

雨水の汚染とそのメカニズムに関する研究

古明地 哲人 福岡 三郎 中野 欣嗣
朝来野 国彦 大平 俊男

1. はじめに

1973年6月に静岡・山梨両県で、また、1974年7月に栃木県をはじめとする関東地方で“いわゆる酸性雨”による目刺激等の健康影響が発生し、雨水の汚染が新たな環境問題として注目されるようになった。大気汚染による雨水の酸性化についてはスウェーデン等北欧諸国で河川、湖水の酸性化との関連で以前より研究され¹⁾、1972年の国連人間環境会議でも報告された²⁾。

わが国でも大気汚染と雨水の汚染に関する研究はいくつかなされ、大気汚染物質による雨水の汚染が確認されてきたが^{3),4)}、環境汚染に対する雨水の影響を測定・評価する段階には達していない。また人体に対する健康影響については調査研究の緒についたばかりであり、問題の解明は今後の研究に待たなければならない。

当研究所では以前から雨水の汚染による植物・器物影響の調査研究を行ってきたが、雨水の健康影響が東京都で発生した1974年7月以降、雨水の汚染メカニズムを究明できるように調査を拡充した。レインアウト、ウォッシュアウトと雨水の汚染との関係を解明するための航空機調査、塔体を使用した上空、地上雨水調査が新たに計画・実施された。ここでは、これらの調査結果から、東京都における雨水の汚染とそのメカニズムについて検討したので、報告するものである。

2. 地上雨水調査

(1) 地上雨水調査法

(1)調査地点：調査地点を図1に示す。調査地点の概要を記すと、地点1は商業地域であり当研究所の所在地である。地点2、3は工業地域、地点4は住宅地域、地点5は田園地域である。

(2)雨水採取法：雨水の採取には図2の採取器を使用した。採取器は上部のロートで雨水を受け、下部の雨水採取瓶に導入する。雨水採取瓶は下部の雨水溜と上部の一定量雨水採取後、順次、下段の採取瓶に雨水を送るため

図1 調査地点



のフロート部から成っている。採取瓶、フロート部を合わせた容量は145mlであり4.6mmの降水を採取できる。一度にセットできる採取瓶は5本であるから23mmの降雨まで採取可能である。無降雨時には、ロート部分をシートでおおっておく。

(3)採取後の試料の測定：採取後の試料はできるだけ速く測定する。測定が遅くなるときは試料を冷暗所に保存する。雨水の測定項目、測定法は次のとおりである。

pH：ガラス電極法

電導度 (at25°C)：電導度計

硫酸イオン (SO_4^{2-})：塩化バリウムゼラチン比濁法

硝酸イオン (NO_3^-)：ブルソン法

塩素イオン (Cl^-)：チオシアン酸第二水銀法

亜硝酸イオン (NO_2^-)：スルファミンナフチルエチレンジアミン法

(2) 汚染成分濃度の地域的傾向

雨水中の汚染物質濃度が降雨量の増加に伴い減少する傾向を示すことは、これまでの調査研究によっても明らかである^{3),5)}。後述するが、本調査結果からもその傾向が認められる。本調査における雨水の採取は4.6mmの降雨ごとに降雨のはじめから5試料採取するようにセットされているが、全地点で同時に同量の試料を採取することは降雨量の地域差等のため不可能である。したがって1降雨の測定値の地域比較を行う場合、地点間の試料数、測定値数に差を生じる。そこで、ここでは測定値を第1試料(降雨0~4.6mm)と、全試料平均値とに区別

図 2 雨水採取器の仕様

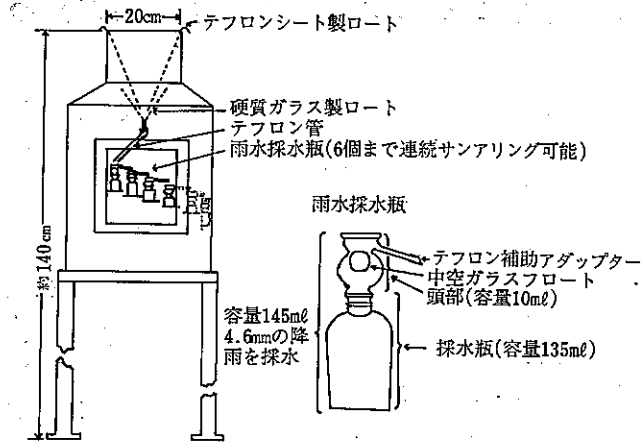


表 1 雨水成分の濃度範囲

(1973・9~1974・8)

項目	区分	千代田区	大田区	板橋区	調布市	青梅市
PH	最低値	3.52 (7.4)	3.53 (6.11)	3.55 (7.1)	3.03 (7.4)	3.66 (6.5)
	最高値	7.20 (1.31)	7.85 (6.24)	7.52 (4.15)	6.68 (5.20)	8.02 (3.18)
導電率 μV/cm	最高値	192 (8.27)	520.0 (7.1)	210.0 (7.1)	370.5 (6.18)	274.0 (5.26)
	最低値	7.49 (6.18)	6.34 (7.10)	4.99 (7.10)	3.2 (10.27)	3.61 (6.17)
SO ₄ ⁻⁻ μg/ml	最高値	4.22 (7.18)	8.33 (6.4)	29.0 (1.15)	24.2 (6.18)	31.4 (5.21)
	最低値	ND (3.16)	ND (多数)	ND (2.21)	ND (多数)	ND (多数)
NO ₃ ⁻ μg/ml	最高値	13.1 (7.24)	11.2 (7.13)	12.0 (4.21)	16.3 (2.19)	15.5 (3.4)
	最低値	ND (多数)	ND (7.8)	ND (多数)	ND (7.19)	ND (多数)
NO ₂ ⁻ μg/ml	最高値	0.303 (7.10)	0.908 (2.7)	0.290 (2.7)	0.288 (8.26)	0.349 (2.25)
	最低値	ND (1.21)	ND (多数)	ND (多数)	ND (多数)	ND (多数)
Cl ⁻ ppm	最高値	17.6 (1.21)	23.0 (8.20)	22.1 (7.22)	25.0 (8.26)	19.7 (8.18)
	最低値	ND (多数)	0.4 (4.9)	0.2 (7.11)	ND (6.24)	0.1 (多数)

(注) 1. () は出現月日

2. ND: Non Detect (検出限界以下)

3. 検出限界: SO₄²⁻-0.5 NO₃⁻-0.1 NO₂⁻-0.1 Cl⁻-0.2(μg/ml)
PH 0.01PH 導電率0.05(μV/cm)

表2 各測定項目の全期間平均値

項目	地点	千代田	大田	板橋	調布	青梅	平均
pH	(1)	4.42	5.00	4.82	4.20	4.08	4.34
	(全)	4.38	4.90	4.63	4.30	4.20	4.39
電導度	(1)	57.40	82.71	57.95	60.78	51.32	60.69
	(全)	45.76	64.99	55.71	49.97	40.60	51.38
SO ₄ ²⁻	(1)	9.0	11.6	9.6	6.6	8.0	8.8
	(全)	6.7	8.4	7.8	4.7	7.0	6.8
NO ₃ ⁻	(1)	3.6	3.7	4.0	3.9	4.0	3.9
	(全)	2.3	3.0	3.3	2.9	3.1	2.9
NO ₂ ⁻	(1)	0.059	0.098	0.040	0.056	0.053	0.061
	(全)	0.073	0.077	0.044	0.052	0.053	0.060
Cl ⁻	(1)	4.7	4.9	4.8	5.2	3.3	4.5
	(全)	3.9	4.0	3.8	4.0	2.9	3.8

(1) 第1番目試料
(全) 全試料

し、解析した。雨水による健康影響はすべて降雨強度の弱い初期降雨により発生している点から、初期降雨に関する検討が重要である。ここでは1973年9月から1974年8月までの調査結果について検討した。

1) pH: 5地点全体の第1試料の月平均pHをとると、6, 7, 9, 11月にpHは低い傾向であり、(pH 4.01~4.38) 2, 5, 10月に高い傾向がみられる。(pH 4.74~5.24) 地点別にみると郊外に位置する調布・青梅の月平均雨水pHが低い傾向にあり、1974年7月のpH平均値は調布、3.95 青梅3.56であった。同月の都区部の第1試料の月平均pHは千代田区4.21, 大田4.77, 板橋4.65である。9, 2月以外の他の月の第1試料の月平均でも7月の場合と同様の傾向にあり、このように、雨水第1試料のpHは都区部より、むしろ郊外において低い傾向となっている。

上記の傾向を年間の第1試料pH4.0未満の出現頻度によってみてみると、調布15.7%, 青梅14.3%に対し、千代田9.3%, 大田3.1%, 板橋0%となり、郊外での低出現傾向が明確に認められる。

次に、pHの最低値の地点別比較をするために、pHおよび他の測定項目の最低値最高値を表1に示す。表1から全試料中、最低pHは1974年7月4日調布の第1試料の3.03であった。また降雨の増加とpHの変化を概観するため、第1試料の全平均値、全試料の平均値を全測定項目とともに地点別に示したのが表2である。表2から都区内の第1試料平均pHは全試料平均pHより高く、郊外の2地点では第1試料平均pHの方が低い傾向であった。

2) 電導度: 電導度は雨水中のイオン濃度の指標と考えられる。

地点別の最高値を表1からみると、測定値中の最高値は大田1974年6月の520.0μg/cmであった。他地点の最高値出現も初夏から夏期であり、この時期に電導度は高い傾向が認められる。第1試料、全試料の年平均値の地点別差異を表からみると、青梅は第1、全試料平均とも最低である。しかし、調布は両平均値とも千代田より高く、pHの場合のように都区部と郊外の差は認められなかった。

また、電導度の第1試料平均値はどの地点においても全試料平均値より高く、電導度に関与するイオン濃度が降雨初期において高いことが示された。

3) SO_4^{2-} 雨水中の第1試料、および全試料の全地点総合の月平均値、および地点別の月平均値をみても、特に高い値を示す月をあげることはできない。しかし、地点別に SO_4^{2-} 高濃度出現時(高位3測定値)をピックアップすると7月8回、6月4回、他は1回ずつであり、6、7月に高濃度が出現する可能性が高いことがわかる。

また SO_4^{2-} の年間平均値で地点間の差異をみると、第1試料では都区内3地点が郊外2地点より高い傾向であり、全試料平均でも同様の傾向である。しかし青梅では、全試料の場合比較的高く、千代田の全試料平均を上まわった。

調査期間中の最高値は、表1から千代田、1974年7月18日の $42.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。その他の地点の最高値出現時も4、5、6月であり、梅雨期、または梅雨期前の4、5月に SO_4^{2-} 高濃度の降雨がみられた。

4) NO_3^- : 全試料のうち最高値と出現時を表1からみると、都区内より郊外2地点において高い値を示し、出現時期は2、3、4、7月とランダムである。

表2から地点別年平均値を比較すると、第1試料、全試料とも郊外2地点と板橋で高く、電導度、 SO_4^{2-} とは異った傾向を示した。

全地点の月平均値では第1試料、全試料とも高い値を示したのは3、5、7月で、それぞれ $4.9-4.1$ 、 $5.2-3.9$ 、 $4.8-3.1 [\mu\text{g}/\text{m}^3]$ であり、低い値を示したのは1、10、11月で、それぞれ $2.2-1.5$ 、 $3.1-2.6$ 、 $2.9-2.2 [\mu\text{g}/\text{m}^3]$ であった。表1の最高値の出現した月とあわせて考えると、3、7月に NO_3^- 高濃度の降雨が多い傾向にある。

5) NO_2^- : NO_2^- の測定開始は他の測定項目より遅く1974年1月から1974年8月までの8カ月間である。表から地点別の最高値をみると大田の1974年2月が最高であり、次に青梅、千代田の順であり、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- と異なる傾向がみられた。

表2から地点別の第1試料、全試料の年平均値をみると、 NO_2^- で特に認められる点は千代田、板橋で全試料平均値が第1試料平均値より高いことである。つまり、 NO_2^- においては降雨初期よりも第2試料以後の降雨の方が高濃度であり、都区内の $[\text{H}^+]$ と類似した傾向であった。また、特に高い測定値を示したのは、第1、全試料

図3 降雨量の増加と雨水中成分濃度の変化

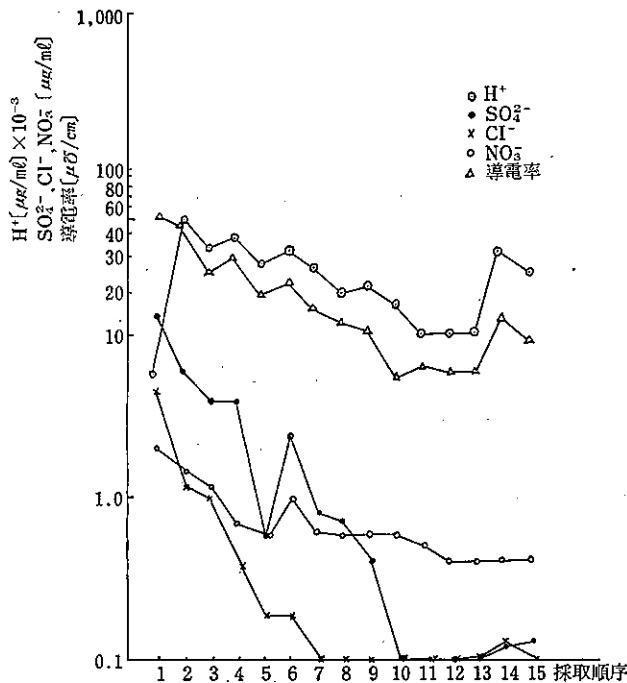
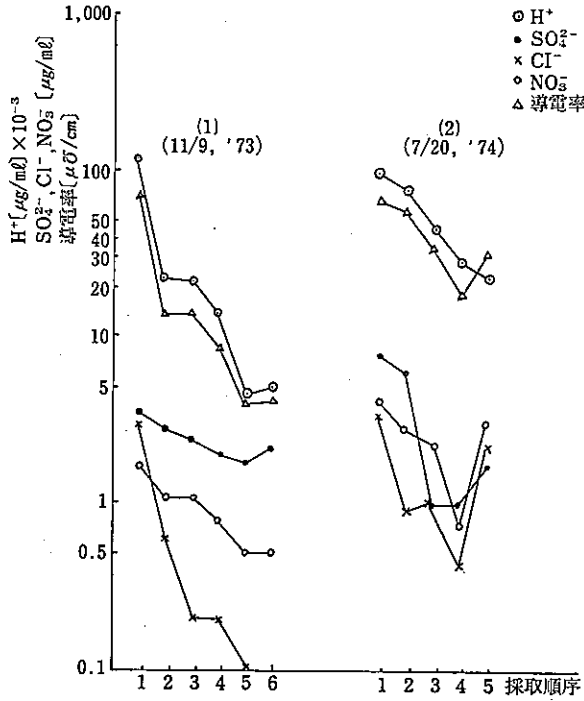


図4 降雨量の増加と雨水中成分濃度の変化



とも大田であった。全試料平均値では大田、千代田の東京湾岸の地点において高い傾向がみられている。

第1, 全試料の月平均値で各月の NO_3^- 測定値を比較すると, NO_3^- 濃度の高い月は2, 7, 8月でそれぞれ0.126—0.103, 0.063—0.057, 0.105—0.089 [$\mu\text{g}/\text{ml}$]であり, 低い月は3, 4, 5月の0.041—0.041, 0.027—0.022, 0.031—0.031 [$\mu\text{g}/\text{ml}$]であった。

なかでも, 特に高い値を示したのは2月であり, これは SO_4^{2-} の場合と同様である。

6) Cl^- : 表1から地点別の最高値をみると, 調布の最高値が1番高く, 以下大田, 板橋であった。

表2から地点別の第1, 全試料の年平均値の比較をみると, 海岸線からもっとも内陸部に位置する青梅のみが特に低い値であった。また, 比較的内陸部の調布で Cl^- 濃度が高く, 特に8月が顕著である。

月別平均値では, 8月が第1, 全試料測定値とも高く8.2—7.1, 以下5, 7, 3月の順でそれぞれ5.7—4.6, 4.6—4.2, 5.0—3.8であった。8月に Cl^- 濃度が高いのは, 8月にもっとも海陸風が内陸に入りやすく, 海塩粒子の内陸部への移送が多いためと考えられる。

(3) 降雨量の増加と汚染成分濃度の変動

一般に降雨初期の雨水中成分濃度は高く, 降雨量が増加するにともない減少する傾向がみられる。本調査における例を図3, 4に示す。図3から H^+ は1番目の試料が低く2番目試料は最高値となり, 以後漸減した。またその変動パターンは電導度と類似した形である。 SO_4^{2-} , Cl^- は5番目試料(18.4—23.0mm)までは急激に減少し, 減少率も大体同程度である。また, 雨水中濃度がトレースとなったのは, Cl^- では7番目試料(58.0—62.6mm) SO_4^{2-} では10番目試料(71.8—76.4mm)である。 NO_3^- は5番目試料までは減少したが, 6番目試料では増加し, 7番目試料以降漸減し, 12番目試料以後は一定となった。物質ごとに減少速度をみると, Cl^- が最も大きく, 次に SO_4^{2-} , NO_3^- の順である。

図4の青梅の場合は $[\text{H}^+]$, 電導度の減少率が図3の千代田に比し大きい傾向がみとめられる。また2(2), 1) pHでも触れたが, 青梅の $[\text{H}^+]$ は1番目で最高値を示し, 以後漸減した。 Cl^- は千代田の場合と同じく減少率が大きく SO_4^{2-} , NO_3^- も大体千代田と同様であると考えられる。また, 図4(2)で5番目試料の導電率, SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- 濃度が, 4番目試料より高くなっているが, これは降雨強度が弱くなり, 大気中の汚染物質をより多くと

りこみ易い状態となったためであろう。図3、図4を比較すると、雨水中成分相互の降雨量増加にともなう変動は、図4の方が互いに類似した変動を示す傾向が認められる。調査例が少ないため断定はできないが、青梅の場合は大規模発生源から比較的離れていたために、大量発生源から大気汚染物質が移送拡散される間に、汚染濃度をある程度一定の比率にするような気象条件の影響や降下はいじん沈降作用あるいはある種の化学反応などが起り、これが雨水中汚染物質の類似減少傾向を示す原因になっていると推測される。

(4) 過去の調査例との比較検討

過去の雨水pHの測定は熊本⁴⁾、四日市⁷⁾、東京⁸⁾でなされた例がある。これらの調査例は1降雨1試料の測定例であるが、熊本では1967年頃よりpHが6以下に低下し、1972年にはpH4付近にまで低下し、四日市では1960年代のはじめからpH低下がみとめられ、1967年にはpH4付近まで低下した。雨水pH低下の原因は、熊本・四日市の場合とも排煙中のいおう酸化物であると考えられている。本調査中雨水pHの特に低い表1中の5地点の例について[H⁺]、と陰イオン濃度との当量を陰イオンがすべて酸として存在したとして比較してみると、千代田は(水素イオン濃度)/陰イオン濃度が0.38、大田0.45、青梅0.75板橋0.78、調布1.15であり、前3者は[H⁺]濃度より酸濃度が高く、板橋、調布は[H⁺]濃度と同等または[H⁺]濃度が高い。このことから、調布では陰イオンがすべて酸であったとしても[H⁺]濃度が実測値に不足し、他に[H⁺]濃度を高くする物質を考えなければならない。ここでは数例の検討のみであるが、最近の雨水の低pHはSO₄²⁻濃度のみでは説明できない場合がある。

SO₄²⁻の測定は、三宅(1939)、菅原(1948)、竹内(1971)等が行ったが、三宅の東京丸ノ内での測定結果をみると冬期に高く夏期に低い傾向がみられ、冬期の暖房の影響が論じられている。しかし、竹内の東京吉祥寺の測定結果は必ずしも冬期に高くなく本調査結果と同様に7月に高濃度がみられ、最近の雨水中のSO₄²⁻の供給過程が以前とは異なることが推測される。また菅原は、1946~1947年に名古屋で雨水中のSO₄²⁻を測定し0.34[μg/ml]という結果を得た。これは本調査のSO₄²⁻年平均値(千代田)の1/20程度である。

NO₂⁻は三宅(1939)が測定し、1936年の東京丸ノ内の雨水中NO₂⁻の年平均値0.022[μg/ml]を示した。本

調査の千代田の8ヵ月平均値は0.073[μg/ml]であり、約3倍の増加がみられた。このNO₂⁻増加は燃料消費量の増加によると推測される。

Cl⁻は、三宅の測定では東京丸ノ内で1936年に1.8[μg/ml]、竹内の測定では東京吉祥寺で1967年0.5、1968年0.5、1969年0.9、1970年1.5[μg/ml]であった。本調査の千代田の年平均値3.9、調布4.0は前2例と比し高濃度となっている。海塩粒子の移送のみにより雨水中Cl⁻濃度が影響されるとすれば、Cl⁻の本調査結果も以前に測定された2例と同程度であると考えられるが、本調査によるCl⁻濃度は前2例の2倍程度であることを考えると、最近の雨水中Cl⁻濃度は海塩粒子以外の影響も受けていると推測される。

(5) 雨水中成分相互の関係と郊外における低pH

1973年9~12月までの結果から、各測定項目の単相関を求め示したのが表3、4である。表3の千代田ではpHと他の項目相関はみられぬが、pH以外の他の項目相互には相関がある。表4の青梅ではすべての項目相互に相関がみられる、このことから、都区部の千代田ではpHと陰イオン濃度は郊外の青梅程強い関係になく、陰イオンは金属等と中性塩を形成している比率が高いと推測される。また郊外の青梅ではすべての測定項目相互に相関がみられることから、2(3)でも触れたように青梅の降雨に

表3 雨水中成分間の関係(千代田区)

	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	電導度	pH
pH	0.10 ⁻ 43	0.06 ⁻ 42	0.19 ⁻ 43	0.03 43	
電導度	0.90** 43	0.63** 42	0.80** 43		
Cl ⁻	0.80** 43	0.29** 42			
NO ₃ ⁻		48** 42			
SO ₄ ²⁻					

* 5%有意
** 1%有意

表4 雨水中成分間の関係(青梅市)

	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	電導度	pH
pH	-0.39** 43	-0.51** 43	-0.46** 43	-0.71** 43	
電導度	0.62** 43	0.81** 43	0.80** 43		
Cl ⁻	0.76** 43	0.69** 43			
NO ₃ ⁻		0.52** 43			
SO ₄ ²⁻					

** 1%有意

1) 第一次調査

表5 雲水調査測定項目一覧表

区分	測定項目	測定方法	備考
雲 水	インパクト	ビニールネット方式、ネット枚数15枚 捕集有効面積354cm ² 通過速度5 m/s (推定)	
	インピンジャー	ダスト捕集インピンジャー 吸引量30ℓ/min 冷却分離	冷却はドライアイス
エ ゾ ル ロ	ハイポリウム・エア・サンプラー	紀本電子製 Model 120型 吸引量 1~1.3m ²	
	蒸着膜法	柴田労研式じんあい計改良型	
汚 染 物 質	バラ・ロザニン法	吸引流量2ℓ/min 吸収流量10mℓ	
	バックサンプリング	200ℓテトラバック、動圧を利用して吸引、サンプリング後地上にてCO、T・H・C、CH、NO _x を測定	
気温	サーミスタ温度計	小笠原計器製作所製型	

2) 第二次調査

区分	測定項目	測定方法	備考
雲 水	サイクロン	頂上径300mm高さ700mm 分瓶粒子径8.6μ以上	
	インパクト	第一次調査の同一のものを使用した が第二次では冷却分離方式とし、 通過速度は約7~8 m/sとした。	採取した検体について、 PH、導電率SO ₄ ²⁻ 、NO ₃ ⁻ 、 Cl ⁻ の5項目分析
	インピンジャー	第一次調査と同型のも のを5本並列で使用	
エ ー ロ ゾ ル	ハイポリウム・エア・サンプラー	紀本製 Model 120型	
	蒸着膜法	柴田労研式じんあい計改良型	
	CNモーター		
	光散乱法	柴田化学製デジタル粉じん計 632型	
汚 染 物 質	バラロザニン法	第一次調査と同型式 測定時間15~30分	
	NO _x 自動計測機	ケミルミ法 紀本電子工業製 Model 8101-型	
	バックサンプリング	第一次調査と同様な方法で実施	
雲 粒 気 温	雲粒測定機	気象庁測器工場製	
	サーミスタ温度計	第一次調査と同一型式のもの	

サンプリングした検体は地上で分析を行なっているが、その分析法はつぎのとおりである。

SO₂: バラロザニン法 (手分析)

バックサンプリングによるS化合物: ケミルミ法

NO_x: "

THC non-CH₃, CO: ベックマン 6,800型

採取 雲水 pH: ガラス電極法によるpHメーター

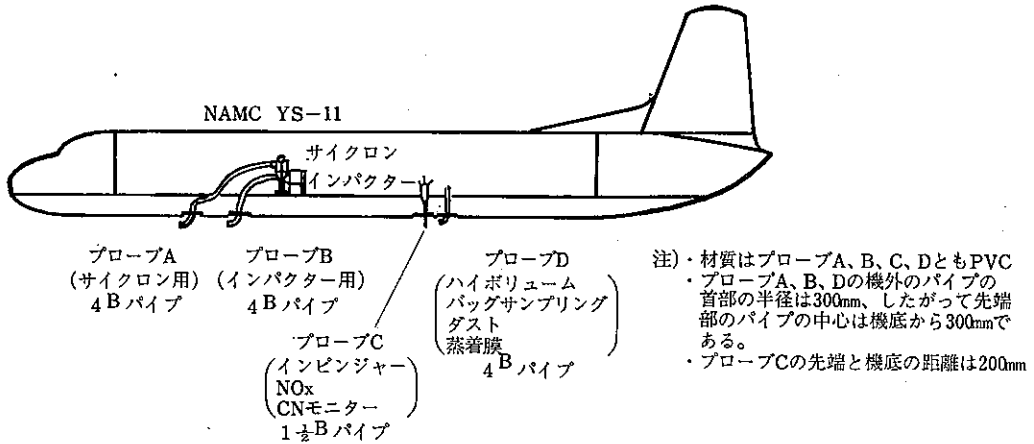
導電率: 導電率計

SO₄²⁻: 比濁法 (手分析)

NO₃⁻: プルソン法 (手分析)

Cl⁻: インドフューノール法 (手分析)

図 5 プロープ取付位置及び形状



取込まれる大気汚染物質の大気中での比率は大量発生源からの移送過程である程度一定になるものと推測される。また調布・青梅等の郊外でむしろ低pHの雨が多い理由は、郊外では酸性雨を中和しアルカリ側に作用する浮遊粉塵量が少ないこと⁹⁾、浮遊粉塵中の水溶性イオン(SO₄²⁻・NO₃⁻)濃度が高いこと¹⁰⁾等があげられる。

3. 上空の雨(雲)水中の汚染物質

酸性雨生成機構にレインアウト、ウオッシュアウトがどのように関係しているかということについては、現在ほとんど解明されていない。本研究は雨水地上調査とともに、1974年9～10月に航空機による上空雨(雲)水調査を実施した。

(1) 調査方法

1) 調査日

一次調査 1974年9月28日, 10月1, 2日

二次調査 " 10月17日, 18

2) 調査地域 東京, 相模湾, 厚木上空 高度3000～5000 feet 調査時間 1～2hrs

3) 試料採取および測定

航空機は一次調査はグランドコマンダー、二次調査はYS11を使用した。YS11の場合の機体内への試料導入の方法をに図5示す。また、表5に試料採取法、測定項目を一括して示した。

(2) 航空機雨(雲)水調査結果と考察

雲水中の汚染物質の実態を把握するためには、上空における雲水をそのままの形で採取することが望ましい

が、今回の調査で航空機に積載した採取器で測定に必要な量の雲水を採取することは、よほど雲水量の豊富な雲中で採取しないと困難であった。調査の対象とした雲は高度2000m以下の下層雲(乱層雲NS, 層積雲SCなど)であるが、これらの雲をそのままの状態では採取できなかったのはYS11型機による二次調査の3回のフライトの中でも僅かの時間しかない。本調査では雲水量の少ない場合を考えて、インパクターの雲水採取部をドライアイスで冷却する方法、インピンジャーを同様に冷却して凝縮水を採取する方法をも採用した。雲水および上空水分をも採取する方法では、雲水が採取できた場合でも他の水分の凝縮により雲水が稀釈されることを考えておかなければならない。本調査の測定結果を表6, 7, 8, 9に示す。

1) pH雲水をそのまま採取した場合と、インピンジャー、インパクター等により冷却して雲水以外の水分をも含め

表 6 雲水中汚染物質分析結果

(インピンジャー方式による)

1) 第一次調査

月/日	採取時刻	場 所	高度	吸引量	採取液量	pH
9/30	15:45～16:15	調 布	feet 地上	900	6	4.8
	14:02～14:30	立川→所沢	2,000	840	2.6	5.35
10/	14:38～15:05	大 宮	2,000	810	2.5	5.32
	15:15～15:40	土浦→都内	2,000	750	2.5	5.55
10/2	13:45～14:15	新 宿	5,500	900	3.7	5.15

表7 雲水中汚染物質分析結果（インピンジャー方式）

第二次調査

月/日	フライト No.	採取時刻	場所	高度	吸引量	採取液量	採取水に対する濃度〔μg/ml〕						吸引空気に対する濃度〔μg/m ³ 〕			備考
							pH	導電率	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻		
10/17	1	14:00~14:55	厚木地	上	feet	m ³	m ³	4.63	26.7	6.0	ND	0.6	33.45	ND	3.35	
		14:05~14:37	相模湾	3,000	3,718	16.7	4.56	108.2	5.5	5.4	1.0	24.74	24.29	4.50		
10/18	2	11:41~13:27	厚木地	上	1.26	17.0	4.80	28.7	1.0	0.7	1.0	13.40	9.4	13.49		
		11:50~13:30	中野→新宿周	3,000	3.24	15.0	4.84	90.5	1.0	0.5	2.5	4.63	2.31	11.57		
		12:45~13:15	相模湾周	4,000	2,745	18.6	5.12	79.0	1.0	1.5	1.3	6.78	10.16	8.81		
	3	15:20~16:45	厚木地	上	0.75	10.5	4.98	65.5	5.5	0.7	1.5	77.00	12.60	21.00		
		15:45~16:16	中野→新宿周	4000~5,000	3.098	20.5	5.75	52.0	2.0	0.1	0.9	13.23	0.66	5.96		
		16:30~16:45	相模湾周	5,000	1,485	9.0	4.92	4.11	5.5	ND	0.8	33.33	ND	4.85		

表8 雲水中汚染物質分析結果（インパクト方式による）

月/日	フライト No.	採取時刻	場所	高度	吸引空気量(推定)	採取液量	pH	導電率	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	備考
10/17	1	14:00~15:00	茅ヶ崎→相模湾上→厚木	feet	m ³	m ³	5.15	μg/cm	μg/ml	μg/ml	μg/ml	
				3,000	477.9	5.4		226.8	21.5	1.8	8.0	
10/18	2	12:00~12:30	中野→新宿周	3,000	286.7	2.7	5.16	92.2	9.5	ND	0.3	
		12:50~13:20	相模湾上	4,000	286.7	29.5	4.99	62.0	6.0	0.7	1.4	
		15:27~15:30	茅ヶ崎周	4,000	47.8	45.5	6.33	62.3	6.0	1.5	1.8	
	8	15:31~15:42	大和→町田→調布	4,000	198.6	17.0	6.87	58.3	0.5	1.0	0.9	
		15:45~16:15	中野→新宿周	4000~5,000	528.9	24.5	6.81	43.0	2.0	0.3	0.8	
		16:19~16:28	三鷹→小金井→多摩→厚木→茅ヶ崎	5,000	143.4	6.7	6.98	35.9	2.0	ND	0.8	
		16:29~16:44	相模湾	5,000	239.0	10.8	6.78	32.3	—	0.2	0.8	
		16:45~17:00	相模湾→厚木	5,000	233.0	5.0	6.78	51.2	1.0	0.1	1.5	
		16:04~16:15	中野→新宿周	5,000	—	75.0	4.48	45.9	5.0	ND	0.8	配管途中より採取
		16:19~16:28	三鷹→小金井→多摩→厚木→茅ヶ崎	5,000	—	75.0	4.04	193.2	12.5	0.1	8.0	同上

表9 雲水調査日における地上雨水分析結果

地点	項目	採取時刻	pH	導電率	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻
千代田		10/18 午後	5.83	390.0	32.0	9.5	38.0
大田		同 上	5.81	88.3	14.5	1.6	11.0
板橋		"	5.19	201	25.1	8.1	24.8
調布		10/18 朝~20:00	7.13	473	43.0	14.4	52.0
都内平均			5.99	288.0	28.6	8.4	31.4

て採取した場合の試料のpHは、前者が低く後者が高かった。雲水の場合は、雲水までに成長する間にpH低下に影響する物質を雲水中に濃縮する過程を経過しているが、後者の凝縮水の場合は急冷による凝縮であり、雲水と同様の濃縮過程は経ていないためにpHの差が生じたと考えられる。

インピンジャー、インパクト法による凝縮水pHは、それぞれ、前者4.5~5.5、後者5.1~6.9であった。インパクト法は、インピンジャー法よりも通気量は多いが試料量は同程度であるため、pHを高くする物質（主に固体粒子であろう）を多くとりこんでいる可能性がある。

次に地上で雨水、上空で雲水が採取された10月18日の各採取法による試料のpHをみても、都内4カ所の地上雨水の平均pHは5.62、航空機採取試料のインピンジャー法平均pH4.98、インパクト法による雲水平均pH4.21、インパクト法凝縮水平均pH6.70で、インパクト法による上空雲水試料の平均が最低であった。このように、pHに関しては上空雲水においてすでに相当低pHになっており、上空での酸性物質のとりこみ（レインアウトによるものと考えられる）が雨水の酸性化に大きな役割を果たしていると思われる。しかも10月18日に限って言えば、地上雨水のpHが雲水pHよりも高いため、レインアウトはむしろ中性側に作用する物質のとりこみとして作用したと考えられる。

2) その他の測定結果 航空機調査で採取した雲水は都内厚木上空であり、必ずしも都内雨水採取点の上空とは限らないが、2回の雨水測定値の平均値と4地点の地上雨水測定値の平均値を比較すると次のような傾向が認められた。地上雨水測定値の雲水測定値に対する比は SO_4^{2-} では3.3、電導度では2.2で地上雨水測定値が高かった。この比率は地上雨水の降雨量の増加による汚染物質濃度の減少傾向、つまり0—4.6mmの初期降雨と降雨18.4—23mmにおける汚染物質濃度との比（4地点39例の平均）、 SO_4^{2-} :3.7、導電率:2.4とよく対応する。同様にして求めたインピンジャー法では SO_4^{2-} :1.9、東京タワーの地上、高所(250m)の場合（5例の平均値）では SO_4^{2-} :3.8、導電率:1.2であり、雲水・地上雨水の比較と大体一致する。

Cl^- 、 NO_3^- は、 SO_4^{2-} 導電率のような対応は認められなかった。

3) 地上・上空の風系と、雲水・凝縮水測定値の関係

二次調査、1回目フライト時の地上、および上空1000mの風系は北東気流であり、東京湾岸からの汚染大気が相模湾方向に流されていたと考えられる。この時の相模湾上空でインピンジャー法、インパクト法により採取した凝縮水の SO_4^{2-} 、電導度は他の風系の場合より高い値を示し、風系による大気汚染物質の移送が確認されたと考えることができる。また Cl^- 濃度は海上、あるいは海上方向の風系により高くなる傾向がみられ、この点からも、雲水にとりこまれる物質濃度はオリジンからの風系により増加することが認められる。

4. おわりに

各調査により明らかにされた事項を以下に要約して述べる。

(1) 雨水地上調査

① 雨水は都区部(都心部)より多摩地域(郊外)において低い傾向であり、特に6、7月の梅雨期に顕著であった。

② SO_4^{2-} 高濃度降雨の測定例は6、7月に多い傾向であった。また都区部と多摩地域と比較すると、都区部の雨水中 SO_4^{2-} 濃度が高い傾向であった。

電導度の地点別比較も大体 SO_4^{2-} と同様の傾向を示した。

③ NO_3^- は SO_4^{2-} 、電導度とは逆に多摩地域において高い傾向を示し、7月に特に高い濃度の出現がみられた。

④ NO_2^- 多摩地域の青梅で高濃度が認められた。また第2試料以下の NO_2^- 濃度が第1試料濃度より高い傾向であり、他の測定項目と異なる。

⑤ Cl^- は海岸線から一番離れている青梅で低濃度であるが、他地点は海岸線からの距離 Cl^- と濃度が反比例する関係は認められず、 Cl^- のオリジンが海洋のみではないと推測される。

⑥ 過去の雨水測定例と比較すると、 NO_2^- Cl^- は以前に比し最近は増加していることが考えられる。

⑦ 降雨量の増加により雨水中成分濃度は減少する傾向を示すが、成分の種類により減少率は異なると考えられる。

(2) 航空機調査

① 上空雲水のpHは、同日の地上雨水平均pHよりも低いことから雨水のウォッシュアウトはアルカリ側に作用したと推測される。

② 雲水の SO_4^{2-} 電導度測定値は地上雨水の場合よりも低

く、両測定値の地上と上空の比は地上調査の場合の初期降雨と20mm付近の降雨の比、塔体高度別調査の場合の地上と高所(250mm)の降雨の比と大体同様の傾向を示した。

③上空凝縮水の測定結果から、上層大気中の SO_4^{2-} 、電導度 Cl^- はオリジン方向からの風系により測定値が増加する傾向が認められ、オリジンからの物質の大気中への放出が雨水中成分濃度に大きな影響を及ぼすと推測される。

参 考 文 献

- 1) Granat L. (1972) On the relation between pH and the Chemical composition in atmospheric precipitation. *Tellus* 24, 550—560
- 2) Air pollution across national boundaries; The impact on the environment of sulfur in air and precipitation, Sweden's case study for the United Nations conference on the human environment

Royal Ministry for Foreign Affairs, Royal Ministry of Agriculture. Stockholm

- 3) 三宅泰雄 (1939), 雨水の化学, 気象集誌, II, 17, 20—37
- 4) 菅原健 (1948), 降水の化学, 科学, 18, 485—492
- 5) 竹内丑雄 (1971), 降水中の SO_4^{2-} について, 天気 18, 19—2
- 6) 西禎三 (1971), 雨水のpHからみた大気の汚染, 大気汚染ニュース, No.64
- 7) 吉田克己 (1971), 酸性雨とアサガオ・大気汚染, ニュース, No.66
- 8) 竹内丑雄 (1975), 1975年日本気象学会春期大会で発表
- 9) 舟島正直, 他 (1974), 東京都内における重金属汚染について, 東京都公害研究所年報, 5, 11—18
- 10) 広野富雄, 他 (1974), 浮遊微粒子状物質中の水溶性イオンとオキシダントの関係, 東京スモッグに関する調査研究第3報 (東京都公害研究所)