

報告

酸性降下物の経年的変化について

小山 功 大橋 毅 菅 邦子

1 はじめに

わが国で、眼の痛みなどによる降水時の汚染が問題が議論されるようになってから久しい。最近では、北欧型の樹木被害や器物の汚損と酸性雨の関係が問題になっている。当研究所では、霧雨や微雨時に眼の痛みを訴える事件が発生した1974年から降水の酸性度等を監視してきた。かつては、眼の痛みの原因調査が主体で、主に初期の霧雨などの微量降水を問題にしていた。現在は、スギに代表される樹木の衰退やコンクリートツララなどの原因として酸性雨の慢性的長期的影響解明を視点においた調査研究を行っている。

本報告は、降水等の降下物の酸性度の経年的な変化および硫硝酸比等を中心に整理した。酸性降下物の捕集方法には表1に示したような各種の方法がある。本報告で採用した方法は、期間捕集型の簡易ろ過式酸性降下物捕集法によった。本法は、ろ紙を中間に挟んだビニール製円筒を屋外に、一定期間（日）放置後回収に行き、容器ごと降下物を持ち帰り、実験室で分析した。設置場所等に多少注意をすれば、電気を必要とせず、無人で捕集でき、設置回収が非常に手軽でスピーディーに行える。

1日で広範囲の地域を設置回収できるなどの利点を生かし、かつて殆ど手着かずであった山奥でも簡単に酸性降下物を監視できるようになった。また、多くの地点に設置するに当たり、製作費が安価であるのも利点である。

2 調査方法等

(1) 調査機材

簡易型ろ過式酸性降下物捕集瓶 1式

(図1)

(2) 調査地点(図2)

一之瀬 多摩川の源流、山梨県塩山市  
人家の殆どない地域、笠取山・支尾根の中腹

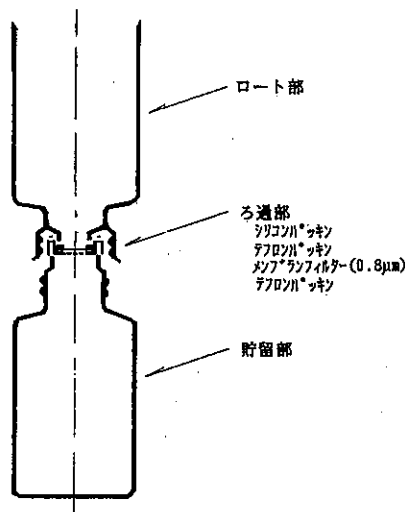


図1 簡易型ろ過式酸性降下物捕集瓶

檜原 北秋川の上流—深い渓谷に挟まれた過疎地域  
奥多摩 奥多摩湖ダムサイト 地上約1.5m  
福生 多摩川中流の台地 地上約15m  
多摩 多摩ニュータウンの丘陵地 地上約31m  
武蔵野 武蔵野台地で平坦地 地上約  
千代田 都心の低地(旧都庁) 地上約35m  
江東 東京港の奥よりの明治以降の埋立地  
参考調査

東京灯標 東京港の先端、羽田寄で、海上約20m

(注) 装置の設置場所は、環境庁の酸性雨調査マニュアルが原則的には当てはまるが、完全にクリアできている地点はない。

(3) 捕集装置設置期間等

原則として1ヵ月ごとに装置を交換し、検体回収報告期間は1986—91年

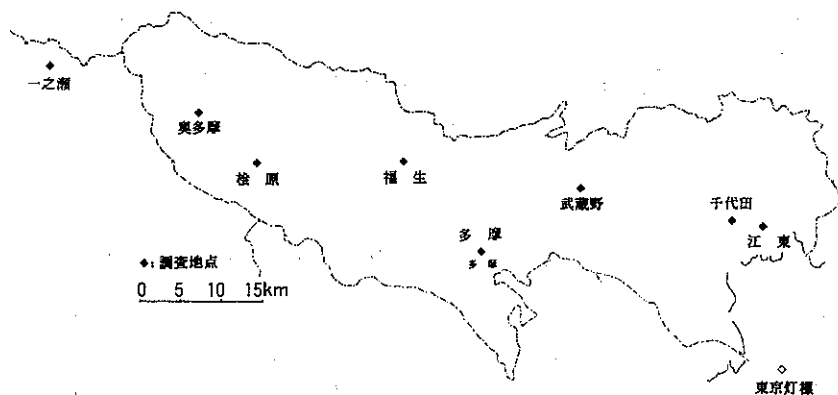


図2 調査地点図

表1 酸性雨捕集法による区分

捕集単位による区分

降水単位……0.5mm, 1mm, 1降水ごとなど

時間単位……分, 時, 日, 1週間, 2週間, 半月, 1ヵ月

自動, 手動区分

自動……感雨計により蓋を自動で開閉

手動……その場にいる人が蓋を開閉

全天放置……蓋の開閉はなし

降下物属性区分

湿性降下物…降水時のみ捕集

乾性降下物…晴天, 曇天(降水は含まず)時のみ捕集

(注) 霧はどちらの区分にはいるか難しい

全量……湿性降下物と乾性降下物の合量

捕集時の検体処理による区分

暗所保存

低温保存……通常冷蔵庫を用いる

ろ過保存……自動ろ過の場合はポアサイズ0.8 $\mu$ mのメンブランフィルターを用いることが多い

自然状態で放置

即時分析, ラボ分析の区分

自動分析……現在 pH, EC 等が自動分析化されている

検体ごとに分別捕集

蓋の開閉のみ自動……後刻(日) 実験室等で分析

手動により捕集

捕集材等による分類

ガラス製ロート

ステンレスのテフロンコーティングロート

プラスチック製ロート

### 3 調査結果

#### (1) 測定精度について

測定精度の管理方法は、多種類考えられるが、最近イオンバランス法がよく用いられている。通常、地上に降った降水は、閉鎖系をとっているため、捕集された水溶液も、電気が流れることはない。すなわち一イオンと十イオンは、バランスが取れているはずである。この理論に基づき、測定した一イオンの和と十イオンの和とが一致しているかどうかを検討し、正しい分析が出来ているか目安にする方法である。本測定では、一イオンが  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$  の各成分、十イオンが  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{H}^+$  (pH) であった。

イオンバランスは千代田と多摩がよく、山間部に行くに従い一イオンリッチになる傾向がみられた。また、参考を示した羽田沖の東京港の先端にある灯標で、十イオンリッチになっていた。バランスを崩した原因は、西部山間部では、ECが低く、その上昆虫や木の葉の飛び込みが毎回のようであった。汚染物が少ないため、少しの混入でも誤差が大きくなったと考えられた。しかし、同じ山間部でも奥多摩は奥多摩湖のダムサイト上にあり、開けた地点であったため、バランスは取れていたものと思われる。灯標は、非常に  $\text{Cl}^-$  リッチであり、相手の  $\text{Na}^+$  は他の地点に比べると相当多いにもかかわらず、 $\text{Cl}^-$  を満足させるほどの量はなかった。

#### (2) pH について

降水中の pH を測定開始したのは1974年からであるが、当時は初期降水の汚染が問題になっていたため、当初は初期降水1-5mmの測定が行われていた。その後、1降水の測定が開始され、1984年からは簡易型のろ過式酸性降水物捕集法による期間降下量の捕集分析が行われるようになった。

pH と期間降水量との関係を図3に示した。各地点とも、pHは4.5~5.5の間に集まる傾向にあった。しかし、降水がみられない期間は、降水があっても量が非常に少ない場合に pHは6.0以上になることがあった。

pHの年変化を表2、図4に示した。最低pHは4.4で、郊外の武蔵野や多摩の住宅地域で見られていた。都心部は、ばい煙などの粉じん類が多いが、これらの固形分は中和能力があり、若干高めになる傾向にある。また、山間部ではばいじんなど中和作用を持つ物質は少ないが、pHを下げるような汚染物質も少ない上、生物の飛び込

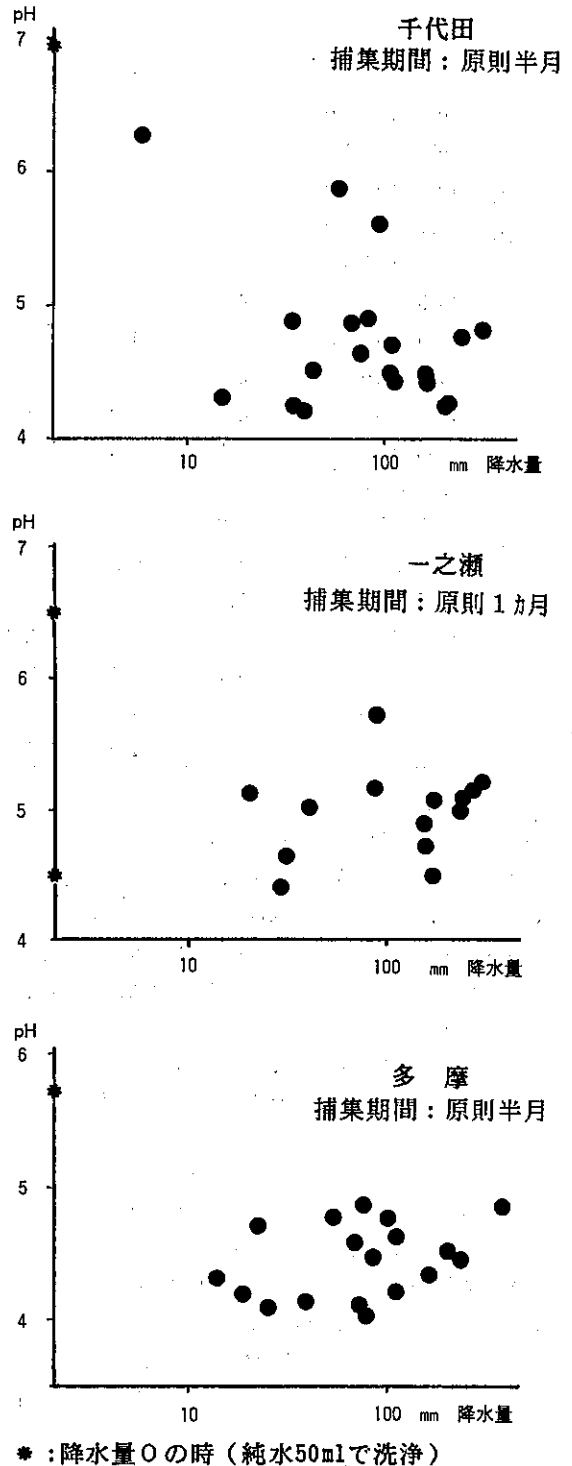


図3 降水量と pH の関係

表2 大気降下物(酸性雨)のpHの経年変化

	千代田	奥多摩	一之瀬	多摩	武蔵野	江東	檜原	福生
1974(昭和49)	4.9							
初 1975(昭和50)	4.5							
期 1976(昭和51)	4.6							
降 1977(昭和52)	4.5	4.4						
水 1978(昭和53)	4.4	4.5						
捕 1979(昭和54)	4.6	4.9						
集 1980(昭和55)	4.8	4.8						
法 1981(昭和56)	4.6	4.6						
1982(昭和57)	4.8	4.9	5.0					
1983(昭和58)	4.7	5.0	5.0					
1984(昭和59)	5.2	5.2	5.5	4.9	4.4	4.9	5.2	
ろ 1985(昭和60)	5.2	5.2	5.1	5.0	4.9	5.2	4.5	
過 1986(昭和61)	4.8	5.2	4.8	4.4	4.9	5.1	5.1	4.8
式 1987(昭和62)	5.2	5.2	5.1	4.8	4.9	5.6	5.6	4.8
捕 1988(昭和63)	4.8	5.5	5.4	5.0	4.8	5.6	5.5	4.6
集 1989(平成1)	5.1	5.3	5.1	5.0	4.8	5.6	5.2	4.9
法 1990(平成2)	4.9	5.2	5.4	5.0	4.9	5.3	4.9	4.6
1991(平成3)	4.5	4.9	4.9	4.7	4.6	4.7	4.4	4.5

みが、pHを若干高めにするのであろう。

年によりpHは変動しているが、その原因として考えられることは、降水強度、降水時間および風向風速などの気象条件が主であると考えられる。概観的に毎年の変化を眺めると変動はあるもの、一定した傾向はみられず、ほぼ横ばいと見られる。

なお、灯標は期間が短く比較は難しいが、塩濃度が高いにもかかわらず91年のpHの年間値は4.4と低かった。

(3) NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>について

発生源寄与を知る手がかりとして1991年の硝酸イオン(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)と硫酸イオン(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)の各地点ごとのイオン当量濃度を比較した。千代田のN/Sは0.89、江東は0.98、多摩が1.49、奥多摩が1.02、檜原が0.62、一之瀬が0.76であった。また、灯標は0.80であった。都心部は1で、郊外が1を超え、山間部は1未満であった。しかし、奥多摩は、例外的に1であった。観光地のため、自動車排ガスの影響も考慮する必要がある。

また、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>とSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>のそれぞれの年間の面積当りのイオン当量降下量を見ると、千代田と江東が50-60と約

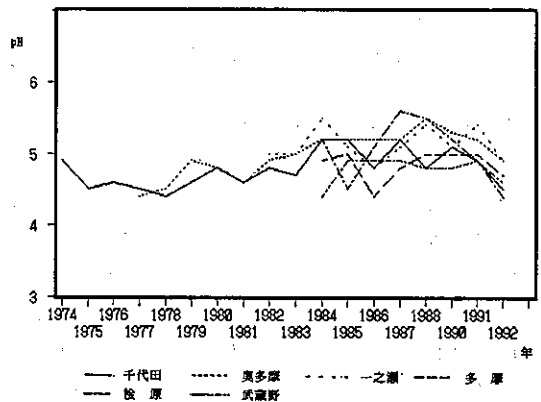


図4 pHの経年的変化

60 geq/m<sup>2</sup>/yer, 多摩が46と31 geq/m<sup>2</sup>/yer, 一之瀬, 奥多摩と檜原が13-14と14-21 geq/m<sup>2</sup>/yerであった。以上のことから見ると、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の年間の降下量は、千代田が多摩の2倍、一之瀬の5倍であった。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の年間の降下量は、千代田が多摩の1.5倍、一之瀬の6.5倍であった。

$\text{NO}_3^-$  と  $\text{SO}_4^{2-}$  の降下量，比率とも人口密集地域から西部の人口希薄地域に行くに従い減少していた。

#### 4 考察及びまとめ

ろ過式酸性降下物捕集法は，バルクによるその場分析法に比べ，長期間野外に放置されているため分析値が多少甘くなる傾向にある。まだ改良の余地はあるにせよ，長期間の影響を考えるならば，十分利用価値がある。

酸性雨の実態について報告したが，かつて，眼の痛み等の人体被害が発生していた頃に比べると高濃度現象は少なくなってきたように思われる。しかし，期間の平均濃度では，下がっているとは見えにくい。ここ数年で東京の降水等の酸性化が急速に進行している兆候もみられない。このデータのみでは推定の域を出ないが，酸性雨に関して云うならば，都心部は汚れている。特に  $\text{NO}_3^-$  が pH を下げる要因として注目される場所である。

しかし，汚染域が急激に拡大されることもないと見てよいであろう。また，火山や，海などの自然界からの寄

与も無視できない。海塩寄与率を調べるため，灯標のデータ等を従来からよくおこなわれている  $\text{Na}^+$  基準法， $\text{Ca}^+$  基準法等で計算したが，合理的な説明がつかなかった。現在程度の濃度の酸性雨が植生等にどの程度影響を与えているかは，不明な点も多く，今後の解明に待たれるところである。

土地の使用等で協力いただいた東京都水道局水源林事務所，小河内ダム管理事務所，福生市役所，また，国立公園内の使用を許可いただいた山梨県，調査協力いただいた奥多摩町留浦の坂村氏，同町川野の沢本氏，塩山市一之瀬の楠氏等に厚く感謝申し上げます。また，本研究所の古明地哲人，宇田川満，早福正孝，伊藤政志，青木一幸の各氏にも調査に当たり協力いただいた。

#### 参考文献

産業公害防止協会：酸性降下物等二次粒子汚染予測手法開発研究調査報告書—捕集及び分析法の検討—昭和62年3月