研究論文

岡山市街地における定量分割採取による
降水の化学成分特性

小林 賢*・山下 栄次**・平木 隆年***・石田 廣史****

要 旨

2004年3月から1年間、岡山市街地において降水量1mm～8mmまでの降水を1mm毎に定量分割採取し、その化学成分特性を明らかにすることを目的とした。分析項目は、降水のpHとEC、それと各種イオン濃度(F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+})。washoutによる測定地点近傍の大気汚染の影響が強いと考えられる1～4mmまでの降水のpHとECの平均値はそれぞれ4.46と32.7 $\mu S/cm$ であった。また、主な酸性成分である NO_3^- と $nss-SO_4^{2-}$ のイオン濃度はそれぞれ2.7mg/lと2.5mg/lであった。広域的な大気汚染による影響が強いと考えられる5～8mmまでの降水のpHとECの平均値はそれぞれ4.60と20.4 $\mu S/cm$ で、 NO_3^- と $nss-SO_4^{2-}$ のイオン濃度はそれぞれ1.6mg/lと1.4mg/lであった。大気流跡線解析結果から、降水時の大気はユーラシア大陸経由、太平洋経由、東南アジア経由、そして東アジア沿岸周辺を経由して移流する4つの大気流跡パターンに大別できた。降水時の大気が東南アジア経由の場合、降水の NO_3^- と $nss-SO_4^{2-}$ のイオン濃度は一番高く、それぞれ2.4mg/lと2.1mg/lであった。ついで、ユーラシア大陸経由の場合の1.5mg/lと1.5mg/l、東アジア沿岸経由の場合の1.3mg/lと1.1mg/l、太平洋経由の場合は0.7mg/lと1.1mg/lと、大気経路による降水の化学成分特性の違いが明らかとなった。

キーワード：酸性雨、定量分割採取、washout, rainout, 大気流跡線

1. はじめに

大陸規模の環境問題の一つである酸性雨の研究は、ヨーロッパやアメリカでは早くは1872年にacid rainという言葉が初めて使われて研究が始まり^{1, 2)}、これまでも多くの研究が続けられている³⁻⁵⁾。組織的な観測調査や研究は国内においては、1983年に「第1次酸性雨対策調査」が始まり、現在も酸性雨対策調査は継続されている⁶⁾。東アジア地域全体での研究は1980年代後半から1990年代に始められた⁷⁻⁹⁾。東アジア地域全体の酸性雨対策を進めるため¹⁰⁾、東アジア酸性雨モニタリングネットワーク^{6, 11)} (以後、EANETと言う。)が1993年に発足し、1998年に試行稼動、2001年に本格

稼動した。

降水を酸性化する過程は、国内に起因する降水地域近傍の大気汚染による影響 (特にwashout以下、近傍の大気汚染の影響と言う。)と、酸性沈着の原因物質が生成され、長距離輸送されることによる輸送過程、すなわち長距離輸送過程の広域的な大気汚染の影響 (特にrainout以下、広域的な大気汚染の影響と言う。)の2つがあり、国際的な地域間で影響し合う。国内の地域環境に関する研究データは多く蓄積されており、また輸送による影響に関する研究も現在盛んに行われているところである¹²⁾。そして、この2つの影響を定量的に明確に把握することは現在も重要な課題であり、今後の酸性雨対策に是非必要とされるものである。

* 神戸大学大学院自然科学研究科 Ken KOBAYASHI

** 岡山理科大学技術科学研究所 Eiji YAMASHITA

*** 兵庫県立健康環境科学研究所 Takatoshi HIRAKI

**** 神戸大学海事科学部 Hiroshi ISHIDA

2007年2月13日受付

2007年5月9日受理

そこで本研究では、降水の酸性化に及ぼす因子として、観測地近傍の大気汚染の影響と広域的な大気汚染の影響を、降り始めから8mmまでの降水を降水量1mm毎に定量分割採取することにより、定量的に評価することを目的とした。

2. 方 法

2.1 測定地点・期間

測定地点は Fig. 1 に示すように、岡山市の市街地北端、JR 西日本岡山駅から北へ約3kmに位置し、標高は約60mである岡山理科大学3階建て図書館屋上である。周辺の建物は事務所や講義棟であり、ボイラー排気等の発生源は周辺にはない。海岸線からは約20kmである。測定期間は2004年3月から2005年2月の1年間である。測定期間中、降水量1mm以上の降水イベントは51降水であるが、採取装置の故障等により、採取した試料は37降水分であり、全降水イベントの約73%である。また、1mm毎に採取した降水試料の合計は242試料である。

2.2 測定方法

降水採取には降水を1mm毎に分割して採取できる定量分割採取装置（堀場製作所製レインゴーランドⅡ。以下、採取装置と言う。）を用いた^{13, 14)}。試料採取部の口径は80mmである。材質はABS樹脂及びAS樹脂である。採取装置は一降水毎に降水を1mm毎に1から8mmまで自動的に分けて採取する。また、本装置は自動開閉機構を備えており、乾性沈着物の影響を防ぐことができる¹⁵⁾。本研究では、これら1mm毎に採取され

た降水試料を分析に用いた。本研究においては、採取装置によって分取される降水量1から8mm目までの降水に降水毎の特徴が現れているので、9mm以降の後続降水を解析対象にはせず、降水量1から8mmまでの降水を解析に用いた。また、採取試料は降水終了日の翌日中に回収し冷蔵保存した。

測定項目はpHとEC、そして各種イオン濃度である。各種イオンは陰イオンとして F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、陽イオンとして Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} である。分析にはイオンクロマトグラフ（DIONEX DX-320）を用いた。また、測定した Na^+ の濃度と海水中の各成分の重量比から非海洋由来成分（non sea salt）のイオン濃度（以下、nss-と記す。）¹⁶⁾を求めた。

3. 結果及び考察

3.1 pH, EC の状況

測定地点の状況として、一雨毎の採取試料のpHとECの測定結果をTable 1に示す。pHは最小値が3.88、最大値が5.58で、平均値は4.51であった。平均値は単純平均ではなく、水素イオン濃度に直して平均し、またpH値に戻した値である。また、ECは最小値が $7.1\mu S/cm$ 、最大値が $103.7\mu S/cm$ で、平均値は $27.9\mu S/cm$ であった。本研究で得られたpHの平均値はEANET¹¹⁾で得られた同期間の平均値4.78よりpHで0.27酸性度が高い値であった。本研究で得られたpH値がEANETの平均値より高いのは、初期降水によるものであることと、市街地での測定であることによる結果であると考えられる。

1年間の初期降水のpHとECの値の変動を見るため、一降水毎のpHとEC値の平均値をFig. 2に示す。pHとECの値の間にはECの値が高くなるとpHが低くなり酸性側になる逆相関関係が見られ、EC値の増減がpH値として現れる酸性成分の量の増減に関係していることが示唆されている。また、Fig. 3にpH

Fig.1 The downtown of Okayama viewed from the sampling location, where is located 3km north of the center of Okayama city

Table 1 pH and EC values of rain

	N = 37	
	pH	EC($\mu S/cm$)
Average	4.51	27.9
standard deviation	0.43	17.8
minimum	3.88	7.1
maximum	5.58	103.7

・ N is the total number of rain events

Fig.2 Mean pH and EC values of every rain event

と EC 値の関係を示す。pH と EC 値は高い逆相関関係を示し、他の観測結果¹⁶⁾と同様に指数近似曲線によく近似される関係を示した。EC 値が約 $103 \mu\text{S}/\text{cm}$ の 1 例を除いて、指数近似曲線から大きく外れた降水試料はなかった。したがって、この結果はこの測定地点における降水の pH と EC の関係における地域特性を示していると考えられる。

次に初期降水中における pH と EC 値の変化を見るために、降水量 1 から 8 mm までの 1 mm 毎の pH 値と EC 値の平均値の変化を Fig. 4 に示す。各プロットにはそれぞれ標準偏差を示す。pH 値は降水量 2 mm で少し減少してはいるが、全体的傾向としては 1 から 4 mm までは pH = 約 4.45 と低い pH 値を示し、5 から 8 mm では 1 から 4 mm の pH 値に比べ約 0.15 高い値約 4.6 を示した。また、EC 値は降水量 1 から 5 mm 目までは約 $20 \mu\text{S}/\text{cm}$ の減少を示し、5 から 8 mm では約 $20 \mu\text{S}/\text{cm}$ でほぼ一定である傾向を示した。初期降水は後続降水に対して、pH 値は低く、EC 値は高い。そして主要イオン種の含有量は多いと言われており^{13, 14)}、本解析でも同様の傾向が示された。したがって、初期降水と

後続降水との境が降水量 4 mm 目から 5 mm 目の間にあると考えられる。

これらの結果から、降水量 4 mm までは雨粒が落下中の大気、すなわち測定地点近傍の大気汚染の影響を強く受けている降水であることが考えられる。つまり、washout の影響が大きく、大気中の塩基性成分よりも酸性成分であるガスやエアロゾルをより多く雨粒が吸収した結果として、pH 値は低く、EC 値は高く現れていると考えられる。

次に、降水量 5 から 8 mm の降水は、後続降水として雨粒形成地域や長距離輸送による広域的な大気汚染の影響が大きく、rainout の影響がそれらの値に現れていると考えられる。しかし、初期降水には当然、rainout の影響も含まれており、washout 効果による pH や EC 値をそれぞれ単純には分離測定できない。また、同様に後続降水は rainout 効果のみではなく、初期降水ほど強い影響ではないが washout 効果も含んでいると考えられる。しかし、その寄与比率はこの測定では分離測定できない。本研究では、後続降水の rainout による広域的な大気汚染の影響を含むが、近傍の大気汚染の影響を強く受ける初期降水 (1 から 4 mm まで) の pH と EC 値を近傍の大気汚染の影響として示す。1 から 4 mm の初期降水ほど強い影響を受けてはいないが、ある程度は washout をも含み、輸送過程の広域的な大気汚染の影響を強く受けていると考える後続降水 (5 から 8 mm まで) の pH と EC 値を広域的な大気汚染の影響として示す。また、降水現象の降り始めの時には、落下雨滴の蒸発による濃縮効果についても、降水の酸性化に影響すると考えられるが、今

・ The line is the regression line of an exponential approximation curve. R is the correlation coefficient.

Fig.3 Relationship between pH and EC values

・ Each plots bar is standard error of the mean

Fig.4 Averages of pH and EC values of every 1mm precipitation

回は考慮しないものとする。

近傍の大気汚染の影響とした降水量 1 から 4 mm までの pH 値の平均値は 4.46 で、EC 値の平均値は $32.7 \mu\text{S}/\text{cm}$ であった。また、広域的な大気汚染の影響とした降水量 5 から 8 mm の pH 値の平均値は 4.60 で、EC 値の平均値は $20.4 \mu\text{S}/\text{cm}$ であった。この結果、初期降水は後続降水に比べて pH 値は約 0.14 低く、より酸性化されており、EC 値も $12.3 \mu\text{S}/\text{cm}$ 高かった。

3.2 イオン濃度解析

各イオン濃度の解析結果を Table 2 に示す。電気伝導度による精度管理を行い良好であった。また、陰、陽イオン間においては、陽イオンが陰イオンよりも総和で約 30% 多く検出された。この原因については本解析では明らかではないが、 NH_4^+ 及び Ca^{2+} が通常よりも過多であったことがその一因と考えられる。酸性成分である NO_3^- 、 SO_4^{2-} と nss-SO_4^{2-} の平均濃度が $2 \text{ mg}/\ell$ 以上であり、他のイオン濃度より高かった。本観測で得られた酸性成分である NO_3^- と nss-SO_4^{2-} は、西部太平洋赤道海域で測定し、人的影響が少ないと考えられ、海洋由来成分を除いたバックグラウンド値に近いと考えられる値¹⁷⁾ の約 15 倍から 20 倍程度も濃度が高く、人間活動による酸性成分の影響を強く受けていることがわかる。

次に各イオン成分間の関係を見るために、各イオン濃度間の相関を Table 3 に示す。一般に海洋由来であると考えられる Na^+ と Cl^- の相関係数は 0.98 と高い正の相関を示していた。 nss-SO_4^{2-} と相関係数 0.8 以上の高い正の相関があったのは NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 nss-Ca^{2+} であった。 nss-SO_4^{2-} と SO_4^{2-} に正の高い相

関があったのは、海洋由来成分が少なく、両イオンの濃度が近く、そのほとんどが非海洋由来成分であると考えられる。また、 NO_3^- も nss-SO_4^{2-} と高い相関があることや、海洋由来とは考えにくく、両イオンは人間活動によって排出される物質であることから非海洋由来成分であり、人為起源の成分であることが示唆される。 Ca^{2+} 及び nss-Ca^{2+} については、両イオンの濃度が近く、そのほとんどが非海洋由来成分であると考えられる。 nss-SO_4^{2-} と正の高い相関が見られる要因は、本解析では必ずしも明らかではない。また、 Ca^{2+} の濃度も通常時よりも高い。これらは、本観測地点での地域特性とも考えられる。

pH や EC 値と同様に、降水における各種イオン濃度の変化を見るため、1 mm 降水毎の各イオン濃度の変化を Fig. 5 に示す。全てのイオン濃度の変化傾向は降水量 1 mm 目が最もイオン濃度が高く、降水量の増加とともにイオン濃度は減少していた。この変化は、EC 値の平均値の変化と同じである。総イオン濃度の変化を EC 値の変化が表していることが確認できる。酸性成分である NO_3^- 、 SO_4^{2-} 及び nss-SO_4^{2-} の降水中の存在比は、一降水現象中の降水量 1 から 8 mm まで、他に比べて高いことが判った。

また、pH や EC 値と同様にイオン濃度においても、降水量 1 から 4 mm までの washout による近傍の大気汚染の影響を強く受ける初期降水と、降水量 5 から 8 mm までの rainout による広域的な大気汚染の影響を強く受ける後続降水とを区別することができると考えられる。

washout による近傍の大気汚染の影響を強く受ける

Table 2 Ion concentrations of rain

	N = 37						
	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	nss-SO ₄ ²⁻	
average (mg/ ℓ)	0.0	1.3	2.5	2.4	0.0	2.2	
standard deviation	0.0	1.3	1.8	2.0	0.0	1.9	
minimum (mg/ ℓ)	0.0	0.4	0.7	0.4	0.0	0.2	
maximum (mg/ ℓ)	0.1	6.8	9.0	9.9	0.2	8.9	
	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	nss-K ⁺	nss-Ca ²⁺
average (mg/ ℓ)	0.8	1.0	0.2	0.1	1.3	0.1	1.3
standard deviation	0.8	0.7	0.2	0.1	1.1	0.1	1.1
minimum (mg/ ℓ)	0.1	0.1	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0
maximum (mg/ ℓ)	4.1	3.3	0.8	0.6	4.6	0.7	4.4

・ N is defined in Table 1.

Table 3 Correlation coefficients of the ion concentrations

N = 242

	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	nss-SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	nss-K ⁺	nss-Ca ²⁺
F ⁻	-												
Cl ⁻	0.44*	-											
NO ₃ ⁻	0.72*	0.45*	-										
SO ₄ ²⁻	0.73*	0.45*	0.85*	-									
PO ₄ ³⁻	0.06	0.03	0.06	0.04	-								
nss-SO ₄ ²⁻	0.72*	0.39*	0.84*	1.00*	0.04	-							
Na ⁺	0.43*	0.98*	0.45*	0.48*	0.03	0.42*	-						
NH ₄ ⁺	0.59*	0.40*	0.73*	0.65*	0.48*	0.64*	0.3*	-					
K ⁺	0.57*	0.59*	0.60*	0.51*	0.31*	0.48*	0.59*	0.76*	-				
Mg ²⁺	0.64*	0.69*	0.70*	0.68*	0.10	0.65*	0.70*	0.58*	0.62*	-			
Ca ²⁺	0.69*	0.39*	0.81*	0.82*	0.07	0.82*	0.40*	0.69*	0.57*	0.78*	-		
nss-K ⁺	0.55*	0.47*	0.57*	0.47*	0.34*	0.45*	0.47*	0.76*	0.99*	0.56*	0.55*	-	
nss-Ca ²⁺	0.68*	0.37*	0.80*	0.82*	0.07	0.82*	0.38*	0.69*	0.56*	0.77*	1.00*	0.55*	-

*危険率1%有意

・N is the total number of 1mm precipitation samples

Fig.5 Averages of ion concentration in each order of 1mm precipitation

降水と、rainoutによる広域的な大気汚染の影響を強く受ける降水の酸性成分のイオン濃度を明らかにするため、降水量1から4mmまでと5から8mmまでの降水のNO₃⁻とnss-SO₄²⁻のイオン濃度の平均値と、両降水の両イオン濃度平均値の差{(降水量1から4mmまで) - (5から8mmまで)}をTable 4に示す。

{(降水量1から4mmまで) - (降水量5から8mmまで)}は、降水量1から4mmまでの近傍の大気汚染の影響には降水量5から8mmまでの広域的な大気汚染の影響も含むため、(降水量1から4mm)のイオン濃度から、(降水量5から8mm)のイオン濃度を引いた値を示した。大気中のNO₃⁻やnss-SO₄²⁻は降水現象の途中もしくは終了後には数mg/lもの減少や、大気中の濃度が0mg/lになることもあり、(降水量5から8mm)の後続降水はやはりrainoutの影響が強く、

washoutの影響はゼロではないが、ほぼ無視できる値になっているのではないかと考えられる。ゆえに、この解析結果より、近傍の汚染の大気影響(washout)によるNO₃⁻の濃度は1.1mg/l、nss-SO₄²⁻は0.9mg/l、そして広域的な大気汚染の影響(rainout)によるNO₃⁻の濃度は1.6mg/l、nss-SO₄²⁻は1.4mg/lと算出できた。

3.3 季節変化

季節変化の特徴を調べるため、pHとEC値の月平均値をFig. 6に示す。pH値は10月から4月にかけて4.5以上であり、8月を除く5月から9月より高い値を示した。降水量が多いと考えられる5、6、7月にpH値は低下する傾向があった。この傾向は一般的に得られている他の観測結果^{13, 14, 18)}とも良く一致していた。ただし、8月の値は、台風により採取装置を破損し、採取できた降水が1例しかなかったため、台風時の特異的な値を示していると考えられ、8月の平均的な傾向を示しているとは言えない。

人為起源の酸性成分であるNO₃⁻とnss-SO₄²⁻の月

Table 4 Mean ion concentrations of NO₃⁻ and nss-SO₄²⁻ of rainfall from 1mm to 4mm and from 5mm to 8mm

precipitation	NO ₃ ⁻ (mg/l)	nss-SO ₄ ²⁻ (mg/l)
A : 1 ~ 4 (mm)	2.7	2.3
B : 5 ~ 8 (mm)	1.6	1.4
A - B	1.1	0.9

Fig.6 Monthly mean pH and EC values

平均値を Fig. 7 に示す。NO₃⁻と nss-SO₄²⁻の濃度が増加すると、Fig. 6 に示す pH 値の月平均値が減少し、EC 値の月平均値が増加する関係が確認できる。3 月に酸性成分である NO₃⁻と nss-SO₄²⁻の濃度も他の月より比較的高いのにに対し、Fig. 6 に示す 3 月の pH 値は比較的高い値を示した。気象庁発表の黄砂観測日数では 2004 年 3 月は 9 日あり、今井ら¹⁴⁾と同様に黄砂の飛来が関係しているのではないかと考えられる。また、3 月の降水の中に、黄砂の成分として多く含まれる nss-Ca²⁺が最も多く含まれていた。

3.4 大気流跡線解析

雨滴形成地と降水地点の大気がどのような経路で測定地点まで移流して来たのかを知るための解析で、輸送経路の影響を見るために大気流跡線解析を行った。大気流跡線解析は、(独) 国立環境研究所地球環境研究センターより公開されている METeological Data Explorer (METEX)¹⁹⁾を用いて解析した。大気の経路解析の開始時は高度 1000m とした。

全ての降水事例について大気流跡線解析を降水時からの 5 日前までを遡って解析した結果、降水事例の時の大気流跡パターンは、以下のように大きく 4 つに大別できることが判った。Fig. 8 (a)~(d)に 4 つの大気

Fig.7 Monthly mean ion concentrations of NO₃⁻ and non-sea-salt SO₄²⁻

流跡パターンの典型的な例を示す。

Fig. 8(a)はユーラシア大陸を経て2004年11月14日に降水があった事例(以後、大陸と言う.)。 (b)は北太平洋中央部から洋上を経て2004年8月23日に降水があった事例(以後、太平洋と言う.)。 (c)は東南アジアから2004年6月24日に降水があった事例(以後、東南アジアと言う.)。 (d)は東アジア沿岸周辺を経て2004年12月4日に降水があった事例(以後、沿岸と言う.)。それぞれ、測定地点の高度1000mに到達したパターンを示す。

Fig. 9に大気流跡線解析によって大別した4パターン毎の各種イオン濃度のレーダーチャートを示す。イオン濃度のレーダーチャートの型は4パターンとも類似しており、大気の輸送過程の違いに関係なく、各種イオン組成の傾向は同じであることが判った。4パターンの内、イオン濃度は東南アジア地域を経由したものが一番高く、ついで大陸>沿岸>太平洋の順に高かった。

Fig. 10に(a)大陸、(b)太平洋、(c)東南アジア、(d)沿

Fig.8 Air mass back trajectory analysis

The back trajectory analyses were made for 5 days. The initial altitude of air mass was 1000m and initial time is UTC 00:00 of the day of the rain event. The typical air mass back trajectory is classified into 4 types of trajectories advected from, (a) the Eurasian Continent (November 11~15, 2004), (b) the central part of the North Pacific Ocean (August 19~24, 2004), (c) Southeast Asia (June 20~25, 2004), and (d) the East Asia coast (November 30~December 4, 2004).

・ (a) ~ (d) are defined in Fig. 8

Fig. 9 Ion concentrations of the precipitation of each type of the air mass trajectories

岸の降水量 1 から 8 mm までのイオン濃度変化を示す。ここでは、地域の経路別の海洋由来成分を代表して Cl^- と Na^+ 及び、非海洋由来成分の酸性成分である NO_3^- と nss-SO_4^{2-} の濃度の変化を示す。4 パターンともに、Fig. 5 に示した 1 mm 毎の全降水のイオン濃度の平均値の結果と類似し、 NO_3^- と nss-SO_4^{2-} の変化傾向は、降水量 1 mm 目が最も高く、降水量の増加とともにイオン濃度は減少していた。ここで、降水量 1 から 4 mm までは近傍の大気汚染の影響が大きいので、輸送経路の影響に着目したこの解析には用いず、広域的な大気汚染の影響とした降水量 5 から 8 mm のイオン濃度について考察した。海洋由来成分である Cl^- と Na^+ の濃度は各 4 パターンの間で大きな違いはなかったが、非海洋由来成分の酸性成分である NO_3^- と nss-SO_4^{2-} の濃度は 4 パターン毎に違いがあり、Table 5 に大陸、太平洋、東南アジア、沿岸地域の経路別の降水量 5 から 8 mm までの NO_3^- と nss-SO_4^{2-} の濃度の平均値を示す。

大陸地域経由の輸送による影響を受けた NO_3^- と nss-SO_4^{2-} の濃度はそれぞれ $1.5 \pm 0.2 \text{ mg}/\ell$ と $1.5 \pm 0.1 \text{ mg}$

Fig. 10 The ion concentrations of Cl^- , Na^+ , NO_3^- and nss-SO_4^{2-} of every 1mm-precipitation

(a) ~ (d) are the ion concentrations of 4 typical air mass trajectories, (a) the Eurasian Continent, (b), the central part of the North Pacific Ocean, (c), Southeast Asia, and (d) the East Asia coast.

Table 5 Averages of ion concentrations of NO_3^- and nss-SO_4^{2-} of rainfall from 5mm to 8mm of 4 types of air mass trajectories, the Eurasian Continent, the central part of the North Pacific, Southeast Asia and the East Asia coast

5~8mm	NO_3^- (mg/ℓ)	nss-SO_4^{2-} (mg/ℓ)	N
Eurasian Continent	1.5 ± 0.2	1.5 ± 0.1	13
Central part of North Pacific	0.7 ± 0.1	1.1 ± 0.2	4
Southeast Asia	2.4 ± 0.4	2.1 ± 0.3	9
East Asia coast	1.3 ± 0.1	1.1 ± 0.1	11

N is the total number of rain events

/ℓであったと推定できる。そして太平洋地域経由の輸送による影響を受けた NO_3^- と nss-SO_4^{2-} の濃度はそれぞれ $0.7 \pm 0.1\text{mg}/\ell$ と $1.1 \pm 0.2\text{mg}/\ell$ 、東南アジア地域経由の輸送による影響を受けた NO_3^- と nss-SO_4^{2-} の濃度はそれぞれ $2.4 \pm 0.4\text{mg}/\ell$ と $2.1 \pm 0.3\text{mg}/\ell$ 、沿岸地域経由の輸送による影響を受けた NO_3^- と nss-SO_4^{2-} の濃度はそれぞれ $1.3 \pm 0.1\text{mg}/\ell$ と $1.1 \pm 0.1\text{mg}/\ell$ であったと推定できた。

以上の結果より、「大陸・東南アジア・東アジア周辺」の西方からの大陸経由の大気と、「太平洋」の南からの洋上経由の大気とでは、両者の間に酸性成分の濃度に明らかな違いが認められる。

4. ま と め

降水を1mm毎に定量分割採取することによって、降水中の酸性成分の変化や影響、そしてその化学成分特性を明らかにすることを目的とし、2004年3月から1年間に岡山市内において降水測定した。

pH と EC 値、そして各種イオン濃度ともに降水量1から4mmまでと、5から8mmまででその値や濃度に違いが認められた。1から4mmまでの降水は、雨滴形成と輸送経路の影響のみならず、雨滴降下中の大気中の物質を吸収する近傍の大気汚染の影響 (washout) を強く受ける降水、そして5から8mmまでの降水は、降水量1から4mmまでの降水に比べて washout 効果による影響は小さくなり、雨滴形成と輸送経路の影響を大きく受けると考えられる。降水量1から4mmまでの降水の pH の平均値は4.46、EC の平均値は $32.7 \mu\text{S}/\text{cm}$ であった。また、広域的な大気汚染の影響をより大きく受ける5から8mmまでの降水の pH の平均値は4.60、EC の平均値は $20.4 \mu\text{S}/\text{cm}$ であった。近傍の大

気汚染の影響による NO_3^- と nss-SO_4^{2-} の濃度はそれぞれ $1.1\text{mg}/\ell$ と $0.9\text{mg}/\ell$ で、広域的な大気汚染の影響による NO_3^- と nss-SO_4^{2-} の濃度は $1.6\text{mg}/\ell$ と $1.4\text{mg}/\ell$ だった。

NO_3^- と nss-SO_4^{2-} の濃度は、西部太平洋赤道海域で測定した人的影響が少なく、海洋由来成分を除いたバックグラウンド値に近いと考える値¹⁷⁾ の約15倍から20倍程度高かった。

季節変化の特徴として、降水量が多いと考えられる5, 6, 7月に pH 値は低下する傾向であった。 NO_3^- と nss-SO_4^{2-} の濃度変化が pH や EC 値の月平均値変化にも大きく影響していることが確認できた。

降水日から5日前までの大気流跡線解析結果から、降水時の大気は(a)ユーラシア大陸経由、(b)北太平洋中央部経由、(c)東南アジア経由、(d)東アジア沿岸を経由してから移流して来る4つの大気流跡パターンに大別できた。4パターンの大気経路毎の降水に含まれる各種化学成分のイオン濃度のレーダーチャートの型は4パターンとも類似しており、大気流跡経路に関係なくイオン組成の傾向は同じであることが判った。4パターンの内、イオン濃度が一番高かったのは東南アジア地域を経由したものであった。ついで大陸経由>沿岸経由>太平洋経由の順に高かった。

ユーラシア大陸経由の輸送影響を受けた NO_3^- と nss-SO_4^{2-} の濃度はそれぞれ $1.5 \pm 0.2\text{mg}/\ell$ と $1.5 \pm 0.1\text{mg}/\ell$ と推定できた。そして太平洋経由の輸送影響を受けた NO_3^- と nss-SO_4^{2-} の濃度はそれぞれ $0.7 \pm 0.1\text{mg}/\ell$ と $1.1 \pm 0.2\text{mg}/\ell$ 、東南アジア経由の輸送影響を受けた NO_3^- と nss-SO_4^{2-} の濃度はそれぞれ $2.4 \pm 0.4\text{mg}/\ell$ と $2.1 \pm 0.3\text{mg}/\ell$ 、東アジア沿岸周辺経由の輸送影響を受けた NO_3^- と nss-SO_4^{2-} の濃度はそれぞれ $1.3 \pm 0.1\text{mg}/\ell$ と $1.1 \pm 0.1\text{mg}/\ell$ であったと推定できる。「大陸・東南アジア・東アジア周辺」の西方からの大陸起源の大気と「太平洋」の東方からの海洋上起源の大気では酸性成分の濃度に違いが生じていることが明らかであった。

謝辞：本研究を行うにあたり、岡山理科大学自然植物園職員松尾太郎氏には降水採取と採取装置の管理、及び pH, EC データを提供していただき、厚く御礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 片岡正光, 竹内浩士; 酸性雨と大気汚染, 三共出版, pp.109, 2001.
- 2) 岩坂泰信; 大気環境学, 岩波書店, pp.132, 2003.

- 3) A. Ezcurra, H. Casado, J. P. Lacaux and C. Gracia : Relationships between meteorological situations and acid rain in Spanish Basque country, *Atmospheric Environment*, **22**, 2707-2713, 1973.
- 4) Gerge T. Wolff ; Estimates of regional contributions to wet acid deposition in western Massachusetts during the summer of 1984, *Atmospheric Environment*, **23**, 595-601, 1989.
- 5) Erisman, J. W., Draaijers, G. P. J., : Atmospheric deposition in relation to acidification and eutrophication, *Studies in Environmental Science*, **63**, Elsevier, pp.405, 1995.
- 6) 玉置元則 ; 日本の酸性雨調査研究の現状と今後の課題, *大気環境学会誌*, **35**, A1-A11, 2000.
- 7) 藍川昌秀, 平木隆年, 玉置元則, 笠原三紀夫, 近藤明, 鶴野伊津志, 向井人史, 村野健太郎 ; 冬季, 日本海沿岸地域における高時間分解能試料採取調査法による越境移動大気汚染物質 (ガス・エアロゾル) 濃度調査, 第46回大気環境学会年会講演要旨集, 321, 2005.
- 8) 藤田慎一 ; 東アジアの酸性雨-広域観測データによる降水化学の総合評価-, *大気環境学会誌*, **37**, 1-21, 2002.
- 9) 安成哲平, 米本昌平編 ; 岩波講座地球環境学 2 地球環境とアジア, 岩波書店, pp.299, 1999.
- 10) 環境省酸性雨対策検討会 ; 第4次酸性雨対策調査取りまとめ, pp.67, 2002.
- 11) Acid Deposition and Oxidant Research Center ; "Acid Deposition Monitoring Network in East Asia", (online), available from <<http://www.eanet.cc/jpn/>>, (accessed 2007.01.10).
- 12) 玉置元則 ; 日本の酸性雨研究文献リスト, 環境技術研究協会, pp.211, 1997.
- 13) 今井弘, 中林安雄, 今井了一 ; 都市部の後背地にあたる生駒地域の酸性雨調査, *大気環境学会誌*, **33**, (2), 117-125, 1998.
- 14) 今井弘, 中林安雄, 今井了一 ; 産業地帯と住宅地帯の後背地にあたる吹田地域の酸性雨調査, *大気環境学会誌*, **34**, (1), 25-34, 1999.
- 15) 小林賢, 松尾太郎, 山下栄次 ; レインボーランド法による生態システム園の酸性雨測定-2000年5月~2002年12月-岡山理科大学自然植物園研究報告, 第8号, 31-45, 2003.
- 16) 酸性雨調査法研究会編 ; 酸性雨調査法, (株ぎょうせい), pp.401, 1993.
- 17) Ken Kobayashi, Takatoshi Hiraki, Eiji Yamashita, Hiroshi Ishida ; Chemical constituent concentrations of the precipitation in the western pacific equatorial ocean sampled by the sequential constant volume method, *Proceedings of the International Conference, TECHNO-OCEAN 2006 / 19th JASNAOE Ocean Engineering Symposium*, 2006.
- 18) 慶応義塾大学理工学部環境化学研究室編 ; 首都圏の酸性雨-ネットワーク観測による環境モニタリング-, 慶応義塾大学出版会, pp.226, 2003.
- 19) (独) 国立環境研究所地球環境研究センター ; "CGER METEX", (online), available from <http://cgermetex.nies.go.jp/metex/index_jp.html>, (accessed 2007.01.10).

The Characteristics of Chemical Constituents of Rain Water Collected by the Sequential Constant Volumetric Sampling Method in an Urban Area

Ken KOBAYASHI, Eiji YAMASHITA, Takatoshi HIRAKI, Hiroshi ISHIDA

ABSTRACT

In order to unveil the chemical characteristics of rain water from 1 to 8 mm, rain water measurements were conducted in downtown Okayama for one year from March, 2004 to March 2005. Analytical parameters were pH, EC and the ion concentrations, F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} and Ca^{2+} .

The mean pH and EC values of the precipitations from 1 to 4 mm, which would be affected largely by the washout effect in the observational area, were 4.46 and $32.7 \mu S/cm$, respectively. And, the mean ion concentrations of NO_3^- and $nss-SO_4^{2-}$, which were main acid rain constituents, were $1.1 mg/\ell$ and $0.9 mg/\ell$, respectively. The mean pH and EC values of the precipitations from 5 to 8 mm, which would be affected largely by the rainout effect, were 4.60 and $20.4 \mu S/cm$, respectively. The mean ion concentrations of NO_3^- and $nss-SO_4^{2-}$ were $1.6 mg/\ell$ and $1.4 mg/\ell$, respectively.

The air mass back trajectory analysis was conducted for 5 days until the day of the rain event. The analyzed trajectories were classified into 4 typical routes advected from the Eurasian Continent, the central part of the North Pacific Ocean, Southeast Asia and the East Asian coast. And, the different chemical characteristics depending on the route were recognized. In the case of the Southeast Asia route, the ion concentrations of NO_3^- and $nss-SO_4^{2-}$ were highest, $2.4 mg/\ell$ and $2.1 mg/\ell$, respectively. Then, in the case of the Eurasian Continent route, the concentrations were $1.5 mg/\ell$ and $1.5 mg/\ell$. In the case of the East Asian coast route, the concentrations were $1.3 mg/\ell$ and $1.1 mg/\ell$. In the case of the central part of the Pacific Ocean route, the concentrations were lowest, $0.7 mg/\ell$ and $1.1 mg/\ell$, respectively.

Key Words : acid rain, constant volumetric sampling, washout, rainout, back trajectory