

## 酸性雨に関する調査研究(第3報)

誌名	神奈川県公害センター研究報告
ISSN	03899365
著者名	三村,春雄 篠崎,光夫
発行元	神奈川県公害センター
巻/号	6号
掲載ページ	p. 8-16
発行年月	1984年3月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター  
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council  
Secretariat



論文

酸性雨に関する調査研究 (第3報)

— 平塚における初期降水について —

三村春雄 篠崎光夫

(湘南支所 大気科)

**Studies on Acid Rain (Part 3)**  
**On the early Precipitation and the Fog Water at Hiratsuka**

Haruo MIMURA and Mitsuo SHINOZAKI

(Air Section, Shonan Branch)

**Summary**

The detailed time variation of the amount of the acid components in the early precipitation was investigated by collecting every 0.25 mm of rain water in the initial 1 mm precipitation at Hiratsuka City in 1980 ~ 1981. And the fog water and the rain, collected at the place in mt. Ohyama near Hiratsuka City, were also investigated in 1978 ~ 1979.

The results were as follows.

The concentrations of  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  and HCHO in the samples were decreased with the sampling order in the initial precipitation, however, pH was not so changed.

The concentration of  $\text{Cl}^-$  was higher and the concentrations of the other components were lower in the sea breeze than in the land breeze, suggesting the influence of the origin of the atmospheric pollution.

Fog water sampled at the mountainous place contained considerably high amounts of  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$ , etc, comparing with the usual rain. However, precipitations at the mountainous place showed similar composition to those in the level land.

## 1. まえがき

酸性雨に関する調査研究においては、降雨に伴う大気汚染物質の降雨影響に着目した全降雨または降下物全量に関する長期調査の実施と、降雨中の汚染物質等の人体、植物等への直接接触による短期被害に注目した初期降雨中の成分濃度への検討が必要と考えられる。

従来わが国では、降水量 $1\text{mm}$ ごと<sup>1)</sup>あるいは一定降雨時間ごと<sup>2)</sup>に雨水を採取して分析し、 $1\text{mm}$ 目を初期降雨と考えこの点配慮しており、一般に初期降雨中の成分濃度は $2\text{mm}$ 目、 $3\text{mm}$ 目より高い<sup>3)</sup>といわれている。

目や皮膚への刺激等のいわゆる人体被害は初期降雨 $1\text{mm}$ 以下の場合や霧雨程度で雨として観測されていない程度の事例が多いといわれ、植物の葉や花卉の脱色被害の発生も微量の雨がこれらに接触し蒸発濃縮されるような時と指摘されている。

従ってこのような被害を論ずる場合、従来から行われて来た初期 $1\text{mm}$ 目の成分分析結果のみでは十分な情報が得られないと考えられる。そこで著者らは、初期降雨 $1\text{mm}$ 目を、 $0.25\text{mm}$ 、 $0.50\text{mm}$ 、 $0.75\text{mm}$ 、 $1.00\text{mm}$ と4分割採取出来る装置を考案して、平塚において雨水を採取しそれぞれの成分濃度を分析した。<sup>4)</sup>

一方前述の理由により、この問題を考察する時霧雨についての考慮は重要なことである。そこで降雨の前の状態と考えられる「霧雨」につき、平塚に近くしばしば霧が発生する大山中腹においてこれを採取し分析した。

霧水等の調査は、大喜多らによる筑波山頂のもの<sup>5)</sup>、Waldmanらカルフォルニアでのもの<sup>6)</sup>があり、いずれも雨水成分よりも高いと報告されているが、著者らもほぼ同様の結果を得た。神奈川県下においてこのような調査結果は従来見当らず、さらに平塚のような都市圏での考察も少ないので特に人体被害が予想される夏期の調査結果について報告する。

## 2. 調査方法

### 2.1 調査期間

雨水調査は昭和55年4～8月及び昭和56年4～8月に継続的に行い、霧水調査、降水調査とともに昭和53年6月26日～7月27日及び昭和54年6月25日～7月6日に実施した。

### 2.2 調査地点

調査地点を図1に示す。

すなわち平塚にある神奈川県公害センター湘南支所



図1 調査地点

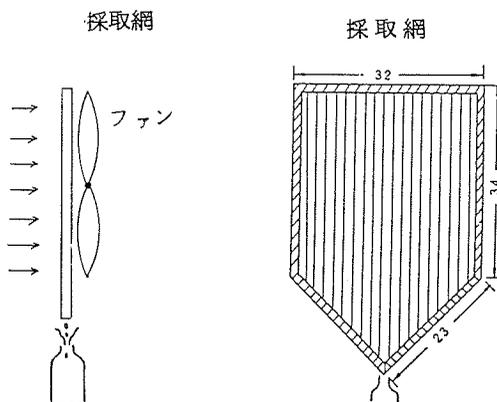


図2 霧水採取器の概要

屋上(地上12m)において雨水採取し、この北西約15Kmに位置し、その北には丹沢山地が続き付近に汚染源もなく清浄な地域と考えられる大山阿夫利神社下社(海拔700m、伊勢原市大山12)境内において霧水及び雨水を採取した。

### 2.3 採取方法

雨水は、前報とはほぼ同様な装置で採取したが、この場合前報<sup>7)</sup>の装置で1mmずつの降雨を100mlの採取びんに採取するものと、新たに初期1mmの降雨を同様原理で0.25mmごとに4分割して、25mlの採取びんに採取出来る装置を考案して採取した。

また霧水の採取には、図2に示したようにアルミニウム製の枠に縦方向に直径約0.2mmのポリエステル製糸を片面160本両面で合計320本張った網の後面にファンを設置して平均3m/secの速度で大気をこれに通わせ糸に霧水を捕集す

る装置を用いた。

この場合、糸に捕集された大気中の霧水は糸の上を流下して網の下に置いた容器中に採取出来るようにした。

### 2.4 雨水の分析項目及び方法

分析項目は、pH、導電率(EC)、 $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$ 、 $Cl^-$ 、 $NH_4^+$ 及びHCHOでその分析方法は前報<sup>7)</sup>の通りである。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 初期降雨中の各成分の濃度変化

初期1mmの降雨を4分割して得た試料雨水の分析結果の平均値、最高値、最低値を表1に示し、降水量による平均値変化を図3に図示した。図3のようにpHは降水量が0.25、0.25~0.50、0.50~0.75、0.75~1.00mmと変化しても4.0~4.1の範囲にあってほとんど変わらないが、他の

表1 初期降雨中の各成分の平均値等 (n=41)

	成分		pH	EC μS/cm	$SO_4^{2-}$ μg/ml	$NO_3^-$ μg/ml	$Cl^-$ μg/ml	$NH_4^+$ μg/ml	HCHO μg/ml
	降水量	項目							
Stage 1	0 ~ 0.25mm	MEAN	4.02	316.	15.6	12.9	28.9	2.85	0.41
		SD	-	217.	11.1	12.3	26.2	1.89	0.33
		MIN	3.48	46.	0.1	0.8	3.2	0.54	0.09
		MAX	6.69	960.	42.3	67.7	129.0	7.64	1.89
Stage 2	0.25 ~ 0.50mm	MEAN	4.00	196.	9.7	6.6	12.7	1.89	0.34
		SD	-	142.	7.4	6.5	13.7	1.76	0.28
		MIN	3.54	12.	0.1	0.0	0.5	0.28	0.00
		MAX	6.23	571.	31.7	32.1	67.2	8.52	1.45
Stage 3	0.50 ~ 0.75mm	MEAN	4.05	156.	6.9	5.2	8.6	1.48	0.31
		SD	-	116.	6.1	5.7	7.5	1.50	0.36
		MIN	3.55	23.	0.0	0.0	0.1	0.19	0.03
		MAX	5.65	598.	26.0	30.1	35.0	7.19	2.03
Stage 4	0.75 ~ 1.00mm	MEAN	4.11	135.	6.4	4.2	9.5	1.37	0.28
		SD	-	110.	6.0	4.7	12.2	1.51	0.33
		MIN	3.52	17.	0.0	0.0	0.0	0.16	0.00
		MAX	5.90	520.	22.0	23.9	66.2	7.07	2.06

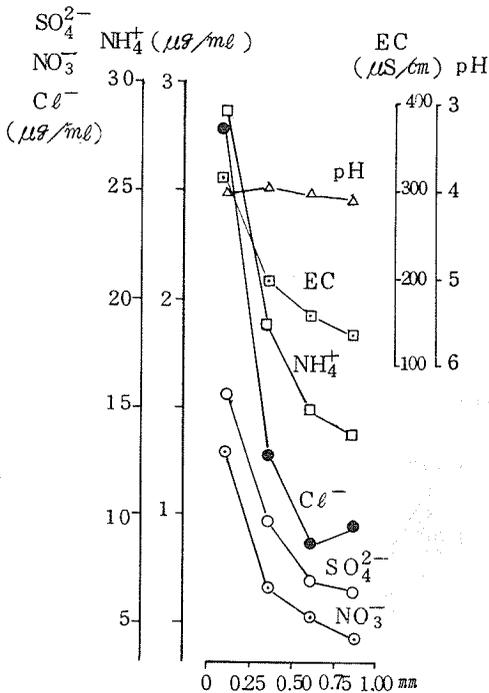


図3 各ステージにおける各項目の平均濃度

分析結果の変化は急激であった。

さて、これらの値と従来から一般に行われ、著者らも同時に実施した降水量1mmごとの採取法による初期1mmの分析結果と比較すると初期1mmの雨水のpHは大部分が0.25mmずつの採取法による結果内にあるが、他の分析結果は、0.25~0.50mmの採取降雨のそれに相当していることがみとめられた。

従って従来初期降雨として広く測定されている初期1mm目の値の2倍程度の値を0~0.25mm目の分析結果は示しており、酸性雨に関して考察する場合その採取法に関し相当の考慮が必要であることをみとめた。

さて降水中の化学物質の種類や降雨量による変化は、採取地付近の人間活動や地形等に左右され特に海の存在は海水成分の雨への混入をもたらすといわれている。

そこで降雨採取地付近のこれらの相違による雨水成分への影響を検討するため、南風時(S)と

北風時(N)の場合の相違を求めてみた。

昭和55年の測定は南風の時12回、北風の時14回行っている。そこで採取時期に近い降水分析結果についてこの結果を図4.1~図4.3に示した。図4.1に示した4月の結果をみると南風の時がpHが低くECは高い。また他の成分では南風の方が濃度が濃かった。

5月の例(図4.2)は4月とはほぼ逆の傾向にあり、特に降雨量0.50~0.75, 0.75~1.00における濃度の減少が目立った。さらに7月(図4.3)は4, 5月の中間であるが、この場合南風の時Cl<sup>-</sup>、北風の時NH<sub>4</sub><sup>+</sup>が高くなる傾向がみとめられた。

図1に示すように雨水採取地点は神奈川県の南側にある相模湾に接し、海岸線から2km程度離れた所にあり海塩の影響が例えば図4.1, 図4.2にみられるように示されている。

そこでこれをもう少し検討するため、図4.1~図4.3にある初期1mmの降雨のみでなく、降雨量範囲をさらに拡げて考察する目的で降水量1mmごとに採取した雨水についての分析結果を用い、風向とCl<sup>-</sup>との関係を求めた。

図5は、南風の場合と北風の場合について降水量とCl<sup>-</sup>の分析結果のばらつきをそれぞれ示したもので、初期降雨1mm目、2mm目までは海から吹く南風であってもそれ程降雨中のCl<sup>-</sup>濃度が高いとはいえないことがわかる。

しかし3mm目、3mm目以上の降雨は、明らかに南風の場合、北風の場合よりもCl<sup>-</sup>濃度が高くなる頻度が高く、初期降雨よりも降りつついた雨の方が海塩粒子の影響を受けることが示されている。

一方、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>は、Cl<sup>-</sup>とは逆の傾向をもち、これらが陸上の污染源に起因していることが推定出来る。

いずれにせよ、図4, 図5の結果から降水水中に溶存する各種化学物質濃度は、雨水の採取法によりかなりことなり、特に図4は、それが初期降雨から何mmごとに採取するかによって依存することを示し図5は風向と採取法により変化することをあらわしているわけで今後酸性雨の調査を行っていくう

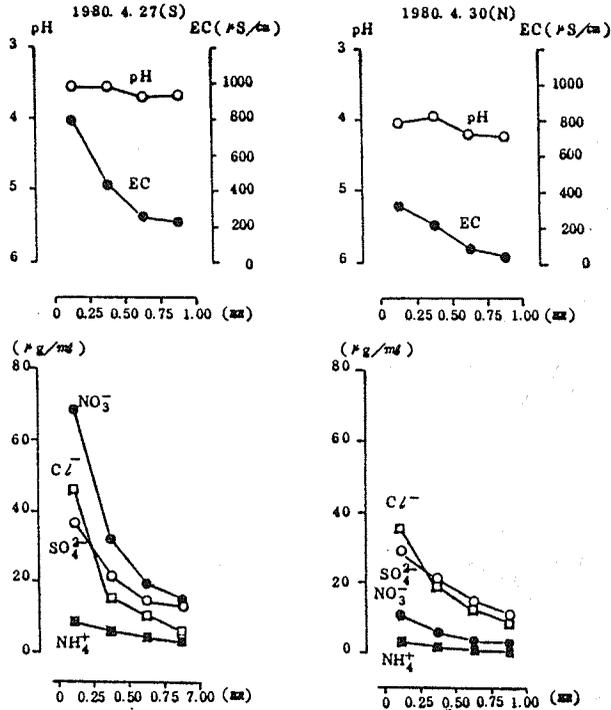


図4・1 各成分の濃度変化例(1980年4月)

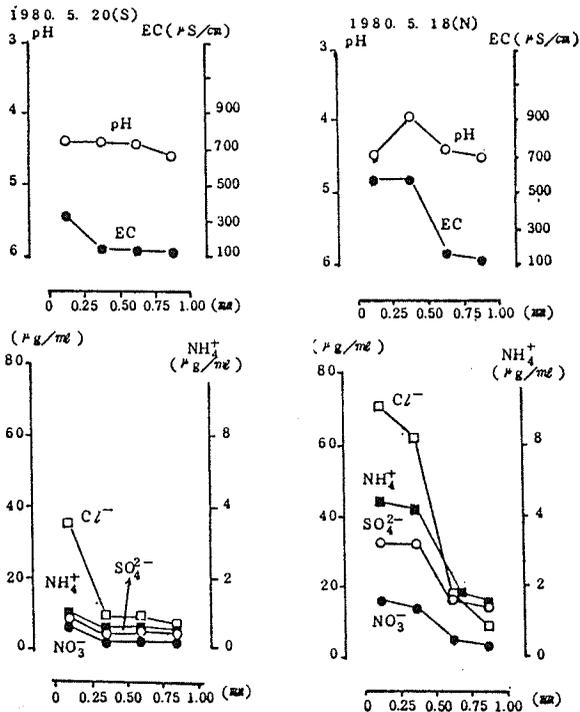


図4・2 各成分の濃度変化例(1980年5月)

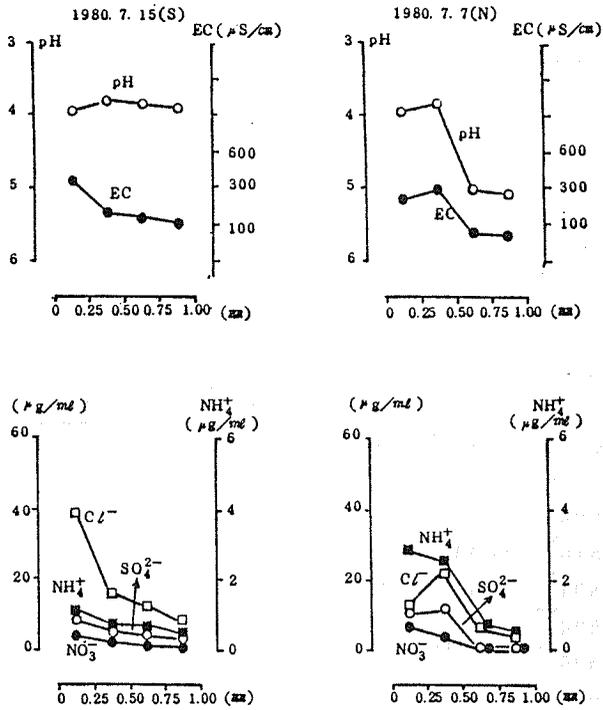


図4・3 各成分の濃度変化例(1980年7月)

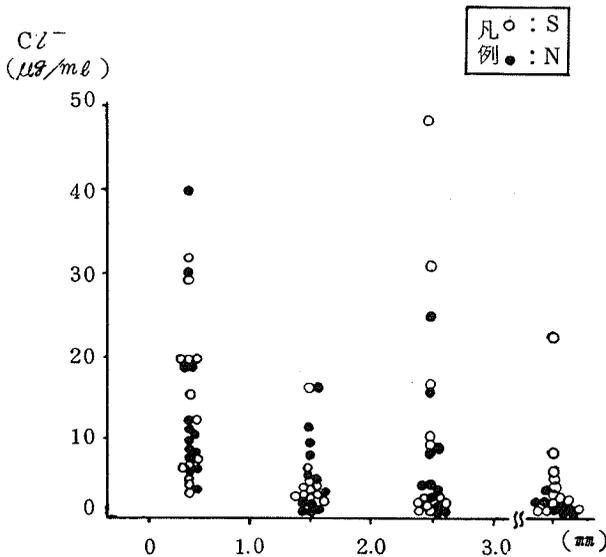


図5 南北風向別のCl<sup>-</sup>の濃度変化

表2・1 各成分間の相関係数(0~0.25mm) (n=41)

	H <sup>+</sup>	EC	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	HCHO
H <sup>+</sup>	1.000						
EC	0.524**	1.000					
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.486**	0.793**	1.000				
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.561**	0.708**	0.644**	1.000			
Cl <sup>-</sup>	0.026	0.688**	0.577**	0.220	1.000		
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.576**	0.750**	0.736**	0.725**	0.311*	1.000	
HCHO	0.707**	0.444**	0.335*	0.458**	0.019	0.577**	1.000

表2・2 各成分間の相関係数(0.25~0.50mm) (n=41)

	H <sup>+</sup>	EC	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	HCHO
H <sup>+</sup>	1.000						
EC	0.794**	1.000					
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.585**	0.818**	1.000				
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.716**	0.804**	0.596**	1.000			
Cl <sup>-</sup>	0.118	0.564**	0.612**	0.193	1.000		
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.537**	0.695**	0.613**	0.753**	0.204	1.000	
HCHO	0.665**	0.633**	0.392*	0.713**	0.036	0.676**	1.000

表2・3 各成分間の相関係数(0.50~0.75mm) (n=41)

	H <sup>+</sup>	EC	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	HCHO
H <sup>+</sup>	1.000						
EC	0.823**	1.000					
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.643**	0.780**	1.000				
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.696**	0.873**	0.692**	1.000			
Cl <sup>-</sup>	0.085	0.413**	0.421**	0.190	1.000		
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.633**	0.817**	0.648**	0.907**	0.145	1.000	
HCHO	0.679**	0.822**	0.626**	0.896**	0.121	0.889**	1.000

表2・4 各成分間の相関係数(0.75~1.0mm) (n=41)

	H <sup>+</sup>	EC	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	HCHO
H <sup>+</sup>	1.000						
EC	0.798**	1.000					
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.682**	0.842**	1.000				
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.695**	0.919**	0.761**	1.000			
Cl <sup>-</sup>	0.032	0.284	0.228	0.224	1.000		
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.618**	0.888**	0.760**	0.915**	0.201	1.000	
HCHO	0.560**	0.799**	0.640**	0.870**	0.201	0.839**	1.000

\* r(0.05; 40) = 0.304    \*\* r(0.01; 40) = 0.393

えでこれらのことを念頭におくべきことを物語っている。

さて著者らが考案した初期1mm目の雨を4分割して採取する装置で得た雨水中の各成分濃度についてもう少し検討するため、降水量採取順ごとに成分濃度相互間の相関係数を求め表2.1~表2.4を得た。

これらの場合、Cl<sup>-</sup>との相関を除いては危険率5%以下で有意な相関がみとめられた。

とくに相関は、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>で高くNO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が主にアンモニウム塩で存在すると考えられる。一方Cl<sup>-</sup>に関する相関が成立しないのはこれが前述のように海塩粒子によっているためと思われる。

以上の傾向は降り進んだ降雨についても同様であった。一方H<sup>+</sup>と他の成分との相関を考えるとSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>とは降雨初期より降り進んだ降雨の方が高くなる傾向がみとめられ、初期降雨に雨水に取込まれるばいじん等の影響も推定される。

牧野ら<sup>8)</sup>は、pH 4 以下の初期1mm目の酸性雨に関してHCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>のpHへの寄与につき論じているが、これらのことから降雨の組成に関して検討する場合そのpHや試料採取法、特にどの程度細かく分割して雨を採取すべきか配慮することが重要と考えられ今後さらに実験を重ねるべきだと思っており、採取法に関しては初期0.25mmの雨が高濃度の各種物質を含んでいることがわかったので、被害につき論ずる場合注目したいと考えている。

### 3.2 大山における霧水の分析結果とその特徴

霧水の採取は採取地点における気象条件に左右され必ずしも的確を期し難く、大山での調査でも昭和53年には成功したが54年においては完全を期することが出来なかった。

そこで昭和53年6月27日、28日および7月7日に採取した霧水の分析結果のみ表3に示した。

なお表3には同時に大山および平塚で得た雨水(初期降雨1mm)のそれも示してある。

まず6月27日の結果であるが霧水のpHは、3.05~3.13で雨水と比較して低く、ECは非常に高くなっていることが目立つ。

これを反映するように他の成分も霧水は、雨を0.25mm目と考えてもそれより高くその特徴がよく示されている。

特にNO<sub>3</sub><sup>-</sup>(147.1μg/ml)、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(54μg/ml)は大喜多ら<sup>5)</sup>の値より高く、Waldmanらのそれに匹敵している。また注目すべきは、Cl<sup>-</sup>が平塚の雨にわずかにみとめられ大山のそれには不検出となっているにもかかわらず霧水中に、72.4μg/mlも含まれていることであろう。

ほぼ同様なことが6月28日、7月7日についても示されており霧のような細かい液滴はその比表面積が大きい故に大気中の汚染物質成分のそれへの取り込みが容易であることをうかがえる結果と

表3 大山における霧水と降水および平塚の降水の分析結果 (1978年)

		採水量 ml	pH	EC μS/cm	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> μg/ml	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> μg/ml	Cl <sup>-</sup> μg/ml	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> μg/ml	HCHO μg/ml	
霧水	大山	6.27 14:00-14:50	80	3.13	900.	92.	147.1	72.4	54.0	0.96
		14:50-16:00	30	3.05	460.	38.	69.8	25.4	30.9	0.70
		6.28 10:08-11:30	77	4.43	0.4	4.	8.0	2.0	2.4	0.25
		11:30-13:00	10	4.58	0.4	-	-	-	2.1	0.31
		7.7 10:00-11:30	36	3.13	670.	68.	112.0	31.7	44.7	0.76
降水	大山	6.27 16:00	100	3.63	155.	6.	29.3	nd	5.05	0.35
		-	100	3.56	44.	3.	18.3	nd	2.61	0.27
		6.28 9:50	100	3.34	230.	5.	30.8	2.8	3.68	0.59
		6.28 9:50	100	4.00	23.	0.5	0.9	nd	0.35	0.08
		-	100	3.92	12.	0.5	4.5	nd	0.38	0.19
	15:50	95	3.81	31.	0.	4.0	nd	0.20	0.16	
降水	平塚	6.27 8:30	100	3.71	61.	4.	3.0	1.2	2.27	0.21
		- 6.27 16:50	15	3.36	-	-	9.8	3.1	2.74	0.39
		6.27 16:50	100	3.25	259.	13.	52.8	5.5	6.50	0.48
		-	100	3.11	341.	13.	80.0	4.2	7.05	0.52
		6.28 4:00	80	3.46	112.	8.	13.3	nd	3.11	0.47
6.28 8:30-18:00	40	3.44	75.	27.	16.8	7.0	7.80	0.50		

なっている。

また著者ら<sup>9)</sup>はすでに平塚を含む神奈川県西部において光化学オキシダントの立体調査を行い、地上で汚染物質が高い時、上層でも上昇していることをみとめており、この現象からも以上のことは十分推定出来ると考えており都市付近の霧水の特徴を示しているとも思える。

いずれにせよ表3に示した霧水のような細かい粒子が気象条件によっては降下してくることも予想されるわけで、その化学組成上の特徴から考慮し今後も酸性雨に関する十分な配慮が必要と考えられ、人体被害や植物の葉、花卉への影響を念頭においたこの発生機構についての検討をつづける必要があるように思っている。

#### 4. まとめ

初期1mm降雨を4分割して採取し、それらを分析した結果、降雨初期ほど $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、HCHO濃度が高くpHの変化は少ないことがみとめられ、降雨の分析にはその採取法に関し相当配慮する必要性のあることがわかった。

また海上からの風が吹いている時の降雨が内陸からの風の時よりも $\text{Cl}^-$ 濃度は高かったが、他の成分は低く大気汚染物質発生源の影響を推測出来た。

山岳部における降雨は、平地のそれとあまり組成的に差はみとめられなかったが、山岳部で採取した霧水中には高濃度の $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 等が検出され、今後この検討の必要であることを確認した。

いずれにせよ今後酸性雨の特に人体被害や植物への影響を考慮する時今回著者らが行った初期降雨を従来より細かく0.25mmごとに分割採取して分析することを中心とする採取法の検討や霧水の分析を行ってその発生機構に関し考察していくことは重要な課題であると考えられる。

#### 参考文献

- 1) 環境庁：湿性大気汚染調査報告書(地上調査編)(昭和55年)
- 2) 玉置元則、平木隆年、渡辺弘：兵庫県公害研究所研究報告11, 1(1979)
- 3) 神奈川県環境部：湿性大気汚染調査報告書(昭和57年)
- 4) 三村春雄、篠崎光夫：第21回大気汚染学会講演要旨集119(1980)
- 5) 環境庁：湿性大気汚染調査結果報告書(昭和53年)
- 6) Waldman·J.M.et al: Science, 218, 677(1982)
- 7) 牧野宏、金子幹宏、小山恒人、才木義夫、三村春雄、篠崎光夫：神奈川県公害センター研究報告5号, 27(1983)
- 8) 牧野宏、金子幹宏：神奈川県公害センター研究報告6号1(1984)
- 9) 相原敬次、三村春雄、村松富美雄、篠崎光夫、長崎義一、関清宣、水見康二、阿相敏明、岩本信行：神奈川県公害センター研究報告4号, 1(1982)  
(昭和58年(1983)10月13日受理)