2. 調 査 研 究 報 告

1. 雨水成分に関する調査研究(第5報)

山田寿寛　正通寛治　高田敏夫　稲津悦朗

I 緒　言

北欧諸国や北米では，雨水の酸性化現象がみられ，湖沼や森林等の生態系に与える影響が問題化している。日本においても，昭和50年頃，関東地方において眼や皮膚の刺激を訴える被害が報告され，「湿性大気汚染」として注目され，それ以後，全国各地で酸性雨に関する実態調査および原因追跡調査が実施されている。

本県においても，昭和52年度に分別採取法による調査を福井市原目町(県公害センター)で，更に一雨採取法による調査を，福井県内7ケ所で実施した。分別採取法による調査によれば，雨水の最低pHは3.60，平均4.39を示し，酸性化が認められた。[1)2)] 更に，県内7ケ所で実施した調査においても，各地で雨水のpHが低下している事例が認められた。しかし，幸い酸性雨による被害の報告はみられていない。

雨水の酸性化の原因は，主に，大気汚染物質である二酸化硫黄(以下，SO_2という)，硫酸ミスト，窒素酸化物(以下，NO_xという)および，硝酸ガスなどの酸性物質が，ウォッシュアウト，レイン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。[3)] このことは，これら大気汚染物質が，移流，拡散により広域化し，その結果，雨水の酸性化が広域的なものになりうる可能性を示しているものと考えられる。一方，雨水中に含まれるイオン成分が，大気中の粒子状物質や気体状物質として雨滴に取り込まれてもたらされるものであるため，これら雨水成分を調査することによって，その地域の大気汚染の状況，地域特性を推定できるものと思われる。

本調査は，県内各地の雨水pHの実態把握，および，その地域特性を検討することを目的に，昭和59年，60年に県内12地点で実施したものであり，得られた結果を基に，解析を行ったところ，若干の知見を得たので，以下報告する。なお，雪の成分調査も実施したので，併せて報告する。

II 調査方法

1. 調査地点および調査期間

(1) 県内10地点における一斉調査

昭和59年夏季～60年春季に，図－1に示す福井市西木田，福井市原目，三国町，芦原町，鯖江市，武生市，勝山市，大野市，敦賀市，小浜市，計10地点で，四季別に実施した。なお，雨水(一部，雪)の採取は，各季節3回，全地点一斉に実施した。

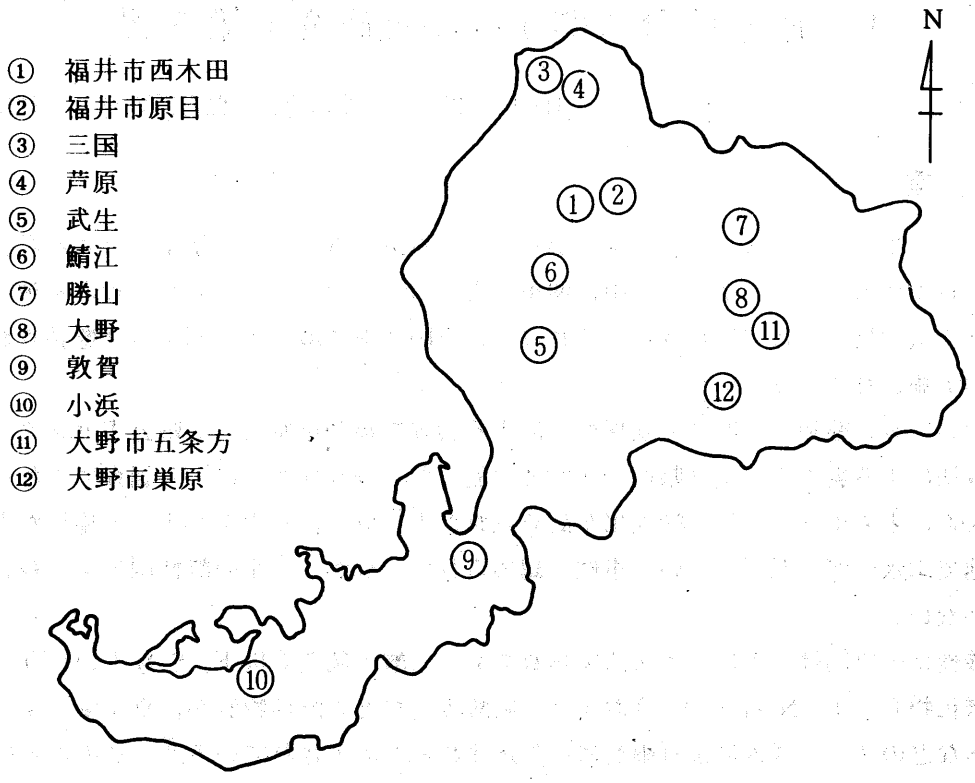
(2) 奥越地域のバックグランド調査

比較的，人為的発生源が認められない地域の雨水成分を把握することを目的に，図－1に示す奥越地域の3地点(大野市巣原，大野市五条方，大野市街地)および，福井市原目の計4地点で昭和60年秋季(10，11月)に，全地点一斉に調査を実施した。

(
- ○県内10地点における一斉調査
  - 昭和59年7，8，10，11月　　昭和60年1，2，4，5月
- ○奥越地域のバックグランド調査
  - 昭和60年10，11月
)

2. 採取方法

雨水の採取は，口径20cmのポリロートを用いて，雨の降り始めから降り終りまでの全量を採取す



図－1　調　査　地　点

る一雨採取法で実施した。冬期においては，雪の採取を，口径36cmの容器を用いて，同様に，全量を採取した。なお，奥越地域のバックグランド調査においては，大野市巣原，福井市原目で，雨水採取装置（小笠原計器製，R－100）を用いて，初期降雨の分別採取（1mm降雨毎）も併せて実施した。

3. 調査項目および分析方法

調査項目および分析方法は下記のとおりである。なお，雪試料は，室温で融解後，検液とした。採取した雨，雪試料は，東洋ろ紙No 5Cを用いてろ過した後，分析に供した。

①	pH	ガラス電極法
②	導電率（EC）	電導度計
③	硫黄イオン（SO_4^{2-}）	クロム酸バリウム法
④	硝酸イオン（NO_3^-）	サリチル酸ナトリウム法
⑤	塩素イオン（Cl^-）	チオシアン酸第二水銀法
⑥	アンモニウムイオン（NH_4^+）	インドフェノール法

Ⅲ　結果および考察

1. 県内10地点における一斉調査

(1)　雨水および雪のpH

雨水および雪の地点別pH平均値を表－1に示す。なお，採取した雨水量（雪量）は，各降雨，各地点によって異なるので，pHの平均値，各成分の平均値は，液量による荷重平均値を算出した。[4] 更に，図－2に，季節別平均pH推移クラブ，図－3に雨水pH出現状況を示す。雨水のpH出現範囲は3.78～5.78であり，10地点の平均値は，4.39であった。最低値である3.78は，勝山市において秋に観測され，最高値5.78は，小浜市において夏に観測された。各地点別の雨水pHの平均値は，

表－1　雨水および雪の地点別平均pH値*-1

	福井市西木田	福井市原目	三国	芦原	武生	鯖江	勝山	大野	敦賀	小浜
夏季	5.21	4.92	5.34	5.08	5.28	5.05	5.21	5.39	5.05	5.43
秋季	4.06	4.05	3.94	3.97	4.07	3.96	3.90	4.14	4.08	4.10
冬季*2	4.46	4.43	4.53	4.43	4.53	4.45	4.50	4.51	4.40	4.48
春季	4.65	4.63	5.00	5.10	5.47	5.47	5.25	5.56	4.89	4.90
雨水平均	4.31	4.31	4.34	4.26	4.41	4.42	4.38	4.60	4.43	4.49

*-1　液量による荷重平均値

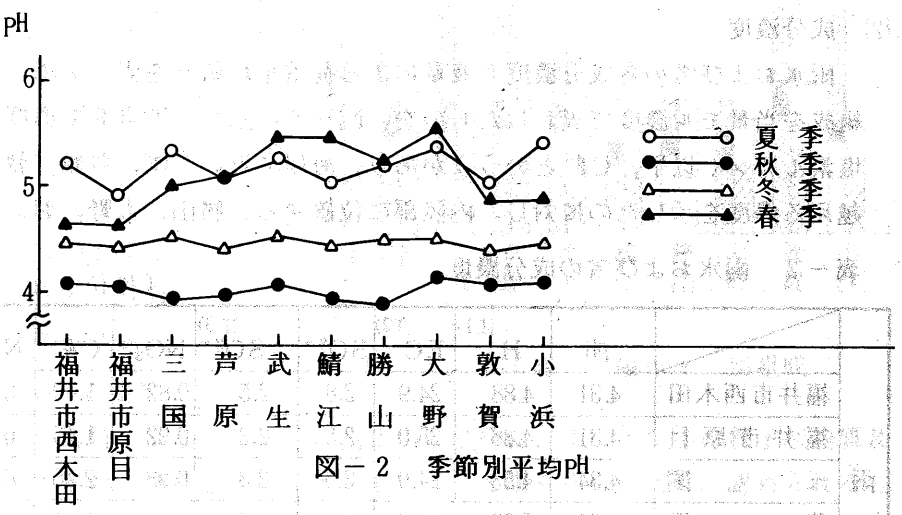
*-2　冬季は雪のpH値である

4.26～4.60の範囲にあり，地点間に顕著な差は認められなかった。

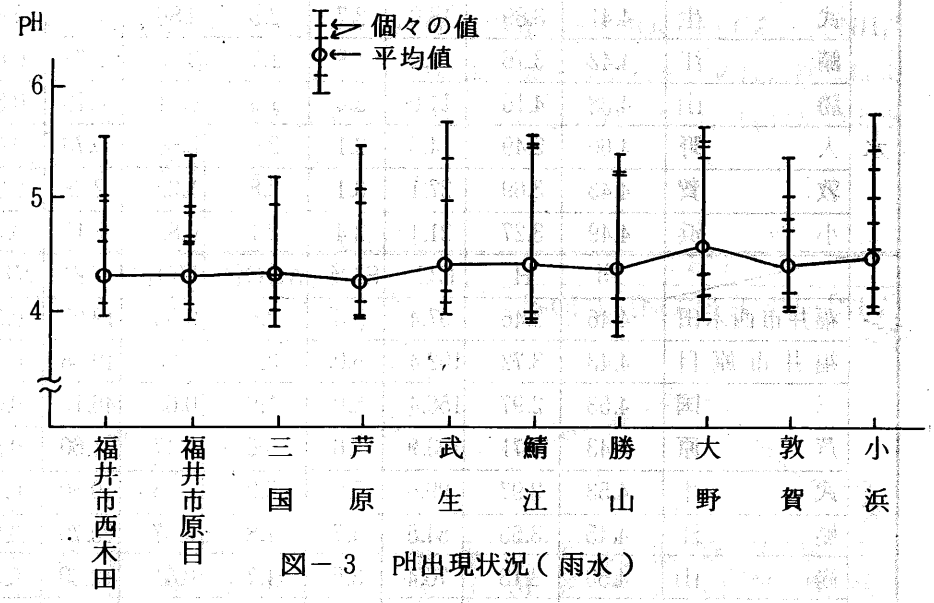
雪のpH出現範囲は，4.31～5.71であり，10地点の平均値は，4.47であった。最低値4.31は小浜市で，最高値5.71は大野市でそれぞれ観測された。なお，地点間の差は雨水同様，認められなかった。

我が国の雨水のpHは，主に4～6の範囲にあり，平均値は約4.5に近いといわれている。[5] 今回の調査においても，ほぼ同じレベルの結果が得られた。

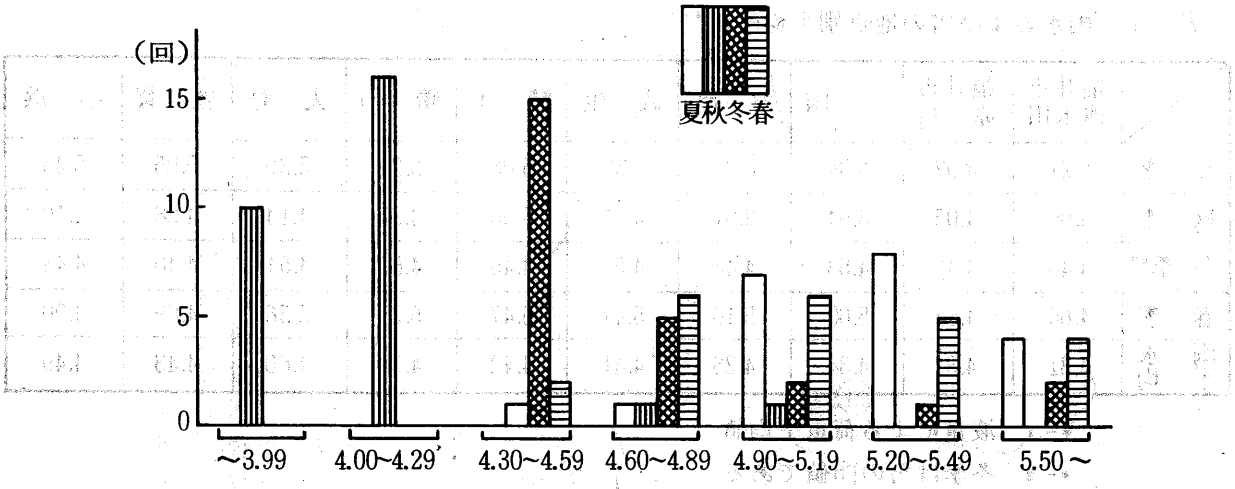
次に季節別平均pHをみると，いずれの地点においても，秋季に低pHを示している。ここで，季節別pH出現頻度を図－4に示す。夏季，春季の雨水pHは，そのほとんどが4.60以上に出現しているのに対し，秋季には，4.29以下に出現しており，今回の調査では，昭和52年度の分別採取法による結果とは傾向が異なり，季節間に顕著な差が認められた。



図－2　季節別平均pH



図－3　pH出現状況（雨水）



図－4　季節別pH出現頻度

(2)　成分濃度

雨水および雪の各成分濃度（液量による荷重平均値）を表－2に，更に陰イオン，陽イオン別組成を当量モル濃度で表わしたものを，図－5に示す。地点間で濃度差が認められる成分として塩素イオン（以下，$C\ell^-$という）があり，海岸に近い三国，芦原，敦賀，小浜では，2 μg/mℓを越える濃度を示したのに対し，内陸部に位置する，勝山，大野，および，鯖江では，それぞれ，

表－2　雨水および雪の成分濃度

（単位：μg/mℓ）

		pH	H 注1)	EC 注2)	SO_4^{2-}	ΔSO_4^{2-} 注3)	NO_3^-	$C\ell^-$	NH_4^+
雨水	福井市西木田	4.31	4.88	24.9	2.8	2.5	0.82	1.40	0.56
	福井市原目	4.31	4.86	25.0	2.5	2.2	0.92	1.45	0.60
	三国	4.34	4.53	24.0	2.6	2.3	0.98	2.46	0.55
	芦原	4.26	5.52	23.5	2.8	2.5	0.89	1.91	0.69
	武生	4.41	3.89	18.0	2.7	2.5	0.86	1.07	0.80
	鯖江	4.42	3.76	14.2	1.8	1.7	0.73	0.78	0.67
	勝山	4.38	4.16	14.0	2.0	1.9	0.61	0.75	0.57
	大野	4.60	2.49	14.3	2.1	2.0	0.66	0.70	0.68
	敦賀	4.43	3.69	27.1	3.1	2.8	1.22	2.28	0.85
	小浜	4.49	3.27	21.1	2.4	2.1	0.82	2.13	0.49
		pH	H	EC	SO_4^{2-}	ΔSO_4^{2-}	NO_3^-	$C\ell^-$	NH_4^+
雪水	福井市西木田	4.46	3.46	97.4	5.3	2.6	0.53	19.00	0.50
	福井市原目	4.43	3.72	102.4	6.0	3.3	0.63	19.36	0.49
	三国	4.53	2.97	156.4	8.0	1.6	0.63	46.12	0.52
	芦原	4.43	3.71	103.9	6.6	3.6	0.47	21.60	0.50
	武生	4.53	2.97	99.6	5.9	3.2	0.63	19.30	0.74
	鯖江	4.45	3.53	84.5	4.7	1.8	0.57	20.70	0.70
	勝山	4.50	3.13	70.4	3.5	1.7	0.51	12.30	0.46
	大野	4.51	3.11	71.3	4.1	2.2	0.41	13.42	0.41
	敦賀	4.40	3.94	102.0	7.0	4.2	1.26	19.90	0.70
	小浜	4.48	3.28	76.8	4.3	1.7	0.68	18.20	0.47

1)　H＝水素イオン濃度 $\times 10^5$ M/L

2)　EC：導電率（μs/cm，25℃）

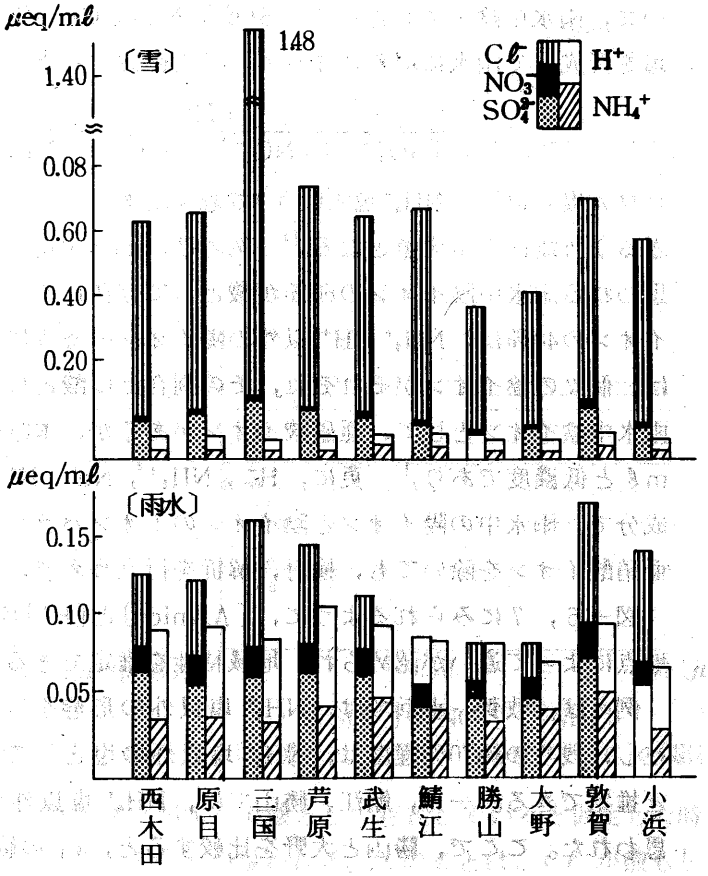
3)　過剰硫酸イオン

0.75，0.70，0.78 μg/mℓ と低い濃度であった。その他の成分では，地点間の濃度差が2倍を越えるものは，みられなかった。

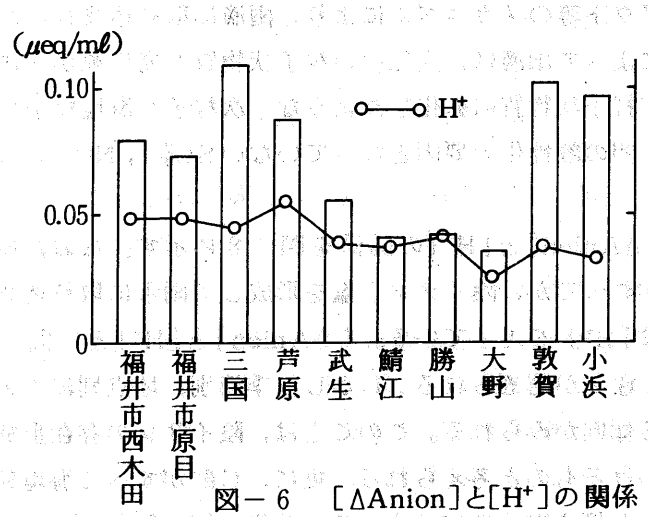
雨水と雪の成分濃度を比較すると，EC，SO_4^{2-}，$Cℓ^-$ は，明らかに雪の方が高濃度であり，海塩粒子の影響が顕著に現われていた。なお，内陸部に位置する勝山，大野においても，$Cℓ^-$ 濃度は13 μg/mℓ 前後と，高濃度を示した。

(3) 成分の形態と地域性

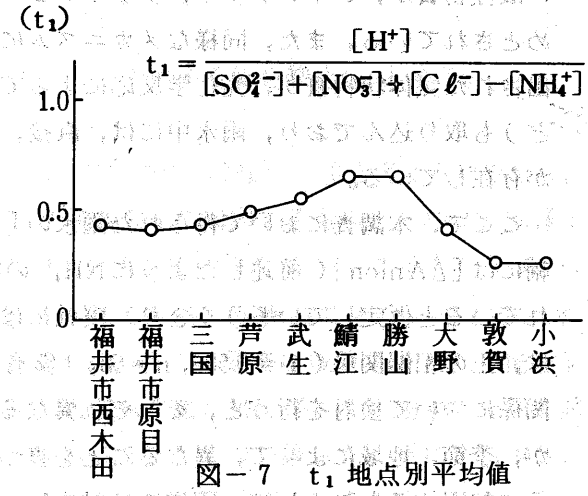
次に，水素イオン濃度（以下，$[H^+]$ という）と各成分濃度（以下，成分Aの濃度を[A]という）との関係について，季節別に検討を行った。H^+と相関が認められた成分は，秋季のSO_4^{2-}（r = 0.472， n = 29，1%有意）ΔSO_4^{2-}（r = 0.649，n = 29，1%有意）および冬季のNH_4^+（r = −0.502，n = 24，5%有意）であった。H^+と相関関係が認められることは，その成分が，H^+ と密接な関係にあることを裏づける資料となる。しかし，雨水中の成分は，主に大気中の粒子状物質及びガス状物質を，レインアウトおよびウォッシュアウトによって取り込んだ結果，認められるものであり，そのため成分の形態，雨水中の組成は，地域の条件や気象条件によって，様々に変化するものと考えられる。そこで，図－5の雨水成分について$[SO_4^{2-}]+[NO_3^-]+[Cℓ^-]-[NH_4^+]$（以下，ΔAnion]という）と$[H^+]$の関係を求めた。その結果を図－6に示す。更に，次式により，t_1値を個々の雨水について求め，その地点別平均値を図－7に示した。なお，t_1は次のような考えに基づくものであり，これを酸比t_1とした。



図－5　陰イオン・陽イオン別組成



図－6　[ΔAnion]と$[H^+]$の関係



図－7　t_1 地点別平均値

いま，雨水中陰イオンとして，SO_4^{2-}，NO_3^-，$C\ell^-$ のみが存在し，NH_4^+ のすべてが，陰イオンと塩を形成して雨水に取り込まれていると仮定すると，

$$\frac{[H^+]}{[SO_4^{2-}]+[NO_3^-]+[C\ell^-]-[NH_4^+]}$$ によって求められる酸化 t_1 は，アンモニウム塩（以下，NH_4^+ 塩という）を除く雨水中の陰イオンが，H^+ と結合できる（酸として存在できる）可能性を示す値となる。[1] 例えば，$t_1 = 0.6$ とすれば，NH_4^+ 塩以外の形態をしていると思われる雨水中陰イオンの60％が酸として存在していることを示す。言い換えれば，これらの陰イオンの40％は，NH_4^+，H^+ 以外の陽イオンの寄与によっていることを示す。ただし，t_1 の値は，個々の陰イオンがそれぞれ，その割合だけ酸として存在することを示すものではない。なお雨水中陰イオンとして，亜硝酸イオンがあるが，本県の場合，その濃度範囲は，N.D～0.092μg/mℓ と低濃度であり，[1] 更に，H^+，NH_4^+，Na^+，K^+，Ca^{2+}，Mg^{2+}，SO_4^{2-}，NO_3^-，$C\ell^-$ の9成分で，雨水中の陽イオンと陰イオンのイオンバランスは，ほぼとれていると報告されており，[6][7] 亜硝酸イオンを除いても，検討，解析を行ううえで，支障はないと思われる。

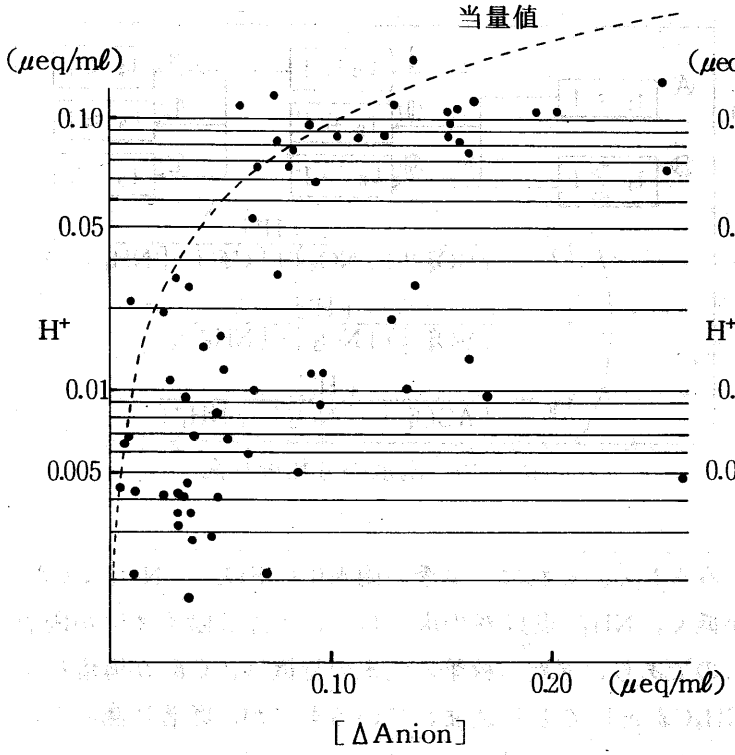
図－6，7にみられるように，[ΔAnion]と[H^+]の関係，および，先に定義した酸比 t_1 の値は地点によって違いが認められ，地域特性を推定できると思われる。

例えば，敦賀，小浜では，NH_4^+ 塩以外の形態をしている陰イオンの約30％程度が酸として存在し，残りの約70％程度は，NH_4^+ 塩以外の塩として取り込まれている（雨水中に存在している）と推定できる。一方，鯖江，勝山では，NH_4^+ 塩以外の塩が雨水中に存在している割合が低いと思われた。ここで，勝山と大野を比較すると，t_1 の値は，勝山 0.66，大野 0.41 と差がみられ，これに対し，表－2のように，雨水中の[SO_4^{2-}]，[NO_3^-]，[$C\ell^-$]，[NH_4^+]には，差がみられない。このことは，雨水中の陰イオンを中和するNH_4^+ 以外の陽イオンが，大野では，勝山に比べ多く雨水中に存在していることを示しており，これらは，塩の形態で雨水中に取り込まれているものと推定できる。したがって，このような結果と，雨水中の成分が，大気中の粒子状物質やガス状物質を取り込んだ結果認められることを考えあわせると，レインアウトおよびウォッシュアウトのメカニズムを考慮した，より詳細な雨水成分調査を行うことによって，その地域の大気汚染状況，地域特性を推定できるものと思われる。

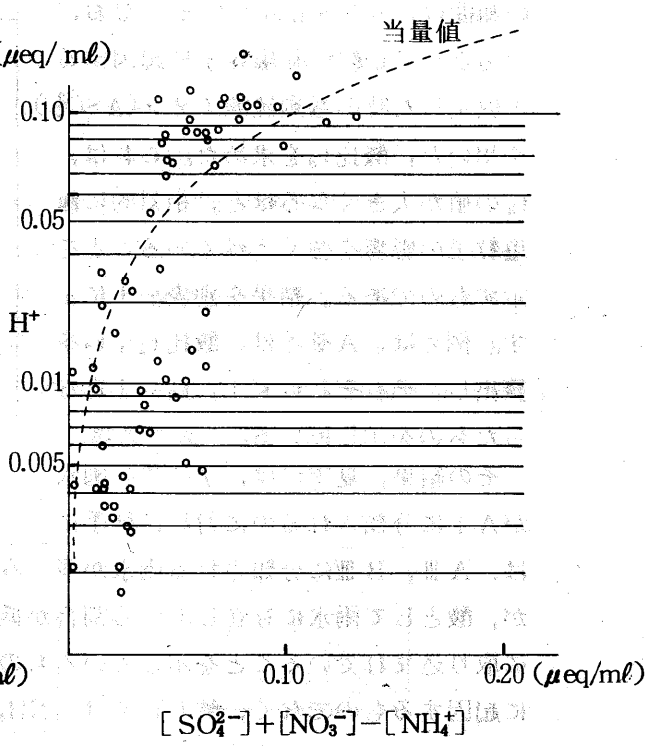
(4) 塩素イオン形態の推定

雨水pHの酸性化の原因は，主に，大気汚染物質であるSO_2，硫酸ミスト，NO_x，硝酸ガス等の酸性物質が，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されている。また，同様なメカニズムによって雨滴は，大気中の粒子状物質（発生源から排出された気体状物質が，光化学反応によって粒子状物質に転化したような二次粒子や海塩粒子など）も取り込んでおり，雨水中には，直接，pHの酸性化の要因となっていないSO_4^{2-}，NO_3^-，$C\ell^-$が存在している。

ここで，本調査において得られた雨水の[ΔAnion]と[H^+]の関係を図－8に示す。なお，横軸には[ΔAnion]（前述したようにNH_4^+ のすべてが，陰イオンと塩を形成して雨水に取り込まれていると仮定している）をとり，縦軸には[H^+]をとっている。[ΔAnion]と[H^+]との間には，正の相関関係（$r = 0.506$, $n = 68$, 1％有意）が認められる。しかし，季節別，地点別にこの関係について検討を行うと，それぞれ異なる傾向がみられる。このことは，陰イオンの存在形態が，季節，地域によって，異なることを裏づけるものと考えられる。更に，$C\ell^-$がすべて海塩粒子に起因するものとして，同様の検討を行った例を図－9に示す。その結果，[SO_4^{2-}]＋[NO_3^-]－[NH_4^+]と[H^+]の関係は，[ΔAnion]と[H^+]の関係に比べ，良い傾向に転じるものの，その



図－8 [ΔAnion]と[H+]の関係(雨水)



図－9 [SO4 2-]+[NO3-]-[NH4+]と[H+]の関係(雨水)

一方で，当量値（NH_4^+ 塩を除いた雨水中の陰イオンがすべて酸として存在していると仮定した時の[H^+]，図中では------- で示している）を超えるものが現われる。このことは，$C\ell^-$ が酸もしくは$NH_4C\ell$ の形態で，雨滴に取り込まれた可能性を示すものと考えられる。

そこで，以後，雨水中に存在する陰イオン（SO_4^{2-}，NO_3^-，$C\ell^-$）が，酸として占める比について，先に定義した酸比 t_1 と，次に示す方法で定義する酸比 t_2 を用いて，検討を行った。

前述したように，H^+，NH_4^+，Na^+，Ca^{2+}，K^+，Mg^{2+}，SO_4^{2-}，NO_3^-，$C\ell^-$ の9成分で雨水中の陽イオンと陰イオンのイオンバランスはとれていると報告されている。[6)7)]

つまり，$[H^+]+[NH_4^+]+[Na^+]+[Ca^{2+}]+[K^+]+[Mg^{2+}]=[SO_4^{2-}]+[NO_3^-]+[C\ell^-]$ となり，

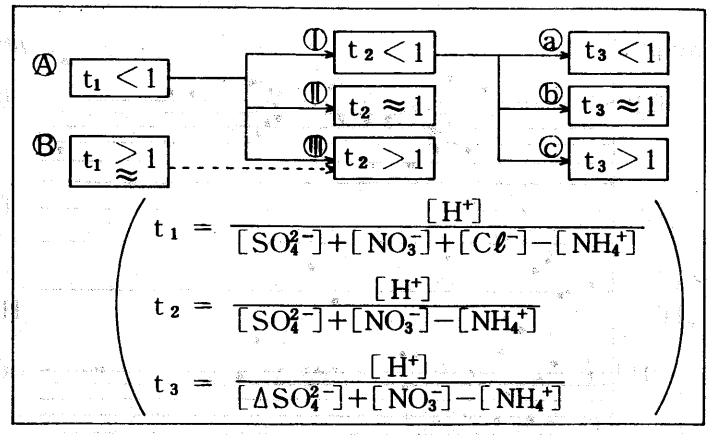
$$\frac{[H^+]}{[SO_4^{2-}]+[NO_3^-]+[C\ell^-]-[NH_4^+]-[Na^+]-[Ca^{2+}]-[K^+]-[Mg^{2+}]}$$ ……①が成立する。

前述したように，$\dfrac{[H^+]}{[SO_4^{2-}]+[NO_3^-]+[C\ell^-]-[NH_4^+]}$ ……②によって求まる値を酸比 t_1 とし，

更に，$\dfrac{[H^+]}{[SO_4^{2-}]+[NO_3^+]-[NH_4^+]}$ ……③によって求まる値を酸比 t_2 とする。

いま，①式が成立し，更に$[Na^+]>0$，$[Ca^{2+}]>0$，$[K^+]>0$，$[Mg^{2+}]>0$と考えられるから，酸比 t_1 の値は，$t\leqq 1$ となる。酸比 t_2 の値は，$C\ell^-$ が海塩粒子に起因するものとすれば，同様に $t_2\leqq 1$ となる。ここで，$t_1=1$ となる場合は，NH_4^+ 塩で雨水中の塩を説明できるものであり，更に $t_2=1$ となる時，$C\ell^-$ は酸もしくは，$NH_4C\ell$ としての可能性が極めて少ないことを示す。また，$t_1>1$ となる時，$C\ell^-$ は，酸もしくは$NH_4C\ell$ として，雨滴に取り込まれた可能性を示すものと考えられる。以上のことを考慮して，図－10に示す流れ図に従って，雨水の分類を試みた。なお，$t_1>1$ となる事例もみられたが，便宜上 $t_1\geqq 1$ として取り扱った。更に，$t_1\approx 1$，$t_2\approx 1$ を判定する条件の設定は次のように行った。実測したpHと理論pHの差をΔpHとしたとき，ΔpH$=-\log t_1$（t_2 も同様）となる。ΔpHを試料のpH付近の測定誤差 0.1 と考えると，t_1，t_2 の

の範囲は，0.79～1.26となる。なお，参考として$C\ell^-$が海塩粒子に起因すると仮定した時の過剰硫酸イオン(ΔSO_4^{2-})を用いた，酸比t_3を求めた。これは，t_3の値が大きくなるほど，相対的に海塩粒子の影響を強くうけていることを示すものである。結果を別表－1に示す。例えば，AⅢとは，酸比t_1，t_2を算出し，それぞれ$t_1<1$，$t_2>1$となったものを示している。



図－10　雨水の分類流れ図

その結果，夏季には，すべての雨水がAⅠに分類されるのに対し，秋季には，AⅢ，BⅢに分類される雨水が多くみられる。これは，夏季の雨水中のSO_4^{2-}，NO_3^-，$C\ell^-$が，酸として雨水に存在している割合が低く，NH_4^+塩以外の塩として，多くの陰イオンが雨滴に取り込まれていることを示しているものであり，また，秋季の雨水の特徴は，$C\ell^-$が海塩粒子に起因するものでなく，酸もしくは，$NH_4C\ell$として取り込まれているものが，顕著に認められるものである。

夏季にAⅠに分類される雨水が多い理由として，光化学反応により，硫酸エアロゾル形成の律速段階であるSO_2の酸化反応が進み易く，NH_4^+塩などの硫酸塩が多く生成されると同時に，一次粒子としての硫酸ミストと，土壌起因粒子の反応による硫酸塩が取り込まれたものと思われる。次に硝酸塩の形態として，NH_4NO_3，$NaNO_3$が考えられるが，NH_4NO_3は，気体状硝酸とアンモニアの反応により生成し，$NaNO_3$は，気体状硝酸と海塩粒子によって生成されると推定されている。[8] 本県における粒子状物質調査にれば，硫酸塩，硝酸塩の挙動に違いが認められ，硫酸塩濃度は夏季に高く，硝酸塩濃度は，夏季に低いと報告されている。[9] なお，前述したNH_4NO_3生成の反応は次のような平衡にあり，気温の上昇する夏季には，生成量は比較的少ないと考えられる。[8]

$$NH_4NO_3(s) \rightleftharpoons NH_3(g)+HNO_3(g)$$

更に，$NaNO_3$の生成は，本県の場合，夏季に海塩粒子の割合が低く，その反応も比較的少ないと思われる。以上のことを考慮すると，今回の夏季の雨水では，硫酸塩の割合が多いものと推察される。

秋季，春季に，AⅢもしくはBⅢに分類される雨水が認められ，$C\ell^-$が，海塩粒子に伴うものだけでなく，酸もしくは$NH_4C\ell$として取り込まれている可能性を示唆した。$C\ell^-$の酸としての発生源として焼却炉があげられ，牧野らは，その寄与について報告している。[10] 更に，海塩粒子とHNO_3，H_2SO_4の反応による$HC\ell$の生成が考えられる。[8)10)] そこで，AⅢ，BⅢに分類された雨水を対象に$C\ell^-$の影響について検討した。

分類上，AⅢとBⅢとの間には，次の様な違いがある。それは，BⅢに分類される雨水中の塩は，NH_4^+塩で説明がつくのに対し，AⅢでは，NH_4^+塩以外の塩が存在していることである。ここで，秋季の雨水を対象に，BⅢに分類された雨水が認められた地点をみると，内陸部に位置する，鯖江，勝山，大野に現われており，海岸に比較的近い地点では，現われていない。このことは，海岸に近い地域で，次に示す①②の反応がおこり，このような地域では生成したNa_2SO_4 $NaNO_3$，$HC\ell$を雨水に取り込んだ結果，BⅢではなく，AⅢに分類されたものと考えられる。一方，内陸部に位置する地域では，移流によってもたらされた$HC\ell$を取り込むのに対し，Na_2SO_4

$NaNO_3$ は，移流の途中に降下するため，それらの地域では，取り込む可能性が低く，結果としてＢⅢに分類されたものと推定でき，海塩粒子からのHCℓの生成の可能性を示唆している。

$$HNO_3 + NaC\ell \longrightarrow NaNO_3 + HC\ell \quad ①$$

$$H_2SO_4 + 2NaC\ell \longrightarrow Na_2SO_4 + 2HC\ell \quad ②$$

①，②の反応によって，HCℓが生成されたとしても，酸としての当量濃度は変化しない。しかし，大気の移流の過程で，$NaNO_3$，Na_2SO_4 粒子は降下し，それに対して，HCℓの減少率は少ないと考えられるので，移流した地点においては，酸として当量濃度が上昇し，pHが低下する。また，これらが大気中アンモニアと反応して，$NH_4C\ell$ を生成することが考えられる。なお，これらに加えて，焼却炉からのHCℓの寄与もあると推定される。そこで，ＡⅢに分類された雨水について，春季，秋季別に各成分相互の関係を求めた。その結果を表－３に示す。

表－３　成分相互の関係（ＡⅢ）

秋(n=14) ＼ 春(n=8)	H^+	SO_4^{2-}	NO_3^-	$C\ell^-$	NH_4^+
H^+		0.197	0.498	0.266	−0.012
SO_4^{2-}	0.917 **		0.659 *	0.504	0.591
NO_3^-	0.762 **	0.681 **		0.869 **	0.742 *
$C\ell^-$	0.754 **	0.750 **	0.798 **		0.842 **
NH_4^-	0.777 **	0.845 **	0.787 **	0.701 **	

** 1％有意
* 5％有意

春季において，$C\ell^-$ と NH_4^+ との間に，顕著な正の相関関係が認められ，先に述べた $NH_4C\ell$ の生成を示唆している。更に，$C\ell^-$ と H^+ との間の関係についてみると，春季には，顕著な相関関係が認められず，秋季では，正の相関関係が認められる。なお，秋季のＢⅢに分類された雨水においても，ＡⅢに比べて顕著ではないが，$C\ell^-$ と H^+ との間に正の相関関係が認められた。

以上の結果から，秋季のＡⅢ，ＢⅢに分類された雨水において $C\ell^-$ は，海塩粒子および $NH_4C\ell$ としてだけではなく，酸として取り込まれたものが存在し，雨水pHに寄与していると考えられるのに対し，春季では，$C\ell^-$ のほとんどが，海塩粒子あるいは，$NH_4C\ell$ として取り込まれており雨水pHには，あまり寄与していないものと推定できた。なお，秋季に，雨水pHが低い理由としては，[ΔAnion]が高く，かつ，酸比 t_1 の値が１に近いことから，硫酸ミスト，硝酸ガスが多く雨水に取り込まれていること，更に，今回の結果から，$C\ell^-$ が酸として取り込まれていることがあげられる。

(5)　大気汚染物質および気象状況とpHの関係

雨水pHの平均値は，図－２に示すように，いずれの地点においても秋季に低い値となっている。更に，各地点の最低pHを示した降雨は，そのほとんどが，秋季の同一日に降ったものであった。

そこで，各調査日の大気汚染物質の状況，更に，気象状況について検討を行った。なお，検討項目は，雨水pHの酸性化の主な原因物質であると考えられている硫酸ミスト，硝酸ガスの前駆物質である大気中 SO_2，NO_x（NO＋NO_2），および，光化学反応と関連のあるオキシダント（以下Ｏｘという），更に気象状況として，接地逆転層の出現状況である。なお，大気汚染物質濃度は，一般観測局のデータを，更に接地逆転層の出現状況は，三国の特殊気象観測局のデータを用いた。

夏季，秋季各調査日の接地逆転層出現状況および三国局の風速を別図－１に示す。更に，秋季の三国局，原目局でのＯｘ濃度を別図－２に，また，別図－３には最低pHを示した調査日の，三

国局，原目局でのOx，SO_2，NO_x濃度と，参考として，夏季の1例を示す。なお，これらは，いずれも雨が降り始める10時間前からの経時変化を示したものである。

夏季の調査日では，降雨前，降雨時に接地逆転層はほとんどみられず，大気汚染物質が拡散しやすい状況であるのに対し，秋季では，降雨時に接地逆転層がみられ，滞留しやすい状況であることが認められる。このことは，秋季の雨においては，ウォッシュアウト効果が，より顕著に現われる気象状況であったことを示すものであると考えられる。なお，春季での状況は，夏季と類似しており，降雨時に接地逆転層は，みられなかった。

次に，大気汚染物質濃度についてみると，秋季においては，各成分とも降雨前に比較的高濃度を示す状況であった。なお，最低pHを示した調査日の，Ox濃度とSO_2，NO_x濃度の関係をみると，Ox濃度が高い時SO_2，NO_xは低くなる傾向がみられ，この傾向はNO_xについて顕著にあった。このことは，SO_2およびNO_xが，光化学反応によって，それぞれ，H_2SO_4，HNO_3に変化していることを示すものであると考えられる。

各地で最低pHを示した，この日の降雨前および降雨時の，大気汚染物質の挙動と気象状況をまとめると，次のようになる。つまり，"降雨前のSO_2，NO_x濃度が高く，これらが光化学反応によって，硫酸ミスト，硝酸ガスに変化した後，これらの多くが二次粒子に変換する前に，接地逆転層を伴った降雨があり，ウォッシュアウト効果が顕著であった"そのため，雨水のpHは低下したものと考えられる。更に，このような条件のもとでは，海塩粒子と硫酸ミスト，硝酸ガスの反応も起こり易いと思われ，その結果，前述したように$C\ell^-$が酸として雨水に取り込まれた可能性があると考えられる。

2. 奥越地域のバックグランド調査

比較的，人為的発生源が認められない地域の雨水成分を把握することを目的に，図－1に示す大野市五条方，大野市巣原で調査を実施した。更に，同時期に大野市街地，福井市原目においても調査を実施した。

(1) 一雨採取法による調査

雨水成分の地点別平均値を表－4に示す。地点別pH平均値は，人為的発生源の影響があると考えられる福井市原目が最も低く，影響が最も少ないと思われる大野市巣原で，高くなっている。その他の成分は，人為的発生源の影響があると思われる順に高い傾向が認める。

大野市巣原で出現した最低pHは，4.79であり，同一日の大野市五条方のpHは4.78であった。しかし，ほぼ同じ時期に降ったと思われる大野市街地のpHは4.91，福井市原目では5.24であり，人為発生源の少ない巣原より高い値であった。これは人為的発生源が多いほどpHが低いという傾向とは異なる挙動であった。この点については，今後詳細

表－4 雨水成分平均濃度 (μg/mℓ)

	福井市原目	大野市街地	大野市五条方	大野市巣原
pH	4.87	5.01	5.18	5.29
	(4.77)	(4.97)	(5.04)	(5.06)
H^{*-1}	1.35	0.98	0.66	0.51
	(1.70)	(1.06)	(0.91)	(0.87)
EC^{*-2}	24.2	24.5	13.1	11.8
	(33.5)	(26.5)	(17.8)	(14.0)
SO_4^{2-}	2.5	2.3	1.5	1.2
	(3.0)	(2.5)	(1.9)	(1.4)
NO_3^-	0.90	0.76	0.64	0.54
	(1.02)	(0.78)	(0.78)	(0.42)
$C\ell^-$	2.99	2.81	1.21	1.31
	(4.66)	(3.31)	(1.89)	(1.77)
NH_4^+	0.66	0.56	0.44	0.33
	(0.66)	(0.62)	(0.43)	(0.20)
ΔSO_4^{2-}	2.1	1.9	1.3	1.0
	(2.4)	(2.1)	(1.6)	(1.1)

*-1 H＝(水素イオン濃度×10^5 M/L)
*-2 EC：導電率(μs/cm, 25℃)
( )内は同時採取値

な調査を行って，原因の究明を行う必要があると考えられる。

(2) 分別採取法による調査

大野市巣原および福井市原目における分別採取法による1㎜目毎の雨水成分平均濃度を表－5に示す。

表－5 降雨順序別平均濃度

(μg/mℓ)

		試料数	pH	H^{*-1}	EC^{*-2}	SO_4^{2-}	ΔSO_4^{2-}	NO_3^-	$C\ell^-$	NH_4^+
大野市巣原	1㎜目	4	4.95	1.31	23.5	2.3	2.0	2.19	1.91	1.01
	2 〃	4	5.11	1.04	18.3	1.7	1.5	1.23	1.61	0.67
	3 〃	4	4.94	2.03	22.8	2.2	1.9	1.51	1.69	0.91
	4 〃	4	5.49	0.36	13.9	1.3	1.1	0.99	1.39	0.72
	5 〃	3	5.38	0.73	11.6	1.2	1.0	0.58	0.90	0.34
	平均	—	5.17	1.11	18.4	1.8	1.5	1.34	1.53	0.75
福井市原目	1㎜目	7	4.81	3.42	40.1	3.2	2.7	2.56	3.56	1.04
	2 〃	6	5.04	1.21	24.0	2.3	2.0	1.20	2.55	0.86
	3 〃	6	5.06	1.14	23.8	2.4	2.0	1.08	2.78	0.84
	4 〃	6	5.18	1.04	19.5	2.0	1.7	0.72	2.11	0.68
	5 〃	5	5.22	1.06	18.9	2.2	1.9	0.80	1.81	0.68
	平均	—	5.04	1.69	26.0	2.5	2.1	1.33	2.62	0.83

*-1 H＝(水素イオン濃度×10^5 M/L)

*-2 導電率(μs/cm, 25℃)

H^+を除いた他の成分は，降り始め1㎜の雨水で濃度は高く，降雨がすすむにつれて，各成分とも減少する傾向がみられる。しかし，その傾向はゆるやかであり，特に1㎜から2㎜の減少傾向は，同時期に実施した福井市原目の結果に比べ，小さい傾向を示した。初期雨水は主としてウォッシュアウト効果によって説明でき，更に，ウォッシュアウト効果が地点によって異なるとは考えにくいことから，各イオン成分の減少傾向が小さいということは，その地点があまり汚染されていない状況であると考えられる。なお，大野市巣原の全試料での最低pHは4.23であり，酸性化している雨水を確認することができた。

次に福井市原目と同時に採取した1㎜毎の試料について，各成分の回帰分析を行った。その結果，EC，SO_4^{2-}，NO_3^-，$C\ell^-$，NH_4^+の5成分について，5％有意以上の正の相関関係が認められた。雨水が大気中の粒子状物質やガス状物質を取り込むことを考えれば，それらの成分の存在状態に差があると思われるものの，両地点の大気に共通性があると思われる。

Ⅳ 結　語

福井県内10地点で実施した雨水成分の調査結果の概要は次のとおりであった。

1. 一雨採取法による雨水pHの出現範囲は3.78～5.78で，平均4.39であった。更に雪のpH出現範囲は4.31～5.71であり，平均4.47であった。
2. 各地点間で2倍以上の濃度差が認められた成分は塩素イオンであり，海岸に近い地域で高い傾向にあった。雨と雪の成分を比較すると，導電率，硫酸イオン，塩素イオンは，明らかに雪の方が高濃度であり，海塩粒子の影響が現われた。
3. [ΔAnion]と[H^+]の関係および酸比t_1の値は地点によって異なり，雨水中の成分調査を行うことによって，地域特性を推定できるものと考えられた。
4. 雨水中陰イオン形態を，塩素イオンを中心に検討したところ，塩素イオンが酸としても取り込まれている雨水が確認できた。なお，その起源としては，海塩粒子と硝酸ガス，硫酸ミストの反応によって生成するもの，および焼却炉から排出される塩化水素が考えられた。
5. 大気汚染物質および気象状況とpHの関係について検討を行ったところ，最低pHを示した当日の

諸条件を明らかにすることができた。

奥越地域のバックグランド調査

1. 比較的人為発生源の影響がないと思われる大野市巣原において一雨採取法による調査を実施したところ，平均pH 5.29，最低 4.79 の雨水を確認できた。
2. 大野市巣原において，分別採取法による調査を実施したところ，平均pH 5.17，最低pH 4.23 の雨水を確認できた。更に，福井市原目で得られた雨水と比較したところ，両地点の大気に共通性があると思われた。

V 謝　辞

今回の調査にあたり，雨水の採取等に多大な御協力をいただいた関係各位に，深く感謝致します。

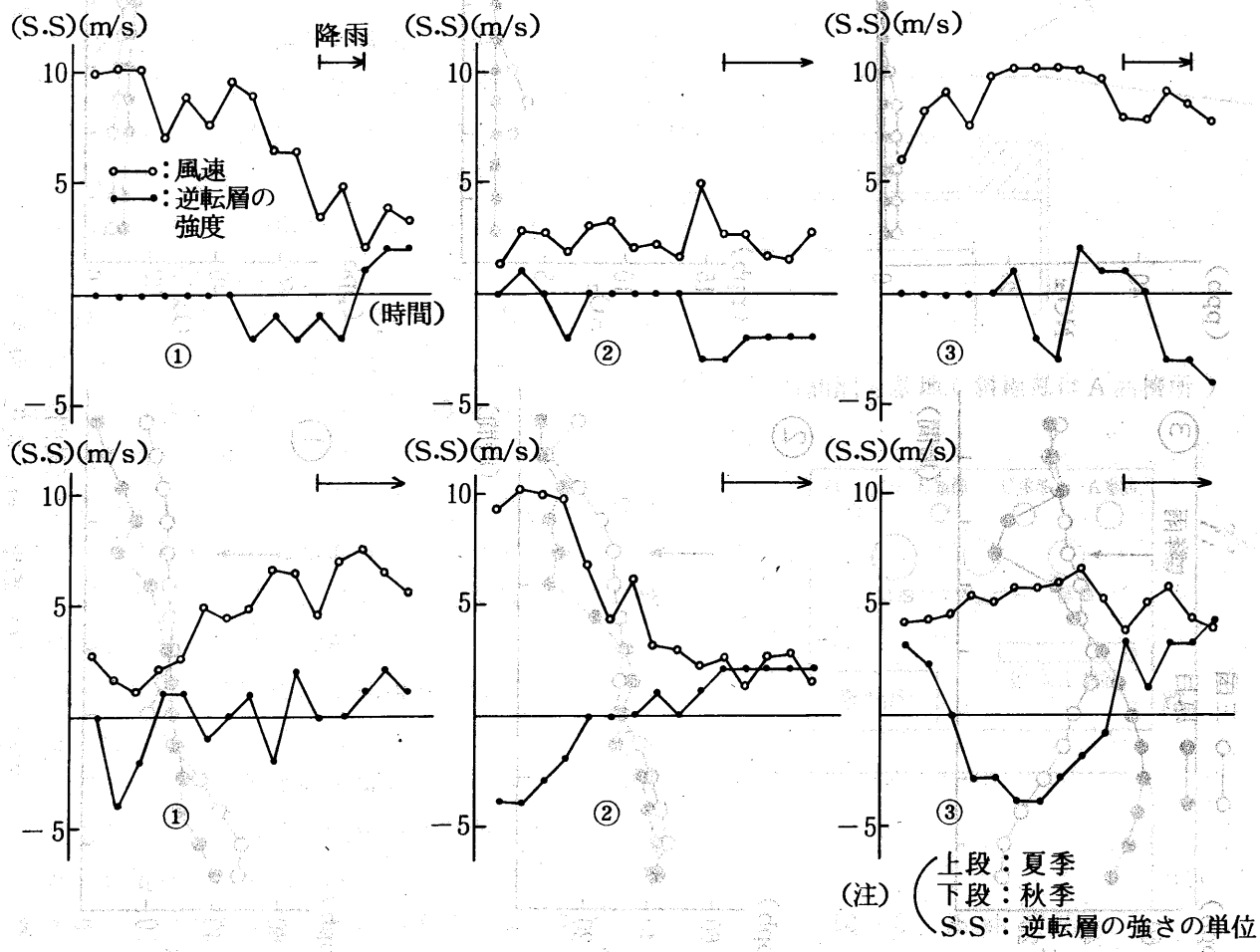
参 考 文 献

1) 正通寛治他：本報，**7**， 135 (1977)
2) 福井県：大気中硫黄酸化物による植物影響調査，昭和53年11月
3) 大喜多敏一：公害と対策，**13**(7)， 24 (1977)
4) 玉置元則他：環境技術，**15**(2)， 188 (1986)
5) 玉置元則他：環境技術，**15**(3)， 215 (1986)
6) 玉置元則他：大気汚染学会誌，**20**(2)， 71 (1985)
7) 松本光弘他：大気汚染学会誌，**18**(2)， 595 (1983)
8) 角脇　怜：公害と対策，**18**(7)， 667 (1982)
9) 吉川昌範他：本報，**14** 183，(1984)
10) 牧野宏他：神奈川県公害センター研究報告，**6** 1，(1984)

別　表　　雨水分類表

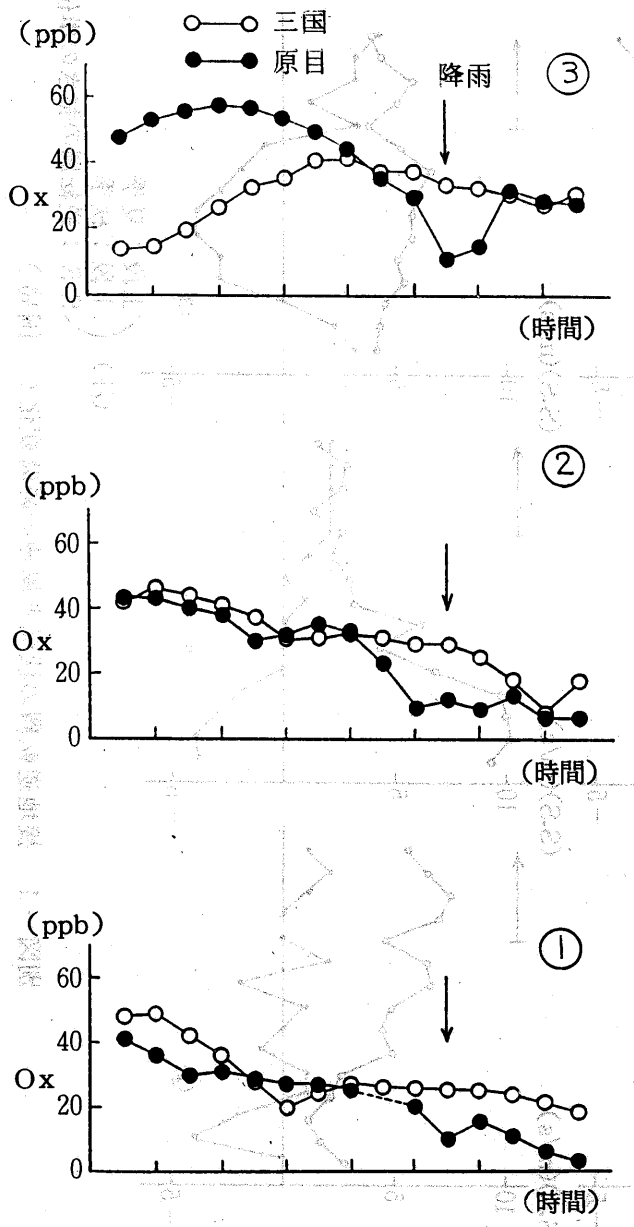
		福井市西木田	福井市原目	三国	芦原	武生	鯖江	勝山	大野	敦賀	小浜
夏季	1	—	—	—	AIa	—	AIa	AIa	AIa	—	AIa
		—	—	—	5.08	—	5.50	5.17	5.39	—	5.78
	2	AIa	AIa	AIa	—	AIa	AIa	AIa	—	—	AIa
		5.55	5.38	5.34	—	4.99	4.92	5.18	—	—	5.46
	3	AIa	AIc	AIa	—	AIa	—	AIa	AIa	AIa	AIa
		5.02	4.62	5.33	—	5.68	—	5.23	5.39	5.05	5.29
秋季	1	AIII	AIII	AII	AIII	BIII	BIII	BIII	BIII	AIII	AIII
		4.07	4.06	4.02	3.95	4.08	3.95	3.92	4.18	4.06	4.07
	2	AIa	AIa	AIa	AIII	AIII	BIII	BIII	AIII	AII	AIII
		4.99	4.88	4.12	4.09	4.18	4.02	4.11	4.37	4.19	4.23
	3	AIII	AIII	AIII	AIII	AII	—	BIII	AIII	AIa	AIc
		3.96	3.94	3.86	3.97	3.98	—	3.78	3.97	4.03	4.01
春季	1	AII	BIII	AII	AIII	AIII	AIa	AIII	C注)	AIII	AIb
		4.62	4.59	4.94	4.96	5.36	5.46	5.17	5.50	4.84	5.02
	2	—	AIa	—	—	—	C	—	AIa	AIa	AIb
		—	4.93	—	—	—	5.59	—	5.54	4.74	4.57
	3	AIII	BIII	AIII	C	—	—	AIII	AIII	AIa	AIb
		4.71	4.66	5.19	5.48	—	—	5.37	5.68	5.39	4.81

下段：pH　　注)：Cその他

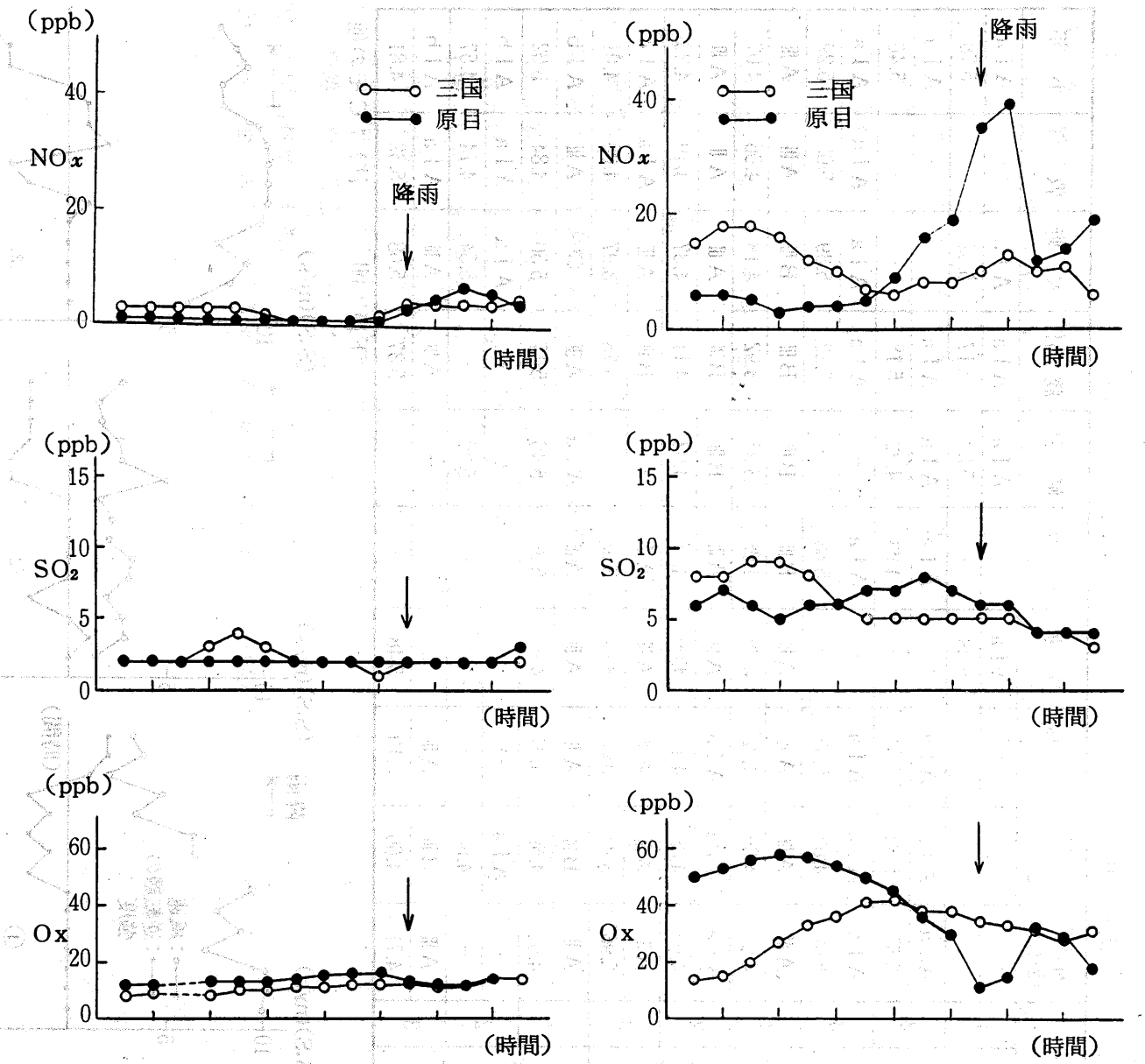


(注)（上段：夏季　下段：秋季　S.S：逆転層の強さの単位）

別図－1　接地逆転層の状況と風速の経時変化（三国局）



別図－２　Ox濃度の経時変化（秋季）



別図－３　大気汚染物質の経時変化（左：夏季③，右：秋季③）