

降水中化学成分濃度の長期的推移と その特性(Ⅱ) — 青 梅 —

古明地 哲人 小山 功 小峰 昌弘*
門 井 守 夫* (*日本大学理工学部)

1 はじめに

大気降下物、とくに酸性降下物(酸性雨)は長期的な環境の悪化に大きな影響を与えるために、ヨーロッパ、北米では重大な環境問題となり、降水の酸性化を防止するための国際間の調査、会議¹⁾²⁾³⁾もなされてきた。大気化学の面からみれば、大気中の成分の変化は気象、大気圏の環境を改変することも考えられ、この対策のための調査もなされている⁴⁾。わが国でも、最近では、環境庁が酸性雨対策検討会を設置し、酸性雨の長期モニタリング調査を含む全国規模の調査を実施している⁵⁾。しかし、わが国の環境データ、とくに、フィールドにおける長期の酸性雨調査例は過去非常に少なく、公表されている例としては四日市、熊本の測定例がよく引用されるだけである⁶⁾⁷⁾。

ここでは第1報に続き、青梅市で1973年より実施している降水調査結果より、東京都の多摩西部地域の酸性雨、降水の化学成分の短期的及び長期的な濃度変動、特性について検討した。

2 調査方法

(1) 調査期間

1973年9月から1982年12月まで

(2) 調査地点

モニタリングを行っている地点は4地点であるがここでは青梅のみについて検討した。

調査地点：青梅市友田2丁目728番地、木村方

(3) 雨水採取方法

雨水採取器⁸⁾、雨水自動採取機⁹⁾により採取した。

(4) 測定項目・方法

pH：ガラス電極法、導電率(EC)：導電率計、硫酸イオン(SO₄²⁻)：比濁法、硝酸イオン(NO₃⁻)：サリ

チル酸ナトリウム法、塩素イオン(Cl⁻)：チオシアン酸第二水銀法、アンモニウムイオン(NH₄⁺)：インドフェノール法により分析した。

3 調査結果、考察

(1) 降水成分の月、年別変化

ア. pH

pHの降水量別の月変化を図1に示す。図1 a)は(0-1mm)降水の月別平均pH(算術平均、以下平均値はすべて算術平均、荷重平均である)の月変化であるが、a)より、月平均pHの年変化をみると各年とも冬期に高く、夏期に低いよい規則性を示す。これは千代田の場合は規則性がみられなかった例¹⁰⁾と比較し、青梅の特徴の一つである。b)は(1-2mm)降水の月平均pHの月変化を示したものであるがa)と同様な冬期にpHが高く、夏期に低いという明確なpH月変化を示した。変化の幅はa)と比較し、小さいことが認められた。c)、d)、e)に、2-3、3-4、4-5mm降水の月平均pHを示した。d)、e)はa)、b)、c)でみとめられた明確な周期性が徐々に不明確になっていく傾向にあった。e)の変動幅が一番小さく、この傾向は千代田の場合¹⁰⁾と同様であった。このように初期降水は局地的な大気汚染、降水パターンによる降水組成の差異¹¹⁾等、多くの要因が大きく作用するために変動が大きいと考えられる。f)は1975年から82年までの推移を示しているがこの長期の変動パターンもa)と同様の傾向を示しているといえる。また年別推移も横ばいであった。

図2に降水量別pH年平均値の推移を示す。図2から各降水量のpH年平均値はそれほど大きな差異はなく、(0-1mm)降水の長期変動(1975-1982の8年間)をみると変動の幅はpH 4.3-4.6であり、変動幅は小さく、かつ、一定の増、減傾向もみとめられない。降水量別の年平均値

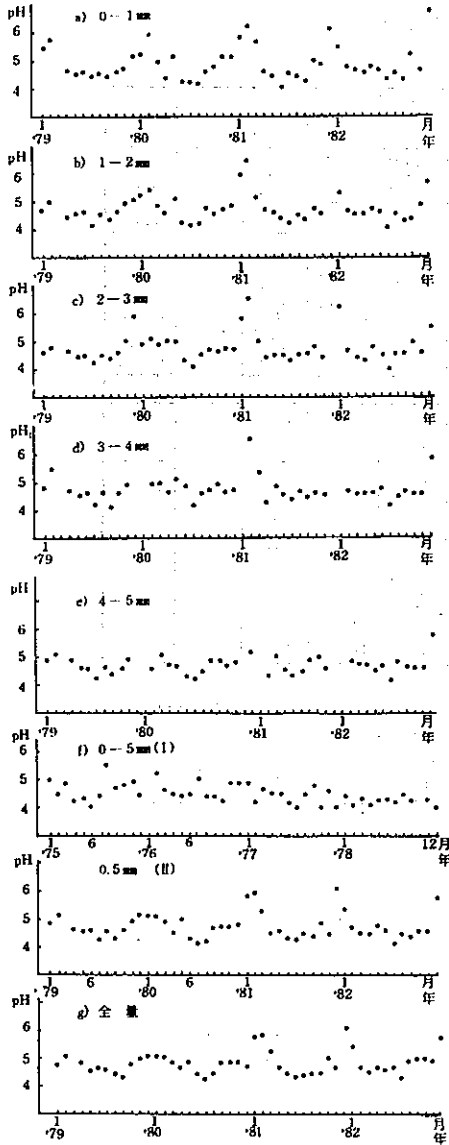


図1 降水量別 pH 月平均値の月別変化

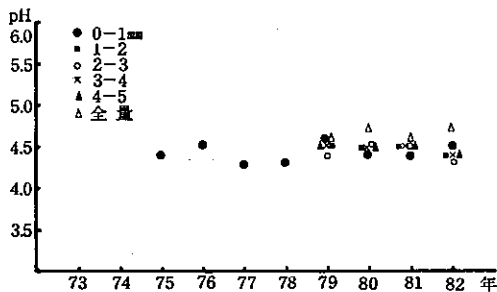


図2 降水量別 pH 平均値の推移

を比較すると初期1mmまでと5mmまでの各フラクシオンは殆んど差がないが、(0-1mm)降水のみが他と比較し高い場合と低い場合が認められた。初期降水と降水全量と比較すると降水全量のpH値は、初期降水の各フラクシオンと比較し、高い値を示した。これは千代田の場合とは次の点で異なる。千代田は①(0-1mm)降水のpHが最高であったが青梅は最低の場合もある。②千代田は(3-4mm)、(4-5mm)降水pHが最低であったが、青梅は他と同程度であった。③千代田の各フラクシオンは'78、'79、'80と上昇したが、青梅は横ばいであった¹⁰⁾。

①、②の差異の理由としては、千代田のような都市部では降下ばいじん等の大きな粒子が大気中に多く存在するためであると考えられる¹⁰⁾。

初期(0-1mm)降水以外のフラクシオンの年別の推移は'79-'82年の間ほとんど変化のない横ばいであった。

イ. EC

ECの降水量別年平均値の推移を図3に示す。図3から(0-1mm)降水の年平均値の年別の変動は大きく40-70を示したが年別推移は一定の増減を示しているとはいえない。(1-2mm)降水以降のフラクシオンの年平均値は降水量の増加に伴い減少する傾向を明確に示した。

年別推移は(0-1mm)と異り、変動は小さく、横ばいであった。各降水量別のフラクシオンの年別推移、相互の関係は、千代田の場合と同様であった¹⁰⁾。

ウ. 低pH降水の月別回数

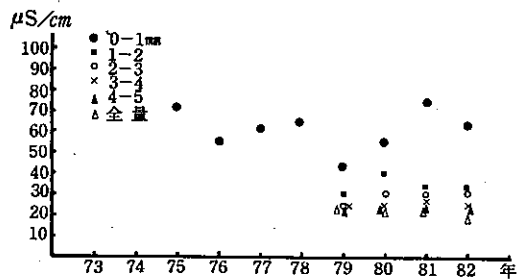


図3 降水量別 EC 平均値の推移

表1 低pH (4≧) の出現回数

1mmごと												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1975				2(3.2)	1(3.1)	18(3.5)	6(3.7)			2(3.8)		2(3.8)
76				1(3.9)	4(3.8)	3(3.9)		8(3.7)	9(3.6)	9(3.8)		
77		1(3.9)				10(3.3)	18(3.5)	5(3.7)		10(3.4)		7(3.7)
78		5(3.4)	2(3.9)	7(3.3)	5(3.7)	4(3.5)	7(3.6)		9(3.6)			3(3.7)
79						1(4.0)	12(3.7)	2(3.9)		2(3.8)		
80				2(3.4)		7(3.5)	24(3.5)	10(3.6)	1(3.9)			
81				3(3.8)	3(3.9)	10(3.5)	8(3.6)	3(3.8)	6(3.8)	1(3.9)		
82				1(3.8)	3(3.8)	1(3.9)	17(3.4)	5(3.5)	4(3.3)	10(3.8)	2(3.6)	
計		6(3.4)	2(3.9)	16(3.2)	16(3.1)	54(3.3)	92(3.4)	33(3.5)	29(3.3)	34(3.4)	2(3.6)	12(3.7)
1降雨ごと												
75				2	1	10	3			1		1
76				1	1	1		4	3	5		
77		1				6	8	2		2		2
78		2	1	2	3	4	3		4			2
79						1	3	2	1	1		
80				1		3	8	6	1			
81				1	2	5	5	3	4			
82				1	2	1	8	2	4	2	2	
計		3	1	8	9	31	38	19	17	11	2	5

アで記したように降水pHの低下は特に夏期に起る場合が多い。これを月別に1mm毎のフラクション、降水回数で比較するために低pH降水の回数を整理し、表1に示した。

表1から低pH降水の1mm毎試料、1降水回数とも最も回数の多い月は7月であり、つぎに6、8月という順位になり夏期の月が多いことが確認された。続いて春、秋が多く11、1、2、3月は最も少ない月であった。

また、最低pHの出現した月は5月、続いて4月であり、このことについては低pH降水回数の多い夏期の月とは対応しなかったが、6月：pH3.3、7月：pH3.4と、前二者との差は小さい。

これらの結果は、千代田の場合¹⁰⁾とほぼ同様であり、東京都の都心部、西部とも夏期に降水は低pH化する傾向が認められた。

ウ. SO_4^{2-}

図4に SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 NH_4^+ 濃度の月別変化を示す。a)から、(0-5mm)降水中の SO_4^{2-} 濃度の月別変化をみると'80、'81、'82とも、冬期の数値を除けば春-夏期に SO_4^{2-} 濃度が高い傾向が認められた。c)から、全量の SO_4^{2-} 濃度もa)と同様の傾向が認められた。a)、c)

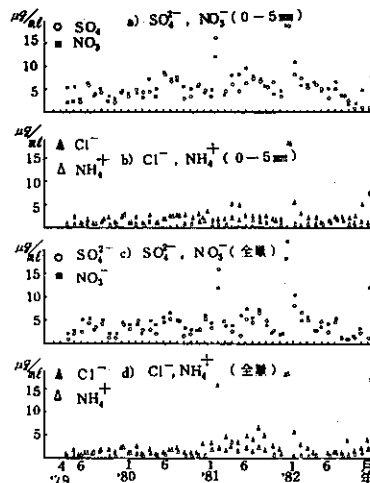


図4 降水中の化学成分濃度の月別変化

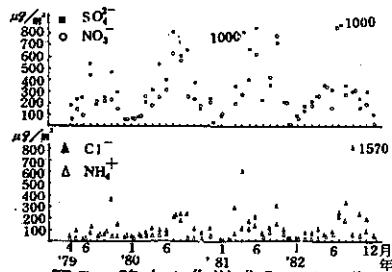


図5 降水水中化学成分の降下量

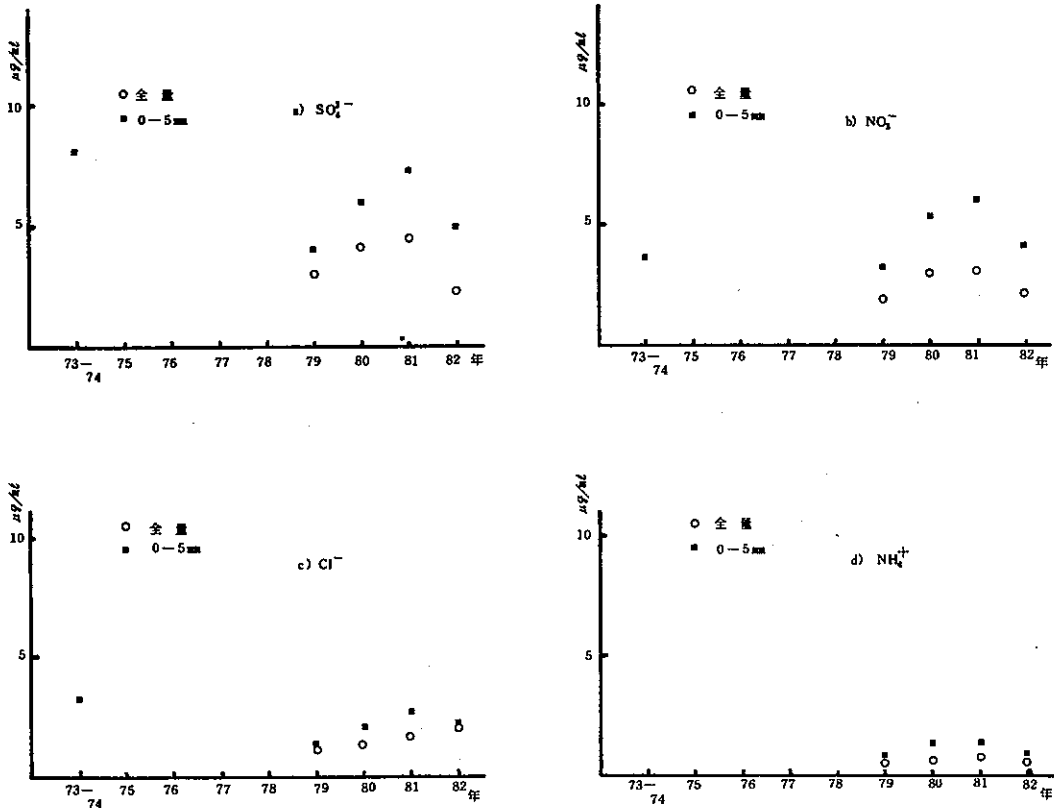


図6 降水中化学成分濃度の年別推移

の月別平均濃度は降水量の多少により大きく変化するため、図5に月別の降水中化学成分の降下量を示した。a)から SO_4^{2-} の月別降下量を見ると、殆んどの場合夏期に降下量が多く、冬期は少ないことが認められた。これを北米の降下量¹²⁾と比較すると、米東部の年間 SO_4^{2-} 降下量の最も大きい地域は約 $4.8 \text{ g/m}^2 \cdot \text{年}$ であるが青梅の降下量は $2.5 \sim 4.6 \text{ g/m}^2 \cdot \text{年}$ であり、同程度の降下量となっている。

図6に降水中化学成分濃度の年別推移を示す。

a)から(0-5mm)降水の SO_4^{2-} 濃度の年別推移は'73-'74年が高く、'79年は低く、'80、'81に再び上昇し変化の幅が $4 \sim 7 \mu\text{g}$ 程度と大きく、年別の推移から一定の傾向を推定するにはさらに長期のデータの蓄積が必要である。(0-5mm)降水と全量との濃度差は、全量が初期(0-5mm)降水の約 $0.5 \sim 0.7$ 程度であった。エ. NO_3^-

図4 a)から(0-5mm)降水の NO_3^- 濃度の月別変化は SO_4^{2-} の場合に類似している。 SO_4^{2-} と同様に'81年2月、12月のような突発的な高濃度を除けば夏期において高濃度となる傾向が認められる。c)降水全量の場合も上記(0-5mm)降水と殆んど同様であった。 SO_4^{2-} と比較すると NO_3^- 濃度は大部分の月に SO_4^{2-} 濃度より低いことが認められた。

図5 a)から NO_3^- の降水による年降下量を見ると SO_4^{2-} と同様に降水量が多く、しかも濃度が高い傾向にある夏期の降下量が冬期よりはるかに多いことが認められた。この青梅の年間 NO_3^- 降下量は約 $1.5 \sim 3.5 \text{ g/m}^2 \cdot \text{年}$ であり、北米の最も降下量の多い北東部の $3.3 \text{ g/m}^2 \cdot \text{年}$ ¹²⁾と比較しても同程度の年もあることが認められた。

図6 b)から降水の NO_3^- 濃度の年別推移をみると(0-5mm)降水で'80、'81、'82年と以前の年よりも濃

度が高いことが認められ、 SO_4^{2-} の場合よりは増加傾向であるといえる。ただ、年別推移のパターンは SO_4^{2-} と類似しており、気象条件、発生源の影響を総体的に類似した形で受けることが考えられる。

(0-5mm)降水と降水全量の濃度との比較をすると、降水全量の NO_3^- 濃度は初期(0-5mm)降水の約0.5~0.6程度を示した。

オ. Cl^-

図4 b)から(0-5mm)降水の Cl^- 濃度は SO_4^{2-} 、 NO_3^- と異り、むしろ12月頃に高くなる場合が多い。d)からみても降水全量の Cl^- 濃度も上記の場合と同様である。しかし月別の Cl^- 濃度は、年間を通して規則的な変化は認められず、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- とは主な発生源、降水にとりこまれる経路とも異ると考えられる。

図5 b)から Cl^- の月別降水量をみると、数例を除けば降水量の月別変化は上記 SO_4^{2-} 、 NO_3^- と同様に夏期に多く冬期に少ないパターンであった。例外的に降水量の多い月、例えば'82年9月は、台風の影響であった。図6 c)に Cl^- の年別推移を示したが(0-5mm)降水では SO_4^{2-} と類似した変化を示し、全量では'79-'82年まで一貫した増加を示し、a) SO_4^{2-} 、b) NO_3^- と異った変化を示した。分量/(0-1mm)降水濃度をみると0.6-0.9を示し、前二者よりも高い比を示した。このように、青梅の Cl^- は SO_4^{2-} 、 NO_3^- よりも降水による除去速度が小さく、千代田の場合と比較しても小さい。¹¹⁾これらの事から、 Cl^- は、青梅では SO_4^{2-} 、 NO_3^- より全降水量を通して普遍的に降水中に含まれている部分の多い化学成分であると推定される。

カ. NH_4^+

降水中の NH_4^+ 濃度の月別変化を図4 b)、d)に示す。

b)から NH_4^+ は冬期1、2月から春の3月にかけて低く、夏期にわずかに高い傾向が認められた。図5 b)より NH_4^+ の降水量をみると他の化学成分と同様に明確に夏期の降水量が多いことが認められた。しかし降水量を他と比較すると NH_4^+ 降水量は1.0-1.5 g/m²・年であり、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- の1-1/10程度であった。

図6 d)より降水中 NH_4^+ 濃度の年別推移をみると推移のパターンは SO_4^{2-} 、 NO_3^- の場合に類似しており、最近4年間では横ばいの傾向といえる。

(2) 降水量と pH, EC との関係

ア. pH

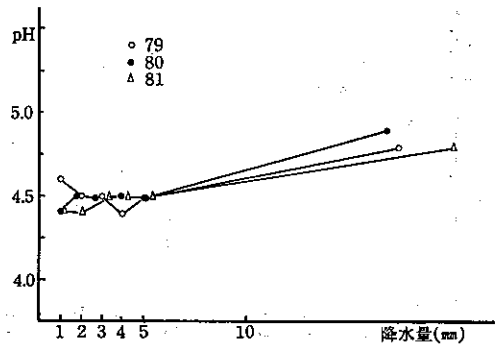


図7 降水量と pH の関係

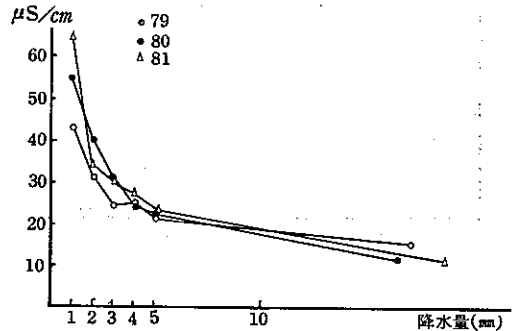


図8 降水量と EC の関係

降水量と pH の関係を図7に示す。図7から、青梅の降水の pH は降水初期、とくに(0-1mm)降水が最低 pH を示す場合があった。以後(4-5mm)降水までは同程度の pH であり、その後の後続降水の pH は上昇するという変化を示した。この pH 変化は千代田の降水初期の pH が最高であり、降水量の増加に伴い、降水量4-5mmまでは pH が低下し、5mm以降は再び上昇するという都市部の変化パターンと大きな差異を示した。この原因としては、都市部では初期降水中に降水を中和する側に作用する降下物が多いためであると考えられる。¹⁰⁾

イ. EC

降水量と EC の関係を図8に示す。降水の EC は、図8に示したように、降水量の増加に伴い非常に規則的に漸減し

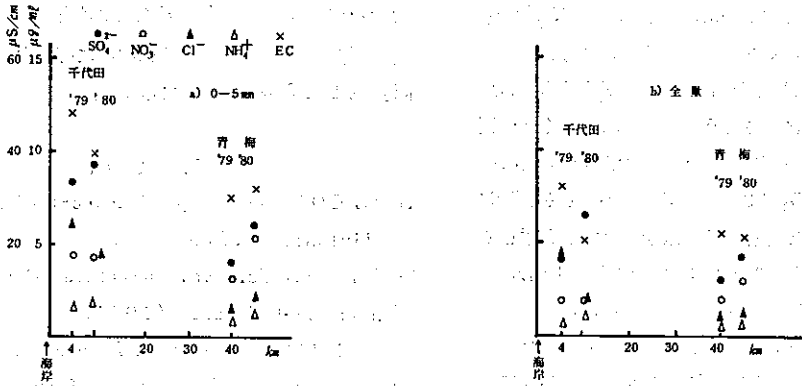


図9 降水中化学成分濃度の地点比較

た。1, 2mm 降水までの減少率は青梅より千代田で大きいことが認められたが、以後の後続降水の降水量と EC の変化は両地点とも類似した変化を示した。

(3) 化学成分の地点間差

図9に降水中化学成分濃度の地点間差を示す。図9 a) から、初期(0-5mm)降水において都市(千代田)→郊外(青梅)の減衰の最も大きい化学成分は Cl^- であり、青梅は千代田の約30%であった。つぎに、 SO_4^{2-} の減衰が大きく、青梅は千代田の約60%、以下 NH_4^+ 、EC は約70%、 NO_3^- は約90%であり、 NO_3^- の減衰が最少であった。

図9 b) の場合、 Cl^- は a) と変化なく、 SO_4^{2-} 、EC は a) よりも減衰の程度は小さくなり、 NO_3^- は逆に千代田より大きい値を示した。 NH_4^+ は a) よりさらに減衰が大きいことが認められたが、このことは、これまで論議されてきた NH_3 の発生源フィールド調査結果¹³⁾¹⁴⁾との関係からも検討されなければならない。

a), b) からみたとように千代田、青梅の降水中の化学成分濃度の差異は、初期降水においてより大きい傾向であった。

(4) 降水 pH と SO_4^{2-} 、 NO_3^- 濃度との関係

図10に降水 pH と SO_4^{2-} 、 NO_3^- 濃度との関係を示す。図10中の直線は SO_4^{2-} 、 NO_3^- が等当量存在するときの点を結んだ直線を表わしている。直線より上では NO_3^- が SO_4^{2-} 当量より多い場合であり、下は逆に SO_4^{2-} 当量が、 NO_3^- より多い場合である。点線は SO_4^{2-} 、 NO_3^- が酸として存在し、完全に解離している場合を示す pH を表わしている。

また曲線は、青梅の実測地からそれぞれの pH の限界を結んだ曲線であり、この測定例では曲線が示す pH より pH の大きい側にその曲線の示す pH 領域に属する例は1例しかないように作成されている。

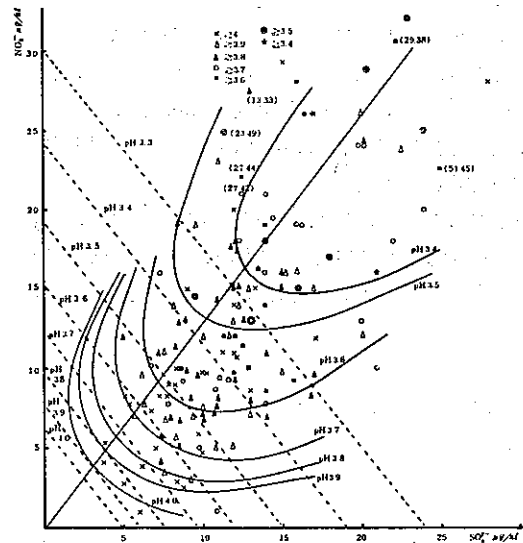


図10 降水 pH と SO_4^{2-} 、 NO_3^- 濃度との関係

図10より SO_4^{2-} — NO_3^- と pH の関係をみると pH の低い側(曲線)は SO_4^{2-} — NO_3^- 濃度とも高い側に存在するが、この領域内にも pH 4 までの点が多く存在し、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- の高濃度が必ずしも低 pH の降水を形成するとは限らないことを示している。しかし、逆に、点線が示す pH 値に降水の pH が低下するためには、必ず、点線が示す SO_4^{2-} 、 NO_3^- 濃度以上の SO_4^{2-} 、 NO_3^- 濃度が必要であることが認められる。このことから、青梅の降水の pH を主に決定する酸は H_2SO_4 、 HNO_3 であると考えられる。

またこの図から、pH の異なる領域の点のパラツキをみ

てみると、pH値が低下するに伴い SO_4^{2-} — NO_3^- の点のバラツキの範囲が狭くなる傾向が認められる。

これは、低pH値になる程、青梅では SO_4^{2-} — NO_3^- の濃度の組合せは等当量になるような組合せに近づくと推測される。この事は、青梅では、pH 3.4のような非常に酸性の降水は SO_4^{2-} 、 NO_3^- の2つのうち、どちらかが極端に不足するような濃度で存在する時は起らない事を示している。逆に低pH降水でもpH4に近い降水では殆んど SO_4^{2-} だけで出現することも図より認められる。

これらの事を総合するとpH4以下の低pH降水でも、pH4付近の降水は比較的 SO_4^{2-} の寄与が大きいが、pHがさらに低下していく領域では、pH4付近に比較し、 NO_3^- の寄与が増加し、pH 3.4付近では SO_4^{2-} 、 NO_3^- 濃度の降水pHへの寄与が同程度になるといえる。

千代田の場合は、pH 3.3のような低pH領域では少例であるが、 NO_3^- の寄与が SO_4^{2-} よりも大きい例が認められている。¹⁰⁾ これらについて関口は前橋市の場合は降水の酸性化が進むと、降水中の $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ の値が1よりも増加すると報告している。¹⁵⁾

上記でみたように、降水のpHの低下は主に SO_4^{2-} 、 NO_3^- によってもたらされると推測されるが、この生成原因である発生源、輸送、反応、降水への取込み等検討すべき点が多い。

4 まとめ

青梅の長期の降水調査データを検討し次の結論が得られた。

(1) 降水のpHは1975年—1982年の間 殆んど増減なく横ばいであった。

(2) 降水の化学成分 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 NH_4^+ のうち Cl^- のみが最近4年間、わずかであるが増加した。他は横ばいであった。

(3) 低pH降水の出現回数は6、7、8、9、10月が多くとくに6、7月が多く出現した。

(4) 化学成分の降水による降水量は冬期に比較し、夏期に非常に大きいことが認められた。

(5) pH4以下の低pH降水の酸性化に対する SO_4^{2-} 、 NO_3^- の寄与では、pH4付近では SO_4^{2-} が大きく、それよりも低いpH域では NO_3^- の寄与が SO_4^{2-} と同程度まで増加することが認められた。

最後に本報告をまとめるに際し、計算機によるデータ

処理プログラムの作成等、多大な御協力を賜った当研究所大気部の青木一幸氏、降水の採取に御協力下さった、木村アサ氏に心から感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) OECD: Long Range Transport of Air Pollutants (1979)
- 2) National Survival Institute (Canada): Enviroment Canada (1984)
- 3) EMEP: Co-Operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-Range Transmission of Air Pollutants in Europe, (1980)
- 4) WMO: Special Environmental Report No10, Air Pollution Measurement Techniques (1976)
- 5) 酸性雨対策検討会: 酸性雨に係る情報収集整理結果報告書 (1983)
- 6) 西楨二: 雨水のpHよりみた大気汚染, 大気汚染ニュース No66 (1971)
- 7) 吉田克己: 酸性雨と朝顔, 大気汚染ニュースNo66 (1971)
- 8) 古明地哲人ほか: 雨水成分調査について, 東京都公害研究所年報, 6, 104—112 (1975)
- 9) 古明地哲人ほか: 降水等降下物の地点別汚染特性, 東京都公害研究所年報, 81—88 (1982)
- 10) 古明地哲人ほか: 降水中化学成分の長期的推移とその特性, 東京都公害研究所年報, 79—86 (1984)
- 11) 竹内丑雄: 降水中の SO_4 について, 天気, 18, 395—398 (1971)
- 12) National Research Council: Acid Deposition, National Academy Press (1983)
- 13) 環境庁: 湿性大気汚染調査(総合解析) (1980)
- 14) 大喜多敏一: 酸性雨の物理と化学<第6講> 硝酸および硝酸塩粒子の地域分布および時間変動, 公害と対策, 20, 711—714 (1984)
- 15) 関口恭一ほか: 前橋市に降ったpH 2.86の雨について, 大気汚染学会誌, 18, 1—7 (1983)