

8. 雨水成分に関する調査研究（第3報）

正通寛治 田中博義

前川 勉 安井 新

I 緒言

近年、酸性雨によるものと思われる目の刺激^{1)~4)}、花卉の脱色⁵⁾⁶⁾などの被害が、関東地方を中心に生じている。これらの原因を、単に酸性の雨が降ったことによるものとするのは必ずしも適当でなく、これらの現象が霧雨などの特殊な気象条件下において、大気中の汚染物質が微少雨滴に捕捉される等のメカニズムにより出現すると推定されていることから¹⁾²⁾、最近では、これらの現象を湿性大気汚染と称している。

本県において、現在のところ酸性雨による環境被害は生じていないが、ここ数年、雨水PHが4前後⁷⁾⁸⁾と酸性化して来ている。この原因を検討するために、昭和52年度に実施した雨水成分調査結果について報告する。

なお、例数は少ないが、降雪順に採取した雪の成分調査結果についても、あわせて報告する。

II 調査方法

1. 調査地点

福井市原目町（常時監視局、公害センター局舎屋上、採取高3.9m）

2. 調査期間

昭和52年5、7、8、10、11月および53年1、2月 なお、雪は53年1～3月に採取した。

3. 採取方法

雨水採取装置を用い、降雨1mm毎に降りはじめ5mmを採取した。この採取装置は、降雨1mm毎に順次連続して5mmまで雨水の採取ができ、1mmの降雨量に対して100mlの検液が得られる構造になっている。採取した雨水は、東洋ろ紙No.5 Cを用いてろ過し分析に供した。

一方、雪は塩ビ製ダストジャー（内径2.8cm）を用いて採取し、積雪約3cmづつピーカーに取り出し、時計皿でふたをした後、温湯中につけて溶かし検液とした。雨水と同様にろ過し、分析に供した。なお、雨または雪をNo.5 Cでろ過した場合のろ紙ブランクはほとんど問題なかった。

4. 調査項目および分析方法

(1) PH

ガラス電極法

(2) 導電率（EC）

電導度計

(3) 硫酸イオン（ SO_4^{--} ）

クロム酸バリウム法⁹⁾

(4) 硝酸イオン（ NO_3^- ）

サリチル酸ナトリウム法¹⁰⁾

(5) 塩素イオン（ Cl^- ）

チオシアン酸第二水銀法⁹⁾

(6) アンモニウムイオン（ NH_4^+ ）

インドフェノール法¹⁰⁾

(7) 亜硫酸イオン（ SO_3^{--} ）

ロザニリン・ホルマリン法⁹⁾

(8) 亜硝酸イオン（ NO_2^- ）

GR試薬による方法⁹⁾

III 結果と考察

1. 調査月別降雨回数および試料数

調査月別降雨回数および試料数を表-1に示した。各月のそれらの数は、当然ながら、各月の降雨状況によりかなりばらつきがみられた。なお、調査期間における降雨のほとんどを採取した。

表-1 月別降雨回数および調査数

月	5	2.5	7	8	10	11	5	3.1	2	計
降雨回数	4	10	8	2	11	8	3	46		
試料数	19	36	32	10	54	29	12	192		

また、雪の採取は、53年1～3月各月1回ずつ行なった。(試料数19)

2. 雨水成分濃度

(1) 降雨順別およびPH範囲別各成分濃度

降雨順別およびPH範囲別各成分濃度の一覧表が表-2である。

表-2. 雨水成分濃度(平均値)

	注1) n	PH	H ⁺ 注2)	EC注3)	SO ₄ ²⁻	注4) ΔSO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺
1mm目	46	4.20	7.64	71.4	6.7	5.9	3.23	6.31	1.26
2	42	4.36	5.46	43.1	3.8	3.3	1.44	3.10	0.74
3	38	4.42	5.23	42.3	3.7	3.3	1.37	3.06	0.73
4	34	4.49	4.56	40.0	3.4	2.8	1.08	3.64	0.63
5	32	4.54	3.97	33.9	2.8	2.4	0.80	3.02	0.60
全試料	192	4.39	5.53	47.6	4.2	3.7	1.68	3.94	0.83
PH<4注5)	21	3.84	14.93	95.7	8.4	7.6	3.67	5.27	1.20
4≤PH<5	157	4.38	4.71	44.2	3.9	3.4	1.49	4.04	0.78
PH≥5	14	5.31	0.60	13.7	1.4	1.2	0.81	0.79	0.80

注1) n: 試料数 注2) H=水素イオン濃度〔H⁺〕×10⁵(g ion/l)

注3) EC: 導電率(μV/cm, 25℃)

注4) ΔSO₄²⁻(過剰SO₄²⁻)は次式により求められる。

$$\Delta \text{SO}_4^{2-} = [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{雨水}} - [\text{Cl}^-]_{\text{雨水}} \times \left[\frac{\text{SO}_4^{2-}}{\text{Cl}^-} \right]_{\text{海水}}$$

注5) PH 4.00未満をPH<4とあらわした。(以下同様)

注6) 各イオンの濃度はいずれもppmである。

表-2に示したように、降雨順別の場合、降雨1mm目の雨水は、いずれの成分も最も高濃度を示し、降雨が進むにしたがい各成分(Cl⁻の3～4mm目除く)とも減少する傾向にあった。

その減少傾向は、図-1に示したが、1mm目から2mm目の減少度が最も大きく、2mm目以後はゆるやかであった。このことから、降雨1mmにより、大気中の汚染物質がウォッシュアウト等のメカニズムにより、かなり除去されることを示していると言えよう。

一方、PH範囲別各成分濃度は、表-2、図-2に示したとおり、当然ながらPHが低いほど、各成分濃度は高い傾向にあった。

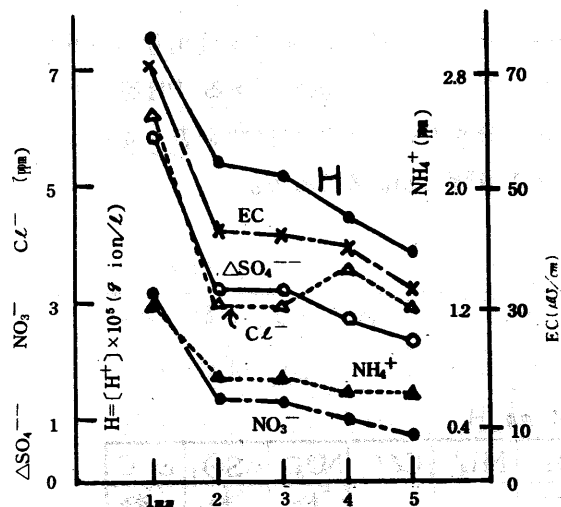


図-1 降雨順序別濃度変化

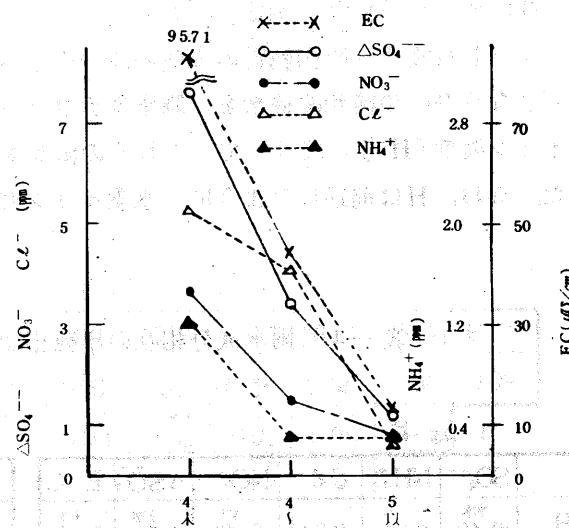


図-2 PH範囲別濃度変化

なお、雨水中 NO_2^- 、 SO_3^- についても測定したが、 NO_2^- はN.D(不検出、0.030ppm未満)～0.092ppm、 SO_3^- はいずれもN.D(0.05ppm未満、7.8月のみ測定)と不検出あるいは低濃度であった。

(2) 各成分の季節別変動

各成分の季節別平均濃度を、表-3に掲げた。ここで 春は5月、夏は7.8月、秋は10、11月、冬は1、2月とした。

表-3 雨水成分の季節別変動 (平均濃度)

	n	PH	H	EC	SO_4^{2-}	ΔSO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	NH_4^+
春 (5月)	19 (4)*	4.53 (4.38)	4.32 (7.32)	38.5 (75.7)	3.2 (7.1)	3.0 (6.6)	2.16 (5.95)	1.39 (3.16)	0.57 (1.13)
夏 (7.8月)	68 (18)	4.46 (4.20)	5.82 (7.85)	36.8 (51.3)	3.6 (5.5)	3.4 (5.2)	1.61 (2.71)	0.98 (1.68)	0.72 (1.20)
秋 (10,11月)	64 (13)	4.34 (4.13)	5.39 (8.41)	38.9 (63.0)	4.0 (6.6)	3.5 (5.8)	1.28 (2.64)	3.88 (6.24)	0.90 (1.44)
冬 (1.2月)	41 (11)	4.29 (4.25)	5.85 (6.51)	83.6 (112.6)	6.1 (8.9)	4.6 (6.8)	2.22 (3.78)	10.15 (15.10)	1.00 (1.22)

* ()内は降雨1回目の平均濃度

表-3に示したように、各季節の全試料および降雨1mmの各成分平均濃度に大きな差がみられたのは、導電率、 Cl^- 、 SO_4^{2-} であった。すなわち、これらの成分は冬期に明らかに高い値を示し、海塩粒子の影響を示唆していた。このように、冬期および台風時(52年度は測定例なし)の海塩粒子による影響が大きい場合を除けば、雨水成分平均濃度の季節変動はあまりなかった。

(3) 雨水成分相互の関係

雨水PH酸性化原因物質の究明および雨水成分相互の関係をj知る目的で、雨水成分相互の一次回帰式ならびに単純相関係数を、降雨カテゴリー別に求めた。この場合、対数值であるPHを、水素イオン濃度 $[H^+]$ に換算して、これらの値を求めた。雨水成分相互の単純相関係数を表-4に示した。なお、Hは前述したように、水素イオン濃度 $[H^+] \times 10^5 g \text{ ion}/l$ である。

表-4 雨水成分相互の単純相関係数

1 mm 目							2 mm 目						
	SO_4^{2-}	NH_4^+	Cl^-	NO_3^-	ΔSO_4^{2-}	E C		SO_4^{2-}	NH_4^+	Cl^-	NO_3^-	ΔSO_4^{2-}	E C
H	** 0.48	* 0.31	0.04	** 0.43	** 0.54	** 0.47	H	** 0.63	0.20	0.26	** 0.73	** 0.64	** 0.69
E C	** 0.79	** 0.44	** 0.84	** 0.47	—	—	E C	** 0.76	* 0.37	** 0.81	** 0.54	—	—
ΔSO_4^{2-}	—	** 0.65	0.23	** 0.60	—	—	ΔSO_4^{2-}	—	** 0.48	0.24	** 0.61	—	—
NO_3^-	** 0.55	** 0.43	0.09	—	—	—	NO_3^-	** 0.57	* 0.37	0.05	—	—	—
Cl^-	** 0.52	0.24	—	—	—	—	Cl^-	** 0.49	0.31	—	—	—	—
NH_4^+	** 0.65	—	—	—	—	—	NH_4^+	** 0.51	—	—	—	—	—
n=46							n=42						
3 mm 目							4 mm 目						
	SO_4^{2-}	NH_4^+	Cl^-	NO_3^-	ΔSO_4^{2-}	E C		SO_4^{2-}	NH_4^+	Cl^-	NO_3^-	ΔSO_4^{2-}	E C
H	** 0.60	* 0.40	0.14	** 0.80	** 0.62	** 0.69	H	** 0.59	** 0.49	* 0.36	** 0.76	** 0.62	** 0.65
E C	** 0.77	** 0.56	** 0.76	** 0.74	—	—	E C	** 0.87	** 0.71	** 0.93	** 0.87	—	—
ΔSO_4^{2-}	—	** 0.47	0.23	** 0.78	—	—	ΔSO_4^{2-}	—	** 0.68	** 0.58	** 0.82	—	—
NO_3^-	** 0.77	** 0.47	0.20	—	—	—	NO_3^-	** 0.85	** 0.67	** 0.67	—	—	—
Cl^-	** 0.43	* 0.42	—	—	—	—	Cl^-	** 0.77	** 0.66	—	—	—	—
NH_4^+	** 0.53	—	—	—	—	—	NH_4^+	** 0.74	—	—	—	—	—
n=38							n=34						
5 mm 目							全試料						
	SO_4^{2-}	NH_4^+	Cl^-	NO_3^-	ΔSO_4^{2-}	E C		SO_4^{2-}	NH_4^+	Cl^-	NO_3^-	ΔSO_4^{2-}	E C
H	** 0.70	** 0.44	0.32	** 0.91	** 0.69	** 0.72	H	** 0.62	** 0.43	** 0.22	** 0.64	** 0.64	** 0.64
E C	** 0.74	** 0.58	** 0.86	** 0.71	—	—	E C	** 0.82	** 0.57	** 0.85	** 0.64	—	—
ΔSO_4^{2-}	—	** 0.53	0.27	** 0.66	—	—	ΔSO_4^{2-}	—	** 0.66	** 0.35	** 0.72	—	—
NO_3^-	** 0.66	* 0.48	0.29	—	—	—	NO_3^-	** 0.70	** 0.60	** 0.27	—	—	—
Cl^-	** 0.53	* 0.48	—	—	—	—	Cl^-	** 0.58	** 0.40	—	—	—	—
NH_4^+	** 0.61	—	—	—	—	—	NH_4^+	** 0.69	—	—	—	—	—
n=32							n=192						

PH<4

	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	ΔSO ₄ ²⁻	E C
H	** 0.81	** 0.68	-0.05	** 0.87	** 0.87	0.43
E C	** 0.72	** 0.36	** 0.86	* 0.46	—	
ΔSO ₄ ²⁻	—	** 0.92	-0.09	** 0.82		
NO ₃ ⁻	** 0.78	** 0.71	0.01			
Cl ⁻	0.31	-0.02				
NH ₄ ⁺	** 0.87					

n=21

PH<4 (Cl⁻≥5 ppm除く)

	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	ΔSO ₄ ²⁻	E C
H	—	** 0.74	0.47	** 0.84	** 0.92	** 0.93
E C	** 0.92	** 0.73	* 0.62	** 0.92	—	
ΔSO ₄ ²⁻	—	** 0.87	0.47	** 0.77		
NO ₃ ⁻	—	** 0.65	** 0.75			
Cl ⁻	* 0.50	* 0.53				
NH ₄ ⁺	** 0.87					

n=17

4≤PH<5

	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	ΔSO ₄ ²⁻	E C
H	** 0.39	** 0.38	** 0.35	** 0.44	** 0.35	** 0.56
E C	** 0.78	** 0.62	** 0.92	** 0.57	—	
ΔSO ₄ ²⁻	—	** 0.62	** 0.46	** 0.60		
NO ₃ ⁻	** 0.59	** 0.53	** 0.32			
Cl ⁻	** 0.67	** 0.55				
NH ₄ ⁺	** 0.68					

n=157

PH≥5

	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	ΔSO ₄ ²⁻	E C
H	0.05	-0.37	-0.09	-0.04	0.06	0.09
E C	** 0.93	** 0.82	** 0.92	** 0.90	—	
ΔSO ₄ ²⁻	—	** 0.73	** 0.93	** 0.93		
NO ₃ ⁻	** 0.93	** 0.83	** 0.90			
Cl ⁻	** 0.93	** 0.75				
NH ₄ ⁺	** 0.74					

n=14

* 5%有意

** 1%有意 検定: t 検定

1) 水素イオン濃度〔H⁺〕と各成分との関係
〔H⁺〕と相関がよいのは、ΔSO₄²⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻、E Cであり、PH≥5の場合を除き、各々の間の単純相関係数は、いずれも1%有意であった。〔H⁺〕と硫酸イオンの関係を検討する場合、海塩粒子起源のSO₄²⁻を差し引いた値、すなわち、表-2の注4)に記した式で求められる人為的発生源に起因するとされる過剰SO₄²⁻(ΔSO₄²⁻)を用いる必要がある。8)9)

この式を用いる時は、人為的発生源による雨水中Cl⁻への影響が無視出来なければならないが、この点、本調査地点の場合は無視出来よう。8)

雨水酸性化の主因と考えられるΔSO₄²⁻、NO₃⁻と〔H⁺〕との相関係数が双方とも特に高いのは、PH<4の場合であり、雨水PH酸性化にΔSO₄²⁻、NO₃⁻が大きく関与しているものと推察された。詳細については、次の項でのべたい。

一方、〔H⁺〕とCl⁻との相関はあまりみられず、Cl⁻のほとんどは塩の形で存在していると考えられた。

2) 導電率(E C)と各成分の関係

E Cと各イオンの相関は、いずれの場合もかなりよく、両者の一次回帰式を用いれば、測定 of 容易なE Cにより、各イオン濃度を推定することも可能であろう。一例として、SO₄²⁻の場合、SO₄²⁻(ppm)=0.07×E C(μV/cm)+0.93により、SO₄²⁻を推定することが出来る。

(全試料での回帰式使用)

3) 水溶性イオン相互の関係

ΔSO_4^{--} と特に相関がよいのは、 NH_4^+ 、 NO_3^- であり、 NO_3^- は、 NH_4^+ 、 Cl^- は、 SO_4^{--} と、それぞれ特により相関が得られた。これらのことから、 ΔSO_4^{--} 、 NO_3^- は主として人為的発生源によってもたらされ（詳細は後述）、さらに NH_4^+ は、 ΔSO_4^{--} 、 NO_3^- と結合してアンモニウム塩として存在しているものと考えられる。13)14) この点についてはPHの項でさらに検討を加えたい。

Cl^- と、 SO_4^{--} 間により相関がみられたのは、 SO_4^{--} は ΔSO_4^{--} と異なり、海塩粒子による寄与分も含まれているためであろう。

4) 雨水成分相互の関係における季節による差違

各成分間の単純相関係数の季節別差違は、冬期間の降雨のうち、北～西北西の強い季節風によりもたらされる海塩粒子の影響の大きいものを除けば、あまり認められなかった。なお海塩粒子の影響が大きい雨水の場合、 EC 、 Cl^- 、 SO_4^{--} が高い値を示すのは当然のことである。

以下、雨水中各成分について、検討を加えていく事とする。

3. PH

調査期間中の雨水PHは、最低3.60、最高5.95、平均4.39であった。（試料数192）

全試料、降雨1mm目および各降雨中最低PHの、PH範囲による月別出現頻度と、出現率の一覧表を表-5に掲げた。また、PH範囲別分布（全試料）のヒストグラムを、図-3に示した。

表-5 PH範囲別出現頻度表

（全試料）

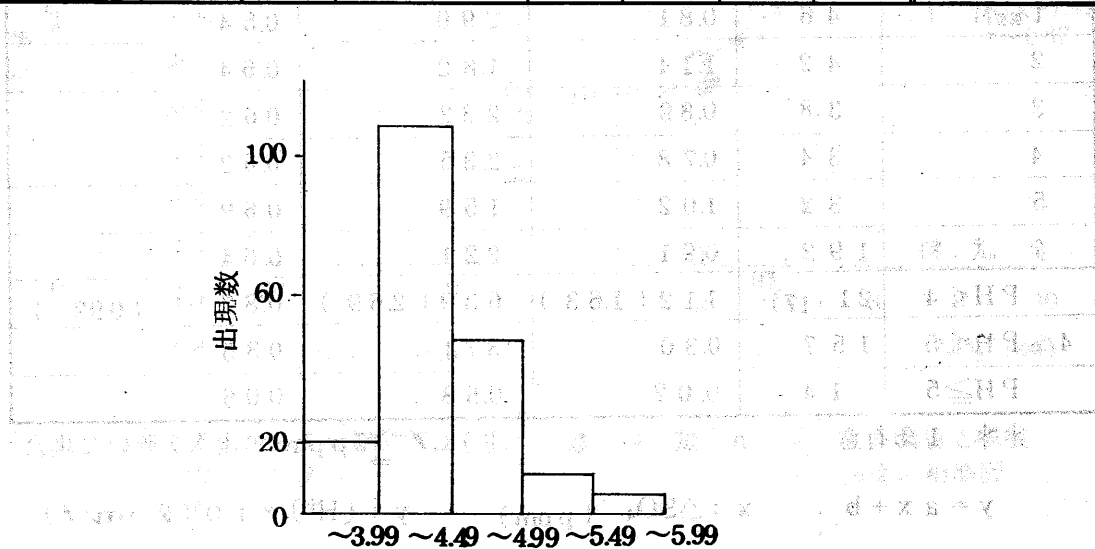
PH \ 月	5	2	5	7	8	1	0	1	1	5	3	1	2	計	出 現 率
3.50～3.99	1		5		8	2		3		2				21	10.9(%)
4.00～4.49	8		2	0	9	5		3	8	23		7	110		57.3
4.50～4.99	7		9		6	3		13		4		5	47		24.5
5.00～5.49	3		2		5								10		5.2
5.50～5.99					4								4		2.1
試 料 数	19		36		32	10		54		29		12	192		100.0

（1mm目）

PH \ 月	5	2	5	7	8	1	0	1	1	5	3	1	2	計	出 現 率
3.50～3.99	1		2		2	1		3		1				10	21.7(%)
4.00～4.49	1		7		5	1		8		5		2	29		63.0
4.50～4.99	2		1							2		1	6		13.1
5.00～5.49					1								1		2.2
5.50～5.99													0		0.0
試 料 数	4		10		8	2		11		8		3	46		100.0

(各降雨中最低 PH)

PH	5 2.5	7	8	10	11	5 3.1	2	計	出 現 率
3.50～3.99	1	3	2	1	3	1		11	23.9%
4.00～4.49	2	6	5	1	8	7	3	32	69.6
4.50～4.99	1	1						2	4.3
5.00～5.49			1					1	2.2
5.50～5.99								0	0.0
降 雨 回 数	4	10	8	2	11	8	3	46	100.0



PH区分

図-3 雨水のPH分布(全試料)

表-5. 図-3に示したように、PH範囲別出現率は、4.00～4.49の範囲が最も高く、全試料で57.3%、1mm目で63.0%、各降雨中最低PHの場合69.6%であり、次いでPH4.00未満の出現率が高く、各々10.9%、21.7%、23.9%であった。このように、降雨1mm毎に降りはじめ5mmを採取した場合の雨水PHは、かなり酸性化していると言える。雨水PHは、多くの場合降りはじめ1mm目が最も低い値を示した。(46例中33例)これは、降雨前、大気中に存在しているPH酸性化原因物質(以下に述べる)が、降りはじめ1mmの雨水に、より多く含まれたためと考えられる。必ずしも、1mm目が最低PHを示さないのは、降雨が断続的な場合、雨のやみ間に、PH酸性化原因物質が、さらに、大気中に蓄積されたためと推定される。

(1) PH酸性化の原因について

雨水PHが酸性化する原因は、主として、人為的発生源に起因するSO₂、硫酸ミスト、NO_x、硝酸ガス(以下HNO₃とあらわす)が、ウォッシュアウト、レイシアウトなどのメカニズムにより雨滴に取り込まれるためとされている。(1),2),11)

福井県において、雨水中C₂⁻はそのほとんどが海塩粒子起源と考えられるので、8) 雨水中硫酸イオン、硝酸イオンを中心にPH酸性化の原因について検討した。

1) 水素イオン濃度 ($[H^+]$) と ΔSO_4^{--} , NO_3^- との単純相関々係

雨水の PH と ΔSO_4^{--} および NO_3^- との相関々係を求める場合、対数値である PH を $[H^+]$ に換算して相関を取るのが、妥当と考えられる。⁸⁾

$[H^+]$ と ΔSO_4^{--} , NO_3^- との一次回帰式および単純相関係数を表-6, 7 に、相関図 (PH < 4) を図-4.5 に示した。

表-6. $[H^+]$ と過剰 SO_4^{--} (ΔSO_4^{--}) との相関々係

	n	a	b	相 関 係 数 (r)
1 mm 目	4 6	0.8 1	2.9 0	0.5 4 **
2	4 2	1.1 1	1.8 2	0.6 4 **
3	3 8	0.8 9	2.3 2	0.6 2 **
4	3 4	0.7 8	2.3 5	0.6 2 **
5	3 2	1.0 2	1.5 9	0.6 9 **
全 試 料	1 9 2	0.9 1	2.2 1	0.6 4 **
PH < 4	21 (17) ^{註)}	1.1 2 (1.6 3)	6.3 9 (2.6 9)	0.8 7 ** (0.92 ^{**})
4 ≤ PH < 5	1 5 7	0.3 0	3.7 1	0.3 5 **
PH ≥ 5	1 4	0.0 2	0.5 8	0.0 6

* 1% 有意 n : 試 料 数 注) $Cl^- \geq 5 \text{ ppm}$ の雨水を除いた場合

$$y = a x + b \quad x : \Delta SO_4^{--} (\text{ppm}) \quad y : [H^+] \times 10^5 (g \text{ ion/l})$$

表-7. $[H^+]$ と NO_3^- との相関々係

	n	a	b	相 関 係 数 (r)
1 mm 目	4 6	1.0 0	4.4 2	0.4 3 **
2	4 2	2.8 9	1.3 0	0.7 3 **
3	3 8	3.0 0	1.1 3	0.8 0 **
4	3 4	2.5 6	1.7 9	0.7 6 **
5	3 2	3.9 6	0.8 1	0.9 1 **
全 試 料	1 9 2	1.6 7	2.7 1	0.6 4 **
PH < 4	21 (17) ^{註)}	1.8 9 (1.9 6)	7.9 8 (7.8 5)	0.8 7 ** (0.84 ^{**})
4 ≤ PH < 5	1 5 7	0.6 8	3.7 0	0.4 4 **
PH ≥ 5	1 4	-0.0 2	0.6 1	-0.0 4

* 1% 有意 n : 試 料 数 注) $Cl^- \geq 5 \text{ ppm}$ の雨水を除いた場合

$$y = a x + b \quad x : NO_3^- (\text{ppm}) \quad y : [H^+] \times 10^5 (g \text{ ion/l})$$

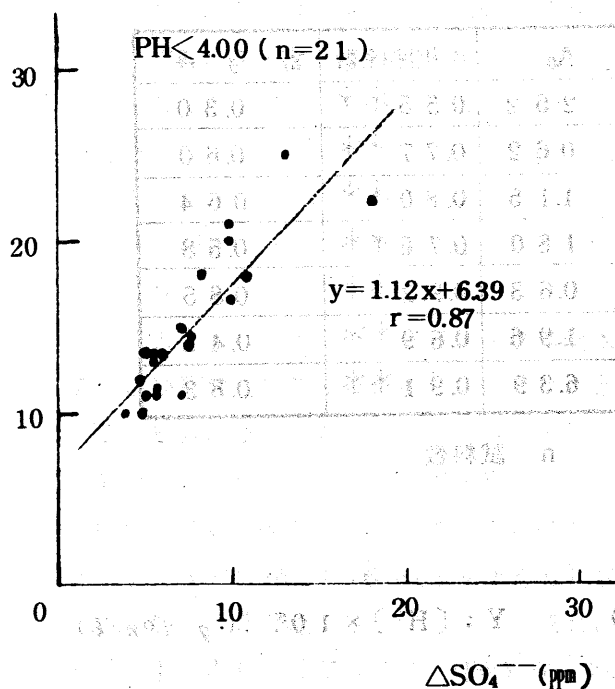


図-4 水素イオン濃度と過剰硫酸イオン濃度の相関図

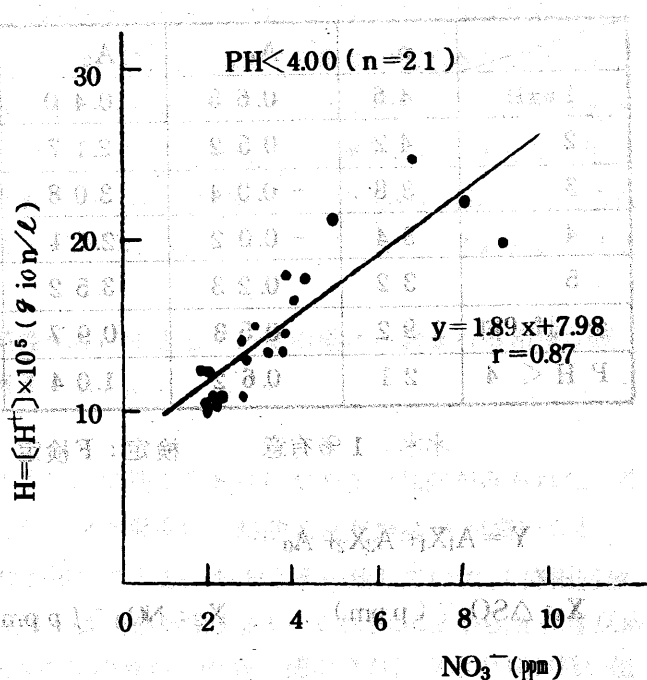


図-5 水素イオン濃度と硝酸イオン濃度の相関図

表-6、図-4に示したとおり、 $[H^+]$ と ΔSO_4^{2-} の間には、 $PH \geq 5$ を除きよい相関が得られた。最も相関が高かったのは、 $PH < 4$ の範囲であった。次に、全試料の回帰式を用いた場合、 ΔSO_4^{2-} が、2 ppmおよび7 ppmの時のPHは各々、4.39、4.07となり、両者間には0.32の差があることになる。

また、表-7、図-5に示したように、 $[H^+]$ と NO_3^- の間にも、 $PH \geq 5$ を除き、よい相関があった。最も相関が高かったのは、 ΔSO_4^{2-} の場合と同様、 $PH < 4$ の範囲であった。 ΔSO_4^{2-} の場合と異なるのは、降雨が進むにしたがい相関係数が高くなる傾向にある点である。次に NO_3^- 1 ppm、3 ppmの時のPHを計算してみると（全試料の回帰式使用）各々4.36、4.11であり、両者間には0.25の差があることになる。

一方、 $[H^+]$ と Cl^- との相関はほとんどなく、調査地点における雨水PH酸性化は、主として、人為的発生源に起因する雨水中 ΔSO_4^{2-} 、 NO_3^- のうち、酸の形で存在しているものによると推察された。

2) 重回帰分析

1)で述べたように、 $[H^+]$ は ΔSO_4^{2-} 、 NO_3^- に大きく左右されていると考えられるので、 $[H^+]$ を従属変数として、 ΔSO_4^{2-} 、 NO_3^- に対する重回帰分析を行ない⁴⁾その結果を表-8に示した。また、 $[H^+]$ に対して、 ΔSO_4^{2-} 、 NO_3^- のいずれの方が、より大きく影響を与えているかを推定するために、重回帰分析の標準化を行なった。¹²⁾(表-9)

さらに、 $[H^+]$ 、 ΔSO_4^{2-} 、 NO_3^- の偏相関係数を表-10に示した。

表-8 $[\text{H}^+]$ と ΔSO_4^{--} NO_3^- との重回帰分析

	n	A_1	A_2	A_0	重相関係数	寄与率
1mm目	46	0.65	0.40	2.52	0.55**	0.30
2	42	0.52	2.17	0.62	0.77**	0.60
3	38	-0.04	3.08	1.15	0.80**	0.64
4	34	-0.02	2.61	1.80	0.76**	0.58
5	32	0.23	3.52	0.63	0.92**	0.85
全試料	192	0.53	0.97	1.96	0.69**	0.48
PH < 4	21	0.62	1.04	6.39	0.91**	0.83

** 1%有意 検定: F検定 n 試料数

$$Y = A_1 X_1 + A_2 X_2 + A_0$$

$X_1: \Delta\text{SO}_4^{--} (\text{ppm})$ $X_2: \text{NO}_3^- (\text{ppm})$ $Y: [\text{H}^+] \times 10^5 (g\text{ ion}/\ell)$

表-9 重回帰分析の標準化 ($[\text{H}^+]$ と ΔSO_4^{--} , NO_3^-)

	A_1^*	A_2^*
1mm目	0.43	0.17
2	0.30	0.55
3	-0.03	0.83
4	-0.02	0.78
5	0.16	0.81
全試料	0.37	0.37
PH < 4	0.48	0.48

$$Y^* = A_1^* X_1^* + A_2^* X_2^*$$

表-10 $[\text{H}^+]$ - ΔSO_4^{--} - NO_3^- 間の偏相関係数

	n	$[\text{H}^+] - \Delta\text{SO}_4^{--}$	$[\text{H}^+] - \text{NO}_3^-$	$\Delta\text{SO}_4^{--} - \text{NO}_3^-$
1mm目	46	0.38**	0.16	0.48**
2	42	0.35**	0.57**	0.27
3	38	-0.03	0.65**	0.61**
4	34	-0.02	0.57**	0.68**
5	32	0.27	0.83**	0.12
全試料	192	0.34**	0.33**	0.53**
PH < 4	21	0.56*	0.55*	0.26

* 5%有意 ** 1%有意

表-8に示したように、重相関係数はいずれの場合も高く、有意水準1%で有意であった。また、寄与率から、たとえば $\text{PH} < 4$ の時、 PH 酸性化は約83%が ΔSO_4^{--} と NO_3^- で説明出来ると言える。さらに、表-9,10により、 $[\text{H}^+]$ に対する ΔSO_4^{--} 、 NO_3^- の影響の度を推定すると、全試料および $\text{PH} < 4$ においては、両者の影響は同程度であり、一方、降雨順にみた場合、1mm目は ΔSO_4^{--} の影響の方が大きい、降雨がすすむにしたがい、 NO_3^- の影響の方が大きくなる傾向にあると考えられた。このことは、主として硫酸ミスト等(ΔSO_4^{--})と HNO_3 等(NO_3^-)との溶解度および蒸気圧の差によるものであり、硫酸ミスト等の方がウォッシュアウトされ易いためと推察された。

このように、たとえば、 $\text{PH} 4$ 未満の雨水酸性化は、主として、その雨水に含まれる希薄な硫酸および硝酸が同程度に影響しているためと考えられた。

(2) PH の季節変動

$\text{PH} < 4$ の雨水は、前記の表-5に示したように、夏期の7,8月にやや多い傾向がみられた。この傾向は7,8月において、同地点におけるオキシダント濃度の1時間値月間最高値が高いこと、あるいは1時間値の0.060ppmを越えた時間数が多いことと、おおそ一致していた。(降雨回数の少なかった5月除く) また、7,8月は当然気温も高い。これらのことから、光化学反応により生成された硫酸ミスト、 HNO_3 などの二次汚染物質が、雨滴に捕捉され、雨水 PH が低い値を示したものと推察出来る。なお、硫酸ミスト、 HNO_3 の生成速度は HNO_3 の方が大きいと推定されている。²⁾ 一方、大気中 SO_2 、 NO 、 NO_2 が7,8月に高濃度を示す傾向はみられなかった。

(3) PH の計算値と陰イオンの存在形態

雨水中陰イオンのほとんどを占めていると考えられる SO_4^{--} 、 NO_3^- 、 Cl^- が、どのような形態(酸または塩)で存在しているかを推定することは、 PH 酸性化の原因を検討するうえでも重要なことである。

雨水中陰イオンとして SO_4^{--} 、 NO_3^- 、 Cl^- のみが存在し、 H^+ 以外の唯一の陽イオンである NH_4^+ がすべてこれらの陰イオンと結合していると仮定して、アンモニウム塩を除くこれらの陰イオンが(H^+)と結合出来る(すなわち、酸として存在出来る)可能性を示す比を求めた。⁴⁾¹⁵⁾(なお、硫酸イオンとして、海塩粒子による SO_4^{--} は Na_2SO_4 等の形で存在していると考えられたので、 ΔSO_4^{--} を用いた。また、前記3者の陰イオン以外に NO_2^- が、 $\text{N.D.} \sim 0.092 \text{ ppm}$ と僅かに含まれ、一方、 NH_4^+ 以外の陽イオンとして、海塩粒子による影響を除いても Ca^{++} 、 K^+ 等が0.1ppm前後含まれると考えられるが、⁸⁾¹⁵⁾これらは互に相殺出来ると考えても差し付かえないであろう。)

また、三種の陰イオン(アンモニウム塩除く)が(H^+)と結合出来る可能性を示す比を求める場合、日本海側の冬期における雨水中 Cl^- が、海塩粒子により高いという特殊性および、海塩粒子が大気中で反応して、 HCl となる可能性はあるとしても¹¹⁾、雨水中 Cl^- のほとんどは NaCl 、 MgCl_2 などの形で存在していると推定されるので、¹⁶⁾ NH_4^+ は ΔSO_4^{--} 、 NO_3^- により消費されると仮定した場合の値も求めた。

計算式は次のとおりである。

$$C = \frac{B}{A}$$

A = (陰イオン規定濃度) - (NH₄⁺規定濃度)

B = 水素イオン規定濃度

C: ΔSO_4^{--} , NO_3^- , Cl^- (または, ΔSO_4^{--} , NO_3^-) の各々 (アンモニウム塩除く) が, 酸として存在出来る可能性を示す比

PH < 4 および降雨 1mm 目 (PH 範囲別) の C 値および PH 計算値 ($-\log A$) を, 表-1.1 に示した。

表-1.1 C 値および PH 計算値 (平均値)

		n	C 値		PH 計算値		PH 実 測 値
			I*	II**	I*	II**	
PH < 4		21 (17)	0.71 (0.81)***	1.07 (1.05)	3.64 (3.75)	3.86 (3.86)	3.84 (3.84)
降 雨 1mm 目	PH < 4	10 (7)	—**** (0.78)	1.07 (1.09)	— (3.76)	3.87 (3.90)	3.86 (3.88)
	4 ≤ PH < 5	34 (21)	— (0.47)	1.12 (0.92)	— (3.87)	4.11 (4.13)	4.29 (4.27)
	PH ≥ 5	1 (0)	0.06 (—)	1.38 (—)	4.01 (—)	5.38 (—)	5.24 (—)

* I. 陰イオンを ΔSO_4^{--} , NO_3^- , Cl^- と仮定した場合

** II. 陰イオンを ΔSO_4^{--} , NO_3^- と "

*** $\text{Cl}^- \geq 5$ ppm の試料を除いた場合の値

**** 海塩粒子の影響が大きい ($\text{Cl}^- \geq 5$ ppm) 場合, C 値がかなりばらつき, 実状にあわないので算出しなかった。

n 試料数

表-1.1 に示したとおり, 陰イオンを, ΔSO_4^{--} , NO_3^- , Cl^- と仮定した場合(I)の C 値は, たとえば, PH < 4 で, $\text{Cl}^- \geq 5$ ppm の雨水を除いた時, 0.81 であった。

すなわち, アンモニウム塩を除くこれら陰イオンの 81% が酸として存在出来る可能性を示唆している。

同仮定における降雨 1mm 目の C 値は, PH が高くなるにしたがい小さくなっていた。

一方, 陰イオンを ΔSO_4^{--} , NO_3^- と仮定した場合(II), C 値は, PH ≥ 5 の 1 例のみを除き, はぼ 1 であり, アンモニウム塩を除く ΔSO_4^{--} , NO_3^- は, そのほとんどが酸として存在出来る可能性を示唆していた。

Aから算出できるPH計算値（ $-\log A$ ）は、陰イオンを ΔSO_4^{--} 、 NO_3^- 、 Cl^- と仮定した場合(I) 実測値と比べ、特にPHが高くなる程低い値を示した。

一方、陰イオンが ΔSO_4^{--} 、 NO_3^- と仮定した場合(II) PH計算値は、いずれも実測値とほぼ一致していた。これらの結果および本調査地点における雨水は、工業地帯や大都市のそれと異なり酸を中和する陽イオン（海塩粒子起源の Na^+ 、 Mg^{++} 等を除く）が少ないと考えられることから、雨水中 Cl^- のほとんどが海塩粒子に起因している場合、 Cl^- が、 HCl で存在している可能性は非常に少なく、そのほとんどが、 NaCl 、 MgCl_2 等の形で存在しているものと推定される。

以上のべたように、本調査地点において、雨水PH酸性化の主因とされる ΔSO_4^{--} 、 NO_3^- が、大都市や工業地帯と比較して、³⁾⁴⁾ 低濃度であるにもかかわらずPHが酸性化しているのは、それらの地域と異なり、酸として存在している、 ΔSO_4^{--} 、 NO_3^- を中和するばい塵、粉じん等の排出量が少ないため⁵⁾¹⁵⁾¹⁶⁾ と推察出来る。

(4) PHと気象条件の関係

1) 降雨強度

雨が強く降れば、雨水に含まれる汚染物質濃度は下がる（PHの場合は高くなる）ものと考えられたので、降雨1mm目について、降雨強度とPHとの関係を表-12に示した。

なお、降雨強度は、それほど大きな差はないと考えられたので、本調査地点から約4.3km離れた福井地方気象台における測定結果を用いた。

表-12 降雨強度とPHの関係

PH	降雨強度	降雨1mm目					試料数
		0~2mm/hr	3~5	6~10	11~50	51以上	
4.00	未満	5 (50)*	3 (30)	2 (20)			10 (100)
4.00~4.99		4 (11)	14 (40)	5 (14)	8 (23)	2 (6)	35 (100)
5.00	以上				1 (100)		1 (100)

* ()内の数値は百分率を示す。

表-12に示したように、降雨強度が小さいほどPHが低くなる傾向にあった。このことは、雨と大気との接触表面積、雨滴の落下する時間等の関係から、降雨強度が小さいほど、ウォッシュアウト効果が大きくなるためと考えられた。

2) 降雨状況

$[\text{H}^+]$ など、雨水中汚染物質は、断続的降雨の場合、必ずしも降りはじめ1mm目が高濃度を示すとは限らなかった。（前述の福井地方気象台での自記雨量計のデータ使用）このことは、雨のやみ間に一次汚染物質や生成された二次汚染物質が、大気中に滞留するためと考えられた。

3) 降雨時におけるPHと風向、風速との関係 17) (1mm目)

降雨1mm目の雨水について、PHと風向との間には、S～SEの風向の時、 $PH < 4$ の出現頻度がやや多い傾向がみられたが、例数が少ないのでさらに検討する必要がある。

一方、PHと風速との関係を見ると、 $PH < 4$ の雨水のほとんどは $0.2 \sim 3 \text{ m/sec}$ の時出現していた。(降雨1mm目)、すなわち、降雨前の風速が弱い時は、汚染物質が滞留し易い状態であるため、雨水PHが低下したものと考えられる。

4) 逆転層との関係

雨水PH低下に寄与する汚染物質の滞留は、逆転層の存在が大きく関与していると思われる。調査地点の北西約20kmの沿岸部には三国共同火力発電所の煙突(高さ200m)があり、この煙突を用いて逆転層を測定している。三国町と本調査地点(福井市)との逆転層の状況は、大局的には差がないと思われるので、逆転層の資料として、三国町におけるデータを用いた。

逆転層の測定をはじめた52年8月から53年2月における降雨1mm目の雨水について、PHと逆転層との関係を検討した結果は次のとおりである。

$PH < 4$ の雨水において、(降りはじめが夜～明け方に多い) 降雨前にほとんどの場合逆転層が存在し、 $PH > 4$ の雨水においては、逆転層が形成されていた頻度は少なかった。このことは、逆転層が存在する場合は、汚染物質が滞留し易く、低PH雨水を持たらすものと考えられる。

4. 硫酸イオン

雨水中 SO_4^{--} の最高は19.5ppm、最低Tr(trace, 痕跡, 1.0ppm未満)、平均4.2ppmであった。(n=192, 以下同様) 一方、 ΔSO_4^{--} は、各々18.1, Tr, 3.7ppmであった。これらの値は、工業地帯に比べかなり低く、他県の田園都市における濃度とはほぼ同程度であった。³⁾⁴⁾

また、降雨順別およびPH範囲別濃縮定数⁶⁾⁹⁾は、表-13に示したように6.6～12.6と高く、冬期等における海塩粒子の影響が大きい場合を除き、 SO_4^{--} のかなりの部分は陸起源(そのほとんどが人為的発生源であろう。)であると考えられた。

表-13 SO_4^{--} の濃縮定数

—	1mm目	2mm目	3mm目	4mm目	5mm目	全試料	$PH < 4$	$4 \leq PH < 5$	$PH \geq 5$
試料数	46	42	38	34	32	192	21	157	14
濃縮定数	7.6	8.7	8.6	6.7	6.6	7.6	11.4	6.9	12.6

5. 硝酸イオン

雨水中 NO_3^- は最高8.86、最低0.14、平均1.68ppmであり、 ΔSO_4^{--} 同様工業地帯等に比べかなり低濃度であった。その起源は、 ΔSO_4^{--} との単純相関係数が高いこと、 $[H^+]$ を背景とした偏相関係数も高いことから、人為的発生源起因の NO_x に因を発する HNO_3 、 NH_4NO_3 等と考えられる。

6. 導電率

雨水の導電率は、最高235.5、最低6.4、平均47.6 $\mu\text{V/cm}$ であった。冬期の如く海塩粒子の影響の大きい雨水は、当然ながら高い値を示した。

7. 塩素イオン

前述しているように、ほとんどが海塩粒子起源と考えられる雨水中 Cl^- の濃度は、最高 39.4 最低 Tr (0.30 未満)、平均 3.94 ppm であった。

Cl^- も、導電率同様、冬期に高い傾向にあるのは言うまでもない。

8. アンモニウムイオン

雨水中 NH_4^+ は、最高 3.55、最低 0.04、平均 0.83 ppm であった。 NH_4^+ の起源は、土壌および工場地帯や市街地から発生するアンモニアガス (NH_3) による²⁾と考えられるが明らかではなかった。

また、表-4 に示したように、 $[\text{H}^+]$ と NH_4^+ と間に、正の相関がみられたが、これは、 NH_3 が H_2SO_4 、 HNO_3 と反応性が強いことから、真に $[\text{H}^+]$ と NH_4^+ の相関があるかを判断するために、 $[\text{H}^+]$ と NH_4^+ と ΔSO_4^{--} または NO_3^- の3者の関係を偏相関で求めてみた。その結果は、たとえば、 $\text{PH} < 4$ の場合 ΔSO_4^{--} を背景とした $[\text{H}^+]$ と NH_4^+ の偏相関係数は -0.59、 NO_3^- を背景とした $[\text{H}^+]$ と NH_4^+ とのそれは 0.18 であり、実際には $[\text{H}^+]$ と NH_4^+ との間に正の相関はないことがわかった。

9. 雨水中 ΔSO_4^{--} 、 NO_3^- と大気中 SO_2 、 NO_x との関係 (降雨 1 mm 目)

(1) ΔSO_4^{--} と SO_2 との関係

降雨 1 mm 目の雨水における ΔSO_4^{--} と SO_2 濃度 (導電率法) の降雨前後各々 2 時間の 1 時間平均値およびそれらの差との関係を検討した。相関がみられたのは、降雨前および降雨前後の差の場合であり、単純相関係数は各々 0.35、0.32 (5% 有意、 $n=40$) であった。すなわち、それらとのよい相関は余り得られず、雨水 PH 酸性化には、ここでも硫酸ミストが大きく関与していると推察された。¹⁾ (降雨前 2 時間でなく、より長時間の平均値を用いることも考えられるが、多くの要因が関与して来ると思われるので、ここでは 2 時間平均値を用いた。)

また、降雨による SO_2 の洗浄効果は 2 ppb (降雨前 2 時間の 1 時間平均値は 13 ppb、以下同様) であった。

(2) NO_3^- と NO 、 NO_2 (ザルツマン法) との関係

相関がみられたのは NO_3^- と、降雨後 2 時間平均値における NO_2 の $r=0.31$ (5% 有意、 $n=40$) のみであり、 SO_2 の場合同様あまり相関はみられなかった。 NO_x の場合も HNO_3 が PH 酸性化に大きく関与していると言えよう。

また、洗浄効果は、 NO が、1 ppb (同、4 ppb)、 NO_2 が 2 ppb (同 10 ppb) であった。

10. 陰イオン構成比

雨水中陰イオン (SO_4^{--} 、 NO_3^- 、 Cl^- で構成されているとする) が、いかなる比率で存在し、そして、その構成比 (規定濃度に換算) と PH とが、どのような関係にあるかを知る目的で、 $\text{PH} < 4$ 、降雨 1 mm 目の雨水について、陰イオン構成比を三角座標に表わした。²⁾ (図-6, 7)

$\text{PH} < 4$ の場合、冬期の $\text{Cl}^- \geq 5$ ppm (冬の季節風による海塩粒子の影響が大きい雨水は、 Cl^- が、ほとんど 5 ppm 以上になると考えられるので⁸⁾、分別して図に表わした。降雨 1 mm 目も同様) の雨水を除けば、陰イオン構成比は、 SO_4^{--} が 45 ~ 75 % と最も多く含まれていた。また、 $\text{PH} < 4$ の雨水 ($\text{Cl}^- \geq 5$ ppm 除く) は、 SO_4^{--} が約 60 ~ 70 %、 NO_3^- 約 15 ~ 30 %、 Cl^- 約 10 ~ 20 % の範囲にほとんど集中していた。

一方、降雨 1mm の雨水($\text{Cl}^- \geq 5\text{ppm}$ 除く)における各陰イオン構成比をみると、 SO_4^{2-} 、 Cl^- はかなりバラツキがあるが、 NO_3^- はそれほどバラツキがなかった。この理由は、各イオンの存在量、溶解度等の兼ね合いによっているものと考えられるが、さらに検討する必要がある。

陰イオン構成比の結果およびPHの項でのべた結果を総合すると、雨水(特に、PH4未満の雨水)に含まれる各陰イオンの酸として存在している割合は、 NO_3^- が最も大きく、ついて SO_4^{2-} (ΔSO_4^{2-})であり、 Cl^- はほとんど塩として存在しているものと推察された。

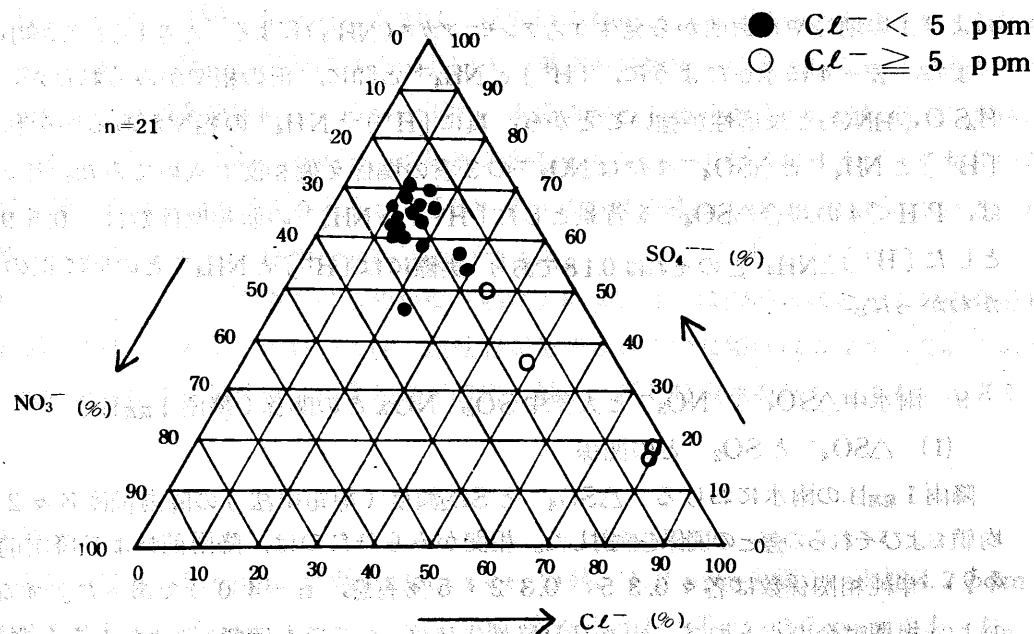


図-6. 雨水中陰イオン構成比 (PH<4.00)

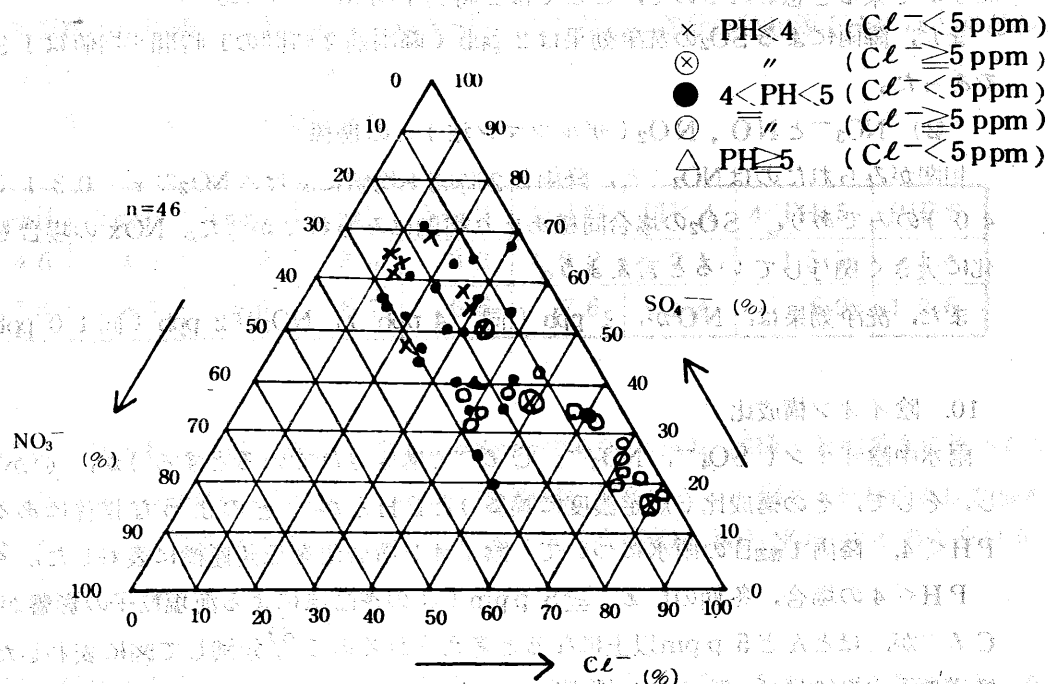


図-7 雨水中陰イオン構成比 (降雨 1mm 目)

11. 雪の成分調査結果

(1) 試料採取回数

53年1～3月の各月、各々1回ずつ計3回、一降雪単位で採取を行なった。約3cmずつ採取した降りはじめからの試料数は各々5, 7, 7個である。

(2) 雪の成分濃度

各降雪別および降雪順序別の各成分平均濃度を、表-12, 13に示した。

表-12 雪の各成分平均濃度(各降雪別)

降雪記号	試料数	PH	H*	EC	SO ₄ ⁻	△SO ₄ ⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺
1S(1月)	5	4.33	4.69	241.4	10.2	2.8	0.42	52.70	0.73***
2S(2月)	7	4.46	3.47	84.7	3.0	1.1	0.52	13.47	0.72
3S(3月)	7	4.41	4.33	54.6	3.1	2.1	0.57	7.17	0.64
平均	19	4.41	4.11	114.9	4.9	1.9	0.51	21.50	0.69

* [H⁺]×10⁵ g ion/l ** 単位 EC: μV/cm イオン: ppm *** 測定数1

表-13 雪の各成分濃度(降雪順序別)

降雪順序	液量平均*	試料数	PH	H	EC	SO ₄ ⁻	△SO ₄ ⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺
1	428 ml	3	4.43	3.83	191.6	8.3	2.5	0.60	41.90	0.75
2	487	3	4.55	3.10	86.6	3.6	1.3	0.41	16.59	0.52**
3	334	3	4.47	3.48	106.1	4.3	1.5	0.50	19.35	0.58**
4	280	3	4.40	3.97	107.5	4.5	1.8	0.44	19.38	0.64**
5	237	3	4.32	4.90	114.9	5.2	2.4	0.59	19.90	0.73**
6	287	2	4.31	5.16	89.3	4.1	2.1	0.49	14.20	0.83
7	300	2	4.32	4.96	91.9	4.0	2.0	0.58	14.30	0.73
平均	341	—	4.41	4.11	114.9	4.9	1.9	0.51	21.50	0.69

* 約3cmずつ採取した場合液量に差を生ずるので平均値を付記した。

** 測定数 2

表-12に示した降雪別各成分平均濃度をみると、PH, △SO₄⁻, NO₃⁻, NH₄⁺ は降雪による差はみられないが、EC, Cl⁻, SO₄⁻ は、かなり差がみられた。すなわち、降雪記号1Sは風向がW～NNWの冬期の季節風が非常に強く¹⁸⁾(瞬間最大風速が約20m/s, 福井地方気象台でのデータ使用)海塩粒子が大量に内陸部に運ばれたため、EC, Cl⁻, SO₄⁻が高濃度を示したものであろう。また、NO₂⁻(2Sのみ測定)はすべてN.Dであった。

一方、降雪順序による濃度推移をみると、海塩粒子の影響を強く受けているEC, SO₄⁻, Cl⁻が、降雪順序1において高い値を示していることを除けば一定の傾向は得られなかった。しかし、調査数が少ないこと、液量が一定でないことなどから、今後さらに検討する必要がある。

全試料における各成分の最高値、最低値、平均値を表-14に示した。

表-14 雪の各成分濃度(全試料)

試料数 19

	PH	H	EC	SO ₄ ⁻	ΔSO ₄ ⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺
最高値	4.17*	6.76	446.5	18.8	3.9	1.03	106.00	0.85
最低値	4.78*	1.66	16.7	tr**	tr**	0.17	123	0.39
平均値	4.41	4.11	114.9	4.9	1.9	0.51	2150	0.69**

* PHの場合のみ最高、最低の意味は逆である。

** Trは1.0 ppm未満

** 測定数 15

雪と雨の成分濃度を比較すると、雪はPH<4の試料はゼロであり、また、ΔSO₄⁻、NO₃⁻、NH₄⁺は、雨に比べ、低濃度の傾向にあった。また、雨の場合と異なり、降雨前後(各々2時間)におけるSO₂、NO、NO₂の洗浄効果は認められなかった。このことは、海塩粒子起源以外の成分において、雪のウォッシュアウト効果は、雨のそれと比較して小さいことを示唆していると考えられる。この点については、今後、数多く調査を行なうとともに、各観点から検討する必要がある。

(3) 雪成分相互の関係

雪成分相互の単純相関係数表を表-15に示した。

表-15 雪成分相互の単純相関係数

	SO ₄ ⁻	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	ΔSO ₄ ⁻	EC
H	0.49*	0.62*	0.31	0.31	0.77*	0.39
EC	0.98**	0.30	0.93**	-0.19	—	
ΔSO ₄ ⁻	—	0.35	0.44	0.48*		
NO ₃ ⁻	-0.07	0.27	-0.29			
Cl ⁻	0.90**	0.24				
NH ₄ ⁺	0.29					

n = 15 ~ 19

* 5%有意 ** 1%有意

表-15に示した単純相関表から、次のことが言えよう。① 雪のPHはΔSO₄⁻に、より大きく影響されている。このことは、前述した、H₂SO₄とHNO₃との溶解度、蒸気圧の差、雨と比較して雪のウォッシュアウト効果が小さいこと、および降雪時は気温が低いこと等と関連があると考えられる。② 雪は海塩粒子の影響が大きく、海塩粒子起源成分間(EC、Cl⁻、SO₄⁻)の相関係数が高い。

これらの点については、調査を重ね、さらに検討する必要がある。

IV 結 語

福井市郊外(福井県公害センター)において、降雨1mm毎に降りはじめ5mmを採取した雨水(検液各々100ml)および降雪順に採取した雪の成分調査結果の概要を以下に述べる。

1. 雨水中各成分濃度は、降雨がすすむにしたがい減少する傾向が明らかであり、その減少度は、降雨1mm目から、2mm目の場合が最も大きかった。
2. 雨水中各成分平均濃度の季節による変動は、冬期に多い海塩粒子の影響が大きい場合を除けば、あまり認められなかった。
3. 雨水PHは、最低3.60、最高5.95、平均4.39であり、(試料数192)、PH範囲別出現率は、PH4.00~4.49が最も高く、全試料および降雨1mm目の場合、各々57.3%、

6 3.0%であった。また、PH 4.00未満の出現率は、全試料1 0.9%、1mm目2 1.7%であった。このように、本調査地点（福井市郊外）において、降雨1mm毎に降りはじめ5mmを採取した場合の雨水PHは、かなり酸性化していると言える。

4. 雨水PH酸性化の主因は、光化学反応によって生成する硫酸ミスト、硝酸ガスがレインアウト、ウォッシュアウト等のメカニズムにより雨滴に取り込まれるためと考えられた。
5. 雨水PHは、降雨強度が小さいほど低下する傾向にあった。また、逆転層の存在も、PH酸性化とかなり関係があると考えられた。
6. 雨水成分（PH除く）濃度の平均値は、硫酸イオン4.2 ppm、過剰硫酸イオン3.7 ppm、硝酸イオン1.68 ppm、導電率47.6 $\mu\text{U}/\text{cm}$ 、塩素イオン3.94 ppm、アンモニウムイオン0.83 ppmであった。
7. 雨水PH酸性化の主因と考えられる過剰硫酸イオン、硝酸イオンが、大都市や工業地帯と比較して、低濃度であるにもかかわらず、PHが酸性化しているのは、それらの地区に比べ酸を中和する能力を有する粉塵、ばい塵等の排出量が少ないためと考えられる。
8. 雨水中陰イオン構成比（規定濃度）は、PH 4.00未満の雨水の場合、硫酸イオン約60～70%、硝酸イオン約15～30%、塩素イオン約10～20%の範囲に集中していた。（海塩粒子の影響の大きい塩素イオン5 ppm以上の雨水除く）一方、降雨1mm目の場合、硫酸イオン塩素イオンはかなりバラツキがあるが、硝酸イオンはそれほどバラツキがなかった。（塩素イオン5 ppm以上の雨水除く）
9. 降雪順序による雪成分の濃度推移をみると、海塩粒子の影響の大きい成分（塩素イオン等）の降雪順序1の場合を除けば一定の傾向はみられなかった。

また、海塩粒子起源以外の成分（過剰硫酸イオン、硝酸イオン、アンモニウムイオン）が、雨と比較して低濃度であることなどから、雪のウォッシュアウト効果は、雨のそれより小さいものと推察された。雪は試料数が少なかったので、今後さらに調査を行なうとともに、成分濃度の液量による加重平均なども算出し、検討する必要がある。

以上のように、福井市郊外における雨水PHは、4前後とかなり酸性化しているので、今後、継続調査を行なうとともに、アルデヒド類などの有機物質、遊離鉍酸等の調査および雨水PH酸性化に関与する汚染物質、気象条件を含めたエリアについての検討などを実施して行きたい。

参 考 文 献

- 1) 環境庁大気保全局湿性大気汚染検討委員会：昭和50年度湿性大気汚染調査結果報告書（昭和51年3月）
- 2) 環境庁大気保全局湿性大気汚染検討委員会：昭和51年度湿性大気汚染調査結果報告書（昭和52年3月）
- 3) 関東地方公害対策推進本部大気汚染部会、一都三県公害防止協議会：関東地方における「いわゆる酸性雨（湿性大気汚染）」について（昭和50年6月）
- 4) 関東地方公害対策推進本部大気汚染部会、一都三県公害防止協議会：昭和50年度関東地方における「いわゆる酸性雨（湿性大気汚染）」について（昭和51年10月）
- 5) 大喜多敏一：大気汚染ニュース、No 89. 1（1975）

