

綾里における1976~1994年の降水の酸性化

石川 百合子*1・大野 卓也*2・大山 準一*3
小川 完*3・原 宏*4

要 旨

岩手県綾里における1976年から1994年までの、日本で唯一の長期的な降水観測データを化学的な観点から解析し、降水の酸性化およびその要因について調べた。降水のpHは、1976年にpH5.3であったが、この19年間でpH4.5~4.8の範囲へと低下し、降水の酸性化が明らかになった。この酸性化の要因は、大気汚染物質である二酸化硫黄と窒素酸化物が変換した硫酸と硝酸の増加であり、特に硝酸の寄与が徐々に増加していた。環境庁が全国規模で行っている降水観測の1994年のデータと比較すると、綾里における同年の降水のpH4.8は、全国平均のpH4.8と同じであった。また、綾里の硫酸イオン、硝酸イオンやアンモニウムイオンの濃度と沈着量を全国規模でみると、いずれも低いレベルに属していた。しかし、カルシウムイオンのそれらは、全国平均と同じレベルであった。

1. はじめに

酸性雨は、地球温暖化やオゾン層破壊などと並ぶ地球環境問題の1つであり、次の(1)~(3)に示す一連の現象のことをいう：(1)化石燃料の燃焼に伴ない二酸化硫黄や窒素酸化物が大気中に放出され、硫酸や硝酸に変換される。(2)これらの酸が降水による湿性沈着と乱流拡散による乾性沈着によって地表面に沈着される。(3)沈着した酸が土壌・植生、陸水などへ影響を及ぼす。

欧州では1960年代に酸性雨の問題が認識され、先駆的な研究がなされてきた(Cowling, 1982)。最近、アジアにおいても急速な経済成長にともなう工業化が進み、SO₂やNO_xの排出量が増加している(Galloway, 1995)。そのため、酸性雨は、アジアで今後ますます重要となる環境問題である。酸性雨の状況を監視し、対策を講じるためにも、酸性雨における湿性沈着と乾性沈着の長期観測は不可欠である。しかし、乾性沈着を

長期的に観測する適切な方法がないので、酸性雨の調査研究は湿性沈着、すなわち降水の観測がほとんどである。

欧米における降水の長期観測は、古くはイギリスのRothamsted(Brimblecombe and Pitman, 1980)、北・中央ヨーロッパを中心とした大気化学ネットワーク(Rodhe and Rood, 1986)、アメリカのHubbard Brook Experimental Forest(Hedin *et al.*, 1987)において行われた。現在は、ヨーロッパのEMEP(Schaug *et al.*, 1997)、アメリカのNADP/NTN(NADP, 1996)、世界気象機関の全球大気監視計画、GAW(WMO GAW, No. 113)などの長期広域的な観測体制が整えられている。

わが国では、明治、大正年間に東京の降水中の窒素成分を測定したものが最初の降水観測である(Kellner, 1887; 倉茂, 1934)。昭和10年から昭和36年の間には、東京、神戸、浜松などの地点で降水成分の観測が行われた(三宅, 1939)。

最近では、気象庁が、1976年にWMO/GAWの地域観測所である綾里で降水観測を開始した。また、環境庁は、1983年以降、全国の系統的な酸性雨対策調査に取り組んでいる。これらの観測は現在も継続されているが、環境庁のネットワークはこれまでに観測地点や観測方法の変更があった。一方、気象庁の綾里におけ

*1 お茶の水女子大学大学院人間文化研究科。

*2 日本大学理工学部。

*3 気象庁気候・海洋気象部。

*4 国立公衆衛生院地域環境衛生学部

—1997年9月5日受領—

—1998年1月7日受理—

る観測は、同一の地点及び方法で行われており、現在までの長期観測としてはこれが唯一のものである。したがって、この観測データを解析すれば、降水の酸性化の傾向について重要な知見が得られる。鶴田ほか(1993)は、1976年から1984年のデータについて解析し、年平均 pH が5.2から4.6へ次第に低下の傾向にあることなどを報告している。その後、綾里における観測データの長期的な変化を降水化学の観点から調べたものはない。

本研究では、綾里における1976年から1994年までの19年間の降水観測データから、降水の酸性化について調べた。その結果、降水の pH は、この期間全体を通じて低下したことが明らかになったため、この pH 低下の要因について化学的に考察した。さらに、降水の酸性化による影響の観点から重要な指標となる降水成分の湿性沈着量を評価した。

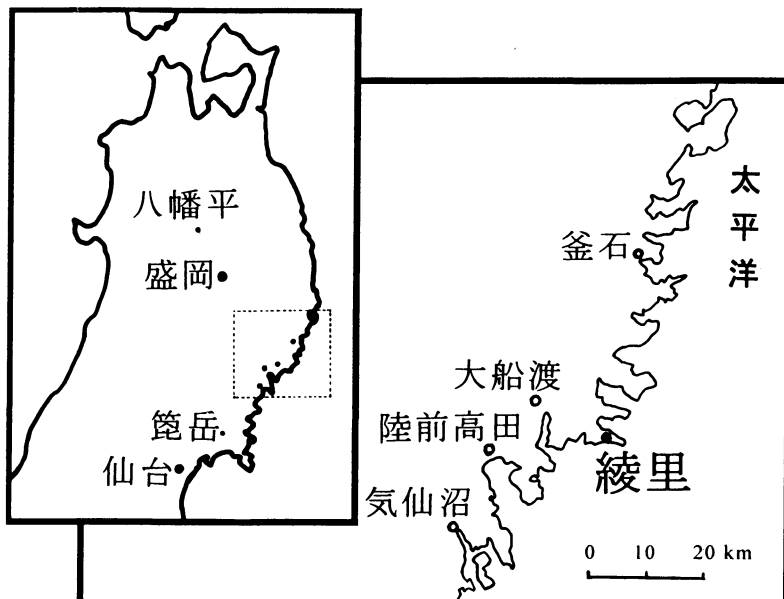
2. データ

本観測は、岩手県三陸町の綾里において1975年10月に開始された(第1図)。観測地点は立石山(標高350 m)の中腹にあり、海岸から500 m のところに位置する。周辺地域は林地で、西方約10 km 先の大船渡湾付近には、セメント工場や石灰岩の採掘場がある。

試料の捕集は降水時開放型の捕集装置(小笠原計器製 R-500)を1台用いて一降水ごとに行い、二組の試

料を得た。一方は綾里の観測所で直ちに pH (ホリバ F-8)、電気伝導度(ホリバ DS-8F)、アンモニウムイオン(日立 U-1000 分光光度計を用いたインドフェノール法)を分析した。他方は冷蔵庫内の保存容器に移し、1 か月分まとめて気象庁海洋課汚染分析センターに送付し、上記以外の化学種(Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , NO_3^- -N, NO_2^- -N, SO_4^{2-} -S)の分析を行った。1979年7月以降は、陰イオン成分の分析をイオンクロマトグラフィー(Dionex Model 14)で行った。さらに、1994年7月からは、pH と電気伝導度以外の化学種はすべてイオンクロマトグラフィー(横河アナリテカルシステムズ IC7000RD)で測定した。それ以外の時期の試料については湿式化学分析法、蛍光光度法や原子吸光度法(日立180-80型)により分析した。

これらの結果は、「大気バックグラウンド汚染観測年報」(気象庁、1977~1996)で報告されている。ただし、1987年2月の NO_3^- -Nの値は、本年報に“doubtful”という記載があり、また、同年1月と4月の NO_3^- -Nの値も異常値と判断したため、1987年の NO_3^- -Nの値は解析からすべて除くことにした。化学成分の分析値は、重量濃度(mg L^{-1})で表示されているが、本研究では降水化学の観点から解析するため、これらをイオンの電荷を単位にした当量濃度、 $\mu\text{eq L}^{-1}$ に換算した。なお、本文中の[]は、その中に記されている成分の当量濃度を表す。



第1図 綾里の位置。

3. データの精度評価

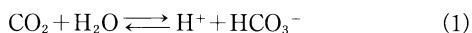
降水観測は、観測期間の全降水から試料を捕集し、それらの試料すべてに対し、十分な精度を持った化学分析を行うことが望ましい。そのような観点から、データの精度を評価した。

3.1 降水量

「大気バックグランド汚染観測年報」には、2つの降水量データ、すなわち pH や $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の分析に可能な量が採取された降水のみ積算した降水量 (R1, mm/月) と、その他の化学成分を分析するために1か月分の降水をまとめた降水量 (R2, mm/月) の両方が掲載されている。そのため、降水量加重年平均濃度は、pH と $\text{NH}_4^+\text{-N}$ には R1、その他の化学成分については R2 を用いて算出した。年降水量は R2 の年間合計量とした。

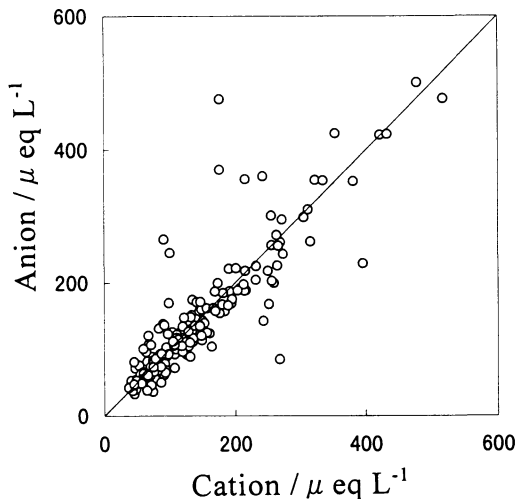
3.2 化学成分

分析精度を評価するため、降水中の化学成分のイオンバランスを考察した。日本における降水中の主要な化学成分は、 H^+ 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- の9成分と考えられている。このとき、電気的中性の性質から、上記の降水成分における陽イオンの和 ($\text{C} = [\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+] + [\text{Ca}^{2+}] + [\text{K}^+] + [\text{Mg}^{2+}] + [\text{Na}^+]$) と陰イオンの和 ($\text{A} = [\text{NO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{Cl}^-]$) は等しくなる。ただし、水素イオン濃度 ($[\text{H}^+]$) が低い場合、式 (1) のように重碳酸イオン (HCO_3^-) の存在も考慮する必要がある (WMO, No. 85)。



本データにおいて、水素イオン濃度が最小値 $0.50 \mu\text{eq L}^{-1}$ (pH 6.3) を示したものが2例存在した。このときの重碳酸イオン濃度の最大値を見積もると、 $10.6 \mu\text{eq L}^{-1}$ であった。これは、それらの試料における陰イオンの和の5~10%に相当するが、イオンバランスに対する影響はみられなかった。その他の試料における重碳酸イオン濃度は、それぞれの陰イオンの和に対して1%以下であり、イオンバランスに影響を及ぼさなかった。したがって、本研究では、重碳酸イオンはイオンバランスにほとんど影響を与えないものとして、考慮しなかった。

試料量が十分でない場合は、全成分を分析することが不可能である。1成分でも分析されなかったデータはすべて除き、C と A をプロットしてイオンバランスを考察した(第2図)。これらのデータは、C と A が1



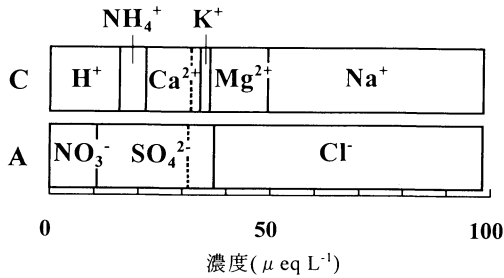
第2図 降水中の陽イオンの和 (C) と陰イオンの和 (A) の散布図。図中の実線は C と A が1対1の線である。

対1を示す線から比較的大きく外れるものもあった。しかし、年平均のイオンバランスを C と A の比でみると、1983年の1.22、1984年の1.29を除けば、日本の環境庁が適当なイオンバランスとしている0.8から1.2の範囲(酸性雨調査法研究会, 1993)にあった。したがって、年平均濃度や年間沈着量を評価するには十分な精度であると判断した。

4. 結果および考察

4.1 1994年の降水化学：イオン組成、濃度、沈着量
綾里における降水の酸性化を調べるため、降水のイオン組成、濃度、沈着量の3つの観点から考察する。まず、最も新しい1994年のデータについて、降水量で加重平均した年平均イオン組成を求めた(第3図)。ナトリウムイオン、マグネシウムイオン、塩化物イオンが全体の約60%を占めていた。これらのイオンについては、濃度比および観測地点と海岸の距離を考慮し、ほとんどが海塩由来であると解釈した。

このように海塩の寄与が大きい場合、海水中にも存在する硫酸イオンとカルシウムイオンについて、海塩由来と大気汚染物質などの非海塩由来を区別する必要がある。非海塩由来 (non sea-salt, 以下 nss-) の濃度を算出するためには、ナトリウムイオンはすべて海塩由来であり、大気中に含まれる海塩由来物質は海水組成と同一であると仮定する。海水中のナトリウムイオン、硫酸イオン、カルシウムイオンの濃度はそれぞれ、



第3図 綾里における1994年の平均イオン組成図
Ca²⁺及びSO₄²⁻中の破線は、海塩性起源
(右部分)及び非海塩性起源(左部分)の
イオン濃度の割合を示す。

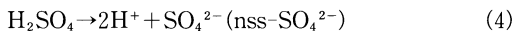
0.468, 0.0564, 0.0206 eq kg⁻¹であるから (Millero, 1974), 非海塩由来の硫酸イオン, カルシウムイオンは, 海水比 [SO₄²⁻]_s/[Na⁺]_s=0.121と [Ca²⁺]_s/[Na⁺]_s=0.0440から, それぞれ式 (2), (3) で評価される (添字 S は, 海水中のイオン濃度であることを示す)。

$$[nss-SO_4^{2-}] = [SO_4^{2-}] - 0.121 \times [Na^+] \quad (2)$$

$$[nss-Ca^{2+}] = [Ca^{2+}] - 0.0440 \times [Na^+] \quad (3)$$

非海塩性の硫酸イオンおよびカルシウムイオンの年平均濃度は, それぞれ20.7 μeq L⁻¹, 10.2 μeq L⁻¹であり, これらは, 硫酸イオンやカルシウムイオン全体の中で, いずれも約80%を占めていた。

降水に取り込まれた硫酸と硝酸はイオンに解離するので, それぞれの量は非海塩性硫酸イオン (nss-SO₄²⁻), 硝酸イオン (NO₃⁻) に対応する。



式 (4), (5) の水素イオン (H⁺) の量が降水の酸性化に直接影響する酸の濃度に対応する。しかし, 大気中にはアンモニアガスやアルカリ性のカルシウム化合物があるので, 水素イオンは中和される。アンモニアガ

スの場合は, 式 (6) のように表わせる。



アルカリ性カルシウム化合物の場合は化合物によって異なり, カルシウムイオンが化学反応に直接関わらないなど, 反応式もやや複雑であるので省略する (原, 1991)。

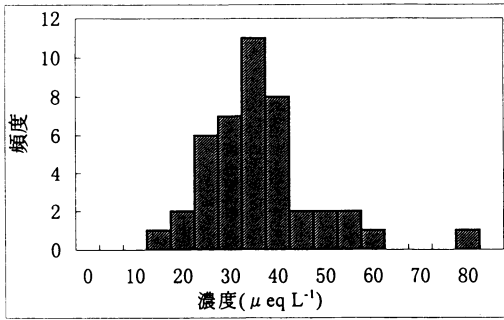
pH は酸とアルカリの濃度のバランスで決まる量である。第3図の場合, 酸は, 非海塩性硫酸イオンと硝酸イオンの濃度, 中和に用いられたアルカリは, アンモニウムイオン (NH₄⁺) と非海塩性カルシウムイオン (nss-Ca²⁺) の濃度に対応すると考えられる。しかし, 海塩由来とみなしたナトリウムイオン, マグネシウムイオン, 塩化物イオンの寄与が半分以上を占めている。海水は pH8.2程度のアリカリ性を示すので, 海塩も降水の pH に影響を及ぼす可能性がある。このことについて, Pszenny *et al.* (1982) は, 塩分 (salinity) が 0.01%以上, あるいはナトリウムイオン濃度で130 μeq L⁻¹以上のとき, 降水の pH に影響があることを示している。第3図に示したナトリウムイオンの濃度は48.9 μeq L⁻¹で, 塩分に換算すると約0.004%に相当することから, 海塩由来成分の降水の pH に対する影響は無視することができる。

これら4つのイオンと水素イオンの濃度を第1表に示す。酸については, 非海塩性硫酸イオンが20.7 μeq L⁻¹, 硝酸イオンが10.6 μeq L⁻¹から, 硫酸は硝酸の2倍の寄与であったといえる。アルカリでは, アンモニウムイオンが6.0 μeq L⁻¹であるのに対し, 非海塩性カルシウムイオンは10.2 μeq L⁻¹であり, 中和に対してはカルシウム化合物の寄与の方が大きかったといえる。

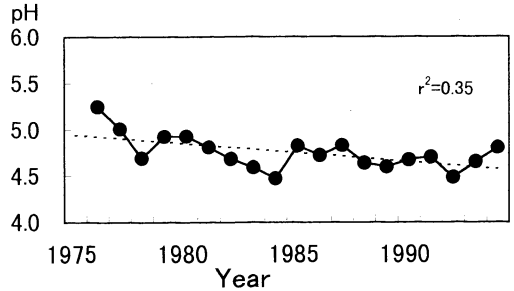
年平均 pH は4.8, 水素イオン濃度は15.7 μeq L⁻¹であった。このときの非海塩性硫酸イオンと硝酸イオンの濃度の和から, 全く中和がおこらなかったと仮定した場合の pH を求めると4.5であった。中和されずに

第1表 綾里, 八幡平, 篔岳における1994年の降水量, pH, 水素イオン濃度および4つの降水成分のイオン濃度。

測定地点	降水量 (mm)	pH	H ⁺	nss-SO ₄ ²⁻ NO ₃ ⁻ NH ₄ ⁺ nss-Ca ²⁺			
				(μeq L ⁻¹)			
綾里 (気象庁)	1205.0	4.8	15.7	20.7	10.6	6.0	10.2
八幡平 (環境庁)	1172.5	4.9	11.7	24.5	11.3	9.4	5.3
篔岳 (環境庁)	552.9	4.8	15.1	31.2	19.1	22.8	13.7



第4図 環境庁全国43地点 (1994年) における非海塩性硫酸イオン濃度のヒストグラム。



第5図 1976~94年の綾里における降水の pH の経年変化。

残った酸は、非海塩性硫酸イオンと硝酸イオンの濃度の和に対する水素イオンの濃度の比から、約50%と示唆された。

これらのイオン濃度が、日本全体でどのような位置にあるかをみるため、1994年の環境庁第3次酸性雨対策調査(環境庁, 1997)の全国43か所のデータと比較する。

全国43地点の非海塩性硫酸イオン濃度のヒストグラムをみると(第4図)、綾里における非海塩性硫酸イオンの濃度は、全国の中で低いことがわかる。硝酸イオン、アンモニウムイオンの濃度も同様に低かった。一方、非海塩性カルシウムイオン、pH および水素イオンの濃度は、全国平均と同じレベルであった。

さらに、綾里とそれに近い環境庁の測定地点、岩手県八幡平(北西約140 km)と宮城県笹岳(南西約80 km)のイオン濃度を比較する(第1表)。

非海塩性硫酸イオンと硝酸イオンの濃度は、綾里と八幡平がほとんど同レベルで、笹岳はやや高かった。しかし、水素イオン濃度は綾里が最も高かった。非海塩性硫酸イオンと硝酸イオンの濃度の和に対する水素イオンの濃度の比をみると、綾里は0.5、八幡平と笹岳は0.3であった。したがって、これら3地点のうち、硫酸と硝酸が降水中で中和されずに残った割合は、綾里が最も大きかったと考えられる。

次に、各イオン成分の湿性沈着量を評価する。年間の沈着量は、年平均濃度と年降水量の積で表される。綾里における1994年の降水量は、1205 mm であった。上述のイオンの年平均濃度からそれらの年沈着量を求めると、水素イオンは、 $18.9 \text{ meq m}^{-2}\text{y}^{-1}$ で環境庁の全国平均よりやや高かった。非海塩性硫酸イオンの沈着量は $25.0 \text{ meq m}^{-2}\text{y}^{-1}$ 、硝酸イオンのそれは $12.8 \text{ meq m}^{-2}\text{y}^{-1}$ で、全国43地点のうち沈着量の低い10地点に含

まれていた。アンモニウムイオンの沈着量は $7.2 \text{ meq m}^{-2}\text{y}^{-1}$ で、全国で最も低い値であったが、非海塩性カルシウムイオンは、 $12.3 \text{ meq m}^{-2}\text{y}^{-1}$ と全国平均に近かった。また、八幡平、笹岳と比較すると、綾里の非海塩性硫酸イオンと硝酸イオンの沈着量は笹岳より高く、八幡平と同程度とみなすことができたが、水素イオンの沈着量は綾里が最も高かった。

4.2 1976年から1994年までの降水の酸性化

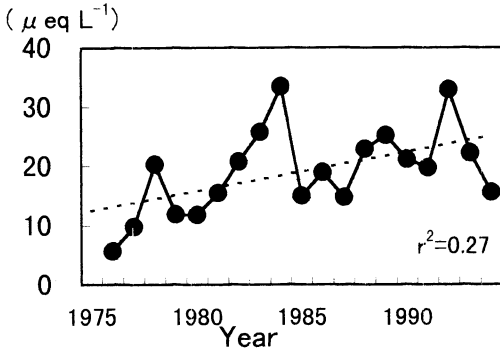
長期にわたる降水の酸性化の観点から、1976年から1994年までの19年間における降水のpHを調べた(第5図)。

1976年から1978年にかけて、pH5.3から4.7に減少した。1979年はpH4.9であったが、1984年にかけてpH4.5まで低下した。その後、1985年以降は、1992年にpH4.5の低い値を示したほかは、pH4.6から4.8の範囲で推移した。この19年間の全体をみると、綾里における降水のpHは低下している様子がみられた。

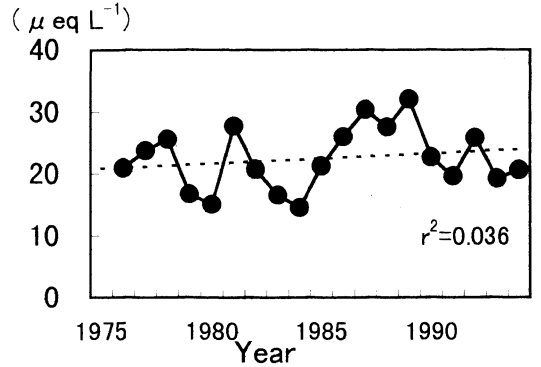
このような綾里における降水pHの経年変化を他の地域の長期的な降水観測データと比較する。島根県では、1985年から1994年の10年間で降水のpHが低下した様子は見られなかった(山口ほか, 1996)。イギリスのRothamstedにおいては、1965年から1980年までの15年の間にpHが0.5低下したことが報告されている(Brimblecombe and Pitman, 1980)。また、Avila (1996)は、スペインのMontseny山地で1983年から1994年に降水の年平均pHが4.74から5.50へ上昇したことを示している。

降水の酸性化はpHでみるよりも、酸の増減に対して比例関係にある水素イオン濃度で評価するほうが直接的である。

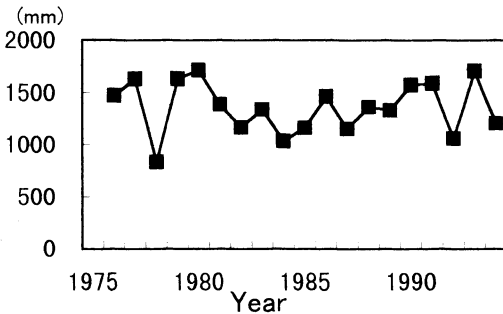
綾里における水素イオンの年平均濃度をみると(第6図)、1976年に $5.7 \mu\text{eq L}^{-1}$ であった濃度は、1978年、



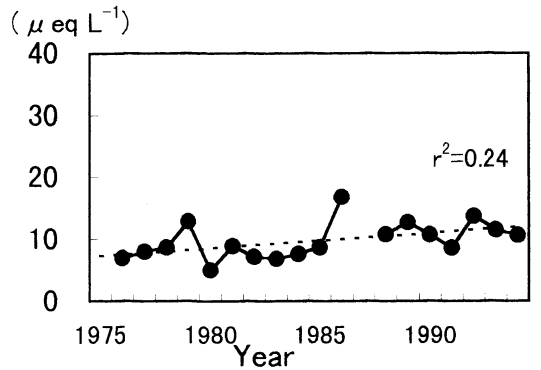
第 6 図 1976~94年の綾里における降水中の水素イオン濃度の経年変化。



第 8 図 1976~94年の綾里における降水中の非海塩性硫酸イオン濃度の経年変化。



第 7 図 1976~94年の綾里における降水量の経年変化。



第 9 図 1976~94年の綾里における降水中の硝酸イオン濃度の経年変化。

1984年、1992年に増加のピークを示しながら、1994年には $15.7 \mu\text{eq L}^{-1}$ になった。19年間の期間全体で、水素イオンの濃度は増加傾向が認められた。

4.3 降水の酸性化の要因

降水の酸性化、すなわち水素イオン濃度の増加に対して、酸の濃度の増加やアルカリの濃度の減少という化学的な要因が考えられる。綾里における降水の酸性化の要因を考察するため、酸、アルカリの濃度などの経年変化を調べた。

4.3.1 降水量の経年変化

一般に、濃度は降水量にも支配される。1976年から1994年までの年降水量の変化をみると、1978年の最小値(837.5 mm)を除き、全体的に1000 mm から1700 mm の範囲で推移していた(第7図)。pH や水素イオン濃度についてみられたような増減傾向は認められなかったため、年降水量の変化は直接、降水の酸性化に寄与しないと判断した。

4.3.2 酸、アルカリの濃度の経年変化

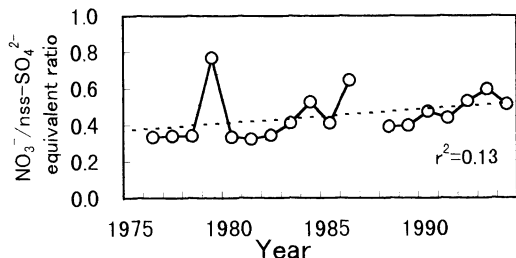
降水の pH が低下した化学的な要因を調べるため、

酸とアルカリの濃度の経年変化について考察した。

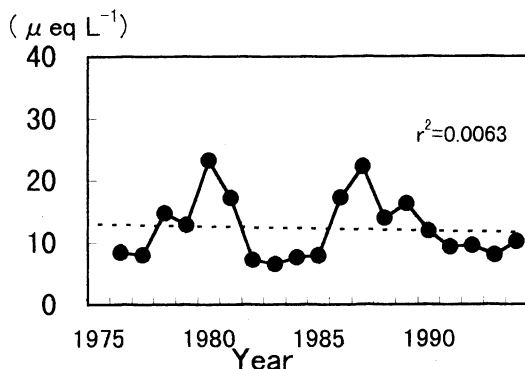
非海塩性硫酸イオンは、1976年から1984年まで $15\sim 25 \mu\text{eq L}^{-1}$ の範囲で変動していた(第8図)。1989年にかけて濃度は増加し、 $30 \mu\text{eq L}^{-1}$ 以上になったが、1990年以降は $20 \mu\text{eq L}^{-1}$ レベルで推移した。全体的にみると、変動を伴っているものの、漸増する傾向がみられた。

硝酸イオンは、1976年の $7.0 \mu\text{eq L}^{-1}$ から1994年の $10.6 \mu\text{eq L}^{-1}$ まで徐々に増加した(第9図)。1979年と1986年は $12.9 \mu\text{eq L}^{-1}$ 、 $16.8 \mu\text{eq L}^{-1}$ と比較的高い値を示した。

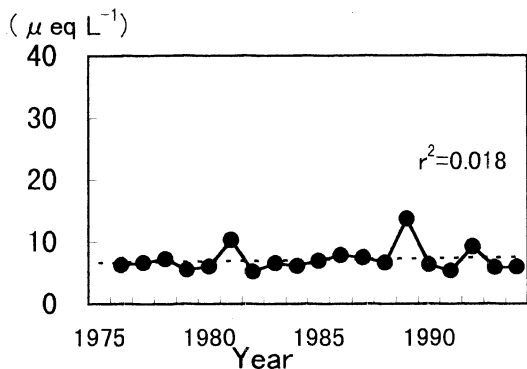
したがって、硫酸と硝酸はともに増加したことが明らかになった。さらに、非海塩性硫酸イオン濃度に対する硝酸イオン濃度の比を経年的にみると(第10図)、この期間で0.3から0.5へ上昇する傾向がみられた。このことから、硫酸よりも硝酸の増加の割合が大きかつ



第10図 1976~94年の綾里における降水中の非海塩性硫酸イオン濃度に対する硝酸イオンのその比率。



第12図 1976~94年の綾里における降水中の非海塩性カルシウムイオン濃度の経年変化。



第11図 1976~94年の綾里における降水中のアンモニウムイオン濃度の経年変化。

たといえる。

次に、アルカリの指標となるアンモニウムイオンと非海塩性カルシウムイオンの各イオンの濃度について経年変化を調べた。

アンモニウムイオン濃度は、観測期間中 $6 \mu\text{eq L}^{-1}$ のレベルであった。1981年と1989年に $10 \mu\text{eq L}^{-1}$ 以上の値が出現したが、19年間では、長期的な増加または減少の傾向はみられなかった(第11図)。

非海塩性カルシウムイオンの年平均濃度は、1976年には $8.4 \mu\text{eq L}^{-1}$ であった。1978年から1981年と1986年から1989年に、 $20 \mu\text{eq L}^{-1}$ を越える増加のピークが見られたが、それ以外は、 $7 \sim 10 \mu\text{eq L}^{-1}$ の濃度範囲で推移した。濃度の変動は大きいですが、19年間全体で増加や減少している様子はなかったといえる(第12図)。

以上のように、アルカリの成分であるアンモニアおよびカルシウム化合物の濃度は、大局的に一定であった。

これらの結果から、綾里における降水中の水素イオン濃度の増加は、酸の増加に起因し、アルカリは関与

していなかったといえる。

4.4 沈着量の経年変化

降水成分の沈着量は、その成分の濃度と降水量によって決まる。ここでは、各イオン成分の沈着量について、濃度と同様に経年変化をみた。

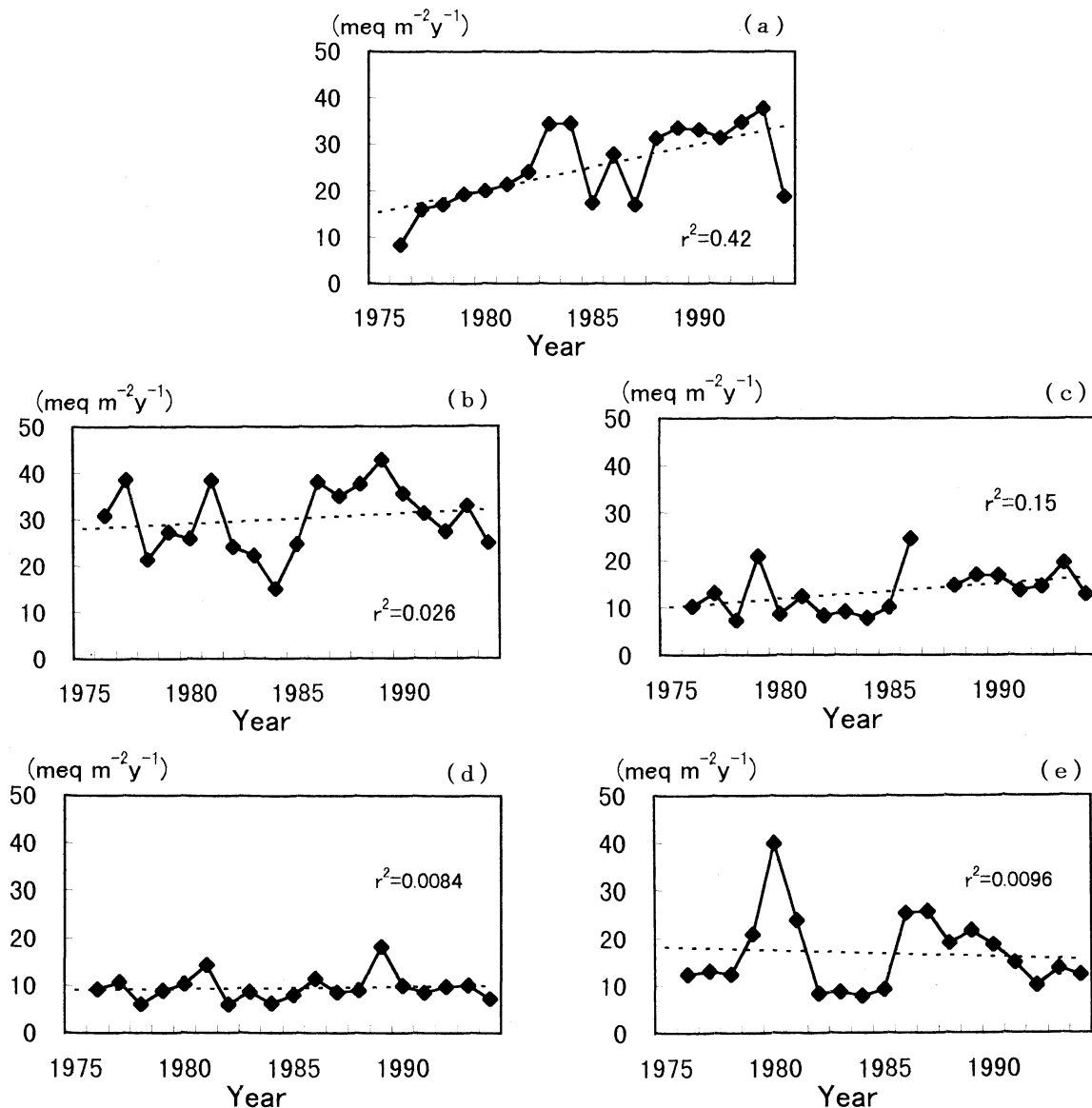
水素イオンの年沈着量は、1976年に $8.4 \text{ meq m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ であったが、徐々に増加し、1993年には $37.9 \text{ meq m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ になった。1994年は $18.9 \text{ meq m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ へ減少した。水素イオン濃度でもみられたように、全期間では増加の傾向にあったといえる(第13図 a)。

次に、酸の指標となる成分の年沈着量をみると、非海塩性硫酸イオンは、1978年から1980年と1982年から1985年は、 $30 \text{ meq m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ 以下であり、1979年と1983年に極小値を示した。1994年に $25.0 \text{ meq m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ であったことを除くと、それ以外の期間は、 $30 \sim 40 \text{ meq m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ の範囲を推移した。このような変動を伴っているが、19年の観測期間全体では、やや増加する傾向がみられた(第13図 b)。

硝酸イオンの年沈着量は、1976年から1985年まで $7 \sim 13 \text{ meq m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ の範囲で推移した。1979年と1986年には $20 \text{ meq m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ を越える値を示した。1988年以降は、 $13 \sim 20 \text{ meq m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ と沈着量が上昇した(第13図 c)。

アルカリについては、アンモニウムイオンの年沈着量が、19年間全体で $6 \sim 11 \text{ meq m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ の範囲であった。1981年に $14.4 \text{ meq m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ 、1989年に $18.3 \text{ meq m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ と高くなっていったが、大局的に増加または減少している傾向はみられなかった(第13図 d)。

非海塩性カルシウムイオンの年沈着量は、1976年から1978年は $12 \sim 13 \text{ meq m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ であった。1980年には



第13図 1976~94年の綾里における降水成分の年沈着量 (a) 水素イオン (b) 非海塩性硫酸イオン (c) 硝酸イオン (d) アンモニウムイオン (e) 非海塩性カルシウムイオン。

40 $\text{meq m}^{-2}\text{y}^{-1}$ を超えたが、その後1982年から1985年までは、8~9 $\text{meq m}^{-2}\text{y}^{-1}$ で推移した。1986年に25.4 $\text{meq m}^{-2}\text{y}^{-1}$ へ急増してから徐々に減少し、1994年には12.3 $\text{meq m}^{-2}\text{y}^{-1}$ になった。観測期間全体で増加または減少する傾向はみられなかった(第13図e)。

以上のことから、沈着量においても、水素イオンおよび非海塩性硫酸イオン、硝酸イオンは長期的な増加

傾向がみられ、アンモニウムイオンと非海塩性カルシウムイオンはほぼ横ばい状態であった。

現在のところ、硫酸や硝酸、アンモニアやカルシウム化合物の発生源を特定することは困難である。綾里は太平洋岸に位置しており、周辺地域には工場や住宅地など人為発生源と考えられるものはない。東方に発生源はないが、西方には30 km北にある釜石から南西

120 km先の仙台まで都市が点在しているため、発生源となるものが考えられる。カルシウム成分については、綾里の西方約10 kmに位置するセメント工場や石灰岩の採掘場から発生する炭酸カルシウムが非海塩性カルシウムイオンの変動に影響を及ぼした可能性がある。しかし、近傍の発生源だけではなく、大陸から長距離輸送されるものも考慮する必要がある。

したがって、綾里において発生源を特定することは今後の課題である。

5. まとめ

日本における降水観測のうち、綾里では最も長期的な観測が行われ、現在も継続中である。本研究では、この観測データの精度を評価したのち、降水の酸性化の観点から解析した。その結果、次のことが明らかになった。

1. 綾里における降水の年平均pHは、1976年のpH5.3から、変動を伴いながら低下し、1994年にはpH4.8になった。1994年の降水のpHは全国平均と同じ程度であり、日本のバックグラウンド地点とされている綾里においても、降水が酸性化している傾向が認められた。
2. 綾里におけるこのような降水の酸性化の要因は、硫酸や硝酸の増加、特に硝酸の増加によることが示唆された。
3. 綾里における非海塩性硫酸イオンと硝酸イオン、アンモニウムイオンは濃度、沈着量とも全国的に低いが、非海塩性カルシウムイオンと水素イオンのそれらは全国平均と同じ程度であった。

降水の酸性化を理解するためには、今後、酸の前駆物質の発生源やその排出量だけでなく、アルカリについてもそれらを同様に解析することが必要である。

参考文献

- Avila, A., 1996: Time trends in the precipitation chemistry at a mountain site in northeastern Spain for the period 1983-1994, *Atmos. Environ.*, **30**, 1363-1373.
- Brimblecombe, P. and J. Pitman, 1980: Long-term deposit at Rothamsted, southern England, *Tellus*, **32**, 261-267.
- Cowling, E. B., 1982: Acid precipitation in historical perspective, *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 110A-123A.
- Galloway, J. N., 1995: Acid deposition: Perspectives in time and space, *Water, Air, and Soil Pollution*, **85**, 15-24.
- 原 宏, 1991: 酸性雨 (入門講座), 大気汚染学会誌, **26**, A1-8, A33-40, A51-59.
- Hedin, L. O., G. E. Likens and F. H. Bormann, 1987: Decrease in precipitation acidity resulting from decreased SO_4^{2-} concentration, *Nature*, **325**, 244-246.
- 環境庁酸性雨対策検討会, 1997: 第3次酸性雨対策調査中間取りまとめ.
- Kellner, O., 1887: 東京雨水中ノアンモニヤ及硝酸ノ量, 東京化学会誌, **8**, 161-180.
- 気象庁, 1977-1996: 大気バックグラウンド汚染観測年報.
- 倉茂英次郎, 1934: 雨の成分, 天気と気候, **1**, 390-393.
- Millero, F. J., 1974: Physical chemistry of seawater, *Ann. Rev. Earth Plan. Sci.*, **2**, 101-150.
- 三宅泰雄, 1939: 雨水の化学, 気象集誌II, **17**, 20-37.
- NADP, 1996: NADP/NTN ANNUAL DATA SUMMARY Precipitation chemistry in the United States 1994.
- Pszenny, A. A. P., F. MacIntyre, and R. A. Duce, 1982: Sea-salt and the acidity of marine rain on the windward coast of Samoa, *Geophys. Res. Lett.*, **9**, 751-754.
- Rodhe, H. and M. J. Rood, 1986: Temporal evolution of nitrogen compounds in Swedish precipitation since 1955, *Nature*, **321**, 762-764.
- 酸性雨調査研究会編, 1993: 酸性雨調査法—試料採取, 成分分析とデータ整理の手引き—, ぎょうせい, 401pp.
- Schaug, J., A. Semb, S. Solberg, J. E. Hanssen, J. M. Pacyna and A.-G. Hjellbrekke, 1997: Summary Report from the chemical co-ordinating center for the fifth phase of EMEP, EMEP/CCC-Report 7/96.
- 鶴田治雄, 草野 一, 加藤善徳, 1993: 大気バックグラウンド汚染観測地点 (岩手県綾里) における降水および乾性沈着物質中の水溶性成分の挙動, 横浜市環境科学研究所資料, (107), 165-175.
- WMO GAW, No. 85: Chemical analysis of precipitation for GAW: laboratory analytical methods and sample collection standards, Environmental pollution monitoring and research programme report series.
- WMO GAW, No. 113: The strategic plan of the global atmosphere watch (GAW), Environmental pollution monitoring and research programme report series.
- 山口幸祐, 多田納力, 田中文夫, 中尾 充, 1996: 島根県における酸性雨の研究 (19) —1985年から1994年の調査結果—, 第10回島根県衛生公害研究所研究発表会抄録集, 13-16.

Acidification of Precipitation at Ryori, Japan for 1976–1994

Yuriko Ishikawa*¹, Takuya Ohno*², Junichi Ohyama*³,
Kan Ogawa*³ and Hiroshi Hara*⁴

*¹ (*Corresponding author*) *Graduate School of Humanities and Sciences,
Ochanomizu University, Tokyo, 112-0012 Japan.*

*² *College of Science and Technology, Nihon University.*

*³ *Oceanographical Division Climate and Marine Department, Japan Meteorological Agency.*

*⁴ *Department of Community Environmental Sciences, National Institute of Public Health.*

(Received 5 September 1997 ; Accepted 7 January 1998)

Abstract

The data set for a nineteen-year long measurement of precipitation chemistry at Ryori was discussed in terms of the annual trend of pH as well as hydrogen ion concentration. The volume-weighted annual mean pH declined evidently from pH 5.3 in 1976 to pH 4.8 in 1994 with some fluctuations, which means the hydrogen ion concentration had increased by a factor of 3.2 in the measurement period. The acidification was concluded to be due to an increase in sulfuric and nitric acid concentrations rather than decreasing concentrations of alkaline species. The annual mean pH in 1994 was compared with the nation-wide monitoring results of the year by Japan Environment Agency (JEA) : (a) The pH at Ryori was the same as the JEA mean, pH 4.8, (b) Concentrations and deposition of non-seasalt sulfate, nitrate, and ammonium ions were at levels fairly lower than the JEA means, (c) Those of non-seasalt calcium ion were close to the JEA means.
