

湿性大気汚染調査

大気騒音部大気科
大気騒音部特殊公害科

昭和49年7月に関東地方の広域に発生した「いわゆる酸性雨」による健康被害に伴い、その原因究明の一環として雨水の調査を行なった。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行ない、雨の降りすすむにつれての濃度変化やpH値の季節的変動や雨水成分間の相関性について調べ、低pH値をもたらす原因が何であるか検討を試みた。

1 まえかき

関東地方の広域にわたり「いわゆる酸性雨」による人体影響一目かしみる・目の充血・涙が出る一が発生したのは昭和49年7月3日で、それ以後散発的に発生している。埼玉県でも県北部を中心に広範囲にわたり目への刺激等の健康被害が発生し、被害届出者数は49年度で1,436人、50年度で54人にも達した。我々は酸性降雨原因解明や主たる汚染物質の把握のために、雨水の化学成分の測定を続けているので、ここにデータをまとめて報告する。

2 調査期間及び調査地点

昭和50年1月～12月

浦和（埼玉県公害センター）

3 調査項目及び分析方法

3.1 雨水の採取

雨水を定量的かつ連続的に採取できる装置をFig 1に示す。これは東京都ですでに実施されているものを参考に製作指示したものであり、降雨1mm毎に順次連続して雨水の採取ができ、1mmの降雨量に対して140mlの検体を得られる構造である。採水瓶内に中空ガラス玉が入っており、この働きで連続的に採取できる。

3.2 分析方法

pH（水素イオン濃度）…カラス電極法

電気伝導度…導電率計を使用

硫酸イオン…比濁法

硝酸イオン…サリチル酸ナトリウム法

塩素イオン…チオンアン酸第二水銀法

アンモニウムイオン…インドフェノール法

ホルムアルデヒド…アセチルアセトン法

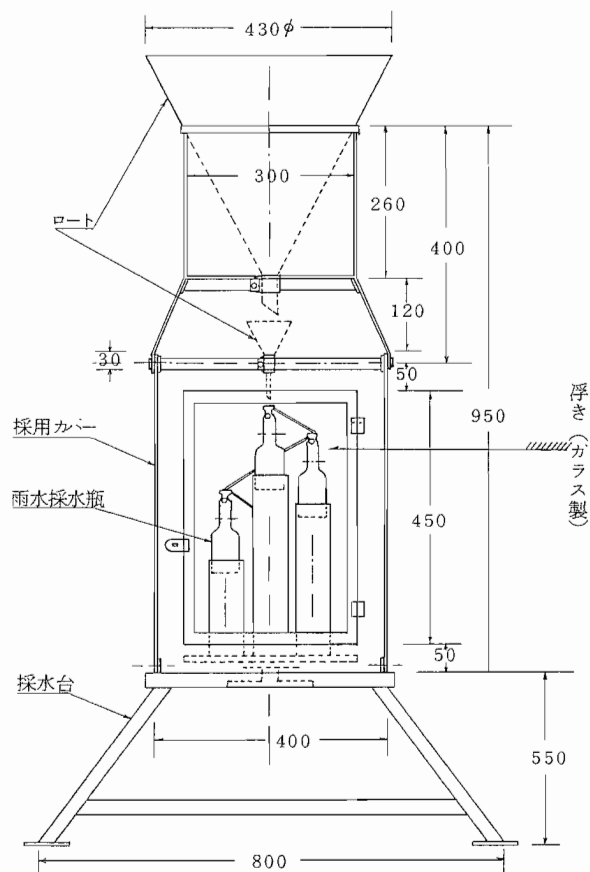


Fig 1 雨水採取装置

Table I 雨水成分測定結果

月 日	降雨	pH	導電率	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	HCHO	備考
7/5	1 mm	3.08	371	208	398	53	530	16	夕方
	2 mm	3.66	775	62	43	05	056	05	
	3 mm	3.67	731	62	44	Tr	074	04	
	4 mm	3.76	613	51	50	04	132	03	
	5 mm	3.98	308	16	24	Tr	066	02	

(注) 導電率 単位 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 25℃
各イオン ppm

Table II 雨水成分濃度の年平均値及び最大値

項目	初期降雨		次期降雨		3 mm目の降雨		4 mm目の降雨	
	平均値	最大値	平均値	最大値	平均値	最大値	平均値	最大値
pH	3.93	3.08	4.04	3.50	4.10	3.57	4.16	3.76
[H] $\times 10^{-6}$	1174	8318	919	3162	801	2692	69.1	173.8
電気伝導度	875	371	50.2	1405	414	1105	316	613
SO ₄ ²⁻	1035	400	50.4	19.4	4.03	14.8	3.24	7.5
NO ₃ ⁻	900	398	376	154	244	7.9	179	50
Cl ⁻	452	12.8	177	7.0	140	80	0.82	32
NH ₄ ⁺	2.17	754	0.97	438	0.76	495	0.50	15.7
検体数	41		37		32		24 (欠測あり)	

(注) pH最大値とは、最低値を意味する。

4 結果及び考察

4.1 雨水成分常時測定結果について

測定結果の一例をTable Iに示す。降り始めから順次採取してきた検体に関して、年間の測定結果をまとめて平均値を比較したものかTable IIである。降り始め1 mm目(初期降雨)についてみると、pHの年間平均は3.93で7月5日の3.08が最低であり、硫酸イオンの平均値は1035 ppmで7月5日の398 ppmが最大であり、硝酸イオンの平均値は90 ppmで最大値は7月5日の雨水である。塩素イオンの平均値は452 ppmで、最大値は

11月19日であり、アンモニアの平均値は217 ppmで最大値は6月25日の雨水である。

雨が降り出すにつれての濃度変化には種々の形態がある。県北部(江南村、深谷市)で被害(43名)の発生があり埼玉県酸性降雨等対策実施要領7条に基づき、一般への周知が行われた6月25日の降雨状況をFig 2に示す。ごく弱い霧雨が降っていた日である。又、情報の伝達(要領6条)の行なわれた7月10日の例をFig 3に示す。午前中降り出した雨が、午後雨足が弱くなるにつれ、pH値が低くなり、各汚染物質の濃度が高くなった例である。

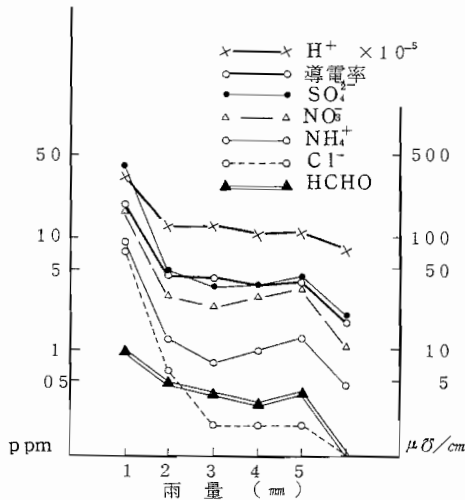


Fig 2 雨水の濃度変化(6月25日)

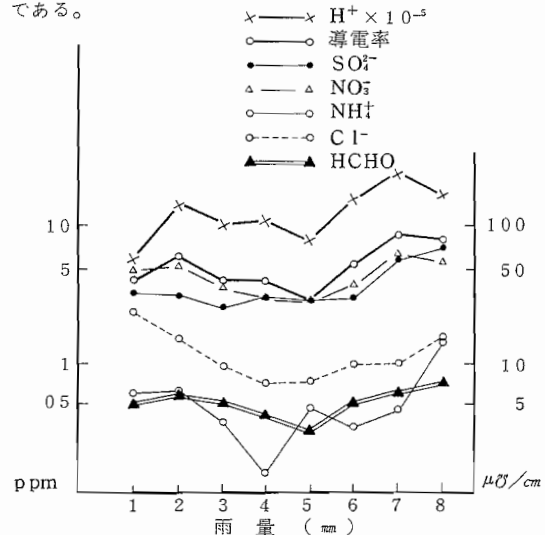


Fig 3 雨水の濃度変化(7月10日)

一般的な傾向を知るために、初期降雨を1として降雨順序別に各汚染質を比較した結果をFig 4に示す。pHを除いたほかの汚染質は、降り始めから順次濃度が低くなる。但しpHに関しては、高くなる場合と低くなる場合の割合は、半々である。

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、各降雨のpH値を月別に整理したのがTable IIIである。この表から6、7月の梅雨期に低pH値の雨が多いことがわかった。

Table III pH階級別出現頻度表

pH \ 月	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	計
3.00~3.49						1	1						2
3.50~3.99	1		1	3	1	5	5		1	1	2		20
4.00~4.49	2	1	2	2	4	2		3	2	3	2	3	26
4.50~4.99									1		1		2
5.0 以上		1	1			1					1		4
降雨測定日数	3	2	4	5	5	9	6	3	4	4	6	3	54

4.3 雨水成分相互の関係について

雨水中のpH値を下けている成分が何であるかを究明することは、「いわゆる酸性雨」の発生メカニズムを解くうえで重要なことと思う。そこで汚染物質相互の相関係数を求めてみた。pHは水素イオン濃度の逆対数で表わしたものであるから水素イオン濃度に換算して計算した。Table IV、V、VIは初期降雨（1mm目）、次期降雨（2mm目）、3mm目の降雨について、各汚染質相互間の相関係数を求めてまとめたものである。

Table IV 初期降雨

導電率	0.930	n = 41				
SO ₄ ²⁻	0.587	0.698				
NO ₃ ⁻	0.775	0.882	0.592			
Cl ⁻	0.249	0.449	0.361	0.343		
NH ₄ ⁺	0.587	0.703	0.836	0.685	0.394	
	H	導電率	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	

Table V 次期降雨

導電率	0.770	n = 37				
SO ₄ ²⁻	0.382	0.777				
NO ₃ ⁻	0.573	0.854	0.766			
Cl ⁻	0.000	0.401	0.606	0.373		
NH ₄ ⁺	0.403	0.761	0.895	0.779	0.538	
	H ⁺	導電率	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	

Table VI 3mm目の降雨

導電率	0.679	n = 32				
SO ₄ ²⁻	0.298	0.810				
NO ₃ ⁻	0.472	0.822	0.748			
Cl ⁻	0.115	0.594	0.663	0.355		
NH ₄ ⁺	0.064	0.656	0.890	0.710	0.669	
	H	導電率	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	

Table VII pH4以下の降雨

導電率	0.84	n = 48				
SO ₄ ²⁻	0.45	0.72				
NO ₃ ⁻	0.73	0.91	0.65			
Cl ⁻	0.33	0.65	0.63	0.59		
NH ₄ ⁺	0.48	0.74	0.90	0.69	0.65	
	H	導電率	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	

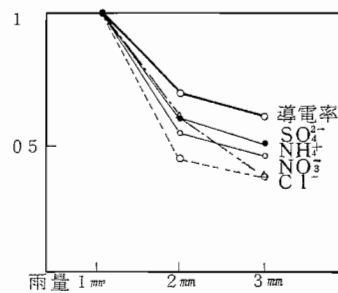


Fig 4 降雨順序別濃度比

要因として、大気中の汚染物質より、炭酸ガスが考えられるためかと思う。

アンモニウムイオンは硫酸イオンや硝酸イオンと強い相関がある。これは大気中のアンモニアの形態が硫酸アンモニア等の塩の形で存在していて、硫酸イオンが酸としてよりも塩の形で存在している割合が大きいことが推定される。

電気伝導度と各汚染物質との関係・塩素イオンを除いて強い相関がある。電気伝導度自体、総塩分濃度を簡単に測定でき、汚染量の指標となるものである。特に相関係数の大きい物質については、電気伝導度を測定するだけで、おおよそのイオン濃度が推定できると思う。たとえば、初期降雨の硝酸イオンについて次の回帰式 $y = 0.1204x - 1.5330$ が推定される。yは硝酸イオン濃度 (ppm)、xは電気伝導度 ($\mu S/cm$) を表わす。

pH値を低くしている原因物質をより正確にするために、全測定検水からpH 4以下のデータのみをとり出し、相互間の相関係数を求めた結果をTable VIIに示す。95%信頼度で有意性の検定 ($n = 48, r = 0.283$) を行なった結果、どの相互関係においても相関関係がある。pH 4以下の場合と、初期降雨の場合と割合にた傾向をしている。

単相関でみるかぎり、pH値への影響は硫酸イオンより硝酸イオンの方が大きいと思われる。今後、水素イオン濃度を従属変数として、硫酸イオンや硝酸イオン等に対する重回帰分析を行ない、低pH値への原因物質をよりはっきりさせたい。

4.4 人体影響発生日について

人体影響発生日の雨水成分濃度について検討を試みた。残念なことに関東地方で被害の発生した日で、浦和で雨水を採取出来た日は、6月25日と7月10日しかない。いずれの日の雨水のpHも低く酸性度が高い。特に6月25日は、熊谷市では3.05を記録した。但し日によって、又地点によっては、pH 3.5未満の低い時でも、被害が発生

しないなど、必ずしもpHと人体影響が結びつかない。

特に降り始めの1mm目の硫酸イオンや硝酸イオン・アンモニウムイオン等の濃度が高い。

又、人体影響発生日の降雨状況は、霧・霧雨の時が多く少量の雨水のサンプリングが困難であり、今後採取法の検討をする必要がある。

人体影響発生日の地上大気汚染状況・気象条件・地上風流線・大気安定度・上層風等については、「昭和50年度 湿性大気汚染調査結果報告書」¹⁾ や「関東地方における『いわゆる酸性雨』について」²⁾ 等に、詳細に記載されているので省略する。

5 あとがき

雨水分析の結果、次のようなことがいえる。

一般的に降り始めの特に小雨や霧雨(降雨強度が弱い)の時、pHが低く、汚染物質濃度が高い。又、6、7月の梅雨期に特に低いpH値の雨が多かつた。汚染物質相互の相関関係では、水素イオン濃度と電気伝導度や硝酸イオンと強い相関がある。又、汚染量の指標となる電気伝導度と、塩素イオンを除く他の物質との相関も高い。特にアンモニウムイオンと硫酸イオン・硝酸イオンと強い相関にある。

但し、これらのデータは浦和のみであるので、今後、埼玉県北部を中心に広域的に、調査地点を広げたい。

人体影響発生日と密接な関係にある、未知性物質(有機性刺激物質)の研究や、霧や霧雨のサンプリング等について、今後検討していくことにより『いわゆる酸性雨』の原因解明したい。

参考文献

- 1) 環境庁大気保全局 湿性大気汚染検討委員会
51年3月
- 2) 関東地方公害対策推進本部大気汚染部会(昭和50年度)