

技術論文

降水の pH 及び導電率測定値から溶解性成分濃度を
求めるためのパラメーターの地域的・時間的変動家合 浩明¹, 武 直子¹, 福崎 紀夫^{®1}

環境教育活動の一環として測定されている降水の pH 及び導電率測定値の活用性を広げる目的で, pH 及び導電率測定値から H^+ 以外の全溶解性陽イオン ($[Cat]$) 及び陰イオン ($[An]$) 濃度を計算によって求めるためのパラメーターの地域的・季節的変動を検討した。検討したパラメーターは, 降水中の主要な陽イオンである Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 及び NH_4^+ の当量濃度重み付け当量導電率 (λ_{av-cat}), 並びに陰イオンの SO_4^{2-} , NO_3^- 及び Cl^- の当量濃度重み付け当量導電率 (λ_{av-an}) である。 λ_{av-an} の地域的・季節的変動は小さいが, λ_{av-cat} には NH_4^+ と Na^+ の当量濃度構成比に対応したこれらの変動が見られ, 海塩の影響が大きい地域と季節では明確に低い値となった。これは, 当量導電率が大きい NH_4^+ とそれが小さい Na^+ の構成比が地域的・季節的に変動するためと考えられる。暖候期及び寒候期別の λ_{av-cat} 及び λ_{av-an} の年変動はそれぞれ 3% 及び 0.5% 程度と見積もられた。本方法を, 新潟県測定局において日ごとに捕集された降水に応用し, 実測値との差から推定誤差を見積もった。 $[Cat]$ 及び $[An]$ の月平均値, 暖候期・寒候期別平均値及び年平均値は, おおむね 15% 以内の誤差でそれらの pH 及び導電率から計算によって求められることが分かった。

1 緒 言

我が国では国及び地方自治体等において, 降水の化学成分濃度及び沈着量を把握するため酸性雨モニタリングが行われている¹⁾²⁾。一方, 市民団体や学校等では, 主に環境教育の一環として降水の pH 及び導電率測定を中心とした酸性雨測定がなされている^{3)~5)}。この両者間には, 陰イオン及び陽イオン成分の測定がなされているか否かという違いが存在し, 相互にデータを利用することはほとんど無いのが現状である。他方, 例えば降水中の主要成分をすべて測定しつつ, 一降水内でのエアロゾル等の取り込みに伴う酸分率 (acid fraction, AF) の相対的变化を簡便に把握する手法として, pH 及び導電率測定値からシミュレートする方法が報告されている⁶⁾⁷⁾。Krämer らはこの方法を発展させて, ドイツで捕集される降水中の pH 及び導電率測定値から全陰イオン濃度, H^+ 以外の全陽イオン濃度を計算によって求める手法を開発し, 他地域への応用を報告している⁸⁾。ここでは, Krämer らによる理論⁸⁾を踏襲し, ドイツと異なり四方を海に囲まれた我が国の降水に応用して, 新たにこれらのイオン成分濃度の算出に必要なパラメーター (陽及び陰イオン別当量構成比重み付け当量導電率) の地域的, 季節的変動及びそれらの年変動を検討した結果に

ついて報告する。更に, この方法の適用可能性を日ごと測定値及びその月平均値, 暖・寒候期別平均値, 年平均値の推定誤差から検討した結果について報告する。本報告で示す方法は, 市民団体や小・中学生による一降水ごとの pH 及び導電率測定値から求められる月単位以上の平均値への活用方法の一つを示すものである。しかし, 推定に使用される pH 及び導電率実測値はともに正確に測定されている必要がある点注意が必要である。

2 理 論

水溶液中における導電率 (その値を σ とする) は, 式 (1) で与えられる。

$$\sigma = [H^+] \lambda_{H^+} + \sum [Ion]_i \lambda_i \quad (1)$$

ここで, $[H^+]$ ($=10^{-pH}$) は水素イオン (H^+) の当量濃度であり, λ_{H^+} は H^+ の当量導電率である。また, $[Ion]_i$ は H^+ 以外のイオン i の当量濃度, λ_i はイオン i の当量導電率である。Table 1 に降水に含まれる主要イオンの無限希釈における当量導電率⁹⁾を示す。降水中のイオン成分濃度は mM オーダー以下であることから, ここに示す無限希釈当量導電率の使用が可能である。式 (1) を H^+ 以外の全陽イオン当量濃度 ($[Cat]$) 及び全陰イオン当量濃度 ($[An]$) を用いて式 (2) で近似する。

¹ 新潟県保健環境科学研究所: 950-2144 新潟県新潟市曾和 314-1

Table 1 Equivalent conductivities of major ions in Precipitation⁷⁾ (S cm² eq⁻¹, 25 °C)

H ⁺	350
NH ₄ ⁺	73.5
Na ⁺	50.1
K ⁺	73.5
Ca ²⁺	59.8
Mg ²⁺	53.3
SO ₄ ²⁻	80.0
NO ₃ ⁻	71.5
Cl ⁻	76.3

$$\sigma = [\text{H}^+] \lambda_{\text{H}^+} + [\text{Cat}] \lambda_{\text{av-cat}} + [\text{An}] \lambda_{\text{av-an}} \quad (2)$$

ここで、 $\lambda_{\text{av-cat}}$ 及び $\lambda_{\text{av-an}}$ は、それぞれ降水中の H^+ 以外の主要な陽イオン (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 及び NH_4^+) の当量濃度重み付け導電率及び主要な陰イオン (SO_4^{2-} , NO_3^- 及び Cl^-) の当量濃度重み付け導電率であり、それぞれ式(3) 及び式(4) で算出される。

$$\lambda_{\text{av-cat}} = \sum W_j \lambda_j \quad (3)$$

$$\lambda_{\text{av-an}} = \sum W_k \lambda_k \quad (4)$$

ここで、 W_j 及び W_k は、それぞれ、 H^+ 以外の主要陽イオン j の当量濃度構成比 (以下では、単に「構成比」という) 及び主要陰イオン k の構成比を示す。一方、酸分率 (AF) は、電気的中性原理 ($[\text{Cat}] + [\text{H}^+] = [\text{An}]$) から、式(5) で示される。

$$\text{AF} = [\text{H}^+] / ([\text{Cat}] + [\text{H}^+]) = [\text{H}^+] / [\text{An}] \quad (5)$$

式(5) から $[\text{Cat}]$ 及び $[\text{An}]$ は、それぞれ、式(6) 及び式(7) から計算することができる。

$$[\text{Cat}] = ([\text{H}^+] / \text{AF}) - [\text{H}^+] \quad (6)$$

$$[\text{An}] = ([\text{H}^+] / \text{AF}) \quad (7)$$

式(6) 及び式(7) を式(2) に代入することにより、AF を式(8) から、また、求めた AF から式(6) 及び式(7) により $[\text{Cat}]$ 及び $[\text{An}]$ を算出することができる。

$$\text{AF} = (\lambda_{\text{av-cat}} + \lambda_{\text{av-an}}) / \{(\sigma / [\text{H}^+]) - \lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{ev-cat}}\} \quad (8)$$

3 方 法

3・1 $\lambda_{\text{av-cat}}$ 及び $\lambda_{\text{av-an}}$ の地域的・季節的変動の把握方法

2 で述べたように、pH 及び導電率測定値から $[\text{Cat}]$ 及び $[\text{An}]$ を計算によって求めるためには、 $\lambda_{\text{av-cat}}$ 及び $\lambda_{\text{av-an}}$ をあらかじめ知っておく必要がある。しかし、我が国において地域的に、また、季節的にこれらの値がどの程度の違いが見られるかについて検討した報告はなされていない。ここでは、酸性雨対策検討会による測定データ¹⁾ の月平均濃度を用いて、これらのパラメーターの地域的・季節的変動を検討した。地域的変動に関しては、上記検討会によるとりまとめ報告書¹⁾ の地域区分 (北海道、本州日本海側、山陰、本州太平洋側、瀬戸内、九州、南西島嶼) を用い、また、地点属性区分別 (遠隔、田園及び都市) にも検討した。

3・2 推定誤差の見積もり

国設新潟巻測定局における降水の日ごと測定値 (2000 年度から 2002 年度) から得られたパラメーターを用いて、2003 年度及び 2004 年度データにおける $[\text{Cat}]$ 及び $[\text{An}]$ の実測値との違い (これを、「推定誤差」とし、((実測値 - 推定値) $\times$ 100 / 実測値) から求めた) について検討した。降水捕集地点の国設新潟巻測定局 (標高 47 m) は、新潟市中心部から西南西約 20 km、海岸線から約 3 km に位置し、特に寒候期 (ここでは、10 月から 3 月とする) には海塩粒子の影響を受けやすく、また、暖候期 (4 月から 9 月) には農業活動の影響を受けやすい地点である。日ごと降水の捕集には小笠原計器製作所製 US-420 を用い、測定及びその精度管理方法は「湿性沈着モニタリング手引き書」¹⁰⁾ に従った。

4 結果と考察

4・1 $\lambda_{\text{av-cat}}$ 及び $\lambda_{\text{av-an}}$ の地域的変動

対象地点の $\lambda_{\text{av-cat}}$ 及び $\lambda_{\text{av-an}}$ を求めるには、まず W_j 及び W_k を求める必要がある。 H^+ 以外の主要陽イオンとして Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 及び NH_4^+ の構成比 (W_j)、並びに主要陰イオンとして SO_4^{2-} , NO_3^- 及び Cl^- の構成比 (W_k) を地点ごとに求めた。これらから地域ごとの平均値を求めた。結果を Table 2 に示す。 Na^+ の構成比は南西島嶼地域 (0.656) や山陰 (0.584) で高く、一方、 NH_4^+ の構成比はこれらの地域で低い。瀬戸内、九州では NH_4^+ の構成比が、それぞれ 0.371 及び 0.303 と高く Na^+ は低くなっている。全地点平均値では、 NH_4^+ 構成比は 0.257 であるのに対し、 Na^+ 構成比は 0.437 と高く、5 種のイオン種が同じ構成比で存在すると仮定する場合の 0.200 よりも Na^+ ではその 2 倍を超えている。

Table 2 Regional average of ionic composition in equivalent bases

Region	Number of sites	Wj					Wk		
		Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
Hokaido	3	0.481	0.033	0.148	0.119	0.220	0.112	0.549	0.338
Japan Sea Side of Honshu	12	0.503	0.030	0.113	0.137	0.217	0.155	0.513	0.332
San-in	4	0.584	0.031	0.096	0.128	0.161	0.135	0.562	0.304
Pacific Ocean Side of Honshu	20	0.387	0.040	0.172	0.114	0.287	0.208	0.407	0.385
Setouchi	6	0.276	0.041	0.230	0.081	0.371	0.225	0.298	0.477
Kyushu	7	0.374	0.032	0.178	0.113	0.303	0.158	0.398	0.444
South-west Islands	4	0.656	0.019	0.064	0.154	0.106	0.071	0.707	0.223
Average of all sites	56	0.437	0.035	0.152	0.119	0.257	0.173	0.457	0.370

Wj: Cation composition excluding H⁺, Wk: Anion compositionTable 3 Regional average (M) and coefficient of variance (CV) of λ_{av-cat} , λ_{av-an} , AF, [Cat] and [An]

Region	Number of sites	λ_{av-cat}		λ_{av-an}		AF	[Cat]	[An]
		M	CV	M	CV	M	M	M
Hokaido	3	57.8	7.5	77.3	0.6	0.12	200	227
Japan Sea Side of Honshu	12	57.4	6.9	77.1	0.5	0.21	214	228
San-in	4	55.9	5.9	77.1	0.4	0.17	255	273
Pacific Ocean Side of Honshu	20	59.3	5.2	77.1	0.7	0.22	133	148
Setouchi	6	62.2	4.5	77.3	0.6	0.27	89	109
Kyushu	7	60.7	5.2	77.7	0.5	0.21	124	137
South-west Islands	4	54.2	3.4	77.0	0.3	0.09	284	290
Average of all sites	56	58.6	5.5	77.2	0.5	0.20	168	184
Median of all sites	56	58.7	5.5	77.1	0.6	0.19	130	146

Unit: λ_{av-cat} , λ_{av-an} : S cm² eq⁻¹, CV: %, [Cat], [An]: $\mu\text{eq l}^{-1}$

次に、地点ごとに得られた Wj 及び Wk の平均値を基に式(3)及び(4)から各地点の λ_{av-cat} 及び λ_{av-an} を算出し、その地域別平均値と変動係数を求めた。一方、得られた λ_{av-cat} 及び λ_{av-an} から、式(8)により AF を求め、更に式(6)及び式(7)から [Cat] 及び [An] を算出し、その地点別及び地域別平均値を求めた。得られた地域別平均値を Table 3 に示す。

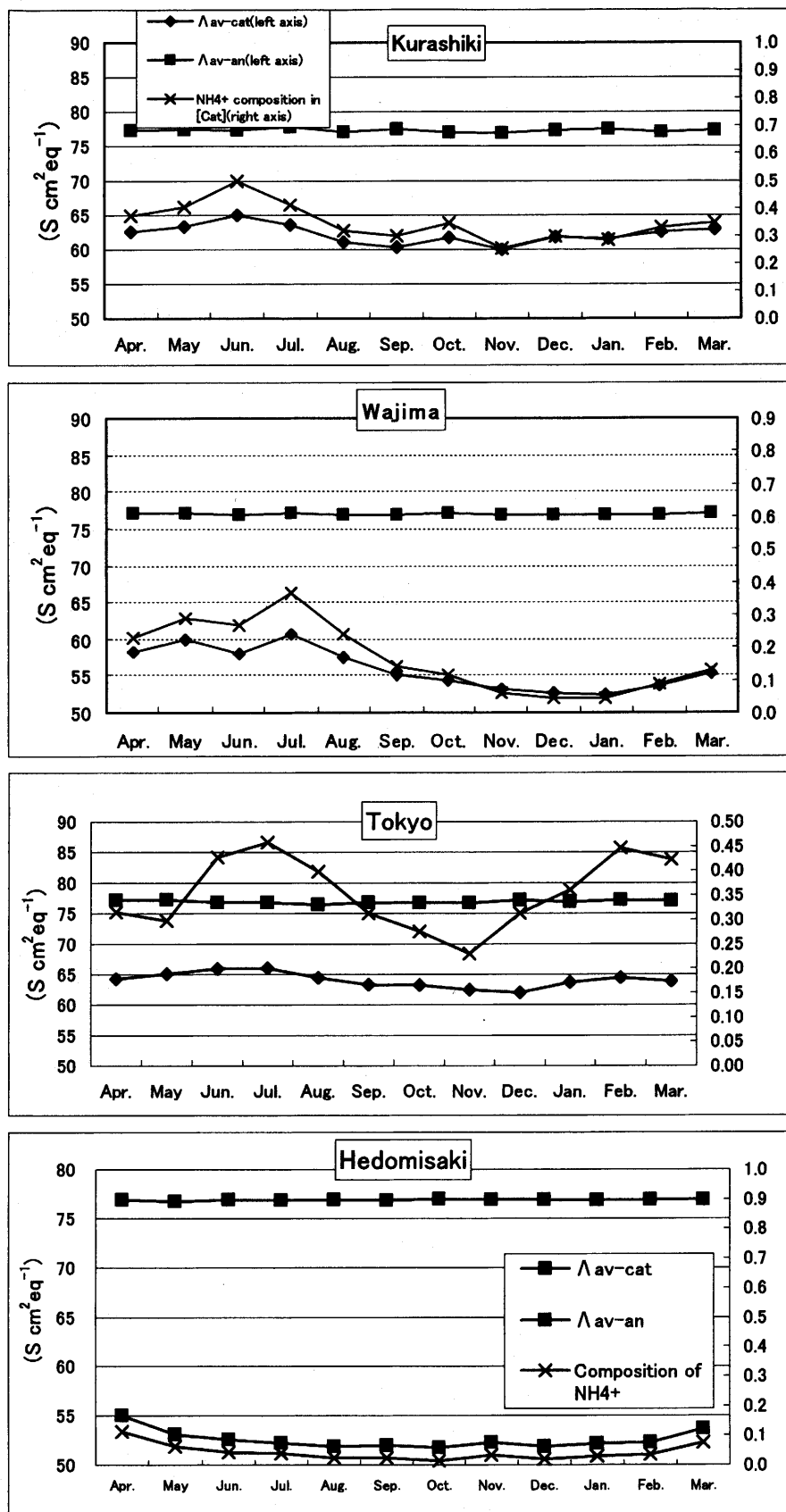
λ_{av-cat} 及び λ_{av-an} の全地点平均値は、それぞれ 58.6 及び 77.2 S cm² eq⁻¹ であり、変動係数の平均値は、それぞれ 5.5 及び 0.5% と、 λ_{av-cat} の変動係数は λ_{av-an} の変動係数より約 10 倍大きい。全地点中央値は、それぞれ、58.7 及び 77.1 S cm² eq⁻¹ であり、平均値と中央値間にはほとんど差はなく、大きくはずれた値に平均値が影響されていることはない。Table 1 に示す当量導電率 (λ_{eq}) を用いて、各陽イオンの Wj が同じ値 (Wj を各 0.200 とする) と仮定したときの λ_{av-cat} 、同様に各陰イオンの Wk が同じ値 (Wk を各 0.333 とする) で存在すると仮定したときの λ_{av-an} は、それぞれ、61.9 及び 76.2 S cm² eq⁻¹ である。全地点平均値は、これらの値の 0.947 及び 1.013 倍と、 λ_{av-cat} で小さく、最小値を示す南西島嶼地域 (54.2 S cm² eq⁻¹) では約 0.88 倍である。一方、 λ_{av-an} では同率で存在すると仮定した場合と同程度の値となっている。これら

は、海に囲まれた我が国では、陽イオン中で λ_{eq} が最も小さい Na⁺ (λ_{eq} : 50.1 S cm² eq⁻¹) の構成比が Table 2 に示すように高く、 λ_{eq} が相対的に大きい NH₄⁺ (λ_{eq} : 73.5 S cm² eq⁻¹) の構成比は海塩の影響が大きい地域では小さいためと考えられる。

このように、Table 2 及び 3 から Na⁺ 構成比が高い場合に λ_{av-cat} の値が小さくなる傾向は地域的に見た場合に明確で、Table 2 に示す Wj 及び Wk で海塩成分 (Na⁺, Mg²⁺, Cl⁻) 比が低く、NH₄⁺ 構成比が高い瀬戸内では、Table 3 の λ_{av-cat} が 62.2 S cm² eq⁻¹ と最も大きく、その割合が低い南西島嶼地域で 54.2 S cm² eq⁻¹、山陰で 55.9 S cm² eq⁻¹ と小さくなっている。一方、 λ_{av-an} では地点差及び地域間差は小さい。これは陰イオン成分の当量導電率 (Table 1) に大きな違いはないことから、 λ_{av-cat} に見られたような海塩成分割合が高い地域であっても λ_{av-an} ではその影響は小さいためと考えられる。

4.2 λ_{av-cat} 及び λ_{av-an} の季節的変動

季節的変動の例として、本州日本海側地域の輪島、太平洋側地域の東京、瀬戸内地域の倉橋島及び南西島嶼地域の沖縄辺戸岬における λ_{av-cat} 及び λ_{av-an} の月平均値を、NH₄⁺ 構成比とともに Fig. 1 に示す。 λ_{av-an} は 4 地点とも

Fig. 1 λ_{av-an} , λ_{av-cat} and ionic composition of NH_4^+

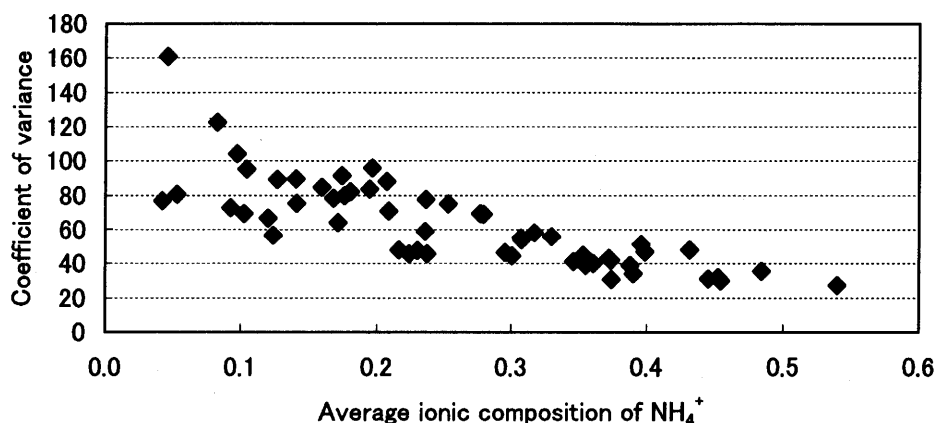


Fig. 2 Relationship between monthly average ion compositions of NH_4^+ and coefficient of variance at each site

Table 4 Annual variations of seasonal $\lambda_{\text{av-cat}}$ and $\lambda_{\text{av-an}}$ ($\text{S cm}^2 \text{eq}^{-1}$) at Niitsu, Amagasaki and Ogasawara

Site		Niitsu				Amagasaki				Ogasawara			
Number of years		12				14				11			
Monthly composition of NH_4^+	Average	0.253				0.454				0.046			
	CV, %	75.1				30.0				160			
Parameter		$\lambda_{\text{av-cat}}$		$\lambda_{\text{av-an}}$		$\lambda_{\text{av-cat}}$		$\lambda_{\text{av-an}}$		$\lambda_{\text{av-cat}}$		$\lambda_{\text{av-an}}$	
Season		Warm	Cold	Warm	Cold	Warm	Cold	Warm	Cold	Warm	Cold	Warm	Cold
Maximum		64.1	56.2	78.0	77.4	69.1	65.3	78.0	77.9	57.1	56.8	77.5	77.2
Minimum		58.7	53.7	76.4	77.0	61.7	61.8	76.8	76.9	52.2	52.0	76.9	76.8
Average		61.8	54.6	77.1	77.1	64.2	63.1	77.4	77.4	53.5	53.3	77.0	76.9
Standard deviation		1.8	0.6	0.4	0.1	2.1	1.0	0.4	0.3	1.6	1.4	0.2	0.1
CV, %		2.8	1.1	0.5	0.2	3.2	1.5	0.5	0.3	2.9	2.6	0.2	0.1

Warm season: from April to September, Cold season: from October to March, CV: Coefficient of variance

季節変化は小さく、これは前述のように陰イオンの当量導電率には大きな違いは見られないためと考えられる。また、 $\lambda_{\text{av-cat}}$ の月別平均値の変化は、 NH_4^+ 構成比の変化とよく一致している。4.1 で述べたように、海塩成分割合が大きくなる冬季には NH_4^+ 構成比が低くなり、これに伴い $\lambda_{\text{av-cat}}$ も小さくなるためと考えられる。輪島では、 $\lambda_{\text{av-cat}}$ は暖候期には最大 $60.6 \text{ S cm}^2 \text{eq}^{-1}$ を示すが、寒候期には最小 $52.6 \text{ S cm}^2 \text{eq}^{-1}$ を示し、その違いが大きい。これに対して、東京及び倉敷では NH_4^+ 構成比と $\lambda_{\text{av-cat}}$ の変化は一致するものの、輪島ほど暖候期と寒候期の変化は明確ではない。辺戸岬では、 NH_4^+ 構成比が総じて約 0.1 以内と低く、 $\lambda_{\text{av-cat}}$ の月別平均値は $51.7 \sim 55.0 \text{ S cm}^2 \text{eq}^{-1}$ と小さく、また、変動幅も小さい。このように、我が国において季節的に海塩の影響が大きい地域では、海塩成分と NH_4^+ 構成比の変動に伴い、 $\lambda_{\text{av-cat}}$ には季節変動が見られる。したがって、こうした地域で pH 及び導電率測定値から [Cat] 及び [An] を精度よく求めるためには、海塩影響の大きい季節と小さい季節別に $\lambda_{\text{av-cat}}$ 及び $\lambda_{\text{av-an}}$ を求

めておく必要があると考えられる。

4.3 $\lambda_{\text{av-cat}}$ 及び $\lambda_{\text{av-an}}$ の季節別平均値とその年変動

前述のように、 $\lambda_{\text{av-cat}}$ に季節変動が大きいことから、その暖候期・寒候期別平均値とその年変動を検討した。Fig. 2 には、 NH_4^+ 構成比の地点別平均値とその月変動係数の関係を示す。Fig. 2 から、 NH_4^+ 構成比が小さい地点、すなわち、 Na^+ 構成比が大きい地点で月変動係数が大きい傾向があることが分かる。こうしたことから、年変動の例として、 NH_4^+ 構成比 ($W_{\text{NH}_4^+}$) が最も小さく月変動係数が最も大きい小笠原 ($W_{\text{NH}_4^+}$: 0.046, 変動係数 (CV): 160%)、 NH_4^+ 構成比と月変動係数がともに中間的な値を示す新津 ($W_{\text{NH}_4^+}$: 0.253, CV: 75.1%) 及び NH_4^+ 構成比が大きく月変動係数が小さい尼崎 ($W_{\text{NH}_4^+}$: 0.454, CV: 30.0%) における $\lambda_{\text{av-cat}}$ 及び $\lambda_{\text{av-an}}$ を暖候期及び寒候期別に算出した。結果を Table 4 に示す。 $\lambda_{\text{av-cat}}$ の年変動係数は、 NH_4^+ 構成比及びその月変動係数が大きく異なる尼崎、新津、小笠原ともおおむね 3% 程度であり、また、

Table 5 Obtained λ_{av-cat} and λ_{av-an} at Niigata-Maki station

	$\lambda_{av-cat}/S\ cm^2\ eq^{-1}$		$\lambda_{av-an}/S\ cm^2\ eq^{-1}$	
	Warm	Cold	Warm	Cold
2000	60.0	53.0	77.2	77.0
2001	60.9	54.4	77.1	76.6
2002	62.6	54.1	77.0	77.0
Average	61.2	53.8	77.1	76.9
Standard deviation	1.3	0.7	0.1	0.2
CV, %	2.2	1.4	0.1	0.3

Warm: from April to September, cold: from October to March

λ_{av-an} の変動係数は 3 地点とも 0.5% 以下となっている。これらから、 λ_{av-cat} ではおおむね 3%, λ_{av-an} では 0.5% 程度かそれ以下の年変動であると推定される。なお、 λ_{av-cat} の平均値を季節別に見ると、小笠原が暖候期・寒候期とも同程度であるほかは、尼崎及び新津とも寒候期は暖候期よりも小さく、また、寒候期の変動係数は暖候期のそれより小さくなっている。

4.4 日ごと測定及びその月・候期・年平均値による推定誤差の検討

新潟巻測定局における 2000 年から 2002 年度までの日ごとの降水成分測定値から得られた暖候期及び寒候期別 λ_{av-cat} 及び λ_{av-an} を Table 5 に示す。 λ_{av-cat} の季節別平均値は、暖候期 $61.2\ S\ cm^2\ eq^{-1}$ (CV: 2.2%), 寒候期 $53.8\ S\ cm^2\ eq^{-1}$ (CV: 1.4%) であり、一方、 λ_{av-an} は、暖候期 $77.1\ S\ cm^2\ eq^{-1}$ (CV: 0.1%), 寒候期: $76.9\ S\ cm^2\ eq^{-1}$ (CV: 0.3%) であった。これらを用いて、2003 及び 2004 年度の日ごとと捕集降水の pH と導電率測定値及びそれらの降水量重み付け月平均値、同じく暖候期及び寒候期別平均値及び年平均値から、[Cat] 及び [An] を算出し実測値と比較した。実測値と推定値の差を推定誤差 $\{(\text{実測値} - \text{推定値}) \times 100 / \text{実測値}\}$ として求めた。結果を Table 6 に、各イオン成分濃度及び導電率実測値、pH 及び導電率の実測値から計算される λ_{av-cat} 及び λ_{av-an} とそれらの推定誤差を AF 及び降水量とともに示す。

日ごと測定値における [Cat] の推定誤差は、2003 年度 ($n = 155$) で、 $-106.3 \sim 46.8\%$ 、平均値 -0.3% であり、 $\pm 15\%$ 以内のデータは 81% にとどまった。また、[An] の推定誤差は、 $-59.5 \sim 13.5\%$ 、平均値 -1.8% で $\pm 15\%$ 以内のデータは 92% を占めた。一方、2004 年度 ($n = 150$) では、[Cat] の推定誤差は $-71.5 \sim 48.9\%$ 、平均値 1.6% であり、 $\pm 15\%$ 以内のデータは 87% であったが、[An] の推定誤差は、 $-54.3 \sim 49.0\%$ 、平均値 -1.9% で $\pm 15\%$ 以内のデータは 81% にとどまった。両年度とも推定誤差 $\pm 15\%$ 以内のデータは 80% 程度にとどまることから推定誤差が大きく、日ごとに捕集した降水

にこの方法を適用することは困難と考えられる。推定誤差が大きな試料は、[Cat] 及び [An] とともに降水量が多く導電率実測値が $10\ \mu S\ cm^{-1}$ 未満と成分濃度が低く、陽イオン・陰イオン差 (R_1) 及び実測導電率と分析値から計算される導電率の差 (R_2) は許容範囲¹⁰⁾に入るものの、これらの差が比較的大きいことから pH 及び導電率の測定誤差が原因していると考えられる。また、気象状況等により暖候期であっても海塩の影響が大きく使用したパラメーターが実際の降水と大きく異なる場合も考えられる。

次に、月平均値について検討した。Table 6 に示すように、[Cat] の推定誤差は、2003 年度で $-9.0 \sim 14.6\%$ 、2004 年度で $-10.4 \sim 13.4\%$ であり、一方、[An] の推定誤差は、2003 年度で $-10.6 \sim 6.6\%$ 、2004 年度で $-12.9 \sim 8.8\%$ であった。[Cat] 及び [An] とともに全月 $\pm 15\%$ 以内に収まっており、月平均値には適用が可能と考えられる。また、暖候期及び寒候期別の推定誤差並びに年平均値における推定誤差も Table 6 から分かるように、 $\pm 15\%$ 以内であり適用が可能と考えられる。なお、推定誤差が大きな月では主に λ_{av-cat} が実際の降水測定値から計算された λ_{av-cat} と異なっており、こうした各月のパラメーターの設定に問題があるものと考えられる。計算が少し煩雑になるが、各月別にパラメーターを設定することにより各月の推定誤差が小さくなることが期待される。

以上のことから、暖・寒候期別平均 λ_{av-cat} 及び λ_{av-an} を用い、正確に測定された pH 及び導電率測定値の月別、暖・寒候期別及び年平均値から、おおむね 15% 以内の誤差で [Cat] 及び [An] の月別、暖・寒候期別及び年平均値を計算によって求めることが可能と考えられる。

4.5 地点属性別特性

調査地点の属性区分別の λ_{av-cat} 、 λ_{av-an} 、AF、[Cat] 及び [An] の平均値を Table 7 に示す。山岳地域は、田園、遠隔地域部分から地点特性を考慮して抽出した。 λ_{av-an} はこれまで述べた特徴と同様に属性区分別にも違いは小さく、また、 λ_{av-cat} では、田園、都市及び山岳地域に比べ、遠隔地域で小さな値となっている。これは、遠隔地域に沿

Table 6 Measured and estimated monthly, seasonal and annual [An] and [Cat] with estimation errors and other parameters for precipitations collected at Niigata-Maki National Station in 2003 and 2004

	$\text{SO}_4^{2-} / \text{NO}_3^-$ $\mu\text{eq l}^{-1}$	Cl^- $\mu\text{eq l}^{-1}$	Measured $\lambda_{\text{av-an}} /$ $\text{S cm}^2 \text{eq}^{-1}$	Used $\lambda_{\text{av-an}} /$ $\text{S cm}^2 \text{eq}^{-1}$	AF	Measured [An] / $\mu\text{eq l}^{-1}$	Estimated [An] / $\mu\text{eq l}^{-1}$	Estimation error in [An], %	$\text{NH}_4^+ /$ $\mu\text{eq l}^{-1}$	$\text{K}^+ /$ $\mu\text{eq l}^{-1}$	$\text{Ca}^{2+} /$ $\mu\text{eq l}^{-1}$	$\text{Mg}^{2+} /$ $\mu\text{eq l}^{-1}$	$\text{H}^+ /$ $\mu\text{eq l}^{-1}$	Measured $\lambda_{\text{av-cat}} /$ $\text{S cm}^2 \text{eq}^{-1}$	Used $\lambda_{\text{av-cat}} /$ $\text{S cm}^2 \text{eq}^{-1}$	Measured [Cat] / $\mu\text{eq l}^{-1}$	Estimated [Cat] / $\mu\text{eq l}^{-1}$	Estimation error in [Cat], %	Conduc- tivity / $\mu\text{S cm}^{-1}$	Precipi- tation / mm
2003																				
April	22.6	15.9	36.2	77.1	0.340	74.7	71.8	3.9	9.1	30.9	5.7	7.6	24.4	55.9	61.2	54.3	47.4	12.7	17.0	133.0
May	27.3	12.8	50.4	77.1	0.229	90.5	86.4	4.5	14.6	43.3	6.1	11.5	19.8	56.5	61.2	78.1	66.7	14.6	17.7	62.5
June	13.1	10.3	7.9	77.1	0.428	31.4	33.1	-5.5	7.4	6.3	1.9	2.4	14.2	61.5	61.2	18.3	18.9	-3.4	8.7	108.5
July	21.7	15.0	7.0	77.1	0.494	43.7	48.1	-9.9	11.9	5.2	2.4	2.3	23.8	64.5	61.2	22.3	24.3	-9.0	13.5	276.5
August	14.9	9.9	11.7	77.1	0.379	36.5	40.4	-10.6	9.5	9.6	1.6	3.1	15.3	60.8	61.2	24.2	25.1	-3.6	10.0	246.0
September	31.2	20.1	29.1	77.1	0.347	80.4	85.4	-6.2	15.5	25.0	3.1	6.8	29.6	58.6	61.2	51.3	55.8	-8.9	20.4	71.0
October	40.4	14.1	200.5	76.9	0.077	255.0	247.4	3.0	10.7	174.6	4.0	10.6	41.2	52.5	53.8	241.2	228.5	5.3	37.9	129.5
November	31.9	10.7	87.6	77.1	0.173	130.2	128.3	1.5	10.2	77.5	1.9	5.6	18.2	53.6	53.8	113.4	106.0	6.5	23.4	152.5
December	115.4	30.7	634.1	76.9	0.055	780.3	735.3	5.8	25.0	550.8	13.0	31.6	127.4	52.4	53.8	747.8	695.1	7.1	108.0	167.7
January	107.9	21.7	618.3	76.9	0.058	747.9	700.8	6.3	16.3	532.0	11.6	25.8	122.9	52.0	53.8	708.7	660.1	6.9	103.6	100.1
February	91.8	38.3	382.1	76.9	0.069	512.2	478.6	6.6	28.8	332.1	8.3	33.7	77.1	53.1	53.8	480.1	445.8	7.1	72.3	75.5
March	133.3	52.9	412.6	76.9	0.053	598.8	593.8	0.8	39.8	364.4	10.2	96.8	90.1	54.0	53.8	601.2	562.3	6.5	86.9	28.5
Warm season	20.1	13.4	17.5	77.1	0.386	51.0	53.2	-4.5	10.8	14.6	0.7	2.9	4.3	59.4	61.2	33.3	32.7	1.6	13.3	897.5
Cold season	78.0	23.2	379.6	76.9	0.067	480.8	456.0	5.2	18.5	329.6	7.8	23.6	76.7	52.5	53.8	456.2	425.3	6.8	69.0	653.8
Annual	44.5	17.6	170.1	—	0.111	232.1	224.1	3.5	14.0	147.4	3.7	11.6	34.8	53.1	—	211.5	199.3	5.8	36.6	1551.3
2004																				
April	56.7	19.4	113.2	77.2	0.146	189.3	180.4	4.7	24.8	99.1	16.9	23.5	26.4	55.4	61.2	167.2	154.0	7.9	32.6	119.3
May	17.8	10.7	10.1	77.0	0.329	38.6	43.6	-12.9	9.3	8.3	0.7	5.6	2.6	61.2	61.2	26.5	29.3	-10.4	10.2	187.9
June	21.5	12.7	11.1	77.1	0.256	45.3	50.3	-10.9	15.0	9.6	1.0	6.1	4.7	62.4	61.2	36.3	37.4	-2.9	10.7	149.9
July	32.4	13.7	31.1	77.4	0.288	77.2	82.7	-7.1	17.0	27.5	1.0	2.7	6.2	58.8	61.2	54.5	58.8	-8.0	18.3	202.8
August	12.7	7.2	12.7	77.2	0.358	32.6	36.4	-11.2	5.1	11.4	0.6	1.8	3.0	57.5	61.2	21.9	23.4	-6.8	8.6	145.4
September	63.1	15.1	386.5	77.1	0.047	464.7	454.9	2.1	8.9	334.3	7.0	22.3	80.6	52.0	61.2	453.2	433.3	4.4	65.8	29.4
October	41.0	9.9	170.4	76.9	0.100	221.4	213.6	3.5	7.8	146.3	3.2	8.6	34.7	52.4	53.8	200.7	192.2	4.2	34.3	155.6
November	58.4	19.0	165.4	77.1	0.156	242.8	226.6	6.6	19.2	153.6	3.9	35.1	35.3	53.5	53.8	221.0	191.4	13.4	40.1	186.8
December	62.6	16.7	290.7	76.9	0.085	370.0	337.5	8.8	12.7	252.3	5.4	16.7	60.0	52.4	53.8	347.1	308.9	11.0	52.6	173.0
January	64.5	11.4	333.1	77.0	0.047	408.9	420.0	-2.7	9.9	324.7	7.6	19.4	76.3	52.0	53.8	437.9	400.0	8.6	60.8	98.2
February	93.7	22.3	459.4	76.9	0.067	575.4	532.5	7.5	20.6	400.1	8.6	27.0	94.5	52.4	53.8	550.9	496.6	9.9	80.2	66.6
March	60.9	31.3	150.2	76.9	0.150	242.4	239.4	1.2	23.7	131.0	3.8	19.0	32.1	54.5	53.8	209.6	203.4	2.9	41.9	106.6
Warm season	28.3	12.6	43.8	77.1	0.202	84.7	90.0	-6.3	13.7	38.2	1.4	6.5	9.7	56.5	61.2	69.4	71.8	-3.5	17.1	834.8
Cold season	60.0	17.7	237.7	77.0	0.098	315.3	300.2	4.8	15.1	213.0	4.9	14.9	50.3	52.7	53.8	298.1	270.9	9.1	47.9	786.7
Annual	43.6	15.1	137.9	77.0	0.122	196.6	192.2	2.2	14.4	123.0	3.1	10.6	29.4	53.5	—	180.4	168.7	6.5	32.1	1621.5

Table 7 Site-categorized average of λ_{av-cat} , λ_{av-an} , AF, [Cat] and [An]

	Unit	Remote	Rural	Urban	Mountainous
number		18	15	16	7
λ_{av-cat}	$S\ cm^2\ eq^{-1}$	56.3	60.7	59.7	61.8
λ_{av-an}	$S\ cm^2\ eq^{-1}$	77.1	77.2	77.3	77.4
AF		0.18	0.27	0.16	0.37
[Cat]	$\mu eq\ l^{-1}$	248	89	138	51
[An]	$\mu eq\ l^{-1}$	262	109	150	69

岸部の調査地点が多く、海塩の影響が高く NH_4^+ 構成比が低いと考えられる。AF は、降水中の全溶解性成分中の強酸割合を示すもので、式(5) から分かるように溶液が強酸のみから構成される場合には、AF は 1 を、中性塩及び塩基性塩から成る場合は 0 となる。これらの塩から形成されるエアロゾルの降水へ取り込みは AF を低下させることが報告されている⁶⁾⁷⁾。Table 7 から分かるように、山岳、田園及び遠隔地域の AF は平均値で、それぞれ 0.37, 0.27, 0.18 である。このように、山岳の調査地点（八方尾根：0.42, 立山：0.29, 尾瀬：0.39, 日光：0.40, 赤城：0.34, 栲原 0.41, えびの：0.37）の AF は高くなっている。山岳地域では、春季の黄砂時期を除いては炭酸塩エアロゾル濃度が低いと考えられる。

5 結 言

環境教育の一環として実施されている降水の pH 及び導電率測定値の月平均値、暖・寒候期別平均値及び年平均値から、本方法によりおおむね $\pm 15\%$ 以内の推定誤差で、これらの期間の平均的な [Cat], [An] を計算によって求めることが可能である。また、pH から計算される $[H^+]$ との総和から全溶解性イオン総量も得ることができ、更に計算に使用した当量濃度構成比を基に上記期間の各イオン成濃度平均値の推定も可能である。これらから、イオン成分の分析がなされている環境省や自治体による酸性雨調査結

果との比較や、降水量との積から成分沈着量の推定も可能であり、測定値の活用性が広くなることが期待される。ただし、4・4 で述べたように、使用する pH 及び導電率は正確に測定されている必要がある。特に導電率が $10\ \mu S\ cm^{-1}$ 未満の降水では pH 及び導電率の測定誤差が大きくなる可能性があるので注意が必要である。

(2005 年 9 月 7 日, 第 46 回大)
気環境学会において一部講演

文 献

- 1) 酸性雨対策検討会：酸性雨対策調査総合とりまとめ報告書, (2004).
- 2) 全国環境研協議会：第 3 次酸性雨全国調査報告書, 全環研会誌, **27**, 68 (2002).
- 3) <http://www.cec.or.jp/es/E-square/books/kyoudou/sannseiu/2/index.html>.
- 4) <http://kids.gakken.co.jp/campus/kids/eco/sannseiu/indexf.html>.
- 5) <http://www.sotozen-net.or.jp>.
- 6) P. Winkler: *J. Geophys. Res.*, **85**, 4481 (1980).
- 7) K. Peters, O. Klemm: *Atmos. Environ.*, **23**, 1157 (1989).
- 8) M. Krämer, M. Shule, L. Shutz: *Atmos. Environ.*, **30**, 3291 (1996).
- 9) 日本化学会編：“化学便覧”, 第 3 版, p. II-460 (1984), (丸善).
- 10) 環境省・酸性雨研究センター：湿性沈着モニタリング手引き書, 第 2 版, (2001).

Regional and Seasonal Variations of Parameters to Estimate Total Solutes Concentration in Precipitation from pH and Conductivity

Hiroaki YAGOH¹, Naoko TAKE¹ and Norio FUKUZAKI¹

¹ Niigata Prefectural Institute of Public Health and Environmental Sciences, 314-1, Sowa, Niigata-shi, Niigata 950-2144

(Received 13 February 2006, Accepted 26 May 2006)

In order to expand the applicability of the measurement results of the pH and electrical conductivity of precipitations obtained as a part of environmental education activities, we studied the regional and seasonal variations of the parameters to estimate the dissolved total anions ([An]) and cations ([Cat]) excluding H^+ , from the pH-values and conductivities. The studied parameters were the concentration-weighted conductivities (λ av-cat) of the major cations (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} and NH_4^+) in precipitation on equivalent bases, and the concentration-weighted conductivities (λ av-an) of major anions (SO_4^{2-} , NO_3^- and Cl^-). Relatively small regional and seasonal variations were observed in λ av-an; however, remarkable variations were observed in λ av-cat, corresponding to the ionic composition ratios of NH_4^+ and Na^+ . Lower λ av-cat values were obtained in the regions and season in which strong influence by sea salt was observed. This may have come from the regional and seasonal fluctuations of the ionic composition ratios of NH_4^+ and Na^+ ; there is a large difference between these two ion species in equivalent conductivities. The annual variations of λ av-cat and λ av-an were estimated to be about 3 percent and 0.5 percent, respectively. This method was applied to daily collected precipitations at the Niigata-Maki national monitoring station. We evaluated the estimated errors between the measured and calculated [Cat] and [An] using 3-year averaged λ av-cat and λ av-an for warm and cold seasons separately. Roughly, the monthly, seasonal (warm and cold) and annual average [Cat] and [An] can be estimated within estimation errors of 15 percent from each averaged pH-value and conductivity.

Keywords : precipitation; pH; conductivity; solutes; estimation.