

## 降水の化学成分の長期変動について

——特に酸性雨との関連性——

吉岡 龍馬・沖村 孝・奥村 武信

### A LONG-TERM VARIATION OF CHEMICAL COMPOSITION IN PRECIPITATION

—AN EXPLANATION RELATED TO ACIDIC PRECIPITATION—

By *Ryuma YOSHIOKA, Takashi OKIMURA and Takenobu OKUMURA*

#### Synopsis

Precipitation samples are collected at the six localities in the southwestern Japan weekly or monthly over a long period of time (1978–1989) in order to estimate chemical weathering rates and amount of weathered materials through chemical composition in natural waters.

Major chemical composition is determined for the precipitation samples. Together with the data available in the literature, the following characteristics are recognized: 1) Most pH values fall in the narrow range of 4.4 to 5.4, 2) Systematic variations in pH values are observed among the precipitation samples of different geologic environments, 3) pH values become almost constant from 1984 to 1989, 4)  $\text{NO}_3^-$  concentrations gradually decrease to an almost constant value with time, and 5)  $\Delta\text{SO}_4^{2-}$  concentrations gradually have a tendency to decrease from 1978 to 1985. The mechanism of phenomena described above is also presented.

#### 1. はじめに

今日、酸性雨は、ヨーロッパ諸国、北アメリカ、カナダ、中国南部などにおいて、広域的な森林の枯死、湖沼の酸性化による魚類の死滅、歴史的建造物の被害などをもたらす、地球環境問題のひとつとして国際的な緊急課題となっていることは周知の事実である。このように酸性雨が地球規模の環境問題として認識されるようになったのは、1972年の西欧11か国による「大気汚染物質長距離移動計測共同技術計画」の決議・発足及び同年の国連人間環境会議でスウェーデン政府による「大気中及び降水中の硫黄による環境への影響」の報告が国際的に議論を呼び起こしたことに始まるといえよう<sup>1)</sup>。

さて、1980年代に入ると、ヨーロッパ、特に西ドイツにおいて森林被害が明らかになり、我が国でも酸性雨による森林被害という慢性的な影響が懸念されはじめた。このため、環境庁は、1983年度から酸性雨成分の分析調査及び酸性雨による河川、湖沼、土壌と陸上生態系への影響調査を開始した<sup>2)</sup>。文部省では1987年度から6か年計画で酸性雨研究班を発足させ、林野庁は1990年度から5か年計画で全国の森林の1200地点で、樹木の被害状況を調査するという<sup>3)</sup>。

我が国においては、上記の諸外国のような広域的な被害は認められていないが、局地的な被害として

1973年から1976年にかけて夏季に関東地方を中心にして、霧雨や雨水が原因と考えられる眼や皮膚の痛みを訴える事件が発生した。このような被害は1977年に群馬県で数人からの訴えがあった後は報告されていない<sup>1)</sup>。

さて、1989年8月に環境庁から第一次酸性雨調査結果が発表された<sup>2),4)</sup>。これによると、我が国でも年平均値でpH 4.4～5.5程度の酸性雨が全国的に観測されており、欧米の被害地域とあまり変わらなかった。一般的には大都市と日本海側の地点に低pHが観測されている。大都市の雨水が低pHを示すのは酸性物質の発生源がその周辺に散在しているので当然であるが、日本海側の雨水の低pHの原因は、国内の発生源によるものではなく、大陸からの影響の可能性が高いと思われる。一方、陸水及び土壌影響調査によると、湖沼のpHはほとんど7付近であり、土壌の酸性化傾向もみられなかった。したがって、環境庁は、我が国では酸性雨による生態系などへの影響は、現時点では顕在化していないとの判断を示した<sup>2)</sup>。

我が国では森林の酸性雨による被害は認められないといわれている。しかしながら、最近、衰退が著しいモミ、杉、松の枯死は酸性雨（霧）が原因らしいといわれている<sup>4)</sup>。また、「北海道、関東、九州の山岳地帯、広島・三次盆地などでの酸性霧の発生」、「長野県の山岳地での湖や川のpHがこの10年間に約0.6低下」、「関東地方では枯れだした杉の幹周りの土壌のpHが4以下と異常低下」などの諸現象<sup>5),6)</sup>は、現在のような酸性雨（霧）が今後も降り続けるならば、将来、酸性雨（霧）による陸水、土壌及び植生などへの影響が現われることも強く懸念されるところである。

ところで、筆者らは山地の湧水、渓流水などの水質から風化速度、粘土鉱物の生成量などの推定をおこなってきた<sup>7)~10)</sup>。この推定値をより精確に行なうにあたり、インプットとしての降水の化学組成のデータがどうしても必要となってくる。そこで、機会あるごとに降水をバルクとして1週間ないし1か月ごとに採取し主要成分の分析を行なってきた。現在、降水の化学組成のデータがある程度蓄積されてきたので、降水の化学組成の時間変化を、今回は、特に酸性雨との関連性について、報告する次第である。

## 2. 降水の採取地点と採取間隔

降水の採取はバルク法で Fig. 1 に示す6地点でおこなった。採水は、原則として彦根・蒜山・日南は毎月、田上・信楽は10日毎、横尾は毎週行なった。各地点の採水期間は5年から10年にわたっている (Table 1 参照)。採水容器の設置場所として、彦根は民家の庭先、田上・信楽は建設省近畿地方建設局

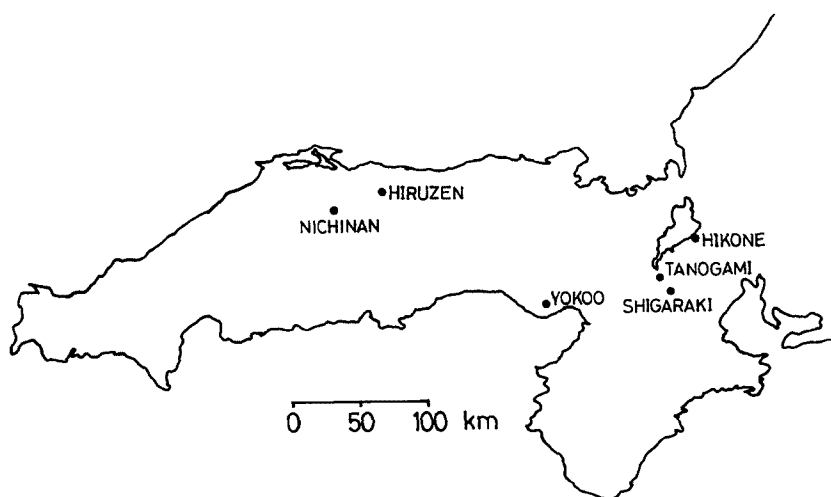


Fig. 1. Map showing sample localities in the southwestern Japan.

Table 1. Mean concentrations and amount of deposition of acidic ions in precipitation during the study period

Sample locality	pH	Concentrations ( $\mu\text{mol/l}$ ) <sup>(a)</sup>				Mole ratio (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) / ( $\Delta\text{SO}_4^{2-}$ )	Depositions ( $\text{g/m}^2 \cdot \text{yr}$ )				Precipitation (mm/yr)	Period
		H <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$\Delta\text{SO}_4^{2-}$		H <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$\Delta\text{SO}_4^{2-}$		
Hikone (Shiga Pref.)	5.47	3.4	9.8	28.2	26.3	0.37	0.003	0.54	2.43	2.26	896	1981-85 +1987
Tanogami (Shiga Pref.)	4.75	17.7	25.1	22.2	20.9	1.20	0.028	2.44	3.34	3.14	1568	1978-87
Sigaraki (Shiga Pref.)	4.62	24.0	13.0	14.6	13.3	0.98	0.027	0.90	1.58	1.44	1129	1980-88
Yokoo (Hyogo Pref.)	4.40	39.0	14.0	23.6	22.0	0.47	0.047	1.04	2.72	2.53	1200	1980-89
Hiruzen (Okayama Pref.)	4.55	27.9	8.1	19.1	15.1	0.54	0.050	0.90	3.30	2.61	1799	1983 +1985-89
Nichinan (Tottori Pref.)	4.59 (4.45) <sup>(b)</sup>	25.7 (35.0) <sup>(b)</sup>	6.3 <sup>(b)</sup>	22.2 (12.8) <sup>(b)</sup>	17.6 (9.1) <sup>(b)</sup>	0.69 <sup>(b)</sup>	0.044	0.67	3.64	2.89	1710	1982-84 +1988-89

(a): Volume-weighted averages, (b) 1988 &amp; 1989.

琵琶湖工事事務所の各出張所の庭先，横尾は横尾山，蒜山は鳥取大学農学部蒜山演習林内，そして日南は民有林内である。

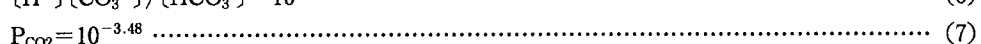
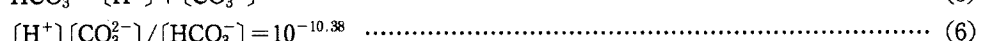
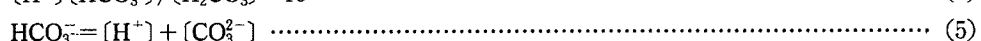
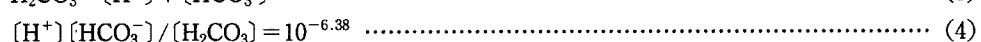
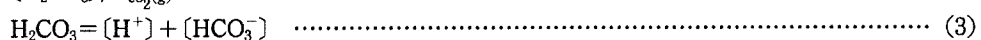
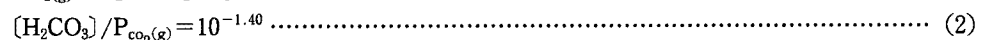
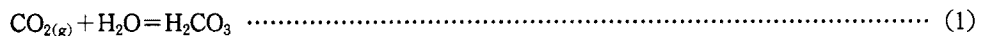
### 3. 分析方法

pH : pHメータ

Na<sup>+</sup>・K<sup>+</sup> : 炎光光度法<sup>11)</sup>Ca<sup>2+</sup>・Mg<sup>2+</sup> : 原子吸光光度法<sup>12)</sup>Cl<sup>-</sup> : チオシアン酸水銀比色法<sup>11)</sup>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> : クロム酸バリウム—酸懸濁法<sup>11)</sup>NO<sub>3</sub><sup>-</sup> : Cd—Cu カラムにより NO<sub>2</sub><sup>-</sup> に還元後，スルファニルアミド比色法<sup>12)</sup>NH<sub>4</sub><sup>+</sup> : フェノール・ニトロプルシッドナトリウム比色法<sup>12)</sup>

### 4. 酸性雨の定義

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> などの人類起源物質の影響を全く受けなくて、大気中の二酸化炭素のみで降水の pH が支配されるとすると、次の (1)~(8)式 (平衡定数は 20°C)<sup>13)</sup> が必要である。



$$[H^+] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] \dots\dots\dots (8)$$

ここで、 $P_{CO_2}$ は大気中の二酸化炭素の分圧、 $[ ]$ はモル濃度(以下同様)、[降水は非常に希薄な電解質溶液であるから(2)、(4)、(6)式中の活動度係数はすべて1と考えてよいから]

(2)、(7)式から

$$[H_2CO_3] = 10^{-4.88} \dots\dots\dots (9)$$

(8)式の $[CO_3^{2-}]$ は無視できるので

$$[H^+] = [HCO_3^-] \dots\dots\dots (8)'$$

(4)式に(8)'、(9)式を代入し解くと

$$[H^+] = 10^{-5.63} \dots\dots\dots (10)$$

これから、一般に降水のpHが5.6以下を酸性雨と定義している。

実際の大気中には、降水のpHに関係する成分として硫黄化合物、アンモニアのような気体成分、大陸の砂漠から飛来してくる炭酸カルシウムのような粒子物質が含まれている<sup>14)</sup>。これらの成分は人間活動が極めて低い時にでも大気中に存在していたはずである。CharlsonとRodhe<sup>15)</sup>は、人間活動による物質を除いた天然の硫黄と窒素のサイクルを考慮して、アンモニア、炭酸カルシウムのような塩基物質が存在しない清浄な降水の平均pHは約5であると述べている。一國<sup>14)</sup>にも指摘しているように、環境に与える影響や測定精度からみて酸性雨をpHが5以下の降水とするほうが、実際的であろう。

## 5. 結果と考察

### 5.1 $NO_3^-$ 、 $\Delta SO_4^{2-}$ 及びpHの経年変化

Fig. 2は $NO_3^-$ 及び $\Delta SO_4^{2-}$ (非海塩起源の $SO_4^{2-}$ を意味する)の年平均濃度の変化の様子を描いたものである。これらの年平均濃度は、一試料ごとの降水量と降水中の $NO_3^-$ 及び $\Delta SO_4^{2-}$ 濃度の加重平均から求めた年間の全降水量に対する値である。なお、 $\Delta SO_4^{2-}$ は次のようにして求めた。

$$\Delta SO_4^{2-} = [SO_4^{2-}]_{降水} - [Na^+]_{降水} \times ([SO_4^{2-}]/[Na^+])_{海水}$$

そして、海水からの $NO_3^-$ の降水への寄与は無視しうるので、降水中の $NO_3^-$ は、すべて人間活動起源と考えてよい。

まず、 $NO_3^-$ の年平均値の推移をみると、田上は観測開始時には約70 $\mu\text{mol/l}$ と高値を示しているが79、80年は約20 $\mu\text{mol/l}$ と減少し、81年に40 $\mu\text{mol/l}$ とふたたび増加しているが、以降86年を除くと、減少傾向を示している。

信楽は82年に約25 $\mu\text{mol/l}$ とピークを示し、それ以降86年にかけて7 $\mu\text{mol/l}$ 程度まで減少しつづけて87、88年には12 $\mu\text{mol/l}$ まで回復している。80年から85年にかけての推移は田上のそれと類似した様相を呈している。

横尾は84年に36 $\mu\text{mol/l}$ とピークを示しているが、87年にかけて減少しつづけて、88年にまた15 $\mu\text{mol/l}$ の小ピークを示している。

彦根は横尾と同様84年にピークをもち、その後は減少傾向を示している。

蒜山は観測開始の83年から87年には5~8 $\mu\text{mol/l}$ であったが88、89年に12 $\mu\text{mol/l}$ 程度に増加している。

日南は88、89年のデータのみであるので、傾向は把握できない。

一般的な傾向として、観測開始時に高値を示していた地点は年々減少傾向を示し、また観測開始時から低値を示していた地点はほぼその値を保持しながら推移しているので、全体としては時間とともに収束傾向にあるように読みとれる。これは排煙脱硝装置の処理能力のアップに負うところが大きいように思われる(1978年は $22.2 \times 10^6 \text{ Nm}^3/\text{h}$ (以下同様)、84年 $103.5 \times 10^6$ 、88年 $142.1 \times 10^6$ )<sup>16)</sup>。次に、 $\Delta SO_4^{2-}$ の年平均値の推移をみてみよう。78年から82年の田上・信楽の $\Delta SO_4^{2-}$ は10~30 $\mu\text{mol/l}$ の範囲内で変動

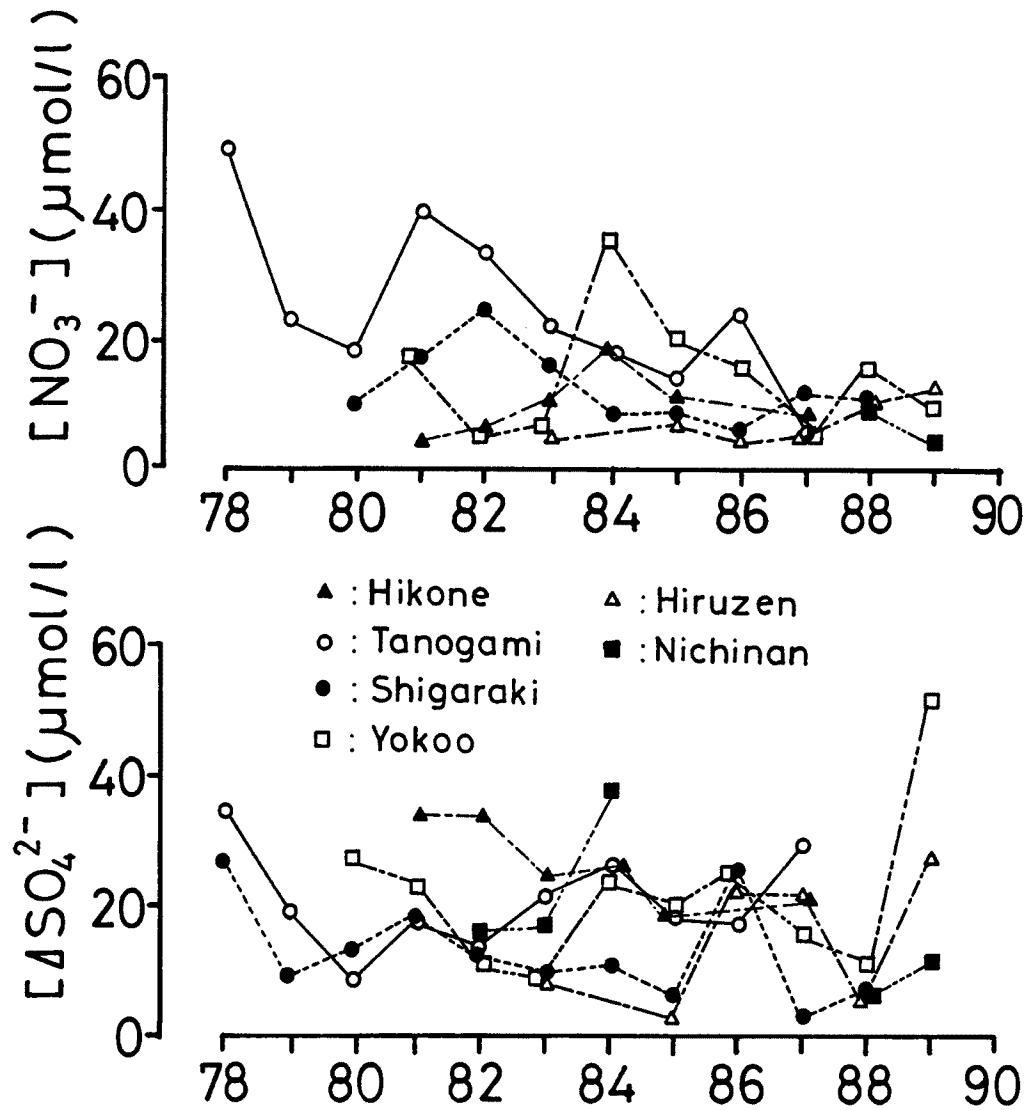


Fig. 2. Long-term trends of the annual average values of excess sulfate and nitrate in bulk precipitation at the six localities in the southwestern Japan between 1978 and 1989.

し、その様相は酷似しているが、それ以降の変化は両地点で異なっている。田上は82年から84年にかけて  $27 \mu\text{mol/l}$  と増加し、84、85年は若干の濃度減少がみられるが、87年に  $30 \mu\text{mol/l}$  と増加している。信楽は81年から85年にかけて  $7 \mu\text{mol/l}$  と減少しているが、86年に  $26 \mu\text{mol/l}$  と観測開始時と同濃度を示し、それ以降は減少している。

彦根は81、82年は  $34 \mu\text{mol/l}$  を示しているが、それ以降87年にかけて  $20 \mu\text{mol/l}$  と低下している。

横尾は観測開始時(80年)の  $28 \mu\text{mol/l}$  から83年にかけて減少し、84年から86年に  $20 \sim 26 \mu\text{mol/l}$  を示し、88年に  $11 \mu\text{mol/l}$  まで減少し、89年に  $52 \mu\text{mol/l}$  と急増している。

蒜山の86、87、89年は  $23 \sim 27 \mu\text{mol/l}$  の範囲にあるが、他の年は  $3 \sim 10 \mu\text{mol/l}$  と低値を示している。

日南は84年を除くと、概して  $7 \sim 17 \mu\text{mol/l}$  と低値である。しかし、それは蒜山の低値より高い。

$\Delta SO_4^{2-}$  の経年変化の一般的な傾向は  $NO_3^-$  のそれに比べて明確ではないが、おおまかにいって83年頃

までは減少傾向がみうけられる。これは  $\Delta\text{SO}_4^{2-}$  の供給過程の複雑性か、あるいは  $\Delta\text{SO}_4^{2-}$  の推定法に問題があるのか、現在のところ確定できないが、環境白書<sup>16)</sup>を参考にして若干の考察を以下試みよう。

環境白書から年度別排煙脱硫装置設備状況を見ると、1978年は  $114.8 \times 10^6$  (Nm<sup>3</sup>/h)、84年は  $133.4 \times 10^6$  (Nm<sup>3</sup>/h)、88年は  $176.3 \times 10^6$  (Nm<sup>3</sup>/h) となっており、78年から84年までの年間当たりの排煙脱硫処理能力は  $2.7 \times 10^6$  (Nm<sup>3</sup>/h) に対して、84年から88年のそれは  $8.6 \times 10^6$  (Nm<sup>3</sup>/h) となり、84年から88年の方が3.2倍とその処理能力は増加している。また、一般環境大気測定局継続15局におけるSO<sub>2</sub>の年平均値をみると1978年では0.017 ppm、84年は0.012 ppm、86年から88年までは0.010 ppmと減少しており、これは排煙脱硫処理能力の増加傾向と対応性がよいといえよう。このような排煙脱硫処理能力の急増昇率と大気中のSO<sub>2</sub>濃度の減少に比べて、降水中の  $\Delta\text{SO}_4^{2-}$  濃度が84年頃からあまり変化がみられないということは、この  $\Delta\text{SO}_4^{2-}$  のなかに大陸起源のものが相当存在しているということを暗示している。

中国では1970年代の急速な工業化に伴って石炭の使用料が非常に増加し、SO<sub>2</sub>の排出量は1980年代前半で年間約1500万トンと推定されている<sup>17)</sup>。中国での酸性雨の測定は1974年から大都市を中心に始まったが、測定か所も少なくその配置も不均一だった。1981年からは、全国23省、121市・自治区で測定がはじまり、測定データ(2407か所)の45%が酸性雨であり、その発生頻度の高い地域の大部分は中国の西南、中南と華東地方に集中していた。世界的にみると酸性雨の原因は、硫酸酸化物和窒素酸化物が主であるが、中国の場合は前者が原因のほとんどを占めているとみられる(中国産石炭のS含有量2~4%)<sup>18)</sup>。

前述のように酸性雨の原因物質が化石燃料の燃焼によって発生する硫酸酸化物が主であることから、pH及び  $[\text{NO}_3^-]/[\Delta\text{SO}_4^{2-}]$  の年平均値(加重)の推移を描いたのが、Fig. 3である。まず、pHの変化の様子をみることにしよう。

彦根は観測開始時から83年までのpHは6前後を示しているが、84年から87年までは5.5と減少している。

田上は観測開始時から83年までのpHは6.0前後を示し、それ以降87年までは4.5前後と低値を示している。

信楽は観測開始時はpH 5.8を示し、それから83年にかけて4.7~5.8の範囲を変動しており、その後はほぼ4.5と一定の値を示している。

横尾は観測開始時から4.2~4.6の範囲にあり、とくに84年前後に若干高い傾向を示している。

蒜山・日南とも4.4~4.5の範囲にあり、年々pHは減少傾向にある。

pHの経年変化を概括すると、横尾のように低pHでほぼ一定の値で推移している地点と84年以降のpHはほぼ4.5の値を示している地点(彦根を除く)とがある。これらの値は、前述の環境庁の報告<sup>2)</sup>と一致している。彦根のpHは、他の地点に比べて高値を示している(この理由は5.2で述べる)が、それでもpHの推移の傾向は他の地点のそれと類似しているのが読みとれる。

次に、 $[\text{NO}_3^-]/[\Delta\text{SO}_4^{2-}]$ (モル比)の経年変化をみることにしよう。

田上・信楽の  $[\text{NO}_3^-]/[\Delta\text{SO}_4^{2-}]$  の変化の様相は類似している。その比は田上の方が高い傾向を示している。信楽の87年の比が3.7と高いのは  $\Delta\text{SO}_4^{2-}$  が  $3.4 \mu\text{mol/l}$  と非常に低値によるものである。

彦根は1以下と低値で他の地点に比べて変動幅が小さい。横尾は0.2~1.5の範囲にあり、84年と88年の比が約1.5と高値を示している。またこの比の経年変化の傾向はpHのそれと類似しているのは大変興味深いところである。つまり横尾についてはpHがより低値を示すときには  $\Delta\text{SO}_4^{2-}$  濃度がNO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度より高値を示す傾向がみえる。

蒜山は0.2~2.7と変動幅が大きい。そして85年と88年は高値を示しているが、これは  $\Delta\text{SO}_4^{2-}$  の低値によるものである。

85、88年の蒜山と87年の信楽の  $[\text{NO}_3^-]/[\Delta\text{SO}_4^{2-}]$  の高値を除くと、84年以降のその比は小さくなり、かつ各地点の値は0.2~1.2の範囲に収束する傾向が読みとれる(Fig. 2参照)。

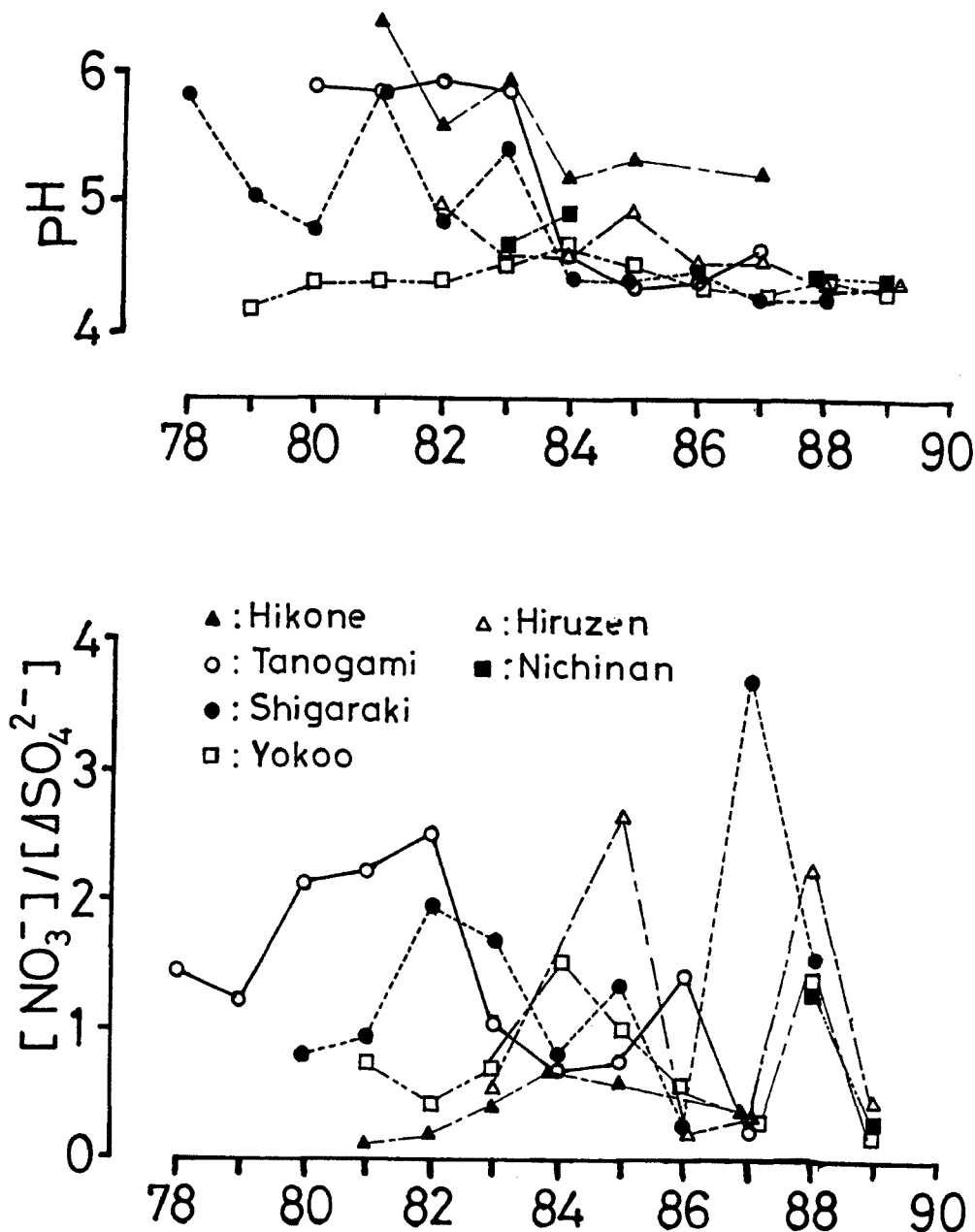


Fig. 3. Long-term trends of the pH values and annual average  $[NO_3^-]/[\Delta SO_4^{2-}]$  ratios in bulk precipitation observed at the six localities in the south-western Japan between 1978 and 1989.

### 5.2 酸の中和と酸性物質降下量

大気中に排出された酸性物質が、地表に降下するまでにどのくらいの割合で、塩基によって中和されるかということは、一國<sup>14)</sup>も指摘しているように、非常に重要な問題である。酸性雨起源の物質は、前述のように、人間活動による硫酸と硝酸である。そこで、降水中の  $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$  がすべて酸として供給されたとすれば、

$$[H^+] = 2[\Delta SO_4^{2-}] + [NO_3^-] \dots\dots\dots (11)$$

(11)式を実際の降水に適用してみると、左辺の  $[H^+]$  は、右辺より小さいことがほとんどである。この原因としては、①大気中の  $NH_3$  が酸と反応し、 $NH_4^+$  に変わり降水に溶けること、② $SO_4^{2-}$  の一部は海塩起源であり、それは酸として降水にとりこまれたものではないこと、が考えられる。そこで、次式をうる。

$$[H^+] + [NH_4^+] = 2[\Delta SO_4^{2-}] + [NO_3^-] \dots\dots\dots (12)$$

(12)式が成立すれば降水中の酸は硫酸と硝酸として供給されたことが推定される。

(12)式の関係を図示したのが Fig. 4 である。図中には比較のため本観測の平均値以外に鶴田<sup>17)</sup>のデータをもプロットしている。この図によると A (綾里) 及び日南を除くと 1:1 の線②より右下にプロットされている。つまり、 $([H^+] + [NH_4^+])$  よりも  $(2[\Delta SO_4^{2-}] + [NO_3^-])$  の方が 7~83% ほど多いが、10% 以下の U. OS. Y 地点の降水中の酸性物質の供給源は硫酸と硝酸と考えてよいであろう。10% 以上の地点の降水では、酸の一部が大気中の粉じん、大陸起源のエアロゾルなどとの中和反応が起こったと考えなければならない。

一方、A 地点、日南のように  $([H^+] + [NH_4^+])$  のほうが  $(2[\Delta SO_4^{2-}] + [NO_3^-])$  より大きい場合には、酸性物質の供給源としての硫酸、硝酸以外にごみ焼却炉などから排出する塩化水素やギ酸・酢酸などを考えなければならないであろう。

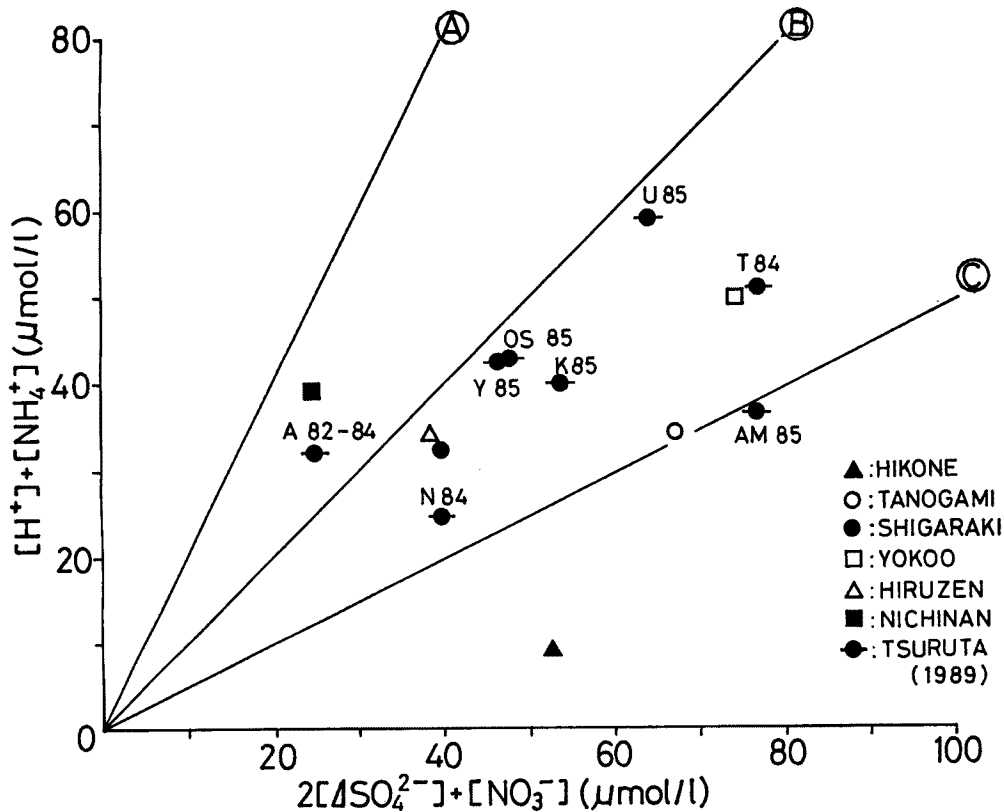


Fig. 4. Relations between  $(2[\Delta SO_4^{2-}] + [NO_3^-])$  and  $([H^+] + [NH_4^+])$  in the mean concentrations of precipitation at the six localities in the southwestern Japan during the period 1978 and 1989. The data reported by Tsuruta (1989) are also shown here for comparison. A: Ryori, AM: Aomori, K: Kanazawa, N: Nagasaki, OS: Osaka, T: Tokyo, U: Urawa and Y: Yokohama. Numbers in the figure mean the observation period.



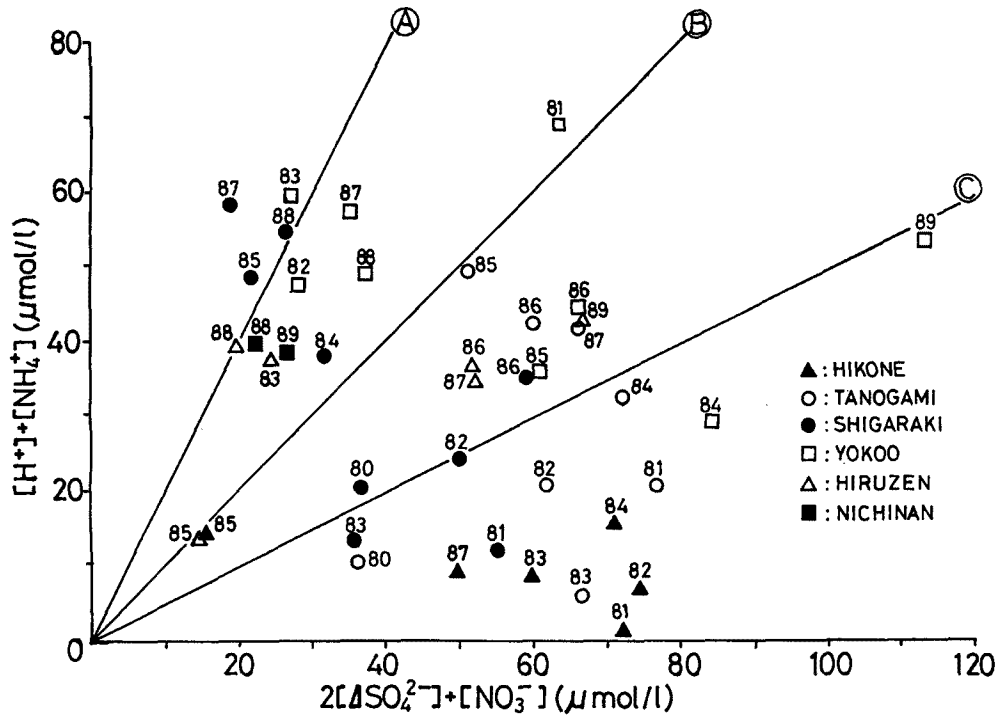


Fig. 5. Relations between  $(2[\Delta\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-])$  and  $([\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+])$  in the annual average values of precipitation at the six localities during the period 1978 and 1989. Numbers in the figure mean the observation period.

本観測のデータを用いて Fig. 4 と同様な関係を描いたのが Fig. 5 である。彦根の降水は 85 年を除くと、すべて◎線より下方に、そして田上・信楽の pH 6 前後を示す降水も、同様に◎線より下方に分布している。Ⓐ線上に散在しているのは、信楽、横尾、蒜山、日南の降水のうち 1/2 程度である。そしてⒷと◎の線間に分布しているのは彦根の 85 年、田上の 85、86、87 年、信楽の 80、82、86 年、横尾の 85、86 年、蒜山の 85、86、87、89 年の降水である。この領域内に分布している降水の pH は、彦根の 5.4 を除くと 4.4 ~ 4.9 の範囲にあり、またⒶ線上に分布する降水の pH は 4.3 ~ 4.6 の範囲に入っている。

Fig. 5 にプロットしている値を、各地点ごとに平均して  $(2[\Delta\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-])$  と  $([\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+])$  との関係を見ると (Fig. 4 参照)、 $(2[\Delta\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-])$  のほうが  $([\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+])$  より大きいのは蒜山 (11%)、信楽 (18%)、横尾 (32%)、田上 (48%)、彦根 (83%) で、日南は反対に  $([\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+])$  のほうが大きかった (60%)。これらの結果と鶴田のデータを比べると、彦根が特異な分布をしていた。これは、採水地点の北東に石灰岩からなる伊吹山があり、さらにこの地点の上流域は石灰岩よりなっていることから、これらの影響を強く受けていると考えられる。

Table 1 に観測期間中に測定した酸性物質の平均イオン濃度とその年間当りの降下量を示す。それぞれの平均イオン濃度は次のとおりである。H<sup>+</sup> は 3.4 ~ 39.0 μmol/l (pH 5.5 ~ 4.4)、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> は 6.3 ~ 25.1 μmol/l、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> は 14.6(12.8) ~ 28.2 μmol/l、ΔSO<sub>4</sub><sup>2-</sup> は 13.3(9.1) ~ 26.3 μmol/l。ただし、( ) の数字は日南の 88、89 年の 2 か年の平均値である。それは日南の降水の NO<sub>3</sub><sup>-</sup> と NH<sub>4</sub><sup>+</sup> が 88、89 年の 2 か年しか測定されていないからである。そして、それ以外のイオンの最小値が日南の降水に出現した場合には、( ) 内にその値を記してある。

この表中のイオン濃度の最大値と最小値の比をみると、H<sup>+</sup> の最大値/最小値の比は 11.5、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> のそれは 4.0、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> は 1.9、ΔSO<sub>4</sub><sup>2-</sup> は 2.0 となり、H<sup>+</sup> の変動幅が大きいことがわかる。

藤田<sup>19)</sup>がとりまとめた我が国における酸性物質の降下量のうちバルク試料のデータ (16地点: 奈良・福井・宮城・徳島・長野・稚内・札幌・秋田・仙台・筑波・輪島・大阪・米子・福岡・石垣島・東京) を用いて, 最大値と最小値の比をみると,  $\text{NO}_3^-$  の比は 4.8 (12),  $\text{SO}_4^{2-}$  は 2.7 (6.7),  $\Delta\text{SO}_4^{2-}$  は 2.8 (7.2) となる。ここで, ( ) の数字は東京の値を採用したときのものである。本研究の降下量の最大値と最小値の比をみると,  $\text{H}^+$  は 16.7,  $\text{NO}_3^-$  は 4.5,  $\text{SO}_4^{2-}$  は 2.3,  $\Delta\text{SO}_4^{2-}$  は 2.2 となる。東京の酸性物質降下量 ( $\text{NO}_3^-$  4.8,  $\text{SO}_4^{2-}$  19.9,  $\Delta\text{SO}_4^{2-}$  19.9, 単位:  $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{yr}$ ) は他の地点に比べて非常に大きいので, この値を除いた最大値/最小値の比と本研究の値とを比べると, ほぼ同じ程度の値であることがわかる。Table 1 から降下量の範囲をみると,  $\text{H}^+$  は 0.003 ~ 0.050 ( $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{yr}$ , 以下省略),  $\text{NO}_3^-$  は 0.54 ~ 2.44 (0.4 ~ 1.78),  $\text{SO}_4^{2-}$  は 1.58 ~ 3.64 (3.1 ~ 8.0),  $\Delta\text{SO}_4^{2-}$  は 1.44 ~ 3.14 (2.6 ~ 6.7) となる。ここで, ( ) は藤田<sup>19)</sup>がとりまとめた値で, 上述の理由により東京の値は除いてある。筆者らと藤田が推定した酸性物質降下量を比べると  $\text{NO}_3^-$  は両者ほぼ同じ程度であるが,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\Delta\text{SO}_4^{2-}$  は藤田のほうが 2 倍程度大きい。この理由は, 彼がとりまとめたデータの観測時期が, 本研究に比べて, はやかったり, あるいは観測期間が短かったりすることによるものと考えられる (1975 ~ 76, 1976 ~ 78, 1980 ~ 81, 1983 ~ 84)。

降下量の地域差は,  $\text{SO}_4^{2-}$  よりも  $\text{NO}_3^-$  の方に大きく現れている。これは日本全域 (15 地域) や奈良県 (14 地点) の降下量をとりまとめた藤田<sup>19)</sup>の結果と一致している。

酸性物質の降下量は, 当然, 大気中のガス状・粒子状物質の濃度と密接な関係がある。藤田は, 国設大気観測網 (NASN, 23 地点) における 1984 年 4 月から 1985 年 3 月の硫黄化合物と窒素化合物の平均濃度から,  $\text{SO}_4^{2-}$  は日本全域で比較的均一に分布し, その最大値/最小値の比は 3.4 であるのに対して,  $\text{NO}_3^-$  の地域格差は大きく, またその比も 9.7 と  $\text{SO}_4^{2-}$  の比よりも大きく, そして  $\text{NO}_x$  濃度の高い地域ほど相対的に高濃度となる傾向がある, としている<sup>19)</sup>。これらは今回の観測及び藤田がとりまとめた結果とも調和的である。

## 6. おわりに

1978 年から 89 年にわたって地質・地形などのことになっている地域における降水の成分の変化, 特に  $\text{H}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  及び  $\Delta\text{SO}_4^{2-}$  の濃度変化が検討されるとともに, それらの酸性物質降下量の算定が行われた。この結果, 次のことが明らかになった。(1) pH は 4.4 ~ 5.5 の範囲にあり, 環境庁の報告と一致する。(2) pH は地質環境に大きく支配される。(3) 全地域において 1984 年以降の pH の変化は極めて小さく, 一地域を除くと, 4・5 前後である。(4)  $\text{NO}_3^-$  濃度は年とともに減少し, ある一定の値に近づいている。(5)  $\Delta\text{SO}_4^{2-}$  濃度は 84 年頃までは減少傾向を示しているが, それ以降は明確な傾向はみられない。(6)  $\text{NO}_3^-$  の降下量は文献値と比べてほぼ同程度であるが,  $\Delta\text{SO}_4^{2-}$  はその 1/2 程度であった。

## 謝 辞

本研究を進めるにあたり, 建設省近畿地方建設局琵琶湖工事事務所の田上出張所と信楽出張所の方々, 及び善利修次氏には御協力をいただいた。ここに記して厚く御礼申し上げます。

## 参考文献

- 1) 環境庁長官官房総務課編集: 地球環境キーワード事典, 1990, pp.155.
- 2) 環境庁編: 環境白書平成 2 年版総説, 大蔵省印刷局, 1990, pp.222.
- 3) 朝日新聞 (朝刊): 1989, 8, 19.
- 4) 朝日新聞 (朝刊): 1989, 9, 15.

- 5) 朝日新聞 (夕刊): 1990, 1, 10.
- 6) 朝日新聞 (夕刊): 1990, 11, 7.
- 7) Yoshioka R.: Chemical composition of natural water in landslide areas, 応用地質, Vol. 17, 1976, pp.187-196.
- 8) Yoshioka R.: Geochemical study of weathering through chemical composition in natural waters, J. Earth Sci. Nagoya Univ., Vol.35, 1987, pp.417-444.
- 9) 吉岡龍馬: 地すべり (4), 地すべりと水—地球化学的調査 (その1), 地下水学会誌, 第32巻, 1990, pp.147-162.
- 10) 吉岡龍馬: 地すべり (5), 地すべりと水—地球化学的調査 (その2), 地下水学会誌, 第32巻, 1990, pp.253-272.
- 11) 三宅泰雄・北野 康: 新水質化学分析法, 地人書院, 1976, 265 pp.
- 12) 日本分析化学会北海道支部編: 水の分析 (第3版), 化学同人, 1981, 504 pp.
- 13) Faust, S.D. and O.M. Aly: Chemistry of natural waters, Ann Arbor Science Publishers, Inc. 1981, 400 pp.
- 14) 一国雅巳: 酸性雨の環境化学, 化学と教育, 第38巻, 1990, pp.17-21.
- 15) Charson, R.J. and H. Rodhe: Factors controlling the acidity of natural rainwater, Nature, Vol.295, 1982, pp.683-685.
- 16) 環境庁編: 平成2年版環境白書各論, 大蔵省印刷局, 335 pp.
- 17) 鶴田治雄: 東アジアの酸性雨, 科学, Vol.59, 1989, pp.305-315.
- 18) 石 弘之: 地球破壊・七つの現場から, 朝日新聞社, 1990, 220 pp.
- 19) 藤田慎一: 世界各地の酸性雨の現状 —わが国の現状—, 気象研究ノート, 第158号, 1987, pp.23-35.