mg ⁺	合計	H ⁺	NH ₄ ⁺	nss-K ⁺	nss-Ca ²⁺	nss-Mg ⁺	合計	総計
		6.3	0.1	0.3	1.5	8.2	5.6	12.1	0.9	22.9	1.6	43.2	51.4
		ss-Cl ⁻	ss-SO ₄ ²⁻			合計	nss-Cl ⁻	NO ₃ ⁻	nss-SO ₄ ²⁻			合計	総計
		7.4	0.8			8.1	5.1	15.8	19.5			40.5	48.6

ま と め

参 考 文 献

1. 湿性沈着量においてはすべての成分で夏季が冬季を上回り, 海塩性成分の影響については殆ど無かった。また湿性沈着における最も低いpH値は4.1で, 最も高いpH値は6.2であった。
2. 冬季にウォッシュアウトされた日は夏季に比べ少なかったため, NO₃⁻以外の成分は冬季のほうが高くなった。
3. 梅雨前線が九州中部から中国地方に停滞すると桜島の火山の影響を受けると報告されているので, その条件に当てはまった平成8年6月20日からnss-SO₄²⁻/NO₃⁻値が高くなり平成8年6月26日にピークとなった。

- 1) 環境保全活動のための酸性雨ハンドブック
酸性雨問題周知啓発企画検討委員会編, P5,
財団法人環境衛生センター酸性雨研究センター
- 2) 勝間 孝: 香川県環境研究センター所報, 21, 37
(1996)
- 3) 勝間 孝: 香川県環境研究センター所報, 21, 43
(1996)
- 4) 季刊全国公害研究会誌, 22, 23, 1997
- 5) 季刊全国公害研究会誌, 21, 2, 1996