

## 倉敷における雨水の pH, 電気伝導度および アサガオ花卉の脱色反応

木村和義・則武 赴 夫・高須 謙 一\*

### 緒 言

近年降雨の酸性化による自然環境, 農作物等への様々な悪影響が問題になっている<sup>1)</sup>. 土壌の酸性化による肥沃度の低下, 陸水の酸性化による魚類の個体数の減少あるいは生育中の植物への直接被害, 生態系への影響が観察されている. また雨水によるアサガオやツツジの花弁の脱色現象が我が国各地の都市でみられることが報告されている<sup>2, 16, 17, 22)</sup>. 倉敷市においても同じような現象がみられ, これらの原因は大気の汚染が影響していると考えられている.

汚染されていない雨水は大気中に存在する CO<sub>2</sub> を溶解しているため, 弱い酸性を呈し, 気液が平衡状態のとき, pH の値は 5.6 である. このため pH 5.6 よりも低い雨や雪を酸性雨と定義している<sup>1)</sup>.

ヨーロッパ北西部, アメリカ東部では 1950 年代の雨水の pH が 5~6 であったものが, 1970 年代には 4.5 前後に低下したことが報告されている<sup>11, 15)</sup>. また我が国においても pH が年々低下する傾向があり, 各地において 4~5 の低い値が観察されている<sup>3, 8, 9, 13, 17, 20, 22)</sup>. このような雨水の酸性度の増加は化石燃料の燃焼にともなうイオウ酸化物や窒素酸化物の大気への大量放出が原因であると考えられている.

筆者の一人, 木村<sup>4, 5, 6)</sup> は植物の生理生態反応に対する降雨の影響について研究を行っている中で, 雨水の化学的, 物理的性質についても基礎的知見を得るため若干の観測を行った.

本報告では倉敷市における 1972~1976 年の 5 カ年間の雨水の pH, 電気伝導度 (EC) の測定を行い, その実態を検討するとともに, 雨水によるアサガオの花弁の脱色反応についても検討を行った.

本研究にあたって, 雨水の分析をしていただいた岡山大学農業生物研究所水質学研究室村本茂樹氏に深謝する. また雨水採取および測定に協力された平井尚子氏に感謝の意を表す. 本論文をまとめるにあたり有益な御助言をいただいた青山勲助教授および資料の整理に協力された田中丸重美氏に謝意を表す.

### 観測および実験方法

倉敷市中央, 岡山大学農業生物研究所露場において, 雨水を大型ロートで受け, 下方にあるプラスチックに貯えておき, 定時観測時 (午前 9 時) に, 1 日分の雨水を採取し, 直ちにガラス電極 pH メーターおよび電気伝導度計を用いて, pH および電気伝導度 (EC) を測定

昭和 57 年 8 月 26 日受理

\* 岡山大学名誉教授

した。pH, EC の測定は 1972~1976 年の 5 年間, 降雨のあった 456 日 (1972 年 92 日, 1973 年 96 日, 1974 年 93 日, 1975 年 87 日, 1976 年 108 日) について行われた。

1972 年 7, 8, 9 月および 1974 年 6, 7, 8, 9 月においては, 温室で栽培したアサガオ (品種: 紫) の花卉に雨水を滴下し, 硫酸各種濃度液による花卉の脱色反応と比較してその脱色反応の程度を調べた。

## 観測結果と考察

### 1. pH, EC の頻度分布

5 カ年間の降雨日 456 日について, pH 値を 0.5 ごと, EC を  $20 \mu\text{S}/\text{cm}$  ごとに区分して, 各階級毎の出現頻度を百分率で示したのが Fig. 1 である。この場合境界値は下位の階級とした。

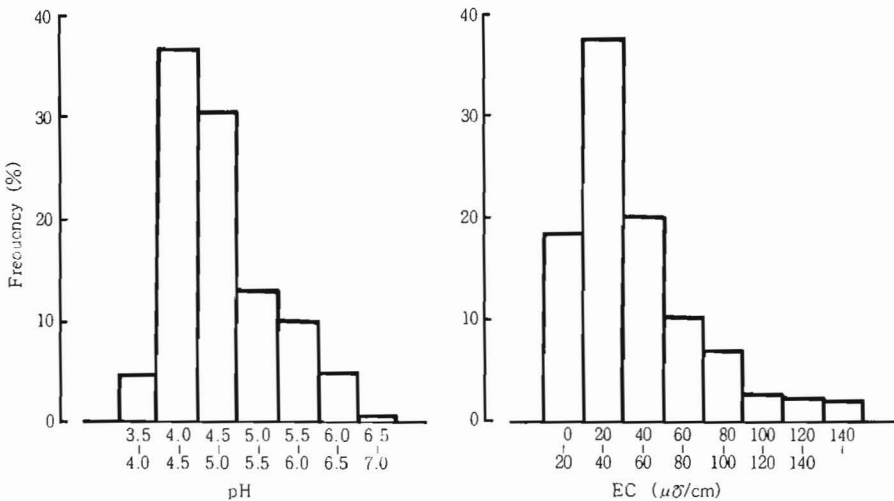


Fig. 1. Frequency distribution of pH and EC of rain water at Kurashiki during the 5 years from 1972 to 1976.

出現頻度のもっとも多いのは pH 4.0~4.5 で, 全降雨日数の約 36% に相当した。つづいて pH 4.5~5.0 が多く, 約 30% の日にみられた。また pH 5.5 以下のいわゆる酸性雨は全降雨日数の 80% 以上を占めており, そのうち pH 4.0 以下の強い酸性降水のある日は約 4% であった。この期間において pH の平均値は 4.8 であり, 最高値 6.9, 最低値 3.6 であった。

以上のように, 倉敷において頻度の高い雨水は pH 4.0~5.0 であるが, これは東京や大阪などで測定された分布形とほぼ同じであった<sup>17, 20)</sup>。

雨水の EC は  $20\sim 40 \mu\text{S}/\text{cm}$  の出現頻度が高く, 全体の約 38% であり, つづいて  $40\sim 60 \mu\text{S}/\text{cm}$  約 20%,  $0\sim 20 \mu\text{S}/\text{cm}$  約 18%,  $60\sim 80 \mu\text{S}/\text{cm}$  が約 10%,  $80\sim 100 \mu\text{S}/\text{cm}$  で約 8%,  $100 \mu\text{S}/\text{cm}$  以上の各階級では数% であった。また倉敷における 5 カ年平均 EC は  $37.3 \mu\text{S}/\text{cm}$  であり, これは東京都における 1973~1974 年に測定された 1 カ年平均  $51.3 \mu\text{S}/\text{cm}$  の値よりも低い値であった<sup>9)</sup>。

## 2. pH, EC の月別, 年別頻度分布

pH の月別頻度分布をみると (Fig. 2), 各月とも約 80~90% は pH 5.5 以下の酸性雨である。pH 5.0 以下の降雨の頻度を検討すると, 月別にかんがりの差がみられる。すなわち 1, 2, 7, 9, 10 月においては比較的高い頻度を示し, 3, 8 月においては比較的低い頻度であった。pH 4.5 以下の頻度の多いのは 1, 10 月であり, さらに pH 4.0 以下の降水は 4 月から 10 月の期間にみられ, 11 月から 3 月までの冬季にはみられなかった。

5 年間の年別出現頻度を検討すると, pH 5.0 以下では測定年によってそれ程差がなかった。しかし pH 4.5 以下ではその頻度は 1972 年と 1974 年において少ない傾向がみられた。

EC の出現頻度分布をみると (Fig. 3), 1~10 月の各月とも降雨日数の 50~60% は 40

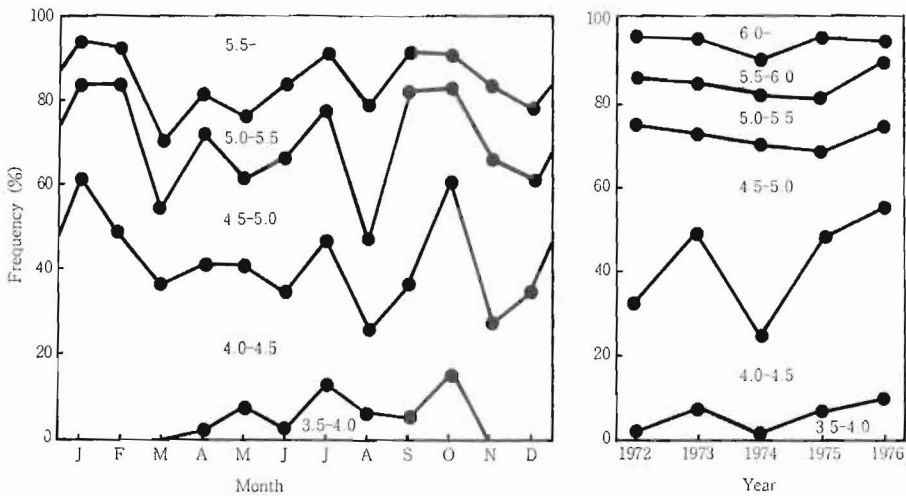


Fig. 2. Frequency distribution of monthly and yearly pH-values of rain water from 1972 to 1976.

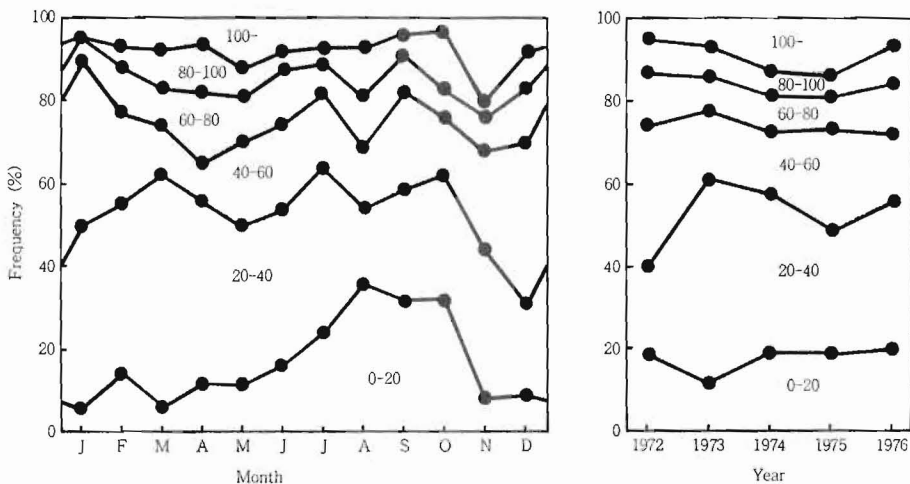


Fig. 3. Frequency distribution of monthly and yearly EC ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) of rain water from 1972 to 1976.

$\mu\text{S}/\text{cm}$  以下であるが、11~12月は30~40%に減少する。また20  $\mu\text{S}/\text{cm}$  以下の比較的きれいな降水は7~10月に多く出現し、全体の25~35%を占めたが、他の月においては10%前後と少なかった。

### 3. pH と EC との関係

Fig. 4 は1976年の雨水について、pH と EC との関係を示してある。図のように、それぞれの EC における pH 値にばらつきがみられ、pH と EC の間には有意な相関はみられなかった。しかし、pH 出現最低値について検討すると、EC が10  $\mu\text{S}/\text{cm}$  以下のとき、pH は4.7~5.0であるが、EC が高くなるとともに徐々に低くなる傾向があり、EC 80  $\mu\text{S}/\text{cm}$  で pH 3.6 を示した。すなわち、EC が低いときは、pH の出現最低値は高く、EC が高いときは、低くなる傾向を示した。さらに pH 4.0 以下のかなり強い酸性雨の出現は EC が40  $\mu\text{S}/\text{cm}$  以上のときに起こり、EC が低いときには起こらなかった。

東京都で1973年測定された例では、pH と EC の関係は測定地点によって異なっている。千代田区では pH と EC の間には相関がみられないが、青梅市では高い負の相関がみられた。このことについて、pH を決める大気中の諸物質の比率が異なり、特に都心部においては pH と陰イオン濃度は郊外ほど強い関係になく、陰イオンは金属等と中性塩を形成している比率が高いと推測している<sup>9)</sup>。

EC は雨水中のイオン濃度の指標（大気汚染度の指標）と考えられるが、以上の測定例から推察すると、EC 値は必ずしも pH 値と比例関係にないことがわかる。

### 4. 雨量と pH, EC との関係

1976年の降雨日の日降雨量と pH, EC との間に関係があるかどうかについて調べたのが Fig. 5 である。

雨量と pH との間には、特に相関はみられないが、雨量の多少によってその分布に特徴がみられる。雨量が少ない場合には、pH の高いものから低いものまで広範囲（pH 3.6~5.6）の値のものが出現した。しかし雨量の多いとき（30 mm/day 以上）は pH は4.4~5.2 の間にあり、変動が小さかった。少雨のときは大気中の酸性、塩基性物質の影響を受けて容易に pH の値が変化することを示している。

雨量と EC の間には有意な負の相関がみられる。雨量が少ないときは、大気中の浮遊物質の影響を受けて EC の値は高く、雨量が多いときはそれらの物質をうすめた状態になる

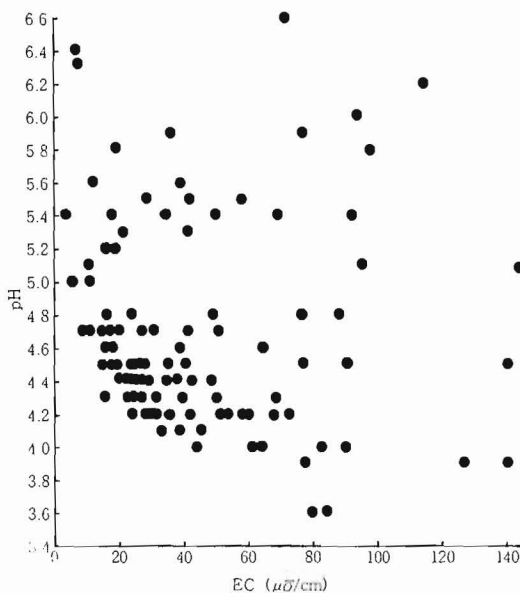


Fig. 4. Relationship between pH and EC of rain water in 1976.

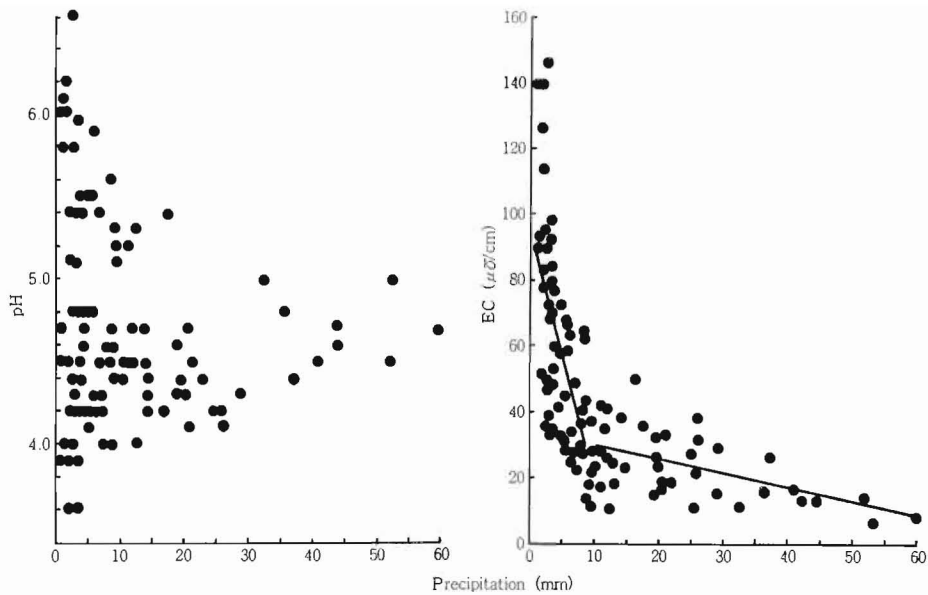


Fig. 5. Relationship between pH or EC of rain water and precipitation in 1976.

ので低い値を示した。雨量 0~10 mm/day において、EC との相関係数は  $r = -0.683$ 、10~60 mm/day では  $r = -0.419$  であり、0~10 mm/day の範囲で高い相関がみられた。

### 5. 風向と pH, EC との関係

倉敷の 5 カ年間の降雨日の風向別頻度および風向と pH, EC との関係を示したのが Fig. 6 である。降雨期間中、風向が一定であった 335 日のデータについて検討した。

降雨日の風向は北東がもっとも多く、全日数の約 46% であり、次に南西 21%、東 9.2

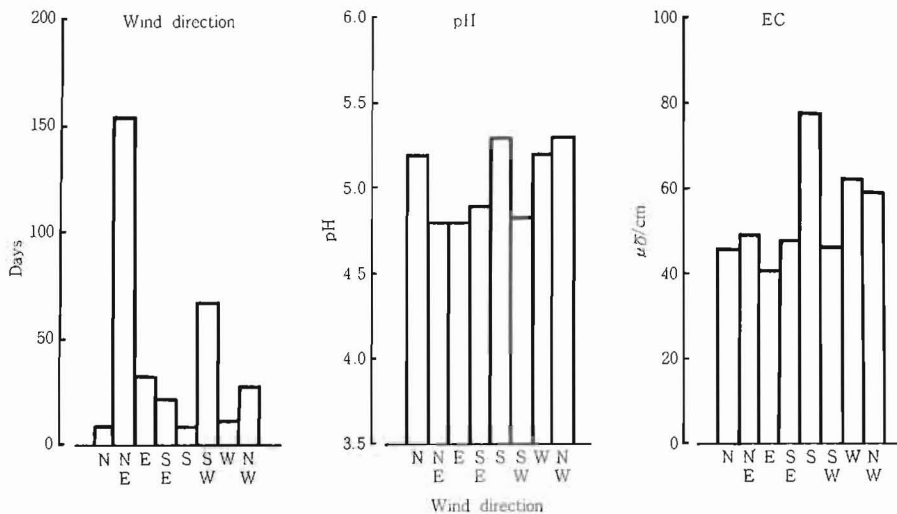


Fig. 6. Relationship between pH or EC of rain water and wind direction on rainy days during the 5 years from 1972 to 1976.

%, 北西 8.3% であり, 他の風向は併せて数% であった。それぞれの風向の日の雨水の平均 pH を比較すると, 北東, 東, 南西風が低く, pH 4.6~4.7 の値であり, 北, 南, 西, 北西の風においては, pH 5.2~5.3 の値であった。

EC は南風るとき, もっとも高く, 約 80  $\mu\text{S}/\text{cm}$  であり, 西, 北西風において約 60  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , 他の風向るとき 40~50  $\mu\text{S}/\text{cm}$  であった。

測定点の南, 南西に工業地帯, 北, 北西に市街地があり, 風向から推察すると, それらの大気汚染源の影響は pH 値よりも EC 値に関係しているようである。

しかし本観測は一地点だけの観測であり, 汚染源を明確にするためには, 多点における観測が必要である。また雨の酸性化は小範囲の地域の汚染源の影響も考えられるが, 汚染物質の広域 (数 100~1000 km) の輸送の影響も考慮すべきであり<sup>11, 19, 21)</sup>, 汚染源については, 本観測の結果だけから結論を出すことは困難である。

## 6. pH, EC の月別雨量加重平均

### (a) 経年変化

上述において, 降雨日の個々の降水について検討したが, 生態学的観点から考えると, 降雨量に対する加重平均値として検討する必要がある。5 カ年間の雨水の pH, EC の月毎の降雨量について加重平均値を示したのが Fig. 7 である。pH の平均値は, pH が水素イオン濃度の負の対数であるので, 次式を用いて求めた<sup>12)</sup>。

$$\overline{\text{pH}} = -\log \Sigma(p \times 10^{-\text{pH}}) + \log \Sigma p$$

$\overline{\text{pH}}$ : pH の平均値     $p$ : 降水量 mm

pH の月別雨量加重平均値は 4.1~5.4 の範囲にあって, かなり酸性化している。また EC は 10~70  $\mu\text{S}/\text{cm}$  の範囲にあって, その中でも 30~50  $\mu\text{S}/\text{cm}$  の範囲のものが多い。

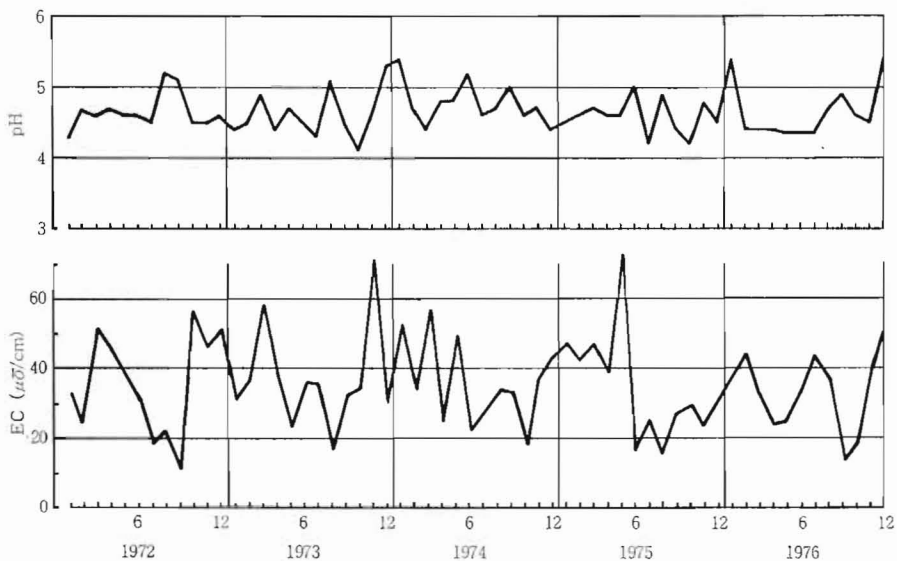


Fig. 7. Monthly weighted average pH and EC of rain water for precipitation during the 5 years from 1972 to 1976.

1972~1976年の5カ年間の平均 pH はそれぞれ 4.67, 4.45, 4.69, 4.53, 4.53であり, EC はそれぞれ 35.0, 36.4, 35.6, 34.2, 32.5  $\mu\text{S}/\text{cm}$  であった. 5カ年平均値は pH 4.58, EC は 34.7  $\mu\text{S}/\text{cm}$  であった.

欧州北西部, 北米東部で測定された例では1950年代 pH 5.2~5.3であったものが, 1970年代では4.4~4.5まで低下している<sup>11,15)</sup>. また我が国においても1937年の平均値が東京4.14, 神戸5.24, 浜松5.60であったことが報告されているが<sup>12)</sup>, 最近では各地で pH 4.5前後の値が観測されている. 本観測における倉敷の pH 値は欧米および我が国各地で近年測定された数値とほぼ同じである.

このような pH の経年変化は産業活動との関連が大きく, 特にイオウ酸化物, 窒素酸化物等の大気への大量放出が主な原因であると考えられる<sup>11,12,15,21)</sup>.

### (b) pH, EC の月別加重平均

Fig. 8 は5カ年間の pH, EC の月別雨量加重平均値を示してある. 雨水の pH は, 8, 9月においてそれぞれ4.92, 4.76といくらか高く, 7, 10月においてそれぞれ4.47, 4.39と低い値であったが, 他の月においては4.5~4.6の値であった.

米国東北部の3地点で測定された例では一般に夏季に低く, 冬季に高いことが報告されている<sup>11)</sup>. 特に pH の低い月は10~11月, 6~7月であった. また伊勢湾沿岸で測定された例では1~2月が低く, 8月が高い傾向がみられた<sup>9)</sup>. 倉敷においては pH の低い月は10月で, pH の高い月は8, 9月であり, 地域により違いがみられる. これは地域により各季節の卓越風が異なり, また酸性化物質の発生源の方向, 距離が異なり, 単純に月別 pH の値を比較することは困難であることを示している.

EC の加重平均値は夏季(4~10月)に低く, 冬季(11~3月)において高い値を示した. これは図中の雨量の多少と比例関係がみられ, 雨量の多い月は EC が低く, 雨量の少ない月には, EC は高い値を示す傾向がみられた.

### 7. 雨水の分析例

1972年8月20日(雨量50 mm/day)と23日(雨量42 mm/day)の降水の  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  の含有量について分析した結果が Table 1 に示されている.

雨水の諸物質の含有量は8月20日と23日で

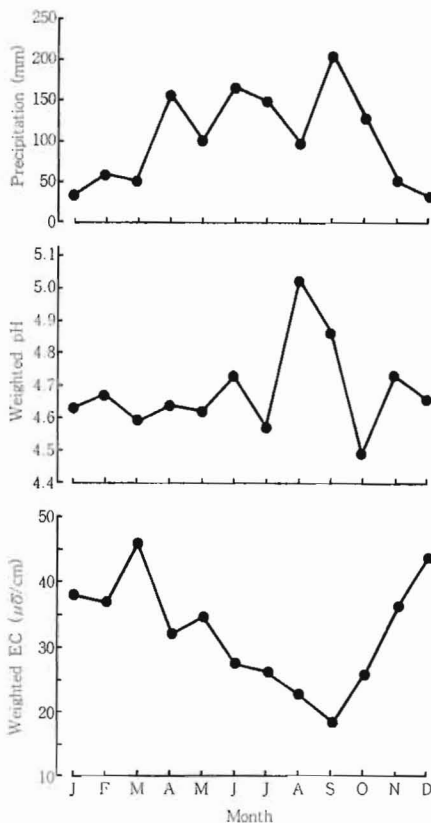


Fig. 8. Monthly averages of precipitation, weighted pH and weighted EC of rain water for precipitation during the 5 years from 1972 to 1976.

Table 1. Ion concentration of rain water at Kurashiki

Sample	Date of collection	Concentration (ppm)			
		NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>
Rainfall	Aug. 20, 1972	0.30	26.6	1.03	55.8
	Aug. 23, 1972	0.03	8.9	0.90	26.9
Takahashi river*	Nov. 14, 1969	0.013	0.47	0.03	6.3

\* Data from Kobayashi *et al.* (1970)

いくらか異なるが、かなり高い濃度である。その含有量は倉敷市内を流れる河川水(高梁川)について1969年分析した結果<sup>7)</sup>と比較すると、NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 10~100倍、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 37~110倍、NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 30~34倍、SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> 3.5~7.2倍の値であった。

1973~1974年東京都5地点で測定された雨水中の含有量の1カ年平均値はNO<sub>2</sub><sup>-</sup> 0.06 ppm, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 2.9 ppm, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> 6.8 ppmであり、またその期間の最高値はNO<sub>2</sub><sup>-</sup> 0.9 ppm, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 16.3 ppm, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> 42.2 ppmであった<sup>9)</sup>。

倉敷の場合、ただ2例しか分析されていないので、その一般的特徴を示しているかどうか判断しにくい。8月20日の例では、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>の数値は東京の1カ年平均値よりもはるかに多く、また最高値よりもいくらか大きかった。このことは倉敷の降水にも種々の物質が多量に含まれていることが推察できる。

## 8. 雨水によるアサガオ花卉の脱色反応

### (a) 硫酸濃度基準液に対する脱色反応

倉敷に降る雨はアサガオの花卉に脱色反応をひきおこす。降水のpH値に影響するのはSO<sub>4</sub><sup>-2</sup>濃度が主な原因であると考えられるので、硫酸の各種濃度の基準液を作り、アサガオの花卉に滴下し、脱色反応の程度を調べた(Table 2)。

アサガオの花卉は25~50 ppmの硫酸溶液の滴下により、5分で赤紫色が桃色に変化し、30~60分後には花卉の色が消失し、白い斑点になる。10 ppmの硫酸液では5分で赤紫色が薄くなり、赤味をおびた色になり、30分で桃色に変化する。5 ppmでは10分後花色が薄くなり、60分後に桃色に変わる。1 ppmでは30分後に花色が薄くなる。さらに0.5 ppmでは30~60分後にほとんど変色しないが、水滴を取去ったとき、そのあとが判別出来る状態になる。

Table 2. Discoloration of morning glory petals caused by various concentrations of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Minute	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> concentration (ppm)						
	0	0.5	1	5	10	25	50
5	-	-	-	±	+	++	++
10	-	-	±	+	+	++	++
30	-	±	+	+	++	++	+++
60	-	±	+	++	++	+++	+++

-, no discoloration

±, no discoloration, leave a mark of water drop

+, fade color

++, change color to pink

+++ change color to white

以上の観察から、0.5 ppm以上の硫酸濃度液についてアサガオの花卉は何らかの反応をおこし、その濃度によって脱色反応の程度が異なることが明らかとなった。



(b) 各種植物の花弁の脱色反応

Table 3 に示したごとく、9種の植物を使い、花色の異なる17材料の花弁に各種濃度の硫酸基準液を滴下し、1時間後の脱色反応の程度を比較検討した。

Table 3. Effect of various concentrations of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> on discoloration of the petals in various plant species

Species	Petal color	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> concentration (ppm)										
		0	0.5	1	5	10	25	50	75	100	500	1000
Morning glory	Purple	-	±	+	++	++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
Balloon-flower	Blue	-	-	-	-	-	±	+	+	+	++	+++
Carnation	Yellow	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	±
	Pink	-	-	-	-	-	-	-	-	-	±	+
	Red	-	-	-	-	-	-	±	+	+	++	+++
Chrysanthemum	Yellow	-	-	-	-	-	-	-	-	-	±	+
	Purple	-	-	-	-	-	-	-	-	±	+	+
	White	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Garden zinnia	Orange	-	-	-	-	-	-	-	-	-	±	±
	Purple	-	-	-	-	-	-	-	-	-	±	±
	Red	-	-	-	-	±	+	+	+	+	++	++
Gladiolus	Red	-	-	-	-	-	-	-	-	±	+	
Petunia	Red	-	-	-	-	-	-	±	+	+	++	++
Rose	Pink	-	-	-	-	-	-	-	-	±	±	
	Orange	-	-	-	-	-	-	-	±	+	+	
	Red	-	-	-	-	-	-	±	+	+	+	
Stock	White	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions were dropped on the flower petals at 25°C, and the response measured after one hour.

アサガオ(紫)は1 ppmで、百日草(赤)が25 ppm、キキョウ(青)が50 ppm、カーネーション(赤)、ペチュニア(赤)が75 ppmではっきりした脱色反応を示した。このことから本実験に使用した植物の中では、アサガオの花弁がもっとも敏感に硫酸溶液に反応し、脱色することが明らかになった。脱色程度は品種により多少異なるが、一般に紫、青、赤色の花弁は脱色しやすく、橙、桃、黄色の順に脱色しにくい傾向がみられた。白色花弁については1000 ppmでも変色がみられなかった。

(c) 雨水による花弁の脱色反応

6~9月採取した雨水43例について、温室で栽培したアサガオの花弁に滴下し、脱色反応を検討した。雨水による脱色反応の程度は硫酸基準液のどの濃度に適合するかを検討し、硫酸濃度換算値として表わした(Fig. 9, Fig. 10)。

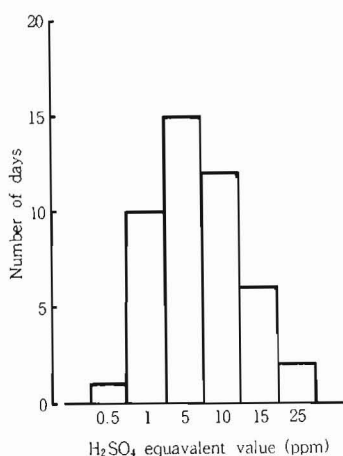


Fig. 9. Discoloration of the petals in morning glory caused by rain water at Kurashiki during the period June-September of 1972 and 1974. Degrees of discoloration of the petals were presented as the values equal to the discoloration degrees by various concentrations of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

本実験期間に採取した雨水はすべてアサガオの花弁の脱色反応を示した。その脱色反応は5 ppmの硫酸濃度と等量値を示すものがもっとも多く、全体の約33%のものに現われ、次に10 ppm 等量値26%、1 ppm 等量値22%、15 ppm以上が17%であった。

このように倉敷における降雨は、すべて、アサガオの花弁の脱色反応をひきおこし、またははっきりした脱色反応をひきおこす硫酸5 ppm以上の濃度と等量値の降雨が約75%を占めていた。

#### (d) 花弁の脱色反応とpH, EC との関係

雨水によるアサガオ花弁の脱色反応と雨水のpH, EC との関係を検討したが、統計的には有意な相関は認められなかった (Fig. 11)。しかし pHが高いときには脱色程度の比較的弱いものが現われる傾向がみられ、pHが低いときは、脱色程度の弱いものから強いものまで種々

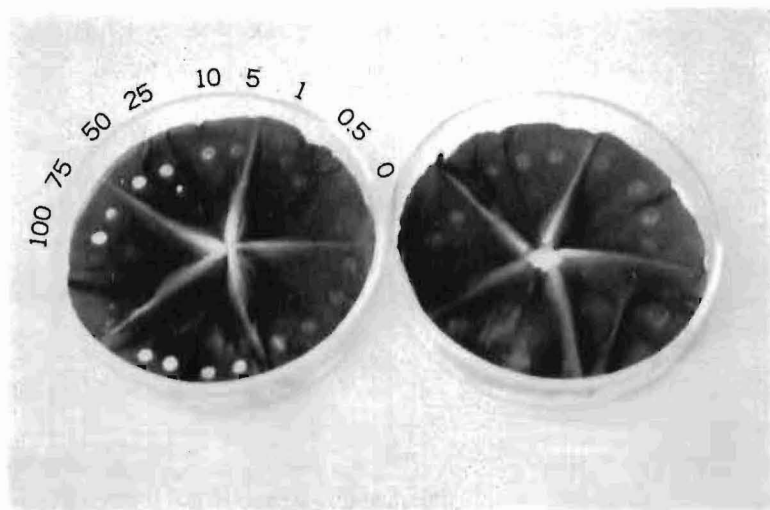


Fig. 10. Discoloration response of morning glory petals to H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution and to rain water. Various concentrations of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution and rain water were dropped onto the petal and the response measured after one hour.

Left: Spots discolored by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. Numerals in the Figure show the concentration (ppm) of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution.

Right: Spots discolored by rain water sampled on various rainy days.

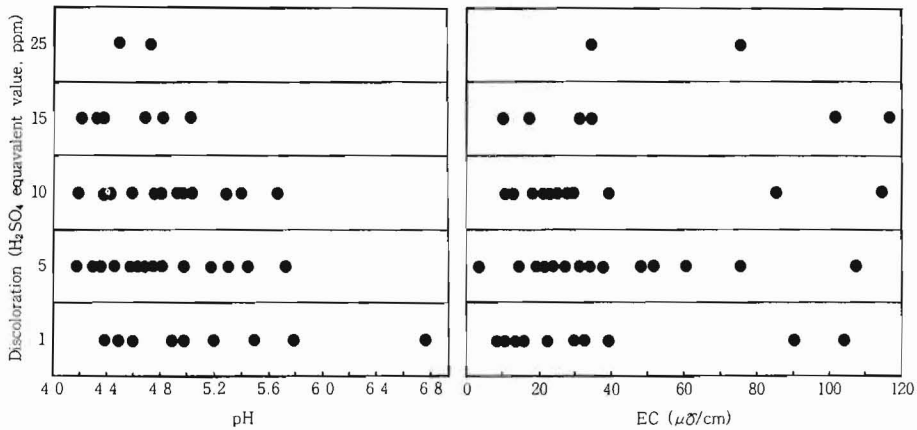


Fig. 11. Relationship between pH or EC of rain water and the degrees of discoloration of morning glory petals.

現われた。すなわち強程度の花卉脱色反応 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  15~25 ppm 等量値) は pH 5.0 以下の時に現われ、中程度 (5~10 ppm 等量値) の脱色反応は pH 5.8 以下のとき現われた。また弱程度 (0.5~1 ppm 等量値) の反応はすべての pH 域 (4.0~6.5) で現われた。

アサガオやツツジの花卉の変色・脱色は雨水に含まれる亜硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) による漂白作用によるとか、低い pH によるアントシアン色素の変色反応によるなどが考えられている。しかしそのメカニズムは明確でない。

佐藤<sup>13)</sup> は花卉細胞内のアントシアンは pH 4 前後では桃色や白色に変色しないことから、脱色の原因は  $\text{SO}_3^{2-}$  の漂白作用による部分が大きいと推察している。藤原<sup>1)</sup> は硫酸液や  $\text{SO}_2$  を吹き込んだ液をアサガオの花卉に噴霧したとき、pH 3.0 以下の液で漂白が起こることを報告しており、また野内<sup>14)</sup> らはツツジ科のオオムラサキを使って実験し、種々の酸溶液の pH 2.6~3.0 以下で白色脱色することを報告している。これらの実験結果から雨水の強酸性化が花卉の脱色をひきおこすことを示唆した。

しかし倉敷における本実験の結果はアサガオの花卉の脱色反応の程度は雨水の pH や EC の値だけから、単純に判断できないことを示していた。また pH 3.0 以下の雨は観察されていないが、ほとんどすべての雨水はアサガオの花卉に変脱色反応をひきおこす。これは雨水の中のある種の物質が特異的に影響していることや、雨水中に溶存している種々の酸性物質や塩基性物質の複合した作用が影響していることも考えられ、この点に関しては、今後総合的に検討されるべき問題である。

#### 摘 要

倉敷における 1972~1976 年の 5 年間の雨水の pH、電気伝導度の測定を行い、その実態を検討するとともに、降水によるアサガオ花卉の脱色反応についても調べた。

1) 5 年間の降雨日 (456 日) の雨水の pH の出現頻度のもっとも多いのは pH 4.0~4.5 で、全降雨日数の 36% にみられ、次に pH 4.5~5.0 で約 30% であった。また pH 5.5 以下のいわゆる酸性雨は全降雨日数の 80% 以上を占めていた。5 カ年間 pH の平均値は 4.8

であり、最高値 6.9、最低値 3.6 であった。また 4.0 以下の強い酸性雨は 4~10 月の間にみられ、11~3 月の冬季にはみられなかった。

雨量が少ないとき、雨水の pH は 3.6~6.5 までの広い範囲のものが現われたが、雨量の多い時 (30 mm/day 以上) は pH は 4.4~5.0 の間の値に限られ、変動が小さかった。

2) 雨水の EC の出現頻度の高いのは 20~40  $\mu\text{S}/\text{cm}$  で、全体の 36% を占めており、つづいて 40~60  $\mu\text{S}/\text{cm}$  で 20% であった。5 年間の EC の平均値は 37.3  $\mu\text{S}/\text{cm}$  であった。また 20  $\mu\text{S}/\text{cm}$  以下の比較的きれいな降水は 7~10 月の夏季において多く出現した。EC の値は雨量との間には負の相関がみられた。

3) 雨水の pH と EC との間には有意な相関は認められなかった。これは雨水の pH が大気中に存在する酸性あるいはアルカリ性物質の複雑な複合作用によって決められていることを示している。しかしそれぞれの EC における最低 pH 値は EC 値が高くなるとともに低くなった。また 4.0 以下の強い酸性雨は EC が 40  $\mu\text{S}/\text{cm}$  以上のとき現われた。

4) 1972~1976 年の 5 年間の雨量加重 pH 平均値はそれぞれ 4.7, 4.5, 4.7, 4.5, 4.5 であった。月別加重平均値は 4.4~4.9 の範囲に存在し、8, 9 月は高く、10 月は低い値であった。

5) 1972~1976 年の 5 年間の雨量加重 EC 平均値はそれぞれ 35.0, 36.4, 35.6, 34.2, 32.5  $\mu\text{S}/\text{cm}$  であった。月別加重平均値は 17~45.5  $\mu\text{S}/\text{cm}$  の範囲であり、3 月が高く、9 月がもっとも低い値であった。

6) 倉敷に降る雨はすべてアサガオの脱色反応をひきおこし、硫酸濃度換算値で 5~10 ppm の降雨がもっとも多かった。雨水の pH, EC とアサガオの花弁の脱色反応との間には、明確な相関はみられなかった。しかし強い脱色反応は pH 5.0 以下で、中程度の反応は pH 5.8 以下で現われたが、弱い脱色反応はすべての pH 域 (4.0~6.8) で現われた。

7) 9 種の植物を使い、花色の異なる 17 材料の花弁に各種濃度の硫酸溶液を滴下し、その脱色反応を調べた結果、アサガオがもっとも敏感に反応した。一般に紫、青、赤色の花弁は脱色しやすく、橙、桃、黄色の順に脱色しにくい傾向があった。

## 文 献

1. 藤原 喬, 1971. 霧雨と亜硫酸ガス等による植物障害について. 大気汚染ニュース 71: 2-3.
2. 藤井 徹, 1971. 「あさがお」の花弁の脱色. 大気汚染ニュース 62: 1.
3. 環境庁, 1981. 湿性大気汚染調査総合報告書 (総括編).
4. Kimura, K. and Tukey, H. B. Jr. 1971. Influence of mist on floral initiation of *Pharbitis nil*. Ber. Ohara Inst. landw. Biol. Okayama Univ. 15: 61-67.
5. 木村和義, 1978. 雨と植物-リーチングを中心として-. 農業気象 34: 23-30.
6. 木村和義, 田中丸重美, 1980. 雨と植物反応に関する研究 (I) 乾物生産に対する降雨の影響. 農業気象 36: 189-195.
7. 小林 純, 森井ふじ, 村本茂樹, 中島 進, 篠原百里江, 1970. 岡山県下における河川の平均水質について. 日本陸水学会第35回大会講演要旨集 66-67.
8. 小泉清明, 1975. 酸性の雨と環境への影響. 産業公害 10: 25-30.
9. 古明地哲人, 福岡三郎, 中野欣嗣, 朝来野国彦, 大坪俊男, 1976. 雨水の汚染とそのメカニズムに関する研究. 東京都公害研究所年報 7: 27-37.

10. Lewis, W. M. Jr. and Grant, M. C. 1980. Acid precipitation in the Western United States. *Science* 207 : 176-177.
11. Likens, G. E., Borman, F. H. and Johnson, N. M. 1972. Acid rain. *Environment* 14 : 33-44.
12. 三宅泰雄. 1939. 雨水の化学. *気象集誌* II 17 : 20-37.
13. 西 禎二. 1971. 雨水の pH からみた大気汚染. *大気汚染ニュース* 64 : 4-5.
14. 野内 勇, 小山 功, 大稿 毅, 吉明地哲人. 1982. 人工酸性雨によるオオムラサキ(ツツシ科)の花弁の脱色について. *東京都公害研究所年報* 13 : 27-37.
15. Oden, S. 1976. The acidity problem—An outline of concepts. *Water, Air and Soil Pollution*, 6 : 137-166.
16. 大喜多敏一. 1975. 霧雨によるキシマツツジの斑点. *大気汚染ニュース*, 89 : 1.
17. 佐藤治雄. 1972. 都会の雨と植物. *バイオテク* 3 : 123-130.
18. 佐藤治雄. 1975. 雨水を通じての大気汚染の植物指標. *環境と生物指標* 1. —陸上編—. 80-92. 共立出版. 東京.
19. 関莊一郎. 1981. 酸性雨. *環境研究*, 33 : 129-132.
20. 竹内丑雄. 1981. 酸性雨について. *気象* 25 : 30-31.
21. 鶴田治雄. 1981. 大気汚染物質の長距離輸送, 変質および除去過程. *天気* 28 : 3-22.
22. 吉田克己. 1971. 酸性雨とあさがお. *大気汚染ニュース* 66 : 1.

## pH, Electric Conductivity of Rain Water at Kurashiki and Discoloration of Petal in Morning Glory

Kazuyoshi KIMURA, Takeo NORITAKE and Ken-ichi TAKASU

### Summary

pH and electric conductivity (EC) of rain water at Kurashiki, Japan were measured during 5 years from 1972 to 1976. Discoloration of the petal of the morning glory by rain water was also examined.

1) The most frequent pH of rain water recorded at Kurashiki was 4.0-4.5; this pH was recorded on 36% of the total rainy days. The next most frequent pH recorded was 4.5-5.0 on 30%. The so-called "acid rain", which had a pH value lower than 5.5, was observed on 80% or more of the total rainy days. The rain water sampled during the 5 year period had a mean pH of 4.8; the highest pH was 6.9 and the lowest was 3.6. Rain water with a pH lower than 4.0 was observed during the summer. When the amount of precipitation was small, the pH values of rain water covered a wide range from 3.6 to 6.5. But the pH values were confined to a relative narrow range from 4.4 to 5.0 when precipitation was large (30 mm or more).

2) The most frequent range of EC of rain water was 20-40  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (36% of total rainy days), followed by the range of 40-60  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (20%). The average of EC during the 5 year period was 37.3  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Values of EC during the summer were lower than those during the winter. Values of EC decreased with increasing precipitation, and a negative correlation was observed between EC and precipitation.

3) No significant correlation was recognized between pH and EC of rain water. However, the minimum pH values at each EC value decreased with increasing EC

values. Strong acid rain with a pH below 4.0 was observed when EC was  $40 \mu\text{S}/\text{cm}$  or more.

4) Annual weighted average pH values for precipitation amount from 1972 to 1976 were 4.7, 4.5, 4.7, 4.5, and 4.5. Monthly weighted pH values ranged between 4.4 and 4.9. Higher pH values were observed in August and September and lower values in October.

5) Annual weighted average EC values from 1972 to 1976 were 35.0, 36.4, 35.6, 34.2 and  $32.5 \mu\text{S}/\text{cm}$ . Monthly weighted EC values ranged between 17.0– $45.5 \mu\text{S}/\text{cm}$ . Weighted EC values were the lowest in September and the highest in March.

6) All of the rain water at Kurashiki caused discoloration of the petal in morning glory "Violet". The effect of rain water was similar to the discoloration caused by a 5–10 ppm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution.

7) No significant correlation was found between pH or EC and the discoloration of the petal. But a strong discoloration was observed at pH values of 5.0 or less, and intermediate discoloration at pH 5.8 or less. Weak discoloration was observed at a wide pH range of 4.0–6.8.