

(VIII) 雨水成分調査について (第三報)

Investigation of Rainfall Components (Part III)

水上和子 金子安夫

1 まえがき

“いわゆる酸性雨”の原因究明の一環として、雨水の成分測定を続けている。昭和50年・51年・52年の測定結果をまとめて比較検討を行ったのでこれを報告する。

2 調査地点及び調査期間

浦和 (埼玉県公害センター)
昭和50年1月～昭和52年12月

3 調査項目及び分析方法

降雨1mm毎に順次連続して雨水を採取する。

調査項目はpH(水素イオン濃度)・電気伝導度・硫酸イオン・硝酸イオン・塩素イオン・アンモニウムイオンである。分析方法は年報⁽¹⁾に記載したとおりである。

4 結果

4.1 雨水成分の常時測定結果について

降り始めから順次採取した検体について、年間の測定結果の平均値を求めまとめたのがTable 1である。各物質について図表化して経年変化を検討してみた。

Table 1 雨水成分濃度の年平均値

測定項目	50			51			52		
	1mm	2mm	3mm	1mm	2mm	3mm	1mm	2mm	3mm
pH	3.93	4.04	4.10	4.02	3.96	4.06	4.15	4.14	4.28
電気伝導度	87.5	50.2	41.4	92.0	66.6	53.3	101.1	56.2	41.6
硫酸イオン	10.4	5.0	4.0	11.9	7.2	5.9	11.5	6.3	4.5
硝酸イオン	9.0	3.8	2.4	8.1	5.1	4.1	7.0	3.1	1.9
塩素イオン	4.5	1.8	1.4	6.5	2.9	2.1	7.0	1.9	1.2
アンモニウムイオン	2.17	0.97	0.76	2.66	1.43	1.12	3.12	1.33	1.13
採取回数	41	37	32	48	39	33	44	34	26

注 電気伝導度 $\mu\text{v}/\text{cm } 25^\circ\text{C}$
各イオン PPM

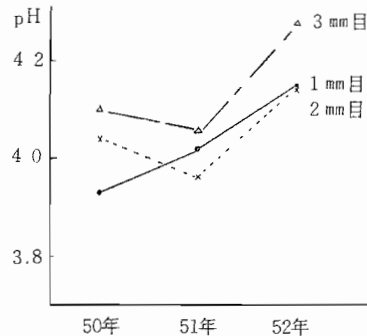


Fig 1 pHの経年変化

Fig 1はpHについて示したものである。1mm目の降雨の年平均値は、3.93、4.02、4.15と年々中性側(水素イオン濃度の減少)になっている。また2mm目、3mm目も前年比へて中性側になってきている。50年では降り始めの1mm目のpHが一番低いか、逆に51年、52年では1mm目より2mm目の方が低いpH値である。

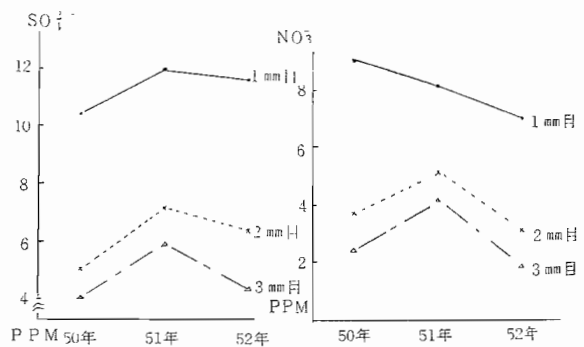


Fig 2 SO₄²⁻の経年変化

Eig 3 NO₃⁻の経年変化

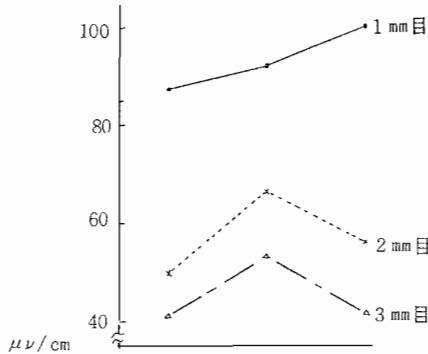
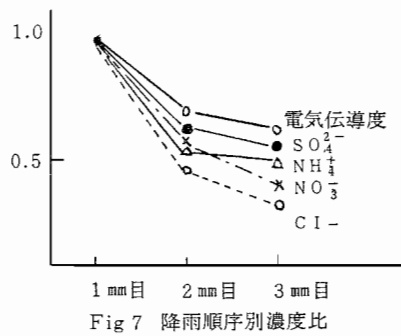
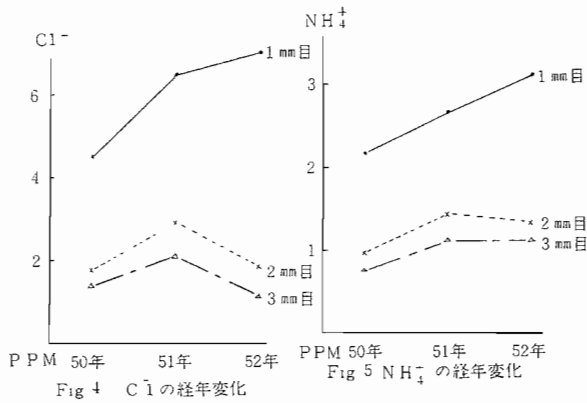


Fig 2は硫酸イオン、Fig 3は硝酸イオン、Fig 4は塩素イオン、Fig 5はアンモニウムイオン、Fig 6は電気伝導度の経年変化を示している。

硫酸イオンは1.2.3mm目とも51年が一番高濃度である。

硝酸イオンは、1mm目では50年が一番高濃度で年々減少の傾向にある。逆に塩素イオンやアンモニウムイオンは、52年が一番高濃度で年々増加の傾向にある。また総塩濃度を表わしている電気伝導度も1mm目については増加の傾向にある。

経年変化の一般的傾向は、1mm目の降雨に関しては各物質により異なっているが、2・3mm目は皆同じような傾向で51年が一番高い。

雨が降り進むにつれての濃度変化には種々の形態があるが一般的な傾向を知るため降り始めの1mm目の濃度を1.0として降雨順序別に各濃度を比較してみた。

pHを除いた各物質は降り始めから順次濃度が低くなり毎年同じ傾向である。Fig 7は3年間の平均をグラフに示したものである。

4.2 pH値について

pHを除いた各物質は、一般的に降り始めから順次濃度が低くなっていく。しかしpHの場合必ずしも降り始めがその降雨での最低pH値を示すとは限らない。そこで最低pH値を示すのは何mm目に多いかを、降り始めから順次採取出来た検体について調べた。その結果をTable IIに示す。この表よりわかるように2mm目の方が降り始めより低いpHを示す場合の方がやや多い。3mm目ではほぼ同じ割合である。

Table II pHの濃度変化

年	2mm目		3mm目	
	1mm目より高いpH	1mm目より低いpH	1mm目より高いpH	1mm目より低いpH
50	40	57	53	47
51	44	56	55	45
52	35	53	46	54

(単位 %)

Table III pHの濃度変化 (pH4以下の降雨)

年	2mm目		3mm目	
	1mm目より高いpH	1mm目より低いpH	1mm目より高いpH	1mm目より低いpH
50	50	44	71	29
51	69	31	67	27
52	25	58	57	43

(単位 %)

同様にして一降雨についてpH4以下の雨が測定された場合のみを調べた結果をTable IIIに示す。

pH4以下の降雨のあった時では、降り始めの方が2mm目・3mm目よりも低いpHを示すことが多いことがわかった。

Table II・IIIは1mm以上の降雨を採取出来た場合のみの数字である事や、霧雨等の雨量強度の非常に弱い場合な

ど1mm以下しか採取出来なくて、そういう時に低pH値を示す場合が多い事を考慮すると次の事が言える。

低pH値を示す雨は、降り始めに多い。

次に、低pH値の雨の多い時期を知るために、各降雨毎の最低pH値を月別にまとめたのかTable IVである。

Table IV pH階級別出現頻度表

pH	月	年												計	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		
3.00~3.49	50						1	1						2	
	51			2		1	1							4	
	52													0	
3.50~3.99	50	1		1	3	1	5	5		1	1	2		20	
	51		1	1	2	2	3	3	4	4				20	
	52		1	1		3	5	3	3			1		17	
4.00~4.49	50	2	1	2	2	4	2		3	2	3	2	3	26	
	51		2	3	3	1	6	2		1	1	2		21	
	52			3	2		5	4	3	1	2	2	2	24	
4.50~4.99	50								1			1		2	
	51					1	3	1	1		3	1		10	
	52		1	2	1		2	1	1	1				9	
5.00以上	50		1	1			1					1		4	
	51						1	2	1					4	
	52			1			1		2	3				7	
降雨測定日数			3	7	17	13	13	36	22	18	14	10	12	5	170

pH 4未満の多い時期を年別に比較してみると、50年では6・7月の梅雨期に集中して多く、ついで4月にも多い。

51年では6月が一番多く3月~9月も多く季節的な特徴ははっきり見られない。

52年では6月が一番多く、ついで5月~8月に多い。

以上、年によって低pH値の雨の多い時期は少し異なっているか、6・7月の梅雨期に非常に多いことは言える。

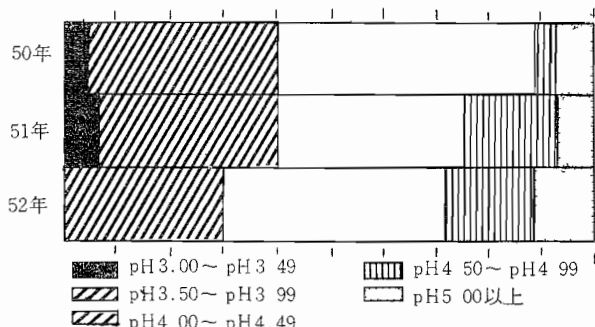


Fig 8 pHの出現状況

pHの出現状況を年別に図示したのがFig 8である。降り始めの1mm目のpHで区別したのではなく、各降雨での最低pHで区別したものである。この図からわかるようにpH3.5未満の降雨は50年・51年には測定されたか、52年にはなかった事や、pH4未満の降雨の占める割合が52年は少ないことが目立つ

4.3 雨水成分相互の関係について

雨水中のpH値を低くする成分が何であるかを究明することは、「いわゆる酸性雨」のメカニズムを解く上で重要な事である。そこで汚染物質相互の単相関係数を求めて相互の有無(F検定)を検討した。

4.3.1 水素イオン濃度(pH)と各物質について

1mm目・2mm目・3mm目について水素イオンと各物質との相関係数を求めてまとめたのか、Table V、Table VI、Table VIIである。

Table V 水素イオン濃度と各物質との相関係数(降り始め1mm目)

項目年	電気伝導度	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	N
50年	0.93	0.59	0.78	0.25	0.59	41
51年	0.87	0.78	0.82	0.35	0.75	48
52年	0.51	0.27	0.26	0.12	0.04	44

Table VI 水素イオン濃度と各物質との相関係数(2mm目)

項目年	電気伝導度	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	N
50年	0.77	0.38	0.57	0.00	0.40	37
51年	0.96	0.83	0.91	0.61	0.77	39
52年	0.89	0.79	0.71	0.47	0.61	34

Table VII 水素イオン濃度と各物質との相関係数(3mm目)

項目年	電気伝導度	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	N
50年	0.68	0.30	0.47	0.12	0.06	32
51年	0.98	0.92	0.93	0.44	0.88	33
52年	0.68	0.10	0.64	0.25	0.01	26

1mm目について年別に検討した結果、相関の高い物質は50年では電気伝導度や硝酸イオンであり、塩素イオンは低かった。51年では塩素イオンを除いた物質みな相関が高かった。52年ではどの物質とも相関が低い。

2mm目については、50年では硝酸イオンや電気伝導度とやや相関が高い。しかし51年・52年はどの物質とも相関があり、特に硝酸イオンや硫酸イオンとの相関が高い。

3mm目では51年か塩素イオンを除いた各物質と非常に相関が高いのか目立つ。

以上のように水素イオンと相関の高い物質は年度によって、また降雨区分によっても相関の高低かやや異なっ

ているか、一般的には硝酸イオンや硫酸イオンである。

4.3.2 電気伝導度と各物質について

電気伝導度と各物質との相関係数を求めた結果をTable VIIIに示す。99%の信頼度でのF検定の結果みな相関がある。特に50年では硝酸イオンと、51年では硫酸イオン・硝酸イオン・アンモニウムイオンと、52年では硫酸イオンとの相関が高いのが目立った。

Table VIII 電気伝導度と各物質との相関係数 (1mm目)

項目年	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	N
50年	0.70	0.88	0.45	0.70	41
51年	0.96	0.91	0.67	0.89	48
52年	0.78	0.64	0.64	0.47	44

4.3.3 汚染成分相互間について

陽イオンであるアンモニウムイオンと陰イオンとの相関係数を求めた結果をTable IXに示す。

Table IX アンモニウムイオンとの相関係数 (1mm目)

項目年	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	N
50年	0.84	0.69	0.39	41
51年	0.90	0.91	0.53	48
52年	0.55	0.54	0.37	44

50年では硫酸イオンとの相関が高く、塩素イオンとの相関は低い。このことは1・2・3mm目ともほぼ同じ傾向であった。51年では硫酸イオン・硝酸イオンとの相関が非常に高い。52年では1mm目はこの表からもわかるように相関はあまり高くない。しかし2・3mm目では硫酸イオンや硝酸イオンとの相関は高くなっている。

以上のことよりアンモニアは酸性物質を中和する働きをして、硫酸アンモニウムや硝酸アンモニウムという塩の形で大気中に存在しているのか多いのではないと思われる。上記以外では硫酸イオンと硝酸イオンの相関が高い事や、塩素イオンと硝酸イオンとの相関が低い事が目立つ

4.3.4 pH 4 以下の降雨について

pHを低くしている原因物質をより明らかにするため、全測定検水からpH4以下のデータのみを取り出して、水素イオンとの相関を求めた結果をTable Xに示す。

Table X 水素イオン濃度と各物質との相関係数 (pH4以下の降雨)

項目年	電気伝導度	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	N
50年	0.84	0.45	0.73	0.33	0.48	48
51年	0.91	0.79	0.89	0.41	0.79	51
52年	0.66	0.54	0.43	0.36	0.22	27

年度によってかなり相関の高低が異なっている。そしてこれらの結果はTable Vで示した1mm目の結果とよく似た傾向である。しかし52年の1mm目はどの物質とも相関が低かったのに対し、pH4以下の降雨では硫酸イオンや硝酸イオンと相関が少し良い。

4.3.5 重回帰分析について

水素イオン濃度に最も強く影響を与えていると思われる硫酸イオンと硝酸イオンを選び出し重回帰分析を試みた。水素イオン濃度(Z)を従属変数として、硫酸イオン(X)や硝酸イオン(Y)に対する重回帰分析(Z=A₀+A₁X+A₂Y)の結果をTable XIに示す。重相関係数を99%信頼度でF検定した結果、50年51年度は有意であった。また95%信頼度での検定の結果、52年のpH4以下も有意であった。

Table XI 水素イオン濃度を従属変数としたSO₄²⁻、NO₃⁻との重回帰分析

年	降雨	回帰係数			重相関係数	N
		A ₀	A ₁	A ₂		
50年	1mm目	-18.3	3.95	10.55	0.79	41
	pH4以下	106.8	-0.71	10.60	0.74	48
51年	1mm目	-10.6	3.37	8.17	0.82	48
	pH4以下	78.9	0.63	11.1	0.89	51
52年	1mm目	37.7	1.68	1.93	0.29	44
	pH4以下	108.5	3.49	1.71	0.55	26

注 Z=A₀+A₁X+A₂Y Y: NO₃⁻(PPM)
X: SO₄²⁻(PPM) Z: H⁺(×10⁶)

水素イオン濃度が硫酸イオン・硝酸イオンのどちらの影響をより多く受けているかを、回帰係数から推察してみた。その結果50年・51年では硫酸イオンより硝酸イオンの方の影響が大きい。52年のpH4以下の降雨では、やや少し硫酸イオンの方の影響が大きいと思われる。

4.4 陰イオンの構成比について

硫酸イオン・硝酸イオン・塩素イオンの構成比を三角座標に示し、構成比の分布について検討してみた。

各イオンの濃度はμg/mlの単位で測定されているか、それをグラムイオン当量/lの単位に換算して構成比を求めた。

4.4.1 pH別にみた陰イオンの構成比

年間の降雨の1mm目について、pH別にみた陰イオンの構成比を知るため、pH 4以下、pH 4～5、pH 5以上に分けて三角座標にプロットしてみた。一例として51年の1mm目をFig 9に示す。その結果年度により、また降雨区分(1mm目・2mm目・3mm目)により少し異なっているかはっきりした特徴は見い出されなかった。

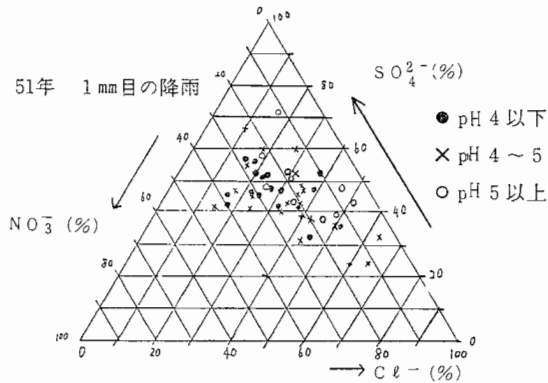


Fig 9 陰イオン構成比

そこでpH 5以上の降雨のみ年度別に三角座標にプロットしてみた。一例としてFig 10に52年度のpH 5以上の降雨を示した。硝酸イオンの比率が低く(25%以下)、塩素イオンの比率がやや高い傾向であり、これは50年も51年についても同じような事が言えた。

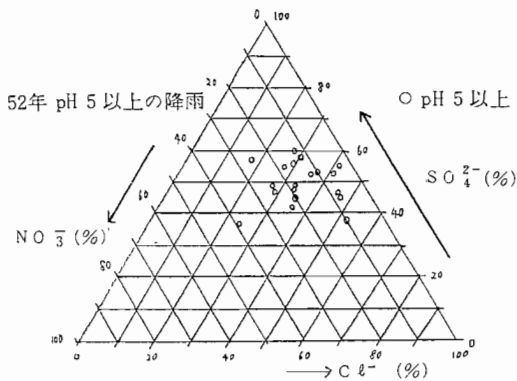


Fig 10 陰イオン構成比

次にpH 4以下の降雨について同様にまとめてみた。その一例として51年の場合をFig 11に示す。この図からもわかるように、塩素イオンの比率が低く、硝酸イオンの比率が高い降雨がやや多いか、顕著な特徴は見られない。

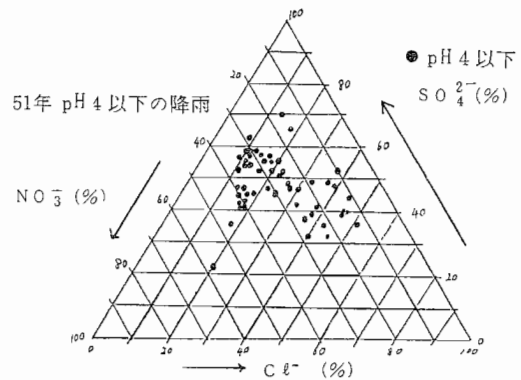


Fig 11 陰イオン構成比

そこで6月～7月(梅雨期)の降雨のみ、三角座標にプロットしてみた。Fig 12は50年・Fig 13は51年・Fig 14は52年の6月～7月のpH 4以下の降雨の陰イオン構成比を示す。この結果年によっては顕著な特徴が見られた。50年の場合、塩素イオンの比率が20%以下と非常に低く、硝酸イオンの比率が高い。51年も50年ほど顕著ではないが似た傾向をしている。

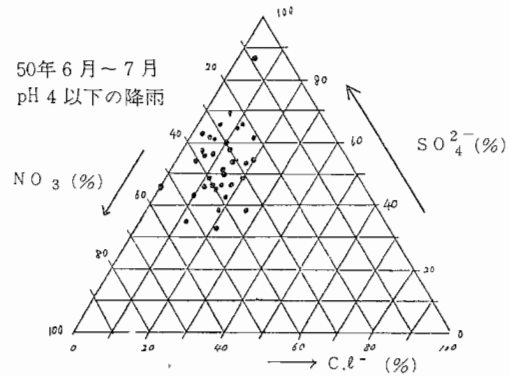


Fig 12 陰イオンの構成比

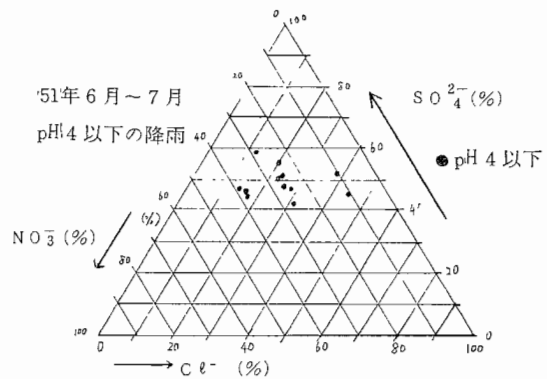


Fig 13 陰イオン構成比

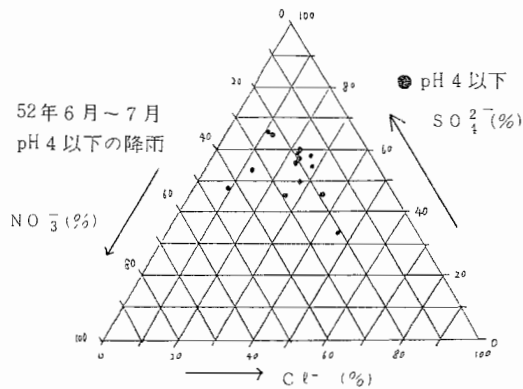


Fig 14 陰イオン構成比

前述した pH 5 以上の降雨のような構成比 (Fig 10) を持つ雨を「高 pH・低硝酸型」となつけるのに対し、Fig 12 のような構成比の降雨を「低 pH・低塩素・高硝酸型」となつける。

4.4.2 降雨別にみた陰イオンの構成比

昭和50年の人体影響の発生した日の降雨について、陰イオンの構成比を調べてみた。

栃木中部・埼玉北部 (深谷・江南村)・東京・神奈川で被害の発生した6月25日の降雨と、大宮で被害の発生した7月10日の降雨の陰イオン構成比を Fig 15 に示した。

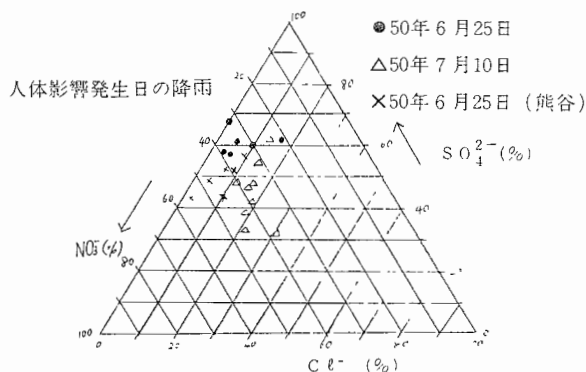


Fig 15 陰イオンの構成比

これらの日の雨はいずれも低 pH 値であった。参考データとして同年6月25日の熊谷での降雨も Fig 15 にプロットした。いずれの日の降雨も「低 pH・低塩素・高硝酸型」に分類される。特に6月25日の降雨は塩素イオンの比率が非常に低い事や、浦和に比べて熊谷の方が硝酸イオンの比率が高い事が目立った。

6月25日の降雨は熊谷で pH 3.05 が記録されており浦和 (pH 3.48) に比べて特に低かった事や、特に顕著な特徴ある陰イオン構成比である事は、熊谷周辺で被害の発生した事と何らかの関係があると思われる。

5. まとめ

50年・51年・52年の雨水成分濃度の測定結果を検討した結果、次のようなことがわかった。

- 1) pH 値の年平均値は年々中性側になってきている事や50年・51年に見られた pH 3.5 未満の降雨が52年には見られなかった事など、酸性度の強い雨は減少の傾向にある。また硝酸イオンはやや減少の傾向に、塩素イオン・アンモニウムイオンは増加の傾向にある。
- 2) 年により低 pH 値の雨の多い時期は少し異なるが、6、7月の梅雨期に非常に多い。
- 3) 水素イオンと相関の高い物質は、年度や降雨区分によってやや異なるが、硫酸イオンや硝酸イオンである。
- 4) 水素イオンと硝酸イオンとの重回帰分析の結果、50年・51年とも重相関は高く、回帰係数から推察すると水素イオンに対する影響は硫酸イオンより硝酸イオンの方が大きい。
- 5) 硫酸イオン・硝酸イオン・塩素イオンの構成比 (g イオン当量/l) を三角座標に示した結果、pH 5 以上の降雨は硝酸イオンの比率が非常に低く、塩素イオンの比率が高いことが多い。また6・7月の pH 4 以下の降雨は塩素イオンの比率が低く硝酸イオンの比率が高い降雨が多い。
- 6) 人体影響の発生した50年6月25日の降雨は、非常に pH が低く、塩素イオンの比率が非常に低く、硝酸イオンの比率が特に高かった。

降雨の成分濃度は雨量強度 (降雨状況) により非常に影響を受けている。そこで今後、雨量強度の測定や、雨量強度と成分濃度との関係を検討したり、特に強度の弱い霧雨の採取等を実施しなければならない。

参考資料

- 1) 埼玉県公害センター年報 第三号 (1976)
- 2) 昭和51年度 湿性大気汚染調査結果報告書 環境庁
- 3) 昭和52年度 " "