

# Ⅲ 雨水成分調査について (第4報)

Investigation of Components in Rain Water (Part4)

## 大 気 科 水 上 和 子

### 1 まえがき

昭和49年7月及び50年6月、北関東を中心にして広域にわたり“いわゆる酸性雨”による人体影響(目・皮膚への刺激)が発生し、埼玉県でも県北部を中心に多数の被害者が出た。

当所では、汚染状況の把握や酸性雨の原因解明の目的で雨水成分の測定を続けており、ここに昭和50年から55年までの雨水の測定結果をまとめて報告する。また、湿性大気汚染は気象条件と強い関係があると言われており、昭和55年度の埼玉県内での酸性降雨日における、気象的特徴を若干検討したのであわせて報告する。

### 2 調査地点及び調査期間

浦和(県公害センター)

昭和50年1月～昭和55年12月

### 3 調査項目及び分析方法

降り始めから1mm毎に順次連続して雨水を採取する。測定項目は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り、分析方法は既報<sup>1)</sup>のとおりである。

### 4. 結果及び考察

#### 4.1 雨水成分濃度の経年変化

降り始めから順次採取した検体について年別に平均値を求めた結果をTable 1に、各物質別に図示したものを、Fig. 1 2. 3 4. 5 6に示す。

Table 1 雨水成分濃度の平均値 (1mm目)

項 目 \ 年	昭和50年	5 1	5 2	5 3	5 4	5 5
pH	3.93	4.02	4.15	4.37	4.25	4.25
水素イオン濃度 ( $[H^+] \times 10^{-6}$ )	117.4	95.7	70.5	43.0	56.6	56.8
電 気 伝 導 度 ( $\mu v/cm^2 5C$ )	87.5	90.0	101.1	86.6	81.4	91.5
硫 酸 イ オ ン ( $SO_4^{2-}$ ppm)	10.4	11.9	11.5	11.3	9.2	10.5
硝 酸 イ オ ン ( $NO_3^-$ ppm)	9.0	8.1	7.0	8.0	6.7	8.8
塩 素 イ オ ン ( $Cl^-$ ppm)	4.5	6.5	7.0	5.8	5.9	5.6
ア ン モ ニ ウ ム イ オ ン ( $NH_4^+$ ppm)	2.2	2.7	3.1	2.6	2.2	2.8
採 取 回 数	41	48	44	45	43	54

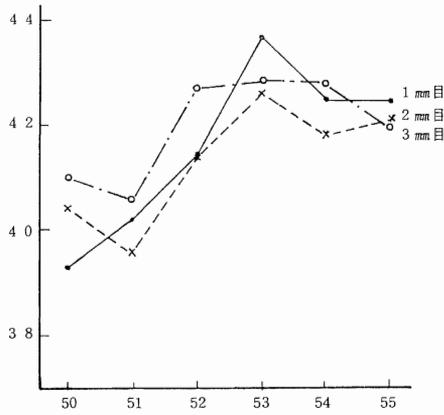


Fig. 1 pHの経年変化

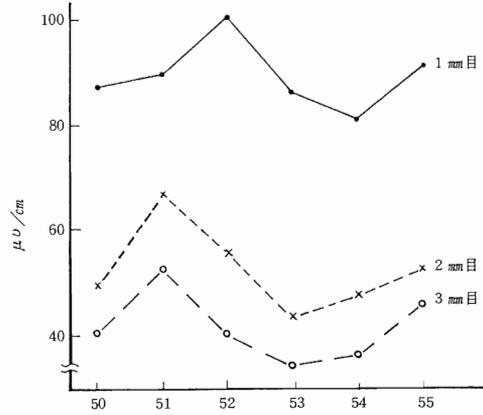


Fig. 2 電気伝導度の経年変化

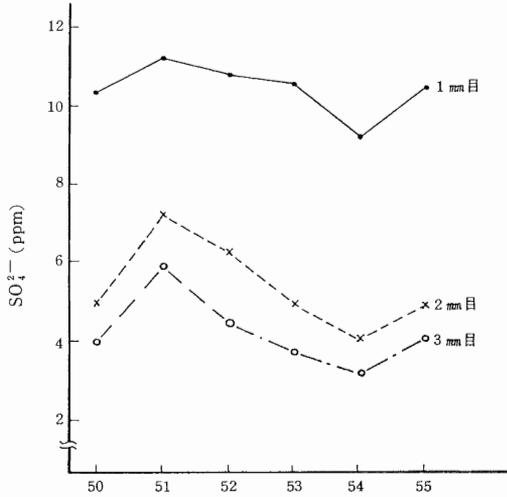


Fig. 3 硫酸イオンの経年変化

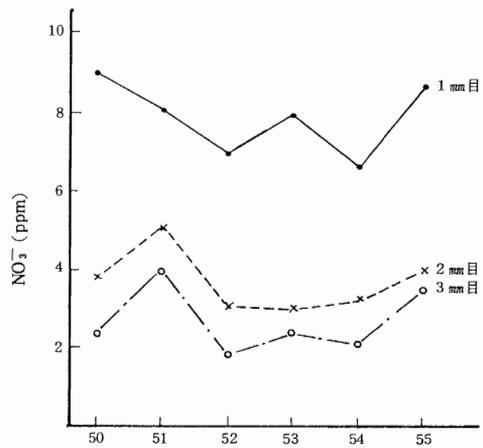


Fig. 4 硝酸イオンの経年変化

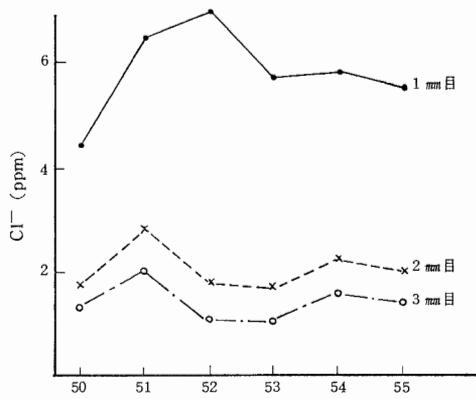


Fig. 5 塩素イオンの経年変化

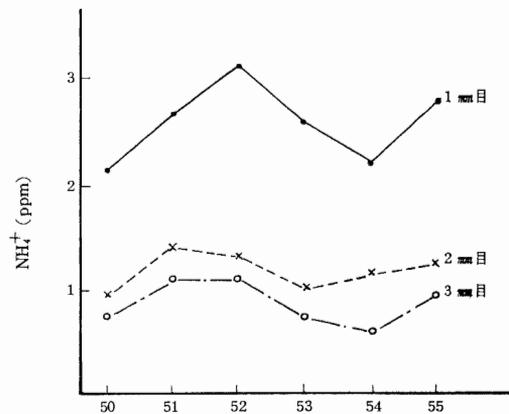


Fig. 6 アンモニウムイオンの経年変化

pH値年平均値の経年変化は、非常に低かった50・51年に比べて52年以降は、やや中性側であり、かつ横ばい状態である。

硫酸イオン・硝酸イオン濃度は、年々減少の傾向であったが55年はやや高くなった。

pH4未満の酸性降雨日数を、月別・年別にまとめた

のがTable 2である。酸性降雨の多い時期は年度により異なっており、6・7月などの梅雨期に多い場合と、季節による特徴があまりはっきりしない場合とがある。また、pH4未満の酸性降雨日数は50・51年が多く、52年以降はほぼ横ばい状態であったが、55年は少し増えた。

Table 2 pH4未満の酸性降雨日数の推移

年	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	計
50	1		1	3	1	6(1)	6(1)		1	1	2		22 (2)
51		1	3(2)	2	3(1)	4(1)	3	4	4				24 (4)
52		1	1		3	5	3	3			1		17 (0)
53			1	1	1	3(1)	1		5	1			14 (1)
54		1		1	1(1)	2	3	2	3	1			14 (1)
55				2	2	1	5(1)	6(1)		1			17 (2)
計	1	3	6(2)	9	11(2)	21(3)	21(2)	15(1)	13	4	3		108(10)

※ ( ) は pH3.5未満降雨日数

#### 4.2 雨水成分相互の関係

雨水中のpH値を低くしている物質が何であるかを究明することや、雨水成分相互の関係を検討することは、“いわゆる酸性雨”の発生メカニズムを解明する上で重

要なことである。そこで、年別・降雨区分別(降り始め1mm目, 2mm目, 3mm目)に各成分相互の単相関係数を求め、相関の有無を検討した。

Table 3 水素イオン濃度と各物質との単相関係数 (1mm目)

年	電気伝導度	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	検体数
50	0.93	0.59	0.78	0.25*	0.59	41
51	0.87	0.78	0.82	0.35*	0.75	48
52	0.51	0.27*	0.26*	0.12*	0.04*	44
53	0.52	0.25*	0.25*	0.00*	0.15*	45
54	0.85	0.68	0.72	0.26*	0.60	43
55	0.80	0.53	0.39	0.04*	0.51	54

\* 1%有意水準 有意ではない

Table 4 水素イオン濃度と各物質との単相関係数 (pH4未満)

年	電気伝導度	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	検体数
50	0.84	0.46	0.74	0.33*	0.49	48
51	0.91	0.79	0.89	0.41	0.79	51
52	0.78	0.58	0.70	0.39*	0.52	25
53	0.65	0.25*	0.71	0.04*	0.37*	24
54	0.82	0.71	0.75	0.23*	0.60	26
55	0.84	0.57	0.51	0.18*	0.44*	31

\* 1%有意水準 有意ではない

水素イオン濃度と各物質との単相関係数を年別にまとめた一例を Table 3 に示す。また、酸性降雨の原因物質をより明らかにするため、pH 4 未満の降雨のみをまとめた結果を Table 4 に示す。

すでに年報<sup>2)</sup>に報告したように年度や降雨区分により少し異なっているが、水素イオン濃度と相関の高いのは、硝酸イオンや硫酸イオンであり、低いのは塩素イオンである。また、酸性物質を中和する動きをして pH 値に影響を与えていると思われるアンモニウムイオンは、水素イオンとの間に正の相関関係が認められることが多かった。しかし、アンモニウムイオンは、硝酸イオンや硫酸イオンとの単相関係数が非常に大きかったことを考慮して、偏相関分析を試みた。硫酸イオンと硝酸イオンを背景にした、水素イオンとアンモニウムイオンとの偏相関係数を求めた一例を Table 5 に示すが、両者の相関関係は認められないか、または負の関係が見られた。

Table 5 水素イオン濃度とアンモニウムイオンとの偏相関係数

項目 年	降り始め 1mm 目		2mm 目	
	偏相関係数	検体数	偏相関係数	検体数
50	-0.09	41	-0.01	37
51	-0.06	48	-0.43	38
52	-0.28	44	0.02	34
53	-0.09	45	-0.50	34
54	-0.03	48	-0.35	35
55	0.18	54	-0.67	47

※ 硫酸イオンと硝酸イオンを背景

次に、水素イオン濃度に対する各物質の影響をより明らかにするため、水素イオン濃度(Y)を従属変数とし、硫酸イオン・硝酸イオン・アンモニウムイオン等を説明変数として、年別・降雨区分別に重回帰分析を試みた結果の一例を Table 6 に示す。

Table 6 水素イオン濃度を従属変数とした重回帰分析 (2mm 目)

年	B1	B2	B3	A	重相関係数	検体数
50	2.4	117	-0.6	60.3	0.58	37
51	12.8	157	-41.7	-1.2	0.92	38
52	6.4	62	0.9	11.0	0.82	34
53	2.0	21.6	-30.0	11.5	0.86	34
54	10.5	11.0	-9.2	-1.6	0.95	35
55	9.6	11.9	-34.4	9.5	0.82	47

※  $Y = B_1 X_1 + B_2 X_2 + B_3 X_3 + A$   
 $Y$   $[H^+]$  g イオン当量 /  $\ell \times 10^{-6}$   
 $X_1$   $SO_4^{2-}$  ppm  
 $X_2$   $NO_3^-$  ppm  
 $X_3$   $NH_4^+$  ppm

回帰係数・偏相関係数・重相関係数から判断すると、水素イオン濃度に対して、アンモニウムイオンは負の影響を与えている時と、あまり影響を与えていない時があることや、硝酸イオンは大きな影響を与えている場合が多いことがわかった。

#### 4.3 イオンバランス

各イオン濃度 (PPM) をグラムイオン当量 /  $\ell$  の単位に換算して、陰イオンの構成比や陽イオンと陰イオンとのバランスについて検討した。

##### 4.3.1 陰イオン構成比

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、pH 別 (pH 4 未満、pH 4~pH 5 未満、pH 5 以上) や降雨区分別に違いをみてみた。

昭和 50 年から 52 年までの降雨については、すでに年報<sup>2)</sup>に報告してあり、53 年以降の降雨についても同じような傾向であった。

すなわち、pH 5 以上の降雨では、硫酸イオンの比率が 40~60% であり硝酸イオンの比率が低く、塩素イオンの比率の高い場合が多い。それに対し、pH 4 未満の降雨では、塩素イオンの比率が低く硝酸イオンの比率の高い場合が多く、この傾向は酸性降雨の多い 6 月~7 月の降雨においてより顕著であった。

##### 4.3.2 陽イオンと陰イオンのバランス

陽イオン濃度 ( $[H^+] + [NH_4^+]$ ) と陰イオン濃度 ( $[SO_4^{2-}] + [NO_3^-] + [Cl^-]$ ) とのバランスについて検討した。

1mm 目の降雨では、pH にあまり関係なく陰イオン濃度が陽イオン濃度の 2~4 倍のことが多かった。水素イオンやアンモニウムイオンと結合している以外の陰イオンは、ナトリウムイオン・カリウムイオン・カルシウムイオン等と結びついて、中性塩として存在していたことが推定できる。

また、pH 4 未満の降雨では、陰イオン濃度は陽イオン濃度の 1~2 倍とイオンバランスは、ほぼつり合っている場合が多かった。

#### 4.5 酸性降雨出現日の気象的特徴

酸性降雨等による人体影響発生を未然に防止する目的

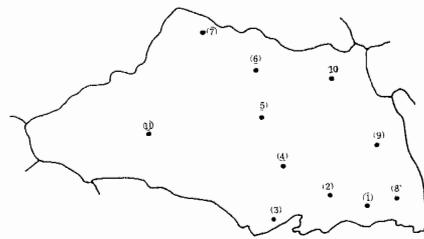


Fig. 7 埼玉県内雨水測定地点

で、県では「埼玉県酸性降雨暫定実施要領」を作り、熊谷他県内10地点で、雨水のpH測定を行っている。昭和55年度の測定結果<sup>3)</sup>より、埼玉県内数地点以上で、pH4未満の降雨出現日を選び、酸性降雨と気象条件の関係について検討を試みた。

湿性大気汚染は気象条件と強い関係があると言われ、49・50年の人体影響発生日の気象の特徴については、関東地方公害対策推進本部大気部会「報告書等<sup>4)5)6)7)</sup>に記載されており、これらを参考にして県内での酸性降雨日の気象条件を検討した。

なお県内広域で酸性降雨出現日のpH値をTable 7に示す。ただしpH値は各地点で測定した検体中の最低値のみを示した。

#### 4.5.1 気象条件の検討

酸性降雨日の気象条件をまとめたものをTable 8に、天気図をFig. 8に示す。

気圧配置・前線の位置により分類<sup>3)</sup>した天気図の型は、F<sub>2</sub>(本州付近を通過中の前線)F<sub>3</sub>(本州南沖に停滞する前線)L<sub>3</sub>(本州南沖の低気圧)であり、北からのオホーツク海高気圧が強く張り出し、北東気流による寒気が流れ込み、前線は関東南岸沿、北緯34°~35°付近に停滞していることが多かった。そして500mb・850mb及び地上天気図から気圧系の移動をみると、

Table 7 埼玉県内各地点でのpH測定結果

(昭和55年)

番号	S 55 月/日 地点名	(昭和55年)				
		6/20	7/11	7/18	8/20	8/20
①	川口	4.67	3.75	3.82	3.15	3.69
②	浦和	3.70	3.92	3.38	3.70	3.86
③	所沢	4.1	3.75	3.60	3.80	3.63
④	川越	4.40	3.68	3.61	3.40	3.35
⑤	東松山	3.5	3.8	-	4.0	-
⑥	熊谷	3.57	3.92	3.93	5.60	4.45
⑦	本庄	4.4	-	3.5	4.2	4.0
⑧	草加	4.3	4.1	4.2	-	-
⑨	春日部	3.9	4.4	-	-	-
⑩	加須	4.2	4.2	4.3	4.2	-
⑪	秩父	7.2	-	7.2	-	4.9

ブロッキング高気圧と呼ばれる優勢な高気圧の停滞が見られることが多かった。

前線の影響でくずついた天気であり、霧雨やごく弱い小雨が断続的に降り、数時間で降雨量1mmといった降雨状況であった。

人体影響発生日には霧の発生が見られたが、これらの日には霧は発生していない。しかし浦和及び熊谷気象台での視程は5km以下の日が多く、視程は悪かった。

Table 8 酸性降雨日の気象条件

項目	月日	6/20		7/11		7/18		8/20		8/21	
		L <sub>3</sub>		F <sub>2</sub>		F <sub>2</sub>		F <sub>3</sub>		F <sub>2</sub>	
天気図の概況	型	本州の南岸沿に梅雨前線が停滞し、前線上に弱い低気圧がある。		低気圧の東進に伴い、梅雨前線は北上し、関東地方南岸に停滞する。		低気圧が北陸付近を東進するに伴い、前線が関東付近を東進する。		秋雨前線が本州南岸沿いに停滞している。		秋雨前線が北上し関東南部に停滞している。	
前線の位置	位置	N 32°~33°		N 34°付近		N 35°		N 34°付近		N 35°	
降雨状況	状況	日中霧雨又はごく弱い小雨、21時以降は1~2mm/hの雨		早朝から日中にかけて、断続的にごく弱い小雨		午後から夜半にかけて、霧雨又はごく弱い小雨		午後から小雨、地域により一時やや強く降った所もある		夕方から夜半にかけて1mm/h以下の小雨	
地点	浦和	熊谷		浦和		熊谷		浦和		熊谷	
	時間	9時15時	9時15時	9時15時	9時15時	9時15時	9時15時	9時15時	9時15時	9時15時	9時15時
視程 (km)		5.4	15.25	3.5	4.025	4.4	50.40	8.8	60.40	4.56	5.5
湿度 (%)		90.96	91.84	93.93	95.93	95.96	86.84	80.92	80.91	85.91	84.95
気温差 (15時~9時)		0.6	1.6	1.4	1.6	0.7	1.6	-2.0	-1.7	0.2	1.3
日最高气温 (°C)		19.6	18.2	24.2	23.5	19.9	20.6	25.9	25.1	27.4	26.8
日平均風速 (m/s)		1.9	0.8	1.8	0.8	1.5	0.8	1.5	0.7	1.7	0.8
主風向		NNW ~ NNE	NNE	NE~ENE 夕方から SE~ESE	E~SE	NE~ ENE	N E	NW~ ENE	NNW ~ NNE	午前中 NW 午後E	N E

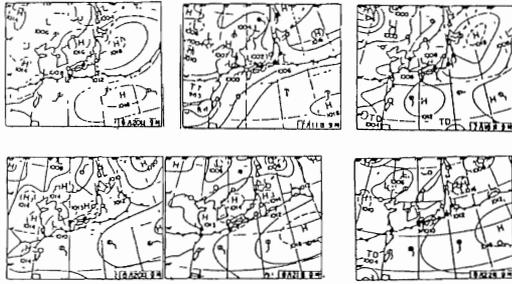


Fig. 8 酸性降雨日の天気図

日中の気温はあまりあがらず、15時と9時の気温差2℃以下と小さく、また、日中の湿度は80%以上で、15時と9時の湿度差は12%以下と少なかった。

日平均風速は2m/sec以下と弱く、北又は東よりの風が卓越していた。

4.5.2 大気安定度と上層風の検討

茨城県館野の高層気象台の9時・21時のラジオゾンデ観測結果から作成された気温の状態曲線図により、大気安定度を検討した。その結果をまとめたものがTable 9である。

人体影響発生日には、1,000m以下に逆転層もしくは等温層が存在しており、大気が非常に安定していたことから、大気安定層が人体影響発生の要因のひとつと言われているが、6月20日を除いて、1,000m以下には等温層が存在しており、大気が安定であったことがわかる。

Table 9 酸性降雨日の大気安定度 (昭和55年)

月/日 時間	6/20		7/11		7/18		8/20		8/21	
	9時	21時	9時	21時	9時	21時	9時	21時	9時	21時
逆転層又は等温層の存在(m)	なし	なし	等温層 200~600	逆転層	逆転層	等温層 地上~200	等温層 300~500	逆転層	等温層 2,300~2,600	等温層 200~500
気温減率(℃/100m)	0.54	0.59	0.50	0.37	0.37	0.39	0.58	0.27	0.54	0.37

また、これらの日の前後でも、逆転層・等温層が存在しており、大気の安定な状態が続いていたと言える。例えば6月19日21時に等温層が、7月10日21時・7月12日9時に等温層及び逆転層の存在が観測されており、これ以外の日でも同様の状態であった。

大気安定度の目安に使われる気温減率をも表に示したが、これは地上と850mb(約1,500m)の温度差(単位℃/100m)を表しており、0.59℃/100m以下と小さく安定度が強かったことを示している。

次に、館野高層気象台の観測結果より作成された高度

Table 10 酸性降雨日の上層風 (昭和55年)

月/日 時間	6/20	7/11	7/18	8/20	8/21
9時	地上付近 N~NE 800m~2,000m 付近S さらに上空ではW よりの風	地上から1,000m 付近 ENE~ESE 1,000m以上の 上空 Sよりの風	地上付近 NE 500m E 1,000m以上の上 空 S~SE	地上から500m E~ESE 1,000m~ 2,000m Sよりの風	地上から1,000m 付近 ENE~NE 1,500m以上の上 空 Wよりの風
21時	地上付近 NE 500mから上空に かけて SSE~ESE	地上から 1,500m Sよりの風 さらに上空では Wよりの風	地上から上空まで Sよりの風	地上から 1,000m付近 NE~N さらに上空では Wよりの風	地上付近 ENE 500m~1,500m SE~SSW さらに上空では Wよりの風

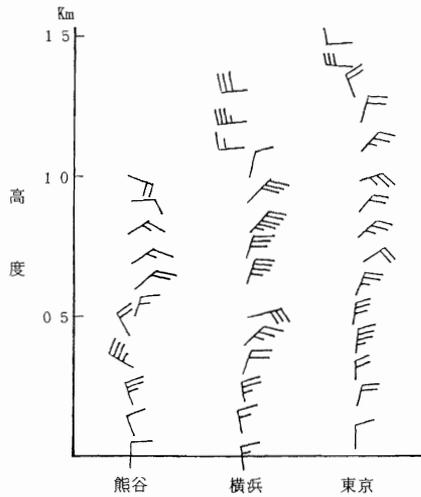


Fig. 9 上層風 (昭和55年8月21日8時)

別風向風速図より上層風の状態を検討し、上層風の特徴をまとめてTable 10に示した。また、東京・横浜・熊谷でのパイバルによる観測結果(8月21日8時)も参考としてFig. 9に示す。

一般的には地上風と1,000 m以上の上層風の風向が一致している時は少なかった。すなわち地上付近では北或は東よりの風であっても、1,000 m付近の上層風では南よりの風であり、さらにその上空では西よりの風であることが多かった。

## 5 ま と め

“いわゆる酸性雨”の原因解明の一環として、降り始めから順次1 mm毎に雨水採取し、その成分分析を行い、雨水成分濃度の経年変化や水素イオン濃度に影響を及ぼしている物質・汚染物質相互の関係・イオンバランス等について検討した結果を報告した。また、昭和55年度埼玉県で広域にわたり酸性降雨の見られた日について、

気象の特徴を検討した結果、次のことが言えた。関東南岸沿北緯 $34^{\circ}\sim 35^{\circ}$ 付近に前線が停滞しており、前線の影響で霧雨またはごく弱い小雨という降雨状況で視程も悪かった。気温は日中になっても上らず、湿度も高かった。地上では東もしくは北よりの風が卓越しており、風速も弱かった。1,000 m以下には等温層が存在しており、気温減率も小さく大気が安定していた。一般的には地上風と1,000 m以上の上層風の風向が一致している時は少なかった。

しかし、上述したのと同じ気象条件下でも、低pH値が見られない場合もあり、これらの原因としては、大気中の汚染物質濃度・降雨状況・局地的気象要因等が考えられ、今後検討していかねばならない。

ただ、降雨の酸性現象が改善されない現状を考えると、酸性化した雨水の自然界(土壌・植物・湖沼)への長期的影響が懸念され、そのための基礎資料を得る目的にあった雨水採取法(1雨全量・1カ月間の全降水量)もあわせて検討を行う必要がある。

## 参 考 文 献

- 1) 埼玉県公害センター年報：第3号 (1976)
- 2) " : 第5号 (1978)
- 3) 昭和55年度酸性降雨測定結果：埼玉県大気保全課会議資料
- 4) 関東地方における“いわゆる酸性雨”について：関東地方公害対策推進本部大気汚染部会 (1975)
- 5) 昭和50年度関東地方における“いわゆる酸性雨”について：関東地方公害対策推進本部大気汚染部会 (1976)
- 6) 関清宣：いわゆる酸性雨の予報：大気汚染研究10 (4)283 (1975)
- 7) 湿性大気汚染調査総合報告書(総括編)環境庁(1981)
- 8) 昭和55年度埼玉県大気汚染予報報告：日本気象協会 東京本部