

## 酪農学園大学における酸性降下物のイオン組成と その沈着量の長期モニタリング

松 中 照 夫・佐 藤 未 有・山 本 志 都・松 崎 彩  
関 沢 美由紀・三 星 和佳子・毛 利 尚 子

Long Term Monitoring of Total Amount and Ionic Composition  
in Acid Deposition at Rakuno Gakuen University, Hokkaido in Japan

Teruo MATSUNAKA, Miyuh SATO, Shizu YAMAMOTO, Aya MATSUZAKI,  
Miyuki SEKIZAWA, Wakako MITSUBOSHI and Naoko MOHRI  
(June 2003)

### 緒 言

大気中に汚染物質が含まれないなら、雨の pH は大気中の二酸化炭素が飽和するため理論上 5.6 程度となる。しかし実際の雨は大気に含まれる様々な酸性物質を含むため、その pH は一般に 5.6 より低い。この pH 5.6 より低い降雨を酸性雨と呼んでいる。

酸性雨の歴史は、産業革命以降の大気汚染の歴史と重なる。Smith, R.A. は、1872 年、彼の著書「Air and Rain; The beginning of a chemical climatology (published by Longmans Green, London)」に、はじめて「酸性雨=Acid rain」なる語を用い、酸性雨には硫酸系と硝酸系があること、産業革命で大工業地帯を形成していたイギリス・マンチェスターとその周辺の石炭燃焼が大気を汚染し、その汚染が酸性雨の発生源であることを指摘したという<sup>1)</sup>。わが国では駒場農学校に在勤していた Kellner, O. が 1883 年から 1885 年に雨水の分析をおこなったのが、湿性降下物の化学的研究の始まりとされている<sup>2)</sup>。その後、人類の経済活動の活発化に伴う大気汚染が酸性雨を頻発させ、とくに近年はその被害が顕在化して問題視されている。すなわち、酸性雨が原因と疑われる森林の衰退、湖沼の酸性化と水生動物の死滅、金属の腐食、大理石の建築物や彫刻などの被害が、ヨーロッパ、北アメリカ、中国などで報告されている<sup>3)</sup>。

ただし、この酸性雨という語を用いる場合、主に化石燃料の燃焼により生ずる硫酸化物や窒素酸化

物などから生成した硫酸や硝酸が溶解した酸性の強い雨、霧、雪などの形態で降下する湿性降下物（または湿性沈着）と、晴れた日でも風に乗って粒子状（エアロゾル）あるいはガス状の酸の形態で降下する乾性降下物（または乾性沈着）とを明確に区分せずに用いられることが多い。上述した湿性と乾性の両方の降下物を総称して酸性降下物という。一般的ないわゆる酸性雨という用語は、この酸性降下物であることが多い。

酸性降下物として地上に沈着する物質中には、植物の養分として重要なアンモニウム ( $\text{NH}_4^+$ ) や硝酸 ( $\text{NO}_3^-$ ) などのイオンの他に様々な無機養分が含まれている。このため、これらの養分の沈着量が多くなると作物に対して肥料的效果を示す。宮沢賢治もこのことに着目し、彼の短編「グスコブドリの伝記」には、イネの生育を促進させるため空から雨と一緒に硝酸アンモニアを降らせるという記述がある<sup>4)</sup>。したがって、圃場における養分循環を正確に把握するには、酸性降下物に由来する沈着量を無視できない。

このような背景から、筆者らは本学の草地における物質循環を定量的に把握することを目的とした試験を遂行する過程で、酸性降下物に由来する沈着量を測定する必要性を認めた。そこで、酪農学園大学における酸性降下物の pH だけでなく、それに含まれる各種イオンの組成や沈着量などの実態も明らかにしようとして 1998 年から調査を開始した。1999 年の調査を一時中断したものの、2000 年 4 月から長

期モニタリングに着手し、現在もなお継続中である。本報では1998年の1年間と2000年4月から2003年3月末までの3年間、合計4年間の結果を報告する。

## 材料および方法

### 1. 降下物の採取方法

本調査は酪農学園大学内の実験圃場でおこなった。そこは野幌原始林に隣接し、草地に囲まれている。したがって、降下物に直接影響を与えるような施設は周辺にない。

#### 1) 1998年の調査

調査期間は1月1日から12月31日までを対象とした。降下物試料は、乾性降下物の影響をできる限り避けた湿性降下物として採取するように努めた。

降雪期には、直径40cm(面積1,256cm<sup>2</sup>)の45L容器(図1)をあらかじめ設定した所定の位置(地上0.7m)に設置した。降雪が続く限り採取容器の回収はおこなわず、1回の降雪終了毎にそれを回収した。降雪採取は3反復とした。

降雨期には、降雨開始とともに試料が採取できる簡易採取器(堀場製作所製レインゴーランドII)を設置して降雨を採取した。この採取器は、降雨1mm(5mL)ごとに7mmまで分取でき、8mm以上の降雨は30mmまでを一つにまとめて採取できる。本調査でははじめの3mmまでの降雨を合量して降雨前期、3mm以上6mmまでを合量して降雨中期、それ以降の降雨を降雨後期の試料とした。ただし、こうして分取しても試料の量は分析必要量に比べてやや少ない。このため、降水試料の採取量を分析用に十分確保するため、2台の採取器から採取した降水を合量して1つの分析用試料とし、これを3反復で実施した。すなわち、合計6台の簡易採取

器を用いた。降り始めからの降雨を分取するのは、各月のうち、初めて7mm以上の降雨を認めた時とし、それ以外は、この採取器で採取したすべての試料を合量して1降雨につき1試料とした。

降雪採取調査は1月から3月まで、および、11月から12月までとした。これ以外の時期、すなわち、4月から10月までは降雨採取調査をおこなった。以下では、上述した湿性降下物の採取方法を降水時採取と呼ぶこととする。

#### 2) 2000年以降の調査

本調査では、酸性降下物を調査対象とした。すなわち、1998年のような湿性降下物だけでなく、乾性降下物も含めて採取できるように、試料採取容器を1998年の調査時と同じ位置に常時設置し、1週間に1回、別の容器と交換することで試料を回収した。以下では、この採取方法を常時採取と呼ぶ。

降雨期である4月から10月までの期間には、直径18cm(面積254cm<sup>2</sup>)のポリ容器を試料採取容器として用いた(図1)。降雪期となる11月から翌年の3月までは、1998年の調査に用いたのと同じ45L容器を供試した。本調査における年次は、4月から翌年の3月までを1年とした。これにしたがって、2000年4月から2001年3月までを2000年の調査とし、以下同様に、2001年4月から2002年3月までを2001年の調査、2002年4月から2003年3月までを2002年の調査とした。

### 2. 分析方法

降雨期には採取試料をそのまま、また雪の形態で採取された試料は室温で融解して試料重量を測定した後、いずれも浮遊物を除くためにろ過した。こうして採取された溶液を分析に供した。試料の重量と採取容器の試料採取部面積から降水量を計算した。この計算値と気象観測によって得た降水量はほぼ一致していた。

溶液のpHをガラス電極法(堀場製作所製M-12型pHメータ)で、導電率(EC)を導電率計(堀場製作所製DS-12型)によって測定した。NH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度は、FOSS社製フローインジェクションアナライザー(FIA star 5010 analyzer)を用いて、インドフェノール法にて分析した。ナトリウム(Na<sup>+</sup>)、カリウム(K<sup>+</sup>)、カルシウム(Ca<sup>2+</sup>)およびマグネシウム(Mg<sup>2+</sup>)の各イオン濃度は、原子吸光光度法(パーキンエルマー社製AAnalyst 100)で測定した。塩素(Cl<sup>-</sup>)、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>および硫酸(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)の各イオン濃度は、孔径0.45μmのマイクロメンブランフィルターでろ過した後、イオンクロマトグラフ(DIONEX社製

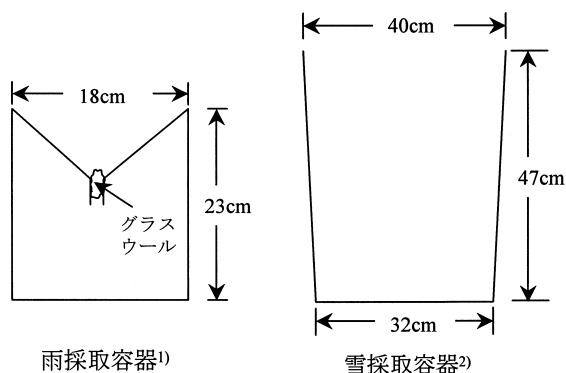


図1 降下物の採取容器断面図

注)

1) 2000年以降の調査で使用した。

2) 1998年、2000年以降の調査で使用した。

DX-100) を用いて分析した。

pH の平均値を求める場合は、いずれの場合も pH 値と降水量から水素イオン (H<sup>+</sup>) 沈着量を求め、その合計量を全降水量で除して平均 H<sup>+</sup> 濃度を計算し、その値から定義に従って平均 pH を求めた。H<sup>+</sup> 以外の各イオンについても、平均値を求める場合は濃度と降水量から全沈着量を求め、それを全降水量で除して算出した。

### 3. 海塩由来成分と非海塩由来成分の算出

降水中の Na<sup>+</sup> はすべて海塩由来成分 (sea salt; ss-) であるとし、Na<sup>+</sup> と各イオンの海洋由来成分の濃度比は、海洋から大気(雲)、さらに降水物へ移行する過程で変化しないと仮定し、海洋観測指針<sup>5)</sup> の海洋塩類濃度を参考にして次のように計算した。なお、NH<sub>4</sub><sup>+</sup> および NO<sub>3</sub><sup>-</sup> はすべて非海塩由来成分とした。

$$\begin{aligned} \text{ss- [K}^+] &= 0.036 \times [\text{Na}^+] \\ \text{ss- [Ca}^{2+}] &= 0.038 \times [\text{Na}^+] \\ \text{ss- [Mg}^{2+}] &= 0.120 \times [\text{Na}^+] \\ \text{ss- [Cl}^-] &= 1.797 \times [\text{Na}^+] \\ \text{ss- [SO}_4^{2+}] &= 0.251 \times [\text{Na}^+] \end{aligned}$$

ここで [ ] は、各イオン濃度を示す。各イオンの非海塩由来成分 (non sea salt; nss-) は、降水物のイオン濃度から海塩由来成分濃度を差し引いて求めた。

## 結 果

### 1. 降水物の pH

#### 1) 1998 年の降水時採取による調査

この調査では 1 降雨 (雪) 毎に観測したため、年間の観測回数は 119 回 (降雨期 214 日間のうち 54 回、降雪期 151 日間のうち 65 回) にもなった。そのうち、実に 117 回が酸性雨とされる pH 5.60 以下の pH を示し、pH 5.61 以上の非酸性雨はわずかに 2 回にすぎなかった (図 2)。さらに、pH 4.60 以下の強酸性の降水が観測された回数が 53 回、全観測数の 45% に達した。年間の最高 pH は 11 月 17 日に観測した pH 6.32、最低 pH は 8 月 26 日に観測した pH 3.88 であった。

この年の降水の年間平均 pH は 4.72 であった。降水の平均 pH を降雨期と降雪期に分けると、前者の平均 pH は 4.79、後者のそれは 4.62 であり、降雪期の降水のほうが降雨期のそれより低 pH であった。このことは、観測値の pH に基づく構成比にも明瞭に認められ、降雪期の観測回数 65 回のうち 38 回、58% が pH 4.60 以下の降水であった (図 2)。これに

対し、降雨期では pH 4.60 以下の降水の観測は観測回数 54 回のうち 15 回、28% にすぎなかった。

降水の月別平均 pH の推移は比較的狭い範囲にあった (図 3)。降雨期である 4 月から 8 月までの月平均 pH は年間平均の pH 4.7 前後で推移し、9 月と 10 月に pH 4.9 以上を示した。降雪期は pH 4.6 ± 0.1 前後であった。月別平均 pH の最高値は 9 月の pH 4.97、最低値は 2 月の pH 4.51 であっ

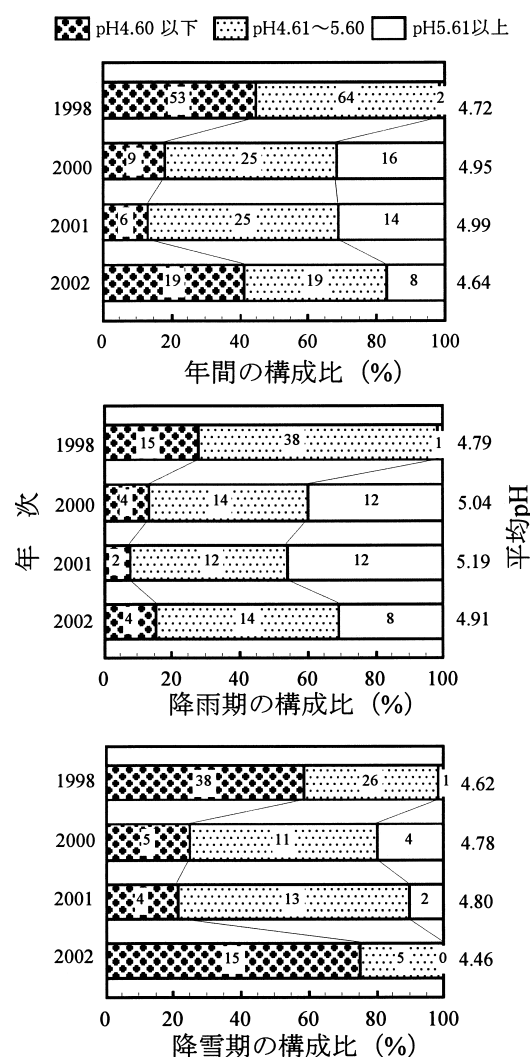


図 2 測定した試料の pH に基づく構成比\* と平均 pH の年次比較

\*全測定回数に対する各 pH 範囲に入る測定回数の割合 (%)

注)

- 1) 図中の数字は、各 pH 範囲に入った測定回数を示す。
- 2) 1998 年は湿性降水物の調査、2000 年以降は酸性降水物の調査結果である。平均 pH の算出方法は本文を参照のこと。
- 3) 年次のうち、1998 年は 1 月～12 月を、2000 年以降は、当年の 4 月から翌年の 3 月までを 1 年としている。したがって、例えば 2000 年と表示するのは、2000 年 4 月から 2001 年 3 月までを意味しており、以下の図表でも同様に表示する。
- 4) 降雨期は 4 月から 10 月の 7 ヶ月間、降雪期は 11 月から 3 月までの 5 ヶ月間である。

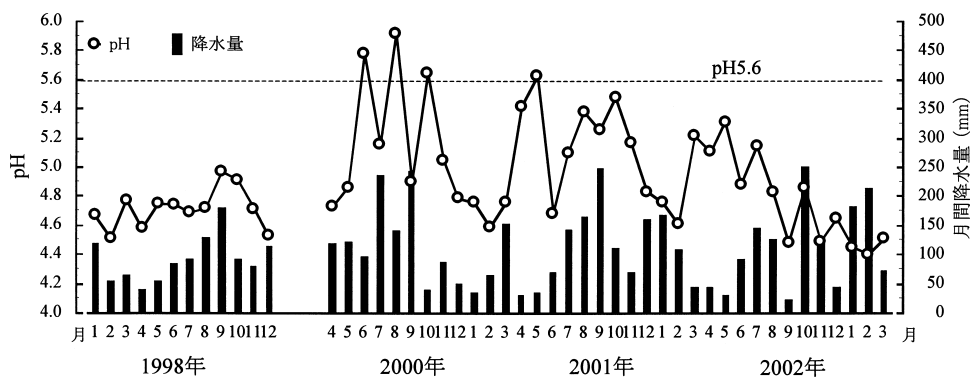


図3 月間平均pHと降水量の年次変動

た。

2) 2000年以降の常時採取による調査

この調査では原則として1週間に1回、降下物採取容器を回収した。しかし、降水が全く認められなかった週もあったため、2000年の調査では観測回数が50回、同様に、2001年の調査では45回、2002年の調査では46回の酸性降下物試料を採取した。

このうち2000年の調査では、1998年の調査と異なり、50回の観測のうち16回、32%がpH 5.61以上で非酸性雨であった(図2)。降下物のpHが4.60以下の強酸性を示した試料も、1998年より大きく減少し9回、18%にとどまった。2001年の調査でも全く同様で、降下物のpHが4.60以下で強酸性を示したのは、わずかに6回、全観測回数の13%であった(図2)。ところが、2002年の調査では再び強酸性を呈する降下物の観測回数が増加し、全46回の試料のうち19回、41%の試料がpH 4.60以下であった。

この3年間における酸性降下物の最高pHは、2000年6月22日に採取した試料の7.39だった。また3年間の最低pHは2003年1月16日に観測したpH4.08であった。酸性降下物の3年間の平均pHは4.83であり、各年次における降下物の年間平均pHは、2000年で4.95、2001年は4.99、2002年が4.64であった。これを降雨期と降雪期に分けると、いずれの年次でも、降雪期における降下物の平均pHのほうが降雨期のそれより低かった(図2)。

常時採取で得た酸性降下物の月平均pHの推移は、各年次とも4~6月ごろの春季に高pHを示し、その後夏季、秋季、冬季と経時的に低下する傾向を示した(図3)。1998年の降水時採取の場合と比較し、常時採取で試料を採取した2000年以降のほうが、降下物のpHの変動幅が大きかった(図3)。

3) 観測方法の差異と降下物のpHの関係

1998年の降水時採取と比較し、2000年以降に降下物の採取方法を常時採取に変更すると、降下物の月

平均pHも高まる傾向があった(図3)。そこで、2002年7月4日に容器を交換してから8月29日に容器を回収するまでの期間、この年次の通常の降下物採取方法であった常時採取のほかに、降水時採取も同時に実施して採取法の差異と降下物のpHの関係について調査した。この期間の降水時採取は、この年次の降下物採取容器を用い、1回の降水毎に容器を回収して湿性降下物だけを採取するようにした。

この期間内の降雨回数は8週間で30回に達した。常時採取の試料回収までの1週間に降水時採取で得た数回分の採取試料を分析し、それらの分析値を1週間毎の平均値に変換した。その結果、常時採取試料の平均pHのほうが降水時採取試料のそれより常に低かった(図4)。

4) 降雨の時間経過と降下物のpH

1998年の降水時採取による試料を降雨が始まった後、その降雨経過に伴って試料を分取し、pHとECの変化を調査した。いずれの降雨においても降雨後3mmまでの前期試料のpHが低く、中期に

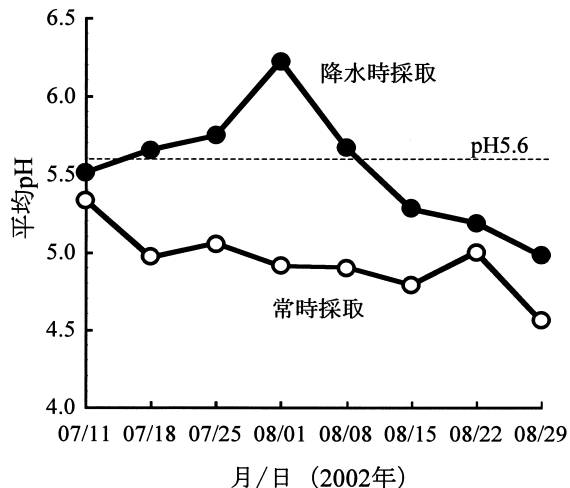


図4 降下物の採取方法の違いが降下物のpHに与える影響

pHが高まり、後期には大きな変化を示さない場合が多かった(図5)。ECは、pHが低かった前期試料で高く、中期以降の試料には大きな差異がなかった。

## 2. 降水物のpHとECおよび降水量との相互関係

湿性降水物を対象とした1998年は、降水物のpHとECとの間に負の有意な相関関係が認められた(図6)。しかし、乾性降水物を含めた酸性降水物を対象とした2000年以降は、降水物のpHとECには有意な相関関係がない場合が多かった。2002年は降雪期の試料でpHとECに有意な負の相関が認められ、これが全体の試料における両者の関係を有意なものにしていた。

すべての試料を対象にして降水量とpHおよびECの関係を検討したところ、これらには必ずしも一定の関係は認められなかった(図7)。しかし、降水物のpHの変動幅は降水量が少ないほど明らかに大きかった。同様に、ECの変動幅も降水量が少ないほど大きく、降水量が多くなるとECが低下し、その変動幅は小さかった。

## 3. 降水物のイオン組成

降水物中に含まれる各成分の平均イオン濃度組成を年間および降雨期(4~10月)と降雪期(11~3月)に分けて計算した(図8)。イオン濃度は、陽イオンと陰イオンのバランスが理解しやすいように、降水1L当たりのマイクログラム当量( $\mu\text{e L}^{-1}$ )で表示した。

### 1) 平均陽イオン濃度組成

降水物中の各年次における年間平均陽イオン濃度を $\text{H}^+$ 以外の陽イオン間で比較すると、 $\text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Mg}^{2+} \approx \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+$ の順であった。非海塩由来の各陽イオン濃度は、年間あるいは降雨期や降雪期にかかわらず大きな差異がなかった。これに対して海塩由来成分としての $\text{Na}^+$ と $\text{Mg}^{2+}$ は、降雨期より降雪期に高濃度となった。このため、降雪期の陽イオン濃度の合計値は降雨期のそれを大きく上回った。その結果、降雪期の全陽イオン濃度に対する非海塩由来陽イオン濃度の割合は24%(2002年)~32%(1998年)にすぎなかった。

非海塩由来成分に限定すれば、 $\text{NH}_4^+$ が主な陽イオンであった。いずれの年次でも、 $\text{Ca}^{2+}$ や $\text{K}^+$ のほとんどは非海塩由来であった。ただし、 $\text{K}^+$ の平均イオン濃度そのものは $\text{Ca}^{2+}$ より低く、全陽イオンに占める割合も小さかった。

### 2) 平均陰イオン濃度組成

降水物中の各年次における年間平均陰イオン濃度は、 $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$ の順であった。降雨期と降雪期における平均イオン濃度の傾向は、陽イオンの場合と全く同様であった。すなわち、年間の平均陰イオン濃度は、降雪期のイオン濃度に強く影響され、降雪期のイオン濃度のうちそのほとんどは $\text{ss-Cl}^-$ によって占められた。すなわち、全陰イオン濃度に対する $\text{Cl}^-$ の割合は、降雪期に70%(1998年)~86%(2002年)にも達した。一方、降雨期におけるその割合は35%(2000年)~55%(2002年)の範囲に低下した。

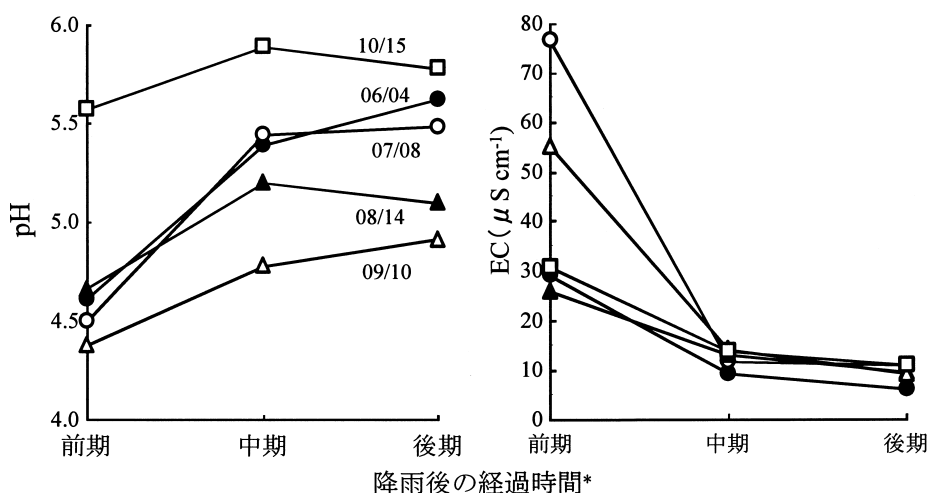


図5 降水中のpHおよび導電率(EC)の経時的変化

\*前期とは降雨3mmを観測するまで、同様に中期は3mm以上で6mmまで、後期はそれ以降の降水として、1降雨を区分した。図中の06/04などの数字は、1998年の月/日を示す。各採取日の降水量は以下のとおり：06/04=16mm, 07/08=38mm, 08/14=23mm, 09/10=12mm, 10/15=11mmであった。

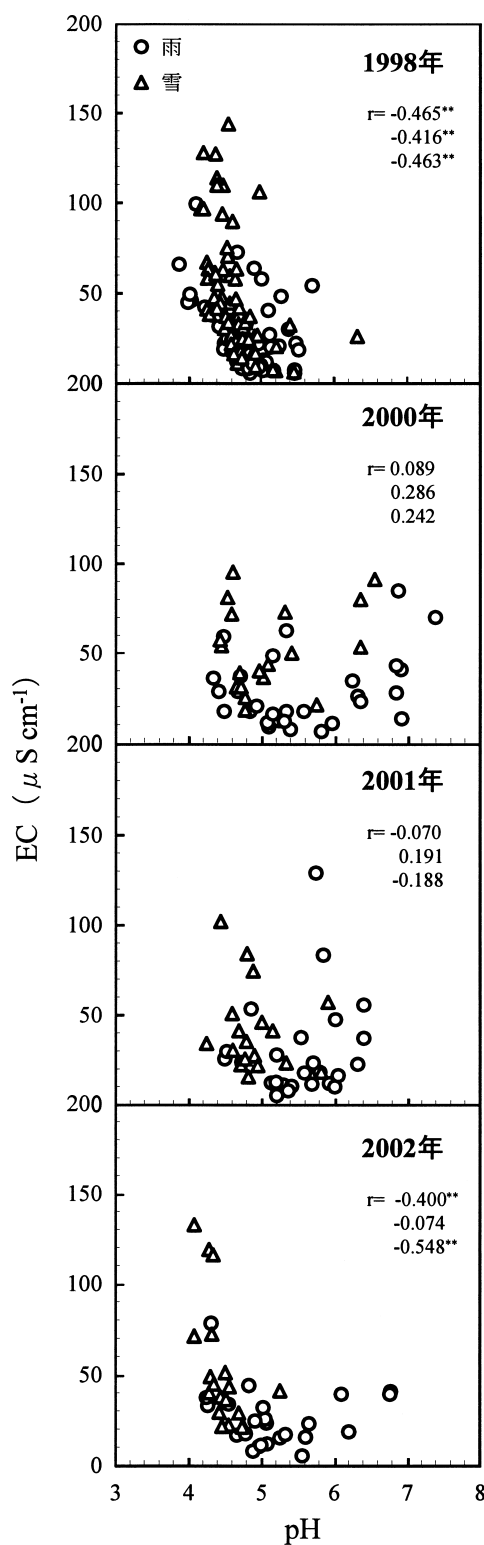


図6 降下物のpHとECの関係

1998年は湿性降下物, 2000年以降は酸性降下物に由来する試料である。  
 図中の数字は, 各年次のpHとECの相関係数(r)を示し, 上段から下段へそれぞれ, 全試料, 降雨期, および降雪期の試料を解析対象とした場合の結果である。

Cl<sup>-</sup>について高濃度だった陰イオンはSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>であった。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>のほとんどはnss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>であった。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>は他の陰イオンに比較すると低濃度であった。

降下物中のイオンの電気的中性原理にしたがえば, 陽イオン濃度の合計値と陰イオン濃度のそれとは等しくなるはずである。事実, 湿性降下物を対象とした1998年には, 全陽イオン濃度と全陰イオン濃度の比率(全陽イオン濃度/全陰イオン濃度)は, 年間平均で0.95とほぼバランスが保たれていた。しかし, 酸性降下物を対象とした2000年以降2002年まで順に, 1.26, 1.28, 1.14と陰イオンのほうが少なかった。この比率は降雨期と降雪期でもほぼ同様であった。こうした結果は, 測定していない陰イオンが乾性降下物として試料に混入した可能性の大きいことを示唆している。

### 3) 各イオンの月別平均濃度

Na<sup>+</sup>およびほとんどのMg<sup>2+</sup>とCl<sup>-</sup>は海塩由来成分であり, 観測した年次にかかわらず降雪期の11~3月にそれぞれのイオン濃度が確実に高まった(図9)。このことは冬季に日本海で発生する雪に海塩粒子として存在したこれらのイオンが降下物中に溶解したことを示している。これに対し, Ca<sup>2+</sup>は高濃度となる場合は常にnss-Ca<sup>2+</sup>として観測されたものであった。とくに, 2001年と2002年には4月に特異的に濃度が高まった。

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>もCa<sup>2+</sup>と同様に, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の濃度のほうがおおむねss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>のそれを上回った。湿性降下物だけを対象とした1998年にはnss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の濃度は年間に大きな変化を示さなかった。しかし, 酸性降下物を対象とした2000年以降, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の濃度は, 基本的に春季に高まり, 次第に低下する傾向があった。逆にss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度は冬季に高まった。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>も, 湿性降下物だけを試料として調査した1998年は濃度が比較的安定していた。しかし, 乾性降下物を含めて調査した2000年以降, 非海塩由来のこのイオン濃度は季節変動が大きくなり, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の場合と同様に, 4月から6月の春季にイオン濃度が高まり, その後濃度が低下する傾向を示した。

K<sup>+</sup>の濃度は他のイオンより変化の幅が小さかった。NH<sub>4</sub><sup>+</sup>の濃度の季節変動は, 他のイオンに比較すると明らかではなかった。ただし, 湿性降下物だけを調査対象とした1998年に比較すると, 乾性降下物を含めた2000年以降にはイオン濃度の変動域が拡大する傾向がうかがえた。

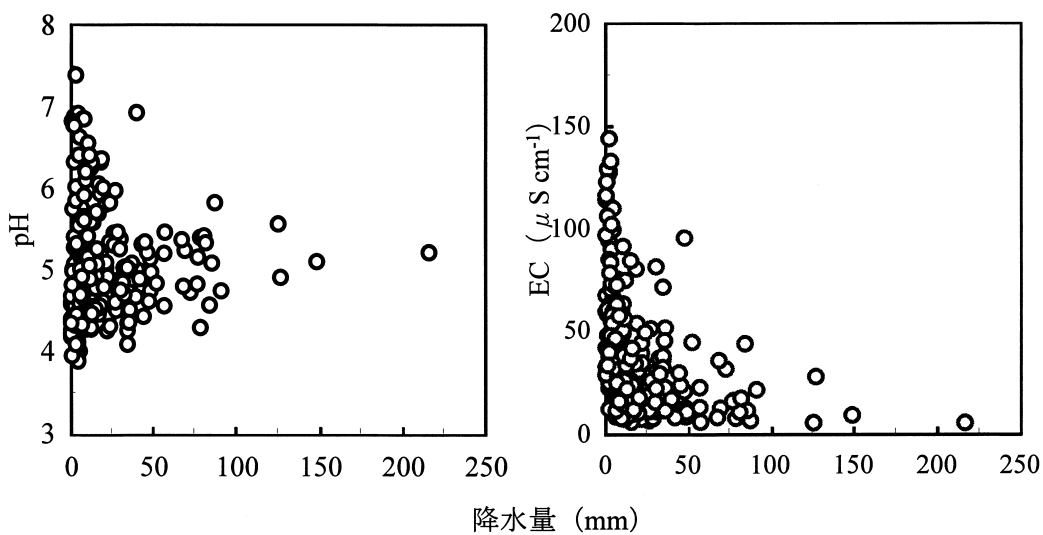


図7 降水量と降水物のpHおよびECとの関係

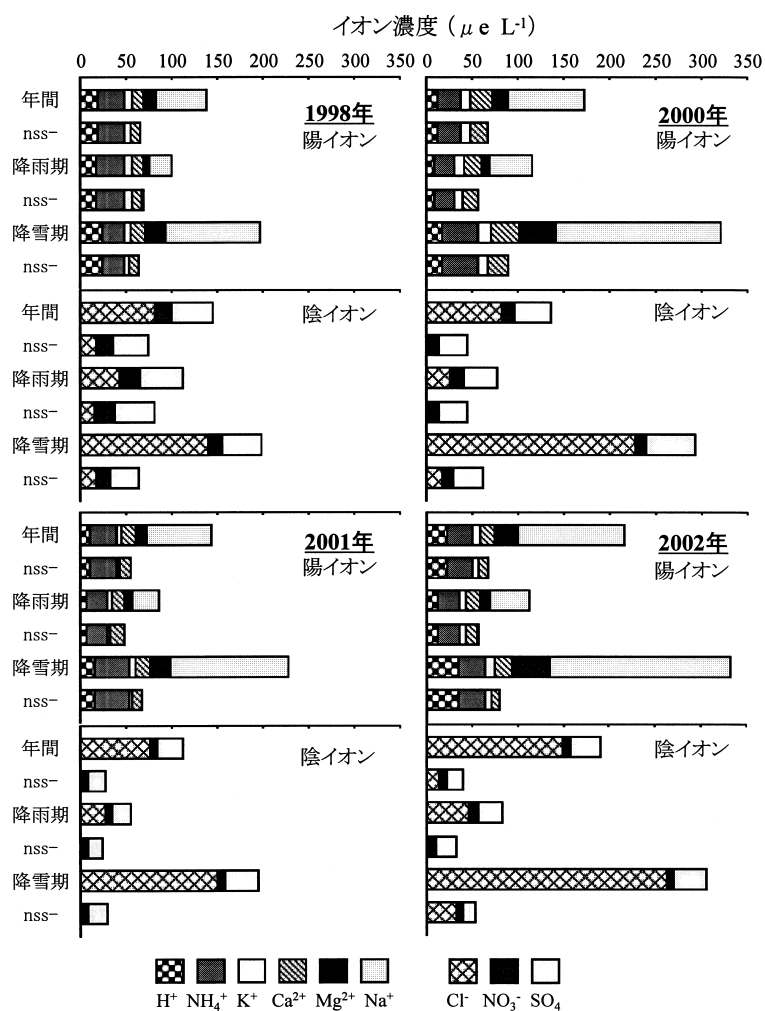


図8 各測定期間における降水物の平均イオン濃度組成  
年間、降雨期(4~10月)、降雪期(11~3月)は、それぞれの期間における各イオンの平均イオン濃度を示す。nss⁻は、各測定期間のイオン濃度のうち、非海塩由来成分のイオン濃度を示す。

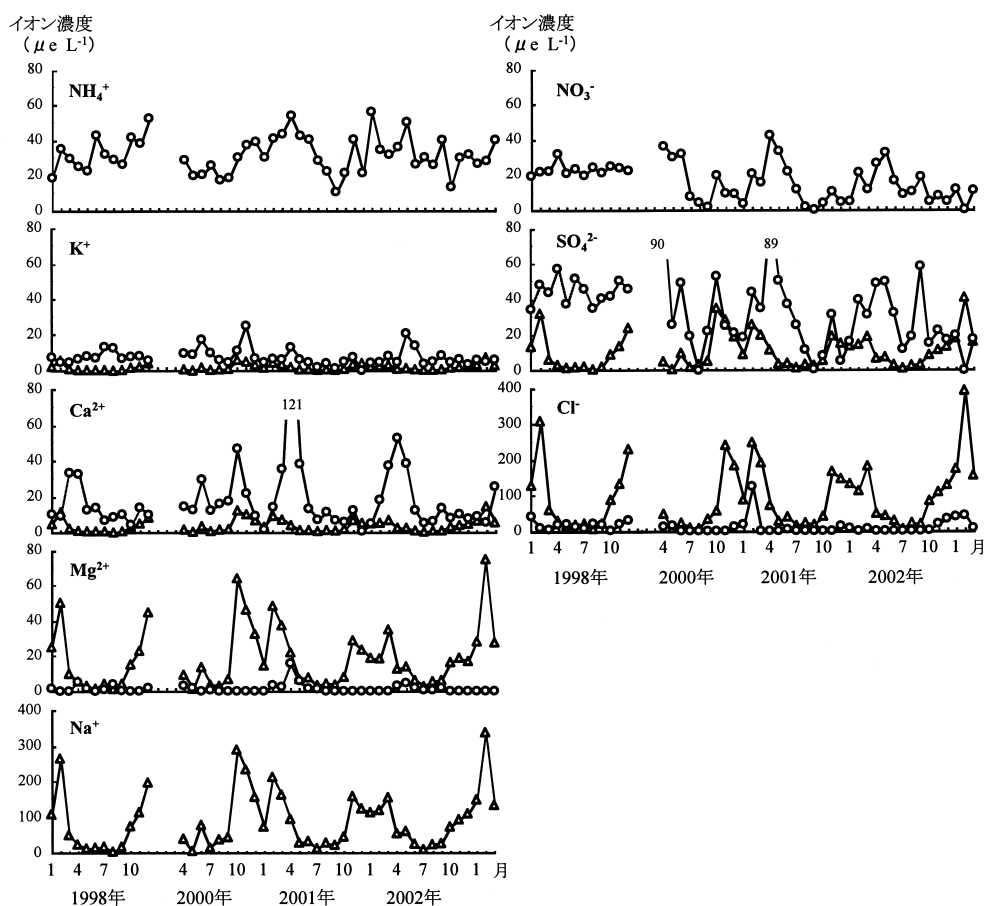


図9 降下物中各イオンの月平均濃度

○：非海塩由来イオン，△：海塩由来イオン

縦軸のイオン濃度の目盛りのうち，Na<sup>+</sup>とCl<sup>-</sup>は他のイオンの場合と異なっている。

#### 4. 酸性降下物からのイオン沈着量

イオン沈着量を把握する場合、湿性降下物だけでなく乾性降下物を含む酸性降下物からの沈着量を評価する方がより正確であると思われたので、ここでは酸性降下物としての試料である2000年以降のデータから各イオンの沈着量を求めた。その結果、年間の平均沈着量はm<sup>2</sup>当たり、無機態N(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N + NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N)、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Sとしてそれぞれ、0.72 g、0.44 g、0.49 g、0.31 g、2.80 g、4.93 g、1.44 gであった(表1)。

H<sup>+</sup>、無機態N、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>などの月当たり沈着量は降雨期と降雪期で大きな差異はなかった。しかし、海塩由来成分のイオン濃度が高かったNa<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Cl<sup>-</sup>などは、降雪期における月当たりの沈着量が降雨期のそれより多かった。またNa<sup>+</sup>とCl<sup>-</sup>、およびSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Sは、年間の沈着量でも他のイオンよりかなり多かった。

作物の養分として特に重要なNについては、主にNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Nの形態で沈着する量のほうがNO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Nと

表1 酸性降下物に由来する各種イオンの沈着量

イオン種	降雨期 (mg m <sup>-2</sup> 月 <sup>-1</sup> )	降雪期 (mg m <sup>-2</sup> 月 <sup>-1</sup> )	年間沈着量 (g m <sup>-2</sup> 年 <sup>-1</sup> )
H <sup>+</sup>	1	2	0.02
T-N*	57	64	0.72
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	38	51	0.52
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	19	13	0.20
K <sup>+</sup>	34	40	0.44
Ca <sup>2+</sup>	40	43	0.49
Mg <sup>2+</sup>	13	44	0.31
Na <sup>+</sup>	109	406	2.80
Cl <sup>-</sup>	136	796	4.93
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -S	108	136	1.44

\*NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-NとNO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Nの合計で、無機態Nとしての値である。

して沈着する量より多かった(表1)。その合計沈着量は年間でおおよそ0.7 g m<sup>-2</sup>に達した。Nの沈着量の月別推移は、必ずしも一定の傾向を示さなかった(図10)。しかし、月間におおよそ60 mg m<sup>-2</sup>程度の無機態Nとしての沈着が見込まれた。



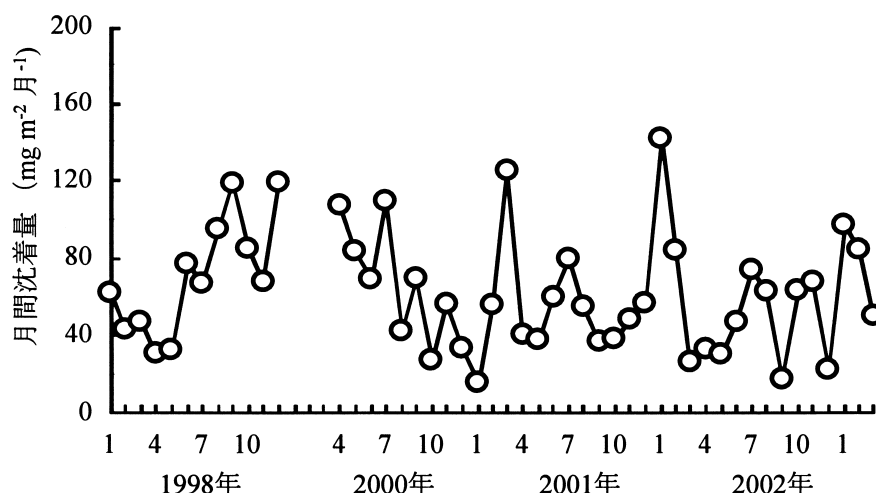


図 10 降下物に由来する無機態 N ( $\text{NH}_4^+\text{-N} + \text{NO}_3^-\text{-N}$ ) の沈着量の推移

## 考 察

酪農学園大学に降下している雨や雪のほとんどは、いわゆる酸性雨であった。本学が所在する江別市には、かつて環境庁（環境省）が設置した酸性雨対策調査のための国設大気観測所が西野幌地区（本学の南東方向に約 4.5 km の地点、野幌原始林の南東側）にあった。この観測所では第 2 次調査（1988 年度～1992 年度）から酸性雨の観測が始まり、第 3 次調査（1993 年度～1997 年度）まで継続され、1998 年 3 月に観測が終了した。その観測結果によると、第 2 次調査期間の降水中の全平均 pH は 4.8 であり、第 3 次観測の 1993 年度から 1997 年度まで年間平均 pH は、順に 4.8, 5.0, 5.1, 5.2, 5.3 であった<sup>9)</sup>。同様の国設観測所が札幌市内にも設けられており、その結果によれば、第 2 次調査の全平均 pH が 5.2, 第 3 次観測の各年度平均が 5.1, 4.7, 4.6, 4.6, 4.6 であった<sup>6)</sup>。本調査結果は、上記の野幌観測所よりむしろ札幌観測所のデータに近いものであった。

もともと、降下物の pH は大気中の汚染物質に大きく影響されるだけでなく、海塩由来成分にも大きく影響されている<sup>7)</sup>。とくに本学の降下物の平均イオン組成からみると、海塩由来成分の影響は極めて大きい。一般に日本海側では降雪期に北西の季節風の影響を受け、海塩粒子とくに  $\text{ss-Cl}^-$  を多量に含むことによって  $\text{Na}^+$  だけでなく  $\text{H}^+$  の濃度も高まった雪が降下する<sup>8)</sup>。このような雪が、日本海側に面した台地にある本学にも多量に降下し、それが降雨期より降雪期に大きく pH を低下させた要因である。国設野幌観測所は日本海に直接面するのではなく、野幌原始林によって遮られた状況で観測されていた

ため、本学や札幌観測所の観測値とやや異なったのではないかと考えられる。このような降雨期に比べて降雪期の降下物が低 pH で高 EC となる現象は、北海道北部でも認められている<sup>9,10)</sup>。

降雪期に比較すると降雨期の降下物の pH には海塩由来成分、とくに  $\text{Cl}^-$  の影響が相対的に小さくなり、かわって  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  やもともと非海塩由来の  $\text{NO}_3^-$  の影響が強まった。これらの陰イオンに対応して増加した主な陽イオンは  $\text{nss-Ca}^{2+}$  であった。これらのイオン濃度の月別推移は、酸性降下物を測定した 2000 年以降、明らかに春季から秋季へと低下する傾向が認められている。春季には中国大陸からの黄砂の飛来が常習化しており、2000 年以降、毎年、4 月から 5 月にかけて黄砂を観測している<sup>11)</sup>。しかも湿性降下物だけを調査した 1998 年には、 $\text{nss-SO}_4^{2-}$  や  $\text{NO}_3^-$  のイオン濃度に大きな季節変動が認められない。したがって、降雨期の酸性降下物に含まれる主要な非海塩由来成分は、周辺の大気汚染物質だけでなく大陸からの長距離輸送によってもたらされた乾性降下物も関与している可能性がある。

ところで、雨滴は大気中の汚染物質を含みながら降下し、その汚染物質の種類によって降下物の pH が規制される。しかも降雨始めの雨滴には、降雨中期や後期より大気中にあった汚染物質を多量に含む機会に恵まれる。いいかえると、降雨後の時間が経過するに伴い、それまでの降雨によって汚染物質がある程度除去されていくと考えることができる。本調査で認めた降雨前期の湿性降下物中 pH が最も低く、その後降雨時間の経過に伴って pH が上昇し、逆に EC が低下するという結果は、上記の考えを支持する。また、降水量が少ないほど降下物中の pH や

ECの変動幅が大きかったのは、大気中に存在した汚染物質の量のわずかな違いが、降水量の少ない条件で降水物のpHやECに大きく反映されるためであろう。

降水物のpHとECとの関係は、降水物中に含まれる成分によって大きく影響される。とくに、1998年の調査のように1降雨ごとの湿性降水物だけに着目すれば、降雨時に大気中存在した汚染物質が降水物のpHやECに直接影響を与える。本調査結果に限れば、降雨時に存在する大気汚染物質が増えて塩類濃度が上昇すると、湿性降水物の低pH化をもたらすことが明らかである。一方、常時採取の試料のように湿性降水物だけでなく乾性降水物も含むと、降水物のpHやECは乾性降水物の種類による影響も当然受ける。1998年には降水物中のpHとECとの間に明らかな負の相関を認めたのに対し、2000年以降には両者の関係が明瞭でなくなったのは、この乾性降水物の影響の有無であろう。2002年におこなった降水時採取と常時採取を比較した結果では、乾性降水物によるpH低下効果を認めた。しかしこの結果だけで、乾性降水物が常にpHの低下効果を持つとは必ずしも指摘できない。むしろ、これらの結果は、調査の目的によって試料の採取方法を吟味して選択しなければならない<sup>12)</sup>ことを示すものと考えべきだろう。

降水物に由来するイオン沈着量は、いずれも海塩由来成分としての沈着であった $\text{Na}^+$ と $\text{Cl}^-$ が多かった。これは、本学に降下する酸性降水物がとくに海塩粒子の影響を強く受けていることをさらに裏付けている。

作物生育や環境への影響が大きいNの沈着量は、年間でおよそ $0.7\text{g m}^{-2}$ 程度と見込まれ、主に $\text{NH}_4^+$ -Nの形態であった。この量を多量とみなすか、少量とみなすかは、対象とする作物や環境によって変化する。しかし、年間の沈着量としてこの程度のNが環境へ負荷されており、そのうちの約50%は降雪期の沈着であった。融雪期における雪の融解様式によっても、酸性降水物に由来するNが作物や環境へおよぼす影響は異なるであろう。しかし、5ヵ月間で蓄積した雪がわずかな期間に融解し、その多くが河川や湖沼に流入することを考えると、この沈着量が水域環境の富栄養化に与える影響は少なくないと思われる。大気中存在する $\text{NH}_4^+$ -Nの多くは、家畜ふん尿施与に伴って揮散したアンモニア( $\text{NH}_3$ )に由来する<sup>13,14)</sup>。しかも、揮散した $\text{NH}_3$ は大気中で $\text{SO}_4^{2-}$ と結合し、より強い酸性降水物として $\text{SO}_4^{2-}$ の沈着量を増加させる働きも持つ<sup>15)</sup>。それゆえ、家畜

ふん尿の施与に伴う $\text{NH}_3$ 揮散を抑制することは、 $\text{NH}_4^+$ -Nの沈着量抑制に極めて重要な課題である。

## 要 約

本報告の目的は酪農学園大学における湿性降水物あるいは酸性降水物のpHおよびそのイオン組成と、各イオンの沈着量の実態を明らかにすることである。調査は1998年1月から開始した。1998年は湿性降水物を、2000年4月以降は酸性降水物を対象として現在も観測を継続中である。1998年と2000年4月から2003年3月までの観測で得た結果は以下のとおりである。

1) 1998年および2000年、2001年、2002年の降水物の年間平均pHは、それぞれ、4.72、4.95、4.99、4.64であった。降雪期(11月から3月)と降雨期(4月から10月)を比較すると、いずれの年次でも降雪期のほうが低pHであった。また、酸性降水物の月別平均pHの季節変化は春季に高く、夏季、秋季、冬季と順に低下した。

2) 降雨後の時間経過に伴う湿性降水物のpHの変化は、降雨後3mmまでの初期試料でpHが最も低く、その後時間の経過とともに降水物のpHが上昇した。

3) 湿性降水物のpHとECの間には有意な負の相関関係が認められた。しかし、酸性降水物ではこの関係が明瞭ではなかった。降水物のpHおよびECの変動幅は、降水量が少ないほど大きかった。

4) 降水物中の各年次における年間平均陽イオン濃度を $\text{H}^+$ 以外の陽イオン間で比較すると、 $\text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Mg}^{2+} \approx \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+$ の順であった。陰イオンの場合は、 $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$ であった。このうち、もともと非海塩由来成分である $\text{NH}_4^+$ と $\text{NO}_3^-$ を除くと、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ のほとんどは海塩由来であり、降水物のイオン濃度は、海塩由来成分の $\text{Na}^+$ と $\text{Cl}^-$ に強く影響された。 $\text{Ca}^{2+}$ と $\text{K}^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ の大部分は非海塩由来であった。

5) 非海塩由来成分の $\text{Ca}^{2+}$ や $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$ の平均イオン濃度は、降雨期と降雪期で大きな変化がなかった。しかし、海塩由来の $\text{Na}^+$ と $\text{Cl}^-$ の濃度は降雪期にとくに高まった。このため、降雪期の合計イオン濃度は降雨期のそれより明らかに高まった。ただし、酸性降水物にかぎると、 $\text{nss-Ca}^{2+}$ や $\text{nss-SO}_4^{2-}$ および $\text{NO}_3^-$ などの月平均濃度の季節変化は、いずれもpHの季節変化と同様、春季に高く冬季に向かって低下した。こうした非海塩成分濃度の季節変化は、大陸から長距離輸送された成分に影響されている可能性が考えられた。

6) 3年間にわたる酸性降下物の観測結果から求めた各イオンの平均月間沈着量は、海塩由来の各イオンでは降雪期のほうが降雨期よりいちじるしく多かった。しかし非海塩由来の各イオンの月間沈着量は、降雪期のほうが降雨期よりわずかに多い程度であった。年間の平均沈着量は  $m^2$  当たり、 $N(NH_4^+-N+NO_3^{--}N)$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2--}S$  としてそれぞれ、0.72 g, 0.44 g, 0.49 g, 0.31 g, 2.80 g, 4.93 g, 1.44 g であった。

### 謝 辞

本調査を遂行するにあたり、本学酪農学部酪農学科土壌植物栄養学専攻の大学院生、4年目学生、そして短期大学部2年目学生諸氏の絶大なご協力を得た。北海道環境科学研究センター野口 泉氏には貴重な助言や情報を提供していただいた。記して厚くお礼申し上げます。

### 引用文献

- 1) 広瀬弘忠：酸性化する地球，NHK ブックス，p.23-31，日本出版協会，東京（1990）
- 2) 環境庁地球環境部：酸性雨，p 27，中央法規出版，東京（1997）
- 3) 石 弘之：酸性雨，岩波新書，p 1-237，岩波書店，東京（1992）
- 4) 宮沢賢治：グスコブドリの伝記，角川文庫「セロ弾きのゴーシュ」所収，p 167-170，角川書店，東京（1996）
- 5) 気象庁：海洋観測指針（第1部），p 31，気象業務支援センター，東京（1999）
- 6) 環境省：環境白書平成14年版，p 109，環境省，東京（2002）
- 7) 鶴田治雄：酸性雨はどのようにして生じるか，土肥誌，65，81-91（1994）
- 8) 福崎紀夫・押尾敏夫・野口 泉・松本光弘・森崎澄江・大原真由美・玉置元則・平木隆年：本州日本海側地域における冬季降水中主要化学成分の特徴，日本化学会誌，8，726-733（1996）
- 9) 佐藤冬樹：北海道大学演習林における降雨の性質について，北大演習林試験年報，11，18-23（1993）
- 10) 佐藤冬樹・笹賀一郎・藤原滉一郎：北海道北部における酸性雪，雪水，58，285-294（1996）
- 11) 朝日新聞：黄砂猛威，2002年4月3日夕刊，総合1面，東京本社発行（2002）
- 12) 渡辺琢美・古明地哲人・鎌滝裕輝：酸性雨採取法別の測定結果からみた一考察，東京都環境科学研究年報1996，17-23，（1996）
- 13) Andraski, T. W. and Bundy, L.G.: Sulfur, nitrogen and pH levels in Wisconsin precipitation, J. Environ. Qual., 19, 60-64（1990）
- 14) Matsunaka, T.: Current situations on cattle wastes and their efficient use for reducing the risk of environmental pollution from dairy farming in Hokkaido, Japan; in Greenhouse Gases and Animal Agriculture, ed. Takahashi, J. and Young, B. A., p343-352, Elsevier Science, Amsterdam（2002）
- 15) Apsimon, H. M. and Kruse-Plass, M.: The role of ammonia as an atmospheric pollutant; in Odour and Ammonia Emissions from Livestock Farming, ed Nielsen, V. C. et al., p17-20, Elsevier Applied Science, London（1991）

### Summary

The objectives of atmospheric monitoring programme are to characterize the trends in pH, ionic composition and in total quantity of acid deposition at Rakuno Gakuen University. In 1998 the sampling was restricted to wet deposition, but from April in 2000 it covered acid deposition including wet and dry deposition. The results of the monitoring in 1998 and from April in 2000 to March in 2003 were as follows; 1) Annual mean pH of the deposition in 1998, 2000, 2001 and 2002 was 4.72, 4.95, 4.99 and 4.64, respectively. The mean pH during the snowfall season (November to March) was lower than in the rest of the year (April to October) in each year. Monthly mean pH of the deposition reduced, from spring to winter. 2) The pH of the wet deposition was the lowest in the beginning of rainfall, increasing with time during the rainfall. 3) There was a significant negative correlation between pH and electrical conductivity (EC) of the wet deposition in 1998, although this relationship in acid deposition (2000 to 2003) was less clear. The variation of pH and EC increased with reduced precipitation. 4) Annual mean concentration of  $Na^+$  in the deposition was the highest of the cations and was followed in the order  $NH_4^+ > Mg^{2+} \approx Ca^{2+} > K^+$ . The mean concentration of anions in the deposition was in the follow-

ing order;  $\text{Cl}^- \gg \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$ . These results showed that the ions derived from sea salt (ss-), such as  $\text{Na}^+$ , ss- $\text{Mg}^{2+}$  and ss- $\text{Cl}^-$ , greatly affected the total ionic concentration in the deposition. It appears that the location of the monitoring site close to the Nippon Sea influenced these results.

5) Total of the mean ionic concentration during the snowfall season was usually higher than that during the rest of the year, because the concentration of both  $\text{Na}^+$  and ss- $\text{Cl}^-$  increased greatly during the snowfall season. The mean concentration of non-sea salt (nss-) ions, such as nss- $\text{Ca}^{2+}$ , nss- $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{NO}_3^-$ , during the snowfall season, was not greatly different from that during other times of the year. Monthly mean concentration of these nss-ions in the acid deposition, however, reduced from spring to winter. This trend was very similar to that of pH.

6) The total influx of ss-ions calculated from the results of acid deposition was clearly greater in the snowfall season than in the rest of the year, while that of nss-ions during the snowfall season was only slightly increased. From the acid deposition monitoring results from April, 2000 to March, 2003, the annual mean amount of N ( $\text{NH}_4^+\text{-N} + \text{NO}_3^-\text{-N}$ ),  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$  was 0.72 g, 0.44 g, 0.49 g, 0.31 g, 2.80 g, 4.93 g, and 1.44 g per  $\text{m}^2$  in the deposition, respectively.