

湿性大気汚染調査 (第二報)

大気科・特殊公害科

「いわゆる酸性雨」の原因究明の一環として、雨水のPH・電気伝導度・硫酸イオン・硝酸イオン・アンモニウムイオン・塩素イオン等の測定を続けている。降雨別の平均値や雨水成分間の相関性について、前年度との比較をしながら低PH値をもたらす原因が何であるか検討を試みた。50年度の場合は硝酸イオンが、51年度の場合は硫酸イオンや硝酸イオンが、PHを低くする原因物質として強く働いていると思われる。

1 まえがき

酸性雨の原因物質の解明の一環として、降雨毎の成分測定を引き続き行っているため、その結果をまとめて報告する。又、昭和49年・50年の測定結果から低PH値の降雨が6・7月の梅雨期に多いことや、この時期に健康被害の発生が見うけられたことを考慮してこの梅雨期にかけて埼玉県内の数カ所でも雨水成分の測定を実施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 (埼玉県公害センター) ……昭和51年1月～12月
川口 (川口市公害センター)
東松山 (東松山市役所) ……昭和51年6月～8月
熊谷 (熊谷市役所)

3 調査項目及び分析方法

前年度と同様で、詳細な年報(1)に記載したとおりである。

4 結果及び考察

4.1 雨水成分常時測定結果について (浦和)

降り始めから順次採取できた検体について年間の測定結果をまとめたものがTable Iである。

Table I 雨水成分濃度の年平均値
(浦和)

測定項目	降雨区別		降雨区別	
	降り始め1mm目 平均値	2mm目 最大値	2mm目 平均値	3mm目 平均値
PH	4.02	3.22	3.96	4.06
水素イオン濃度 $[H] \times 10^5$	9572	6026	10.95	8.75
電気伝導度 ($\mu S/cm$)	920	383.5	66.6	53.3
硫酸イオン (ppm)	119	44.0	7.2	5.9
硝酸イオン (ppm)	81	46.4	5.1	4.1
塩素イオン (ppm)	65	32.8	2.9	2.1
アンモニウムイオン (ppm)	2.66	10.55	1.43	1.12
採取回数	48		39	33

PH値の1mm目の平均値は4.02で2mm目が3.96と1mm目より低くなっており、3mm目は4.06である。50年度の場合1mm目3.93、2mm目が4.04、3mm目4.10と順次高くなっており、1mm目については50年度の方が低い値である。

硫酸イオンの1mm目の平均値は119ppmで前年度の1014ppmより少し高い値である。又硝酸イオンの1mm目は81ppmで前年度の90ppmより少し低い。硝酸イオンの1mm目を除いて全体的に各イオンは前年度の平均値より本年度の平均値の方が高い傾向にある。このことは、総塩分濃度の測定値である電気伝導度の結果からもいえる。

降り始め1mm目の濃度を1として降雨順序別に各汚染質を比較した結果をFig 1に示す。PHを除いた各汚染

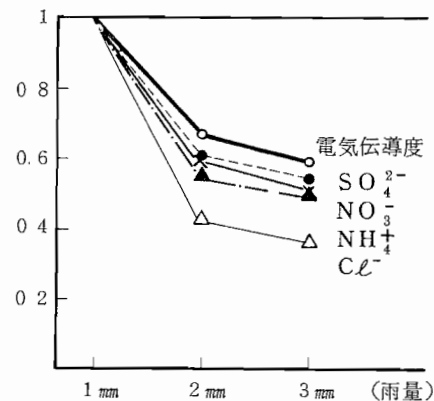


Fig 1 降雨順序別濃度比

は降り始めから順次濃度が低くなっていき、前年度とよく似た傾向を示す。

4.2 PH値の季節的変動について

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ものがTable IIである。

Table II PH階級別出現頻度数

PH \ 月	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	計
3.00~3.49			2		1	1							4
3.50~3.99		1	1	2	2	3	3	4	4				20
4.00~4.49		2	3	3	1	6	2		1	1	2		21
4.50~4.99					1	3	1	1		3	1		10
5.00以上						1	2	1					4
降雨測定日数	0	3	6	5	5	14	8	6	5	4	3	0	59

50年度の場合67月の梅雨期に集中して低PH値の雨が多かったが、51年度は必ずしもそうではなくあまり季節的な特徴が見られない。この理由には気象条件や大気汚染濃度等の影響が考えられる。今後この理由を検討していくことが、酸性降雨発生メカニズムの解明に重要なことと思う。

4.3 雨水成分相互の関係について

Table III N Vは1mm目・2mm目・3mm目の降雨について、各汚染質相互の単相関係数を求めてまとめたものである。

雨水成分相互の単相関係数

Table III 1mm目

導電率	0.87				
SO ₄ ²⁻	0.78	0.96			
NO ₃ ⁻	0.82	0.91	0.90		
Cl ⁻	0.35	0.67	0.71	0.45	
NH ₄ ⁺	0.75	0.89	0.90	0.91	0.53
	H ⁺	導電率	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻

N = 48

Table VI 電気伝導度からイオン成分濃度の換算式

項目 \ 降雨区別	1mm目	2mm目	3mm目
SO ₄ ²⁻	y = 0.115x + 1.29	y = 0.092x + 1.11	y = 0.093x + 1.00
NO ₃ ⁻	y = 0.104x - 1.46	y = 0.098x - 1.43	y = 0.113x - 1.97
NH ₄ ⁺	y = 0.026x + 0.28	y = 0.024x - 0.18	y = 0.024x - 0.15

x : 電気伝導度 (μS/cm)

y : 各イオン濃度 (PPM)

Table IV 2mm目

導電率	0.96				
SO ₄ ²⁻	0.83	0.94			
NO ₃ ⁻	0.91	0.91	0.86		
Cl ⁻	0.61	0.74	0.70	0.56	
NH ₄ ⁺	0.77	0.89	0.94	0.87	0.72
	H ⁺	導電率	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻

N = 39

Table V 3mm目

導電率	0.98				
SO ₄ ²⁻	0.92	0.95			
NO ₃ ⁻	0.93	0.96	0.93		
Cl ⁻	0.44	0.56	0.56	0.47	
NH ₄ ⁺	0.88	0.93	0.94	0.95	0.54
	H ⁺	導電率	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻

N = 33

相関の有無について99%の信頼度でF検定を行った結果、1mm目 (n=48) 0.368、2mm目 (n=39) 0.408、3mm目 (n=33) 0.443以上の単相関係数であれば、相関関係は成立する。

4.3.1 水素イオン濃度 (PH) と各物質について

電気伝導度・硝酸イオン・硫酸イオン・アンモニウムイオンとの相関が高く、なかでも硝酸イオンとの相関は非常に高い。すなわちPHの低い雨水は汚染物質を多く含み、特に硝酸イオンや硫酸イオンがPH値を低くする原因物質として働いていると思われる。

4.3.2 電気伝導度と各物質について

硫酸イオン・硝酸イオン・アンモニウムイオンと電気伝導度との相関は非常に高い。そこで両者の回帰式を求めることにより、測定の容易な電気伝導度の測定値からおおよそのイオン濃度を推定できるのではないかと思う。換算式をTable VI に示す。ここでxは電気伝導度 (μS/cm) yは推定されるイオン成分濃度 (PPM) である。

4.3.3 汚染成分相互間について

硫酸イオンはアンモニウムイオンや硝酸イオンと非常に相関が高い。又、硝酸イオンもアンモニウムイオンとの相関が高い。前述したように硫酸イオンや硝酸イオンは酸として働き、低PH値の原因物質になっている一方、アンモニウムイオンと結びついて塩の形でも相当量存在していることが推定される。

塩素イオンはどの物質とも相関がよくなくて、他の物質と異なった傾向を示している。

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PH 4以下のデータのみを取り出して相互間の相関係数を求めたものがTable VIIである。前述した1mm目・2mm目・3mm目の結果とよく似た傾向である。

Table VII PH 4未満

導電率	0.91					
SO ₄ ²⁻	0.79	0.96				N=51
NO ₃ ⁻	0.89	0.94	0.88			
Cl ⁻	0.41	0.67	0.72	0.48		
NH ₄ ⁺	0.79	0.93	0.95	0.89	0.64	
	H ⁺	導電率	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	

4.3.5 重回帰分析について

水素イオン濃度に影響を及ぼす因子はいくつかあるが、その中で最も強く影響を与えると思う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(Y)を従属変数として、硫酸イオン(X₁)や硝酸イオン(X₂)に対する重回帰分析(Y=A₀+A₁X₁+A₂X₂)の結果はTable VIIIのとおりである。99%の信頼度で重相関係数のF検定を行った結果いずれも有意であった。回帰係数をみると、水素イオンに対しては硫酸イオンより硝酸イオンの方がより影響を与えていることが推定される。

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

$$Y = A_0 + A_1 X_1 + A_2 X_2$$

	A ₀	A ₁	A ₂	重相関係数	検体数
1 mm 目	-10.6	3.37	8.17	0.823	48
2 mm 目	13.9	4.17	13.3	0.905	38
3 mm 目	1.58	8.24	9.15	0.947	33
PH 4未満	78.9	0.63	11.1	0.887	51

(注) X₁ SO₄²⁻ (ppm)
 X₂ NO₃⁻ (ppm)
 Y H⁺ (×10⁶)

同様に昭和50年度の雨水についても重相関係数を求めてみた結果、重相関係数は50年度より51年度の方が強いことがいえた。

次に、酸性物質を中和する働をしてPH値に影響を大きいアンモニウムイオンと、水素イオンと、陰イオンとの関係について検討してみた。

水素イオンとアンモニウムイオンの単純相関係数は、1mm目で0.75で、強い相関関係があるように推定される。しかし、アンモニアが硫酸や硝酸と非常に反応性が強いことや、アンモニウムイオンと硫酸イオンや硝酸イオンとの単相関係数の非常に高いことを考慮して、三者の関係を、偏相関で求めてみた。

降り始め1mm目についての偏相関係数をTable IXに示す。この表からみてもあきらかなように、硫酸イオンを背景とした水素イオンとアンモニウムイオンとの偏相関係数は0.17であり、硝酸イオンを背景とした水素イオンとアンモニウムイオンとの偏相関係数は、0.02と実際には両者間の相関は低いことがわかった。同様のことが、2mm目・3mm目・PH 4未満の降雨についてもいえる。

Table IX 偏相関係数

(1 mm 目 n=48)			
H ⁺ -SO ₄ ²⁻ -NH ₄ ⁺		H ⁺ -NO ₃ ⁻ -NH ₄ ⁺	
H ⁺ -SO ₄ ²⁻	0.38	H ⁺ -NO ₃ ⁻	0.49
H ⁺ -NH ₄ ⁺	0.17	H ⁺ -NH ₄ ⁺	0.02
SO ₄ ²⁻ -NH ₄ ⁺	0.75	NO ₃ ⁻ -NH ₄ ⁺	0.79

4.4 埼玉県内の測定結果について

4.4.1 雨水成分濃度について

埼玉県内の4カ所・熊谷・東松山・川口・浦和について、昭和51年6月～8月の期間中雨水成分の測定を行った。測定地点により検体数等に差があり、単純には比較できないと思われるが、以下各成分について若干の検討を試みた。

降り始めの1mm目について、平均値を比較したものが、Table Xである。比較検討の資料として人体影響の発生が見られた昭和50年の浦和の同時期のデータも示した。

(n=16)となり、中性に近い値であり他の地点と異なった現状である。

硫酸イオンは測定点中で川口の濃度が非常に高い。しかしこの硫酸イオンはPH値との関係でみてみると、酸として働き低PH値の原因となるよりも、中性塩として存在しているのではないかと思う。又、浦和や東松山では、低PH値の時硫酸イオンの濃度の高い時が多く、低PH値をもたらす原因物質のひとつとなっている。

硝酸イオンについても測定地点の中では川口が一番濃度が高い。硫酸イオンと同様に酸としてより中性塩の形で存在しているのが多いと思われる。

Table X 雨水成分濃度の平均値

(降り始め 1mm目)

項目 地点	PH		電気伝導度	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	検体数
	平均値	最低値						
熊谷	4.36	3.67	77.0	12.0	8.3	3.2	3.37	25
東松山	3.76	3.1	95.9	11.1	8.6	3.5	3.80	11
川口	4.77	3.55	107.7	19.6	10.9	7.1	2.68	17 (6~7月)
浦和 (51年)	4.03	3.22	83.7	10.8	7.8	4.4	2.72	26
浦和 (50年)	3.76	3.08	105.6	13.2	11.1	4.2	2.71	16

測定期間 6～8月

まずPHについて見てみると、この期間中東松山が一番低いPH値を示しており、次いで浦和である。

人体影響の発生と低PH値とはかなり密接な関係があると言われているが、一方、東松山や浦和のように低PH値であるが、人体影響の発生がみられなく、必ずしも低PH値と人体影響の発生とは結びつかないともいえる。

又、川口の場合全般的には高PH値の場合が多いため、降雨測定日17日のうちで6月3日の異常に低いPHを除いて平均してみると、1mm目のPH6.59

塩素イオンの測定源には人為的なものと海塩粒子によるものがある。川口が一番高く内陸部にいくにつれて濃度が低くなっている。このことは海からの影響が強く考えられる。塩素イオンの場合、PH値にはあまり関係がない。

アンモニウムイオンについては、地点による差はあまり見られない。

4.4.2 水素イオンと各物質との相関について

地点別による降雨成分のちがいを把握するため、降り

Table XI 水素イオンと各物質との相関係数

(降り始め 1mm目)

項目 地点	電気伝導度	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	N	1%有意水準 での相関係数
熊谷	0.26	-0.01	0.01	-0.10	-0.11	25	0.51
東松山	0.89	0.79	0.73	0.33	0.17	11	0.74
川口	0.58	0.50	0.35	-0.17	0.73	17	0.61
浦和 (51年)	0.95	0.91	0.87	0.66	0.82	26	0.50
浦和 (50年)	0.96	0.51	0.92	0.23	0.58	16	0.62

始め1mm目の雨水成分濃度の平均値を比較検討した結果を前述したが、次に1mm目について、水素イオン濃度と各物質との単相関係数を求めてみた。その結果をTable XIに示す。測定数が異なるため相関の高低を判断するため1%有意水準での相関係数を参考値として記載した。

水素イオン濃度と相関の高い物質、すなわちPHを低くする要因として働いている物質は、地点により相当異なっているように思われる。浦和の場合、51年度では硫酸イオンや硝酸イオンが、又、県下で健康被害の発生した50年度では硝酸イオンとの相関が非常に高い。以上のように50年度と51年度とでは、水素イオン濃度と相関の高い物質にちがいが見られることが注目される。東松山の場合も、硫酸イオンについて硝酸イオンとの相関が高い。

又、川口や熊谷は硝酸イオンと水素イオンとの相関の低いのが目立つ。

低PH値をもたらす原因物質をよりはっきりさせるためPH4未満の降雨について、水素イオン濃度と各物質との相関係数を調べた。その結果はTable XIIのとおりである。

時間帯や降雨強度が異なるため、同一時間の雨水中の汚染質の県下の分布を把握するのはむづかしい。

5 あとがき

昭和51年度の雨水成分測定の結果から次のようなことがいえる。

50年度では、6・7月の梅雨期に集中して低PH値の雨が多かったのに、51年度では梅雨期のみならず他の季節にも多かった。

PHの低い雨水は、汚染物質が多く、特に硝酸イオンや硫酸イオンがPHを低くする原因物質として働いていると思われる。

アンモニウムイオンは、硫酸イオンや硝酸イオンとの相関が良いが、塩素イオンはどの物質とも相関があまり良くない。

健康被害の発生した50年6～8月の降雨では、水素イオンと硝酸イオンとの相関が高いのに対し、51年の同時期では、硝酸イオンや硫酸イオンとの相関が高いなど少し差が見られる。

人体影響に密接な関係のある有機性の刺激物質の測

Table XII 水素イオンと各物質との相関係数

項 日 地 点		(PH 4 以下の降雨)						1%有意水準 での相関係数
		電気伝導度	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	N	
熊	谷	0.86	0.67	0.81	0.16	-0.11	9	0.80
東	松	0.97	0.97	0.96	0.81	0.69	8	0.83
浦	和	0.96	0.92	0.93	0.64	0.88	24	0.52
浦	和	0.91	0.49	0.83	0.50	0.54	34	0.44
	(51年)							
	(50年)							

浦和の場合、Table XI、XIIを比べてみると同じような傾向である。すなわち降り始め1mm目とPH4未満のデータとほとんど差がなく、硫酸、硝酸、アンモニウムイオンとの相関が高い。東松山も、PH4未満の降雨では、硫酸・硝酸イオンとの相関非常に高い。

又、熊谷のPH4未満の降雨では、硝酸イオンとの相関が高く、1mm目のデータと相当異なっているのが注目される。川口のPH4未満の降雨例が少なすぎたので比較検討から省いた。

浦和の場合1年間を通じて測定しているが、その他の地点では短期間の調査だったのでデータ数も少なく、今後調査をつみかさねていなくては、地域差による汚染の実態についてははっきりしたことはいえない。又、降雨

定等の体制を整えることが今後の課題である。

- (1) 埼玉県公害センター年報 第3号
(昭和51年)