

川崎市における酸性雨（第1報）

— 臨海部の実態と地域特性 —

Acid Rain in Kawasaki City (1)

- The Characteristics of Acid Rain in Kawasaki Coastal Area -

島田 ひろ子 Hiroko SHIMADA
張山 嘉道 Yoshimichi HARIYAMA
緒方 行治 Yukiiji OGATA

1 はじめに

我が国における酸性雨（湿性大気汚染）問題は、昭和48年から50年にかけて静岡、山梨両県、さらに関東一都六県で酸性の霧雨あるいは雨水により眼や皮膚の痛みを訴える人体被害が発生したことが発端となり大きな社会問題となった。特に、昭和49年7月には神奈川県下で霧雨によって187人が、関東全域では約3万人から被害が届出された。¹⁾²⁾³⁾これを契機に各自治体が調査を開始し、逐次全国的に調査・研究が実施されるようになってきた。

川崎市における酸性雨調査は昭和49年より雨水のpHを測定することから始まった。その後、神奈川県及び県下各市と毎年6月から7月までの梅雨期の2カ月間にわたって各種イオン成分の分析を含めた共同調査を行っている。一方、この共同調査とは別に、昭和63年からは国設田島一般環境大気測定所（川崎区田島町）に、さらに、平成3年からは麻生一般環境大気測定所（麻生区百合丘）に酸性雨自動測定装置を設置し、年間を通じて酸性雨の常時監視を行っている。

神奈川県及び県下各市との共同調査結果をみる

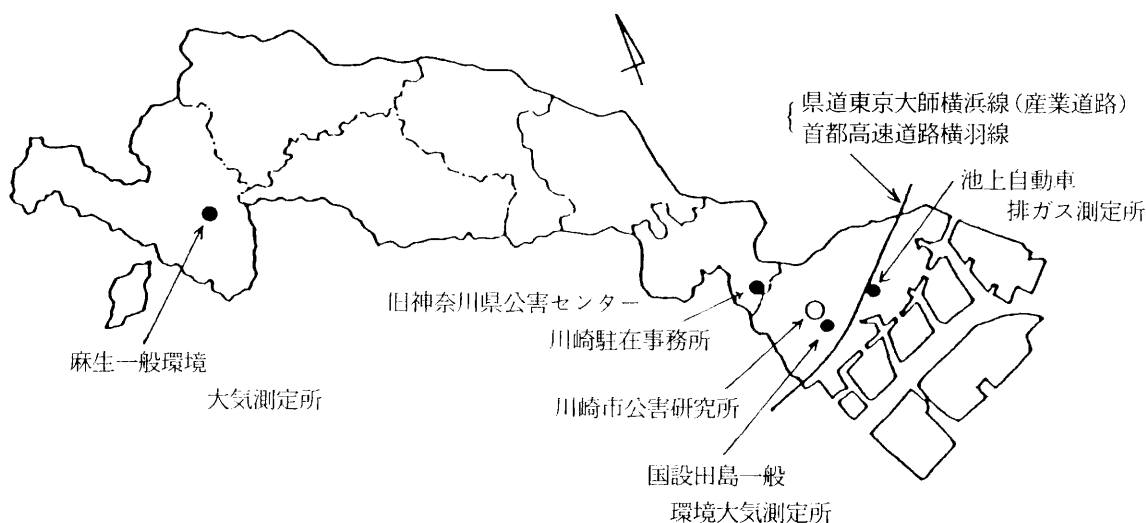


図1 降水採取地点等

と、臨海部（当研究所屋上）でのpHは県内の他の地点に比べて、高い値（酸性度が低い）を示している。特に降り始めの降水の場合にはpHはかなり高いことが明らかになっている。酸性雨は広域的な汚染現象ではあるが、本市の臨海部のように大規模な固定発生源と交通量の非常に多い幹線道路が存在し、大気が著しく汚染している地域では、他の地域と異なった実態を示しているものと考えられる。

そこで、平成2年6月から平成3年5月までの1年間にわたって当研究所屋上で一降雨毎に初期1mm降水と後続降水を分割採取した降水試料のイオン成分等の分析を実施し、この結果をもとに、本市臨海部における酸性雨の実態、高pH出現の要因について検討した。さらに、降水の採取方法（ろ過方式-非ろ過方式）についても検討したので以下に報告する。

2 調査方法

2.1 調査期間

平成2年6月から平成3年5月までの一年間。

2.2 降水採取地点

川崎市公害研究所（川崎市川崎区田島町20-2）の屋上（地上約10m）で採取した（図1）。

2.3 降水採取方法

降水採取装置は図2.1に示すように、口径が

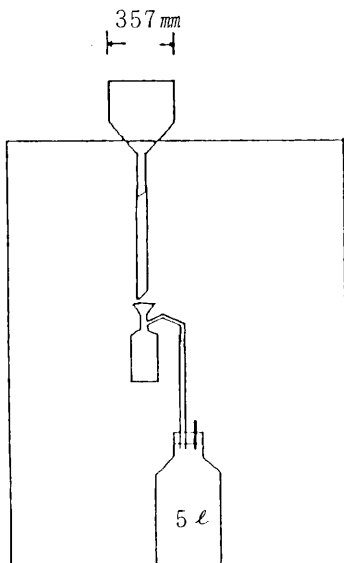


図2.1 降水採取装置（非ろ過方式）

357mmのテフロン製ロートを備えた初期1mm降水を分取できるガラス製容器（100ml）と後続降水全量を一括採取できるポリエチレン製容器（5ℓ）より構成されている装置を用いた。

採取は原則として一降水毎に行い、降水と次の降水の間が3時間以上の場合には、それぞれ別の一降水とした。また、降水時を除いてロートにはフタをして、粉じんが入らないようにした。

2.4 分析項目及び分析方法

降水の分析項目及び分析方法を表1に示した。

分析方法は環境庁編「酸性雨等調査マニュアル（改訂版）」（平成2年3月）に準拠した。

表1 分析項目及び分析方法

| 分析項目 | 分析方法 |
|-------------------------------|-------------|
| pH | イオン電極法 |
| EC | 導電率計 |
| NH ₄ ⁺ | インドフェノール法 |
| K ⁺ | 原子吸光法 |
| Na ⁺ | 〃 |
| Ca ²⁺ | 〃 |
| Mg ²⁺ | 〃 |
| SO ₄ ²⁻ | イオンクロマトグラフ法 |
| NO ₃ ⁻ | 〃 |
| Cl ⁻ | 〃 |

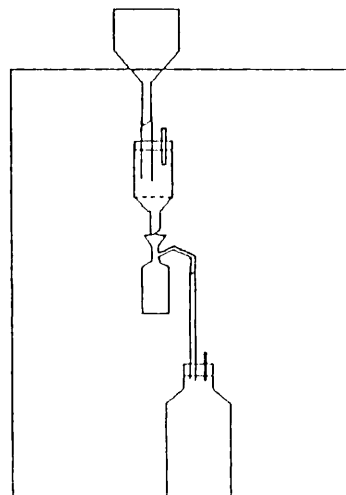


図2.2 降水採取装置（ろ過方式）

3 結果及び考察

3.1 川崎市臨海部における酸性雨の実態

3.1.1 pHの年間変動

初期1mm降水、後続降水のpH及び降水量の1年間にわたる変動を図3に示した。

初期1mm降水のpHは年間を通じて、pH5.6以上の高い値を出現する頻度が高く、特に、10月から11月にかけて高くなる傾向にあった。

一方、後続降水のpHは初期1mm降水に比べて、低い値であったが、pH5.6以上を出現する頻度は夏期から秋期にかけて高くなる傾向にあった。

他の自治体における調査結果によると、降水のpHは夏期に低く、冬期に高くなるという傾向にあることが報告^{1) 5)}されているが、今回の測定結果では、概ね夏期から秋期にかけて高く、冬期は低くなる傾向がみられた。

3.1.2 各イオン成分濃度の年間変動

初期1mm降水、後続降水のpH、導電率(EC)及び各イオン成分濃度の年間変動を図4に示した。

主要なイオン成分の濃度変動を初期1mm降水についてみると、

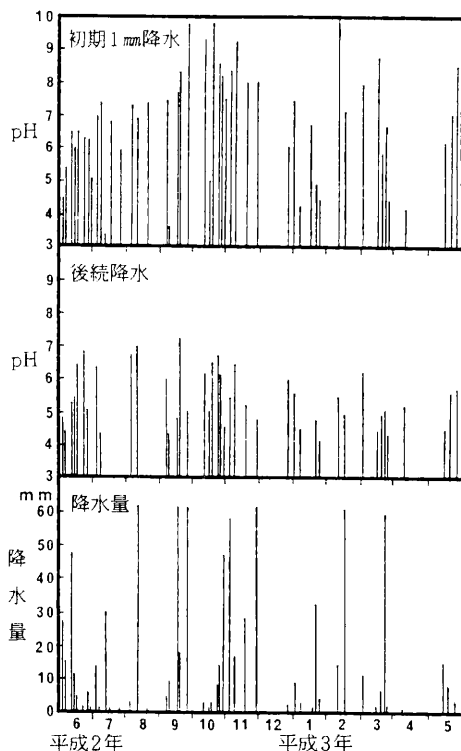


図3 pH及び降水量の年間変動

Ca^{2+} は秋期、春期に濃度が高くなる傾向があり、降雨毎の変動も大きかった。

NH_4^+ は特異的に高い濃度が出現した日(平成2年6月12日, 6月27日, 7月12~13日, 平成3年4月25~26日)があったものの、全体的には変動は小さかった。

SO_4^{2-} は夏期に高く、冬期に低い傾向がみられた。

NO_3^- は SO_4^{2-} に比べて変動は小さく、濃度も低かった。

その他 Na^+ 、 Cl^- は類似した濃度パターンを示し、秋期と春期にやや濃度が高くなる傾向があり、また変動は小さかった。

一方、後続降水については、イオン成分によっては初期1mm降水より濃度が高くなる試料(Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Cl^- において)がみられたが、全般に初期1mm降水に比べて、かなり濃度は低く、変動も小さかった。

3.1.3 pH、EC及びイオン成分濃度の年平均値

初期1mm降水、後続降水及び一降水全量各々のpH、EC、各イオン成分濃度の年平均値を表2.1に示した。なお、一降水全量については初期1mm降水、後続降水の測定値を各々の降水量で重み付けして算出した。

pHの年平均値(単純平均値)をみると、初期1mm降水では6.89であり、後続降水では5.52であった。また、降水量で重み付けをした平均値(加重平均値)は、それぞれ4.59、4.96であった。これらの結果を、毎年梅雨期に神奈川県と県下各市と共同で行っている調査の結果(表3)¹⁾と比較すると、当採取地点の初期1mm降水のpHは周辺の他の地点より高い値となっている。

ECについては、初期1mm降水では単純平均値は144.3 $\mu S/cm$ 、最高値は450.0 $\mu S/cm$ であった。表3により周辺の他地点と比較してみると高く、降水中の汚染物質存在量が多いといえる。一方、後続降水では単純平均値は41.7 $\mu S/cm$ 、最高値は255.0 $\mu S/cm$ であった。

イオン成分濃度については、初期1mm降水では SO_4^{2-} が最も高く、次いで Ca^{2+} 、 Cl^- 、 NO_3^- の順に低くなっており、 K^+ が最も低かった。一方、後続降水では Cl^- が最も高く、次の

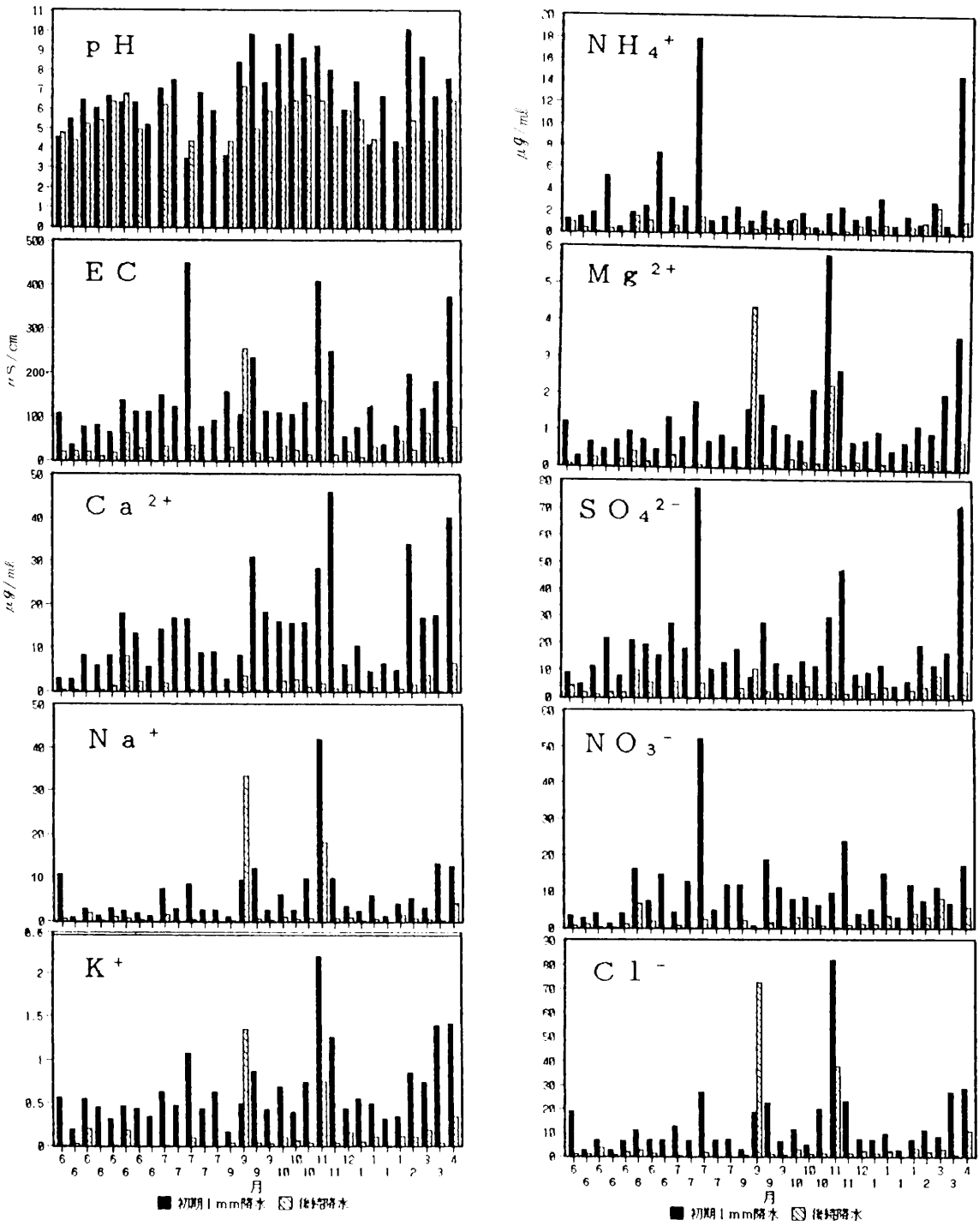


図4 pH, EC及び各イオン成分濃度の年間変動

表2. 1 pH, EC及び各イオン成分濃度の年間平均値(非ろ過方式)

| 降水試料 | pH | EC ($\mu\text{S/cm}$) | NH_4^+ | K^+ | Na^+ | Ca^{2+} | Mg^{2+} | SO_4^{2-} | NO_3^- | Cl^- |
|---------|-------|----------------------------|----------------------|--------------|---------------|------------------|------------------|--------------------|-----------------|---------------|
| | | | ($\mu\text{g/ml}$) | | | | | | | |
| 初期1mm降水 | | | | | | | | | | |
| 測定回数 | 31 | 31 | 31 | 31 | 31 | 31 | 31 | 31 | 31 | 31 |
| 最高値 | 10.07 | 450.0 | 17.90 | 2.20 | 42.00 | 46.15 | 5.85 | 77.48 | 52.26 | 82.01 |
| 最低値 | 3.43 | 36.2 | 0.55 | 0.17 | 1.00 | 2.79 | 0.28 | 4.35 | 0.77 | 2.70 |
| 単純平均値 | 6.89 | 144.3 | 2.93 | 0.65 | 6.29 | 14.67 | 1.31 | 19.15 | 10.23 | 13.66 |
| 加重平均値 | 4.59 | 147.2 | 2.91 | 0.66 | 6.54 | 15.03 | 1.34 | 19.48 | 10.20 | 14.07 |
| 後続降水 | | | | | | | | | | |
| 測定回数 | 26 | 26 | 26 | 26 | 26 | 26 | 26 | 26 | 26 | 26 |
| 最高値 | 7.16 | 255.0 | 2.45 | 1.35 | 33.45 | 8.04 | 4.41 | 10.73 | 8.05 | 72.69 |
| 最低値 | 4.16 | 9.7 | 0.07 | 0.00 | 0.06 | 0.08 | 0.01 | 1.32 | 0.07 | 0.49 |
| 単純平均値 | 5.52 | 41.7 | 0.72 | 0.16 | 2.74 | 1.70 | 0.42 | 4.39 | 2.00 | 6.14 |
| 加重平均値 | 4.96 | 34.1 | 0.52 | 0.14 | 2.65 | 0.88 | 0.37 | 3.28 | 1.06 | 5.75 |
| 一降水全量* | | | | | | | | | | |
| 測定回数 | 31 | 31 | 31 | 31 | 31 | 31 | 31 | 31 | 31 | 31 |
| 最高値 | 7.45 | 246.9 | 7.34 | 1.30 | 32.14 | 16.77 | 4.26 | 18.05 | 14.56 | 69.76 |
| 最低値 | 4.18 | 11.8 | 0.14 | 0.03 | 0.12 | 0.25 | 0.03 | 1.54 | 0.11 | 0.71 |
| 単純平均値 | 5.68 | 59.8 | 1.19 | 0.26 | 3.06 | 4.34 | 0.56 | 6.98 | 4.05 | 7.04 |
| 加重平均値 | 4.93 | 41.0 | 0.66 | 0.18 | 2.88 | 1.74 | 0.43 | 4.27 | 1.62 | 6.26 |

* 一降水全量については、初期1mm降水及び後続降水の測定結果に各々の貯水量を加重して算出した。

表2. 2 pH, EC及び各イオン成分濃度の年間平均値(ろ過方式)

| 降水試料 | pH | EC ($\mu\text{S/cm}$) | NH_4^+ | K^+ | Na^+ | Ca^{2+} | Mg^{2+} | SO_4^{2-} | NO_3^- | Cl^- |
|---------|------|----------------------------|----------------------|--------------|---------------|------------------|------------------|--------------------|-----------------|---------------|
| | | | ($\mu\text{g/ml}$) | | | | | | | |
| 初期1mm降水 | | | | | | | | | | |
| 測定回数 | 31 | 31 | 31 | 31 | 31 | 31 | 31 | 31 | 31 | 31 |
| 最高値 | 9.10 | 444.0 | 17.42 | 1.86 | 43.25 | 31.61 | 5.28 | 74.52 | 32.91 | 90.99 |
| 最低値 | 3.46 | 35.3 | 0.46 | 0.19 | 1.32 | 1.96 | 0.21 | 4.92 | 0.92 | 2.50 |
| 単純平均値 | 5.89 | 132.1 | 2.76 | 0.64 | 6.95 | 9.41 | 1.12 | 18.89 | 9.65 | 14.47 |
| 加重平均値 | 4.65 | 134.5 | 2.75 | 0.65 | 7.13 | 9.55 | 1.15 | 19.22 | 9.56 | 14.92 |
| 後続降水 | | | | | | | | | | |
| 測定回数 | 26 | 26 | 26 | 26 | 26 | 26 | 26 | 26 | 26 | 26 |
| 最高値 | 7.46 | 238.0 | 2.18 | 1.33 | 32.53 | 11.29 | 4.41 | 10.88 | 7.16 | 65.38 |
| 最低値 | 4.27 | 8.7 | 0.10 | 0.00 | 0.14 | 0.12 | 0.02 | 1.42 | 0.07 | 0.53 |
| 単純平均値 | 5.82 | 42.9 | 0.73 | 0.19 | 2.82 | 2.23 | 0.44 | 4.51 | 2.03 | 6.04 |
| 加重平均値 | 5.10 | 36.1 | 0.54 | 0.15 | 2.90 | 1.25 | 0.42 | 3.39 | 1.14 | 6.02 |

で SO_4^{2-} , Na^+ , NO_3^- の順に低くなっており、 K^+ が最も低かった。このことより、初期1mm降水のpHは人為的な発生由来である SO_4^{2-} , Ca^{2+} 及び NO_3^- の影響を強く受けていると考えられる。

次に、各イオン成分濃度について後続降水に対する初期1mm降水の比を比較してみると(表4)、その比は Ca^{2+} (単純平均値の濃度比: 8.63) が最も大きく、次いで NO_3^- (5.12), SO_4^{2-} (4.36) の順に小さく、 Cl^- (2.22) が最も小さかった。このように初期1mm降水に取り込まれるイオン量はイオン成分の種類により異なっており、 Ca^{2+} の取り込まれる量が特に多いといえる。

3.1.4 pH, EC及びイオン成分濃度の階級別出現頻度

pH, EC及び各イオン成分濃度の階級別出現

割合(%)を図5に示した。

pHは、初期1mm降水では6.0~7.0範囲の出現割合が最も多く、全体の約30%を占めていた。また、4.0以下が約5%, 9.0以上が約15%と広い範囲にわたって分布していた。一方、後続降水では5.0~7.0の範囲に集中し、その範囲の出現割合が全体の約70%を占めており、初期1mm降水に比べて出現頻度の分布範囲は小さかった。

ECは、初期1mm降水では90~120 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 範囲の出現割合が約25%と最も多かったが、240 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以上の割合も約15%を占めていた。一方、後続降水では30 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下が約60%であり、90 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の範囲において全体の約90%を占めていた。

イオン成分については、各イオン成分とも初期1mm降水では広い濃度範囲にわたって分布していたのに対して、後続降水では低い濃度階級側に出現割合が多い分布であった。

表3 神奈川県内各地の雨水分析結果

| 調査地点 | 測定回数 | 初期1mm降水の平均値 | | | | | | | | | |
|----------------------------|------|-------------|-----------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | | pH | 導電率 | アンモニウムイオン | カリウムイオン | ナトリウムイオン | カルシウムイオン | マグネシウムイオン | 硫酸イオン | 硝酸イオン | 塩素イオン |
| | | (-) | ($\mu\text{S}/\text{cm}$) | (mg/ℓ) | (mg/ℓ) | (mg/ℓ) | (mg/ℓ) | (mg/ℓ) | (mg/ℓ) | (mg/ℓ) | (mg/ℓ) |
| 川崎市 川崎市 | 2 | 4.5 | 187 | 1.6 | 0.5 | 1.6 | 5.1 | 0.4 | 11.8 | 9.1 | 5.0 |
| 横浜 横浜市環境科学研究所 | 2 | 4.2 | 43 | 0.6 | 0.1 | 0.4 | 0.5 | 0.1 | 3.3 | 1.6 | 2.3 |
| 田舎 神奈川県公害センター | 4 | 4.1 | 114 | 2.9 | 0.4 | 1.3 | 3.6 | 0.4 | 10.5 | 11.0 | 4.8 |
| 川崎市 川崎市公害センター | 3 | 5.9 | 119 | 3.9 | 0.4 | 1.9 | 12.3 | 0.7 | 18.7 | 12.6 | 8.3 |
| 田舎 神奈川県公害センター 川崎市公害センター | 5 | 4.4 | 108.4 | 3.5 | 0.8 | 1.6 | 5.8 | 0.5 | 12.6 | 9.8 | 6.7 |
| 横浜 横浜市衛生試験所 | 3 | 4.1 | 104 | 2.7 | 0.5 | 2.3 | 5.6 | 0.7 | 12.3 | 14.4 | 5.5 |
| 相模原 相模原市役所 | 3 | 3.5 | 71 | 2.8 | 0.2 | 0.3 | 0.6 | 0.1 | 5.9 | 7.0 | 2.6 |
| 田舎 神奈川県公害センター 横浜 横浜市 | 3 | 4.2 | 81 | 8.3 | 0.8 | 2.9 | 3.4 | 0.5 | 17.7 | 17.6 | 10.1 |
| 川崎市 川崎市 | 4 | 4.2 | 190 | 6.6 | 0.9 | 2.2 | 5.3 | 0.6 | 17.8 | 27.0 | 12.1 |
| 厚木 厚木市役所 | 2 | 5.8 | 96 | 3.7 | 1.1 | 2.1 | 10.4 | 0.7 | 14.1 | 13.1 | 8.8 |

注: この表の数値は、平成2年6月18日から6月29日までの間に実施した雨水の測定結果に基づくものである。

(神奈川県「大気汚染調査研究報告」第33報より)

表4 初期1mm降水と後続降水とのイオン成分濃度比

| NH_4^+ | K^+ | Na^+ | Ca^{2+} | Mg^{2+} | SO_4^{2-} | NO_3^- | Cl^- |
|-----------------|--------------|---------------|------------------|------------------|--------------------|-----------------|---------------|
| 4.07 | 4.06 | 2.30 | 8.63 | 3.12 | 4.36 | 5.12 | 2.22 |

* 濃度比: 初期1mm降水/後続降水

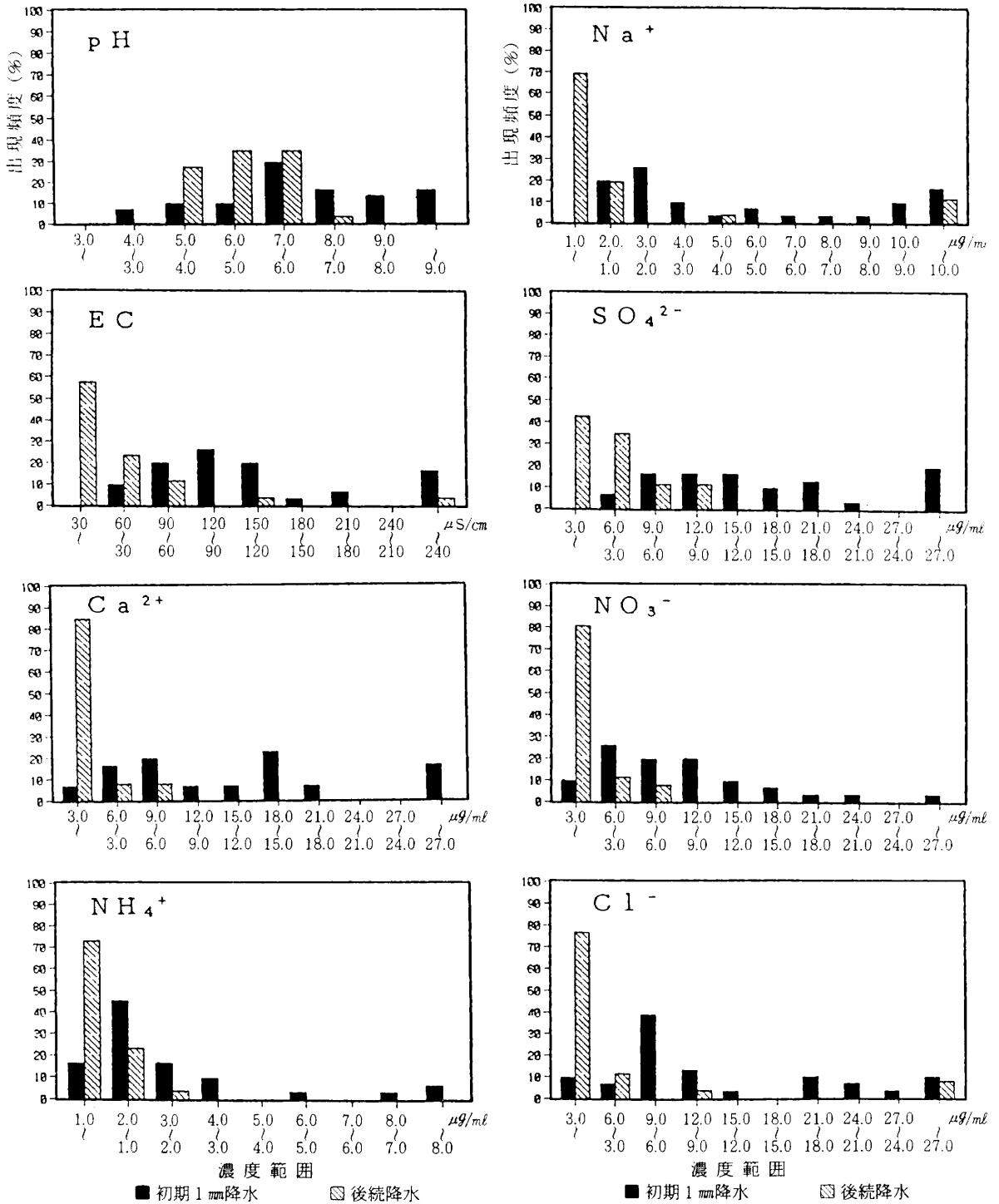


図5 pH, EC及び各イオン成分濃度の階級別出現割合

3.2 高pH出現の要因

3.1における検討結果より、川崎市臨海部における初期1mm降水は高pHを出現する頻度が高いことが判明したので、その要因について検討した。

3.2.1 pHと降水量との関係

pH(=降水全量)と降水量との関係は図6に示すように、降水量が少ない時にはpHのバラツキが大きかった。また、高pH(pH5.6以上)を出現するのは、1試料(9月19~20日、台風上陸)を除いて、約20mm以下の降水量の時であった。なお、後続降水採取容器の実容量が約6ℓ(降水量が約60mmに相当)であったので、降水状況によっては約6ℓ以上の貯水量となった場合もあった。

示した。なお、風向観測データは採取地点に隣接している国設田島一般環境大気測定所での観測値を用いた。

この結果より、初期1mm降水の場合、高pH(6以上)領域ではE系の風向の時に最も高い値(pH:8.27)を示し、次いでN系(pH:7.49)、S系(pH:7.40)、W系(pH:6.93)の順であった。このことから、N~E~S系の風向の時に高pHが出現していると考えられる。

採取地点である当研究所のN~E~S方向には、1~2km先に交通量が非常に多く、かつ大型車の混入率が高い県道東京大師横浜線(産業道路、交通量:22,138台/12h、大型車混入率:46.4%)及び首都高速道路横羽線(46,758台/12h、36.2%)⁶⁾が位置しており、さらに、これら道路より臨海部に向かって臨海工業地帯が広がっている。従って、この方面から発生した汚染物質が風下側の採取地点方向に移流し、降水のイオン成分濃度に影響を与えているものと推定される。

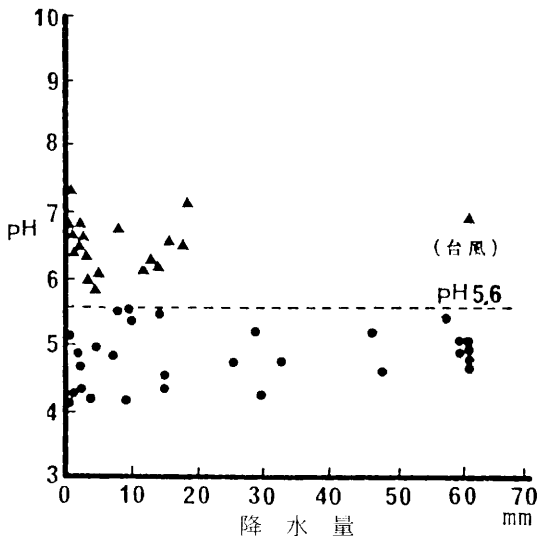


図6 pH(=降水全量)と降水量との関係

表5 風向区分別のpH

| 風向区分 | pH < 4 | 4 ≤ pH < 6 | 6 ≤ pH | 総平均値 |
|-------------|---------------|----------------|----------------|----------------|
| 初期1mm降水 | | | | |
| NE~ESE (E系) | 3.51 (n=2) | 5.18 (n=3) | 8.27 (n=12) | 7.17 (n=17) |
| SE~SSW (S系) | - | 4.56 (n=1) | 7.40 (n=7) | 7.04 (n=8) |
| SW~WNW (W系) | - | - | 6.93 (n=4) | 6.93 (n=4) |
| NW~NNE (N系) | - | 4.62 (n=6) | 7.49 (n=12) | 6.53 (n=18) |
| 一降水全量 | | | | |
| NE~ESE (E系) | - | 4.90 (n=9) | 6.53 (n=5) | 5.48 (n=14) |
| SE~SSW (S系) | - | 5.24 (n=1) | 6.84 (n=4) | 6.52 (n=5) |
| SW~WNW (W系) | - | 4.92 (n=3) | 6.58 (n=2) | 5.58 (n=5) |
| NW~NNE (N系) | - | 4.91 (n=17) | 6.67 (n=6) | 5.37 (n=23) |

* pHは単純平均値

* 風向は国設田島一般大気環境測定所の観測データを使用。
初期1mm降水：初期1mm降水期間中の最出現頻度の風向を採用。

一降水全量：全降雨期間中の最出現頻度風向を採用。

3.2.2 pHと風向との関係

気象要因のうち、風向がpHにどのような影響を及ぼすかをみるため、pHをpH < 4, 4 ≤ pH < 6, 6 ≤ pHの3つの領域に分け、E系(NE~ESE)、S系(SE~SSW)、W系(SW~WNW)、N系(NW~NNE)の風向区分別pH平均値を算出した。その結果を表5に

3.2.3 pHとイオン成分濃度との関係

降水のpH値は陽イオンと陰イオンに影響されることから、各種イオン成分のうち、高pH出現に強く影響を与えるイオン成分を探ってみた。初期1mm降水及び後続降水のpHを $6 \leq \text{pH}$ と $\text{pH} < 6$ に区分して、区分毎の陽イオン、陰イオンの平均当量濃度とその組成割合(%)を図7に示した。

初期1mm降水についてみると、 $6 \leq \text{pH}$ では全陽イオン当量濃度(1450.8 $\mu\text{eq}/\ell$)は全陰イオン当量濃度(949.6 $\mu\text{eq}/\ell$)の約1.5倍あり、陽イオン過剰であった。そして、その組成割合は、陽イオンでは Ca^{2+} が60.6%と最も多いことから、陽イオン過剰は Ca^{2+} によるものと考えられる。

平成元年に神奈川県下において梅雨期に行った調査結果においても、陽イオン過剰は Ca^{2+} 過剰が起因していると報告⁷⁾されている。なお、陰イオンでは Cl^- が43.9%と最も多かった。一方、 $\text{pH} < 6$ では全陽イオンと全陰イオンの当量濃度はほぼ同じで、イオンバランスは良好であった。また、その組成割合は陽イオンでは Ca^{2+} が33.2%と最も多かったが、 $6 \leq \text{pH}$ の場合に比べて1/2に減少していた。それにひきかえ NH_4^+ が27.4%と、 $6 \leq \text{pH}$ の場合に比べて、3倍程度増加していた。

次に、初期1mm降水の各陽イオン成分と全陽イオン成分($\text{H}^+ + \text{NH}_4^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{K}^+ + \text{Mg}^{2+} + \text{Na}^+$)の当量濃度比とpHとの関係を図8に示した。 Ca^{2+} /全陽イオンとpHとの関係は、や

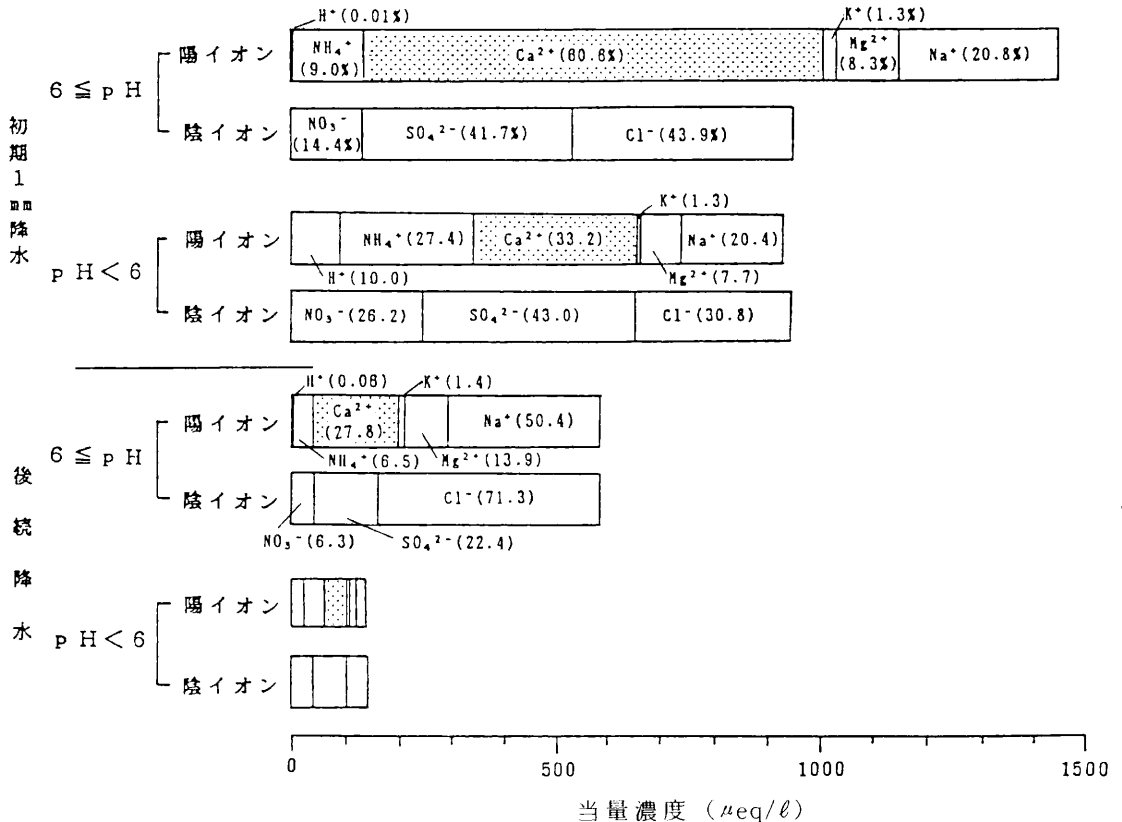


図7 イオン成分の組成

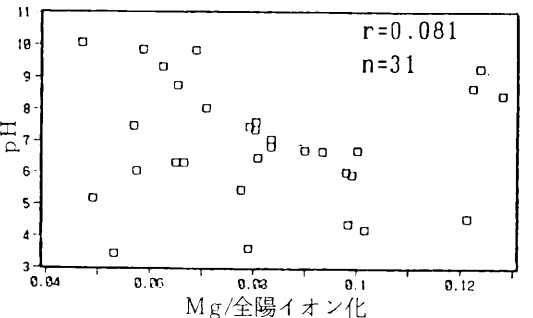
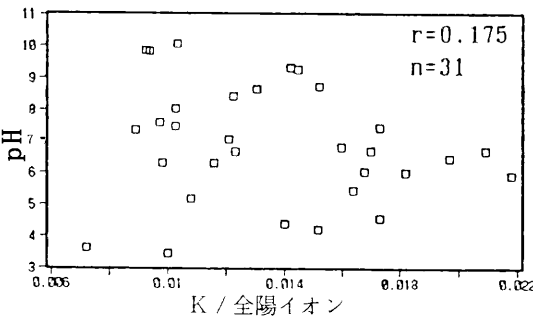
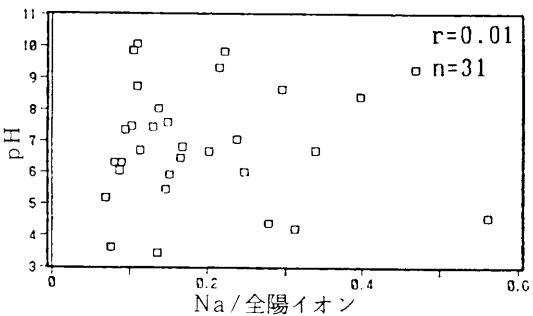
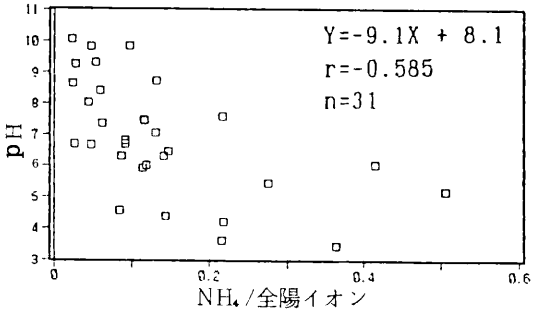
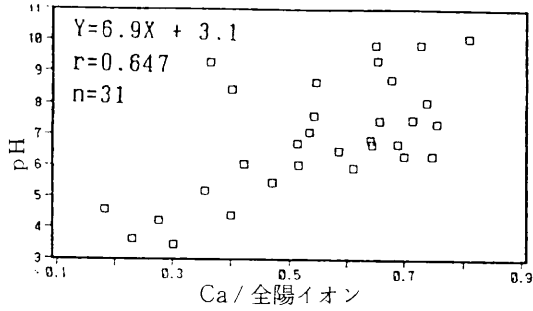


図8 [各陽イオン]/[全陽イオン]の比とpHとの関係

やばらつきがみられるものの、全陽イオンに対するCa²⁺の割合が大きくなるとpHが高くなるという関係がみられ、他のイオン成分に比べて相関係数(r)は0.65と高い値を示した。他の陽イオン成分については、Ca²⁺のような明瞭な関係はみられなかった。

これらのことから、陽イオン成分のうち、Ca²⁺が高pH出現に最も強く影響を与える成分であることが推定される。

3.2.4 Ca²⁺の非海塩由来の割合

初期1mm降水のpHに最も影響を与えるイオン成分としてCa²⁺が考えられることからその発生源について検討した。Caの自然発生起源とし

表6 非海塩由来の割合

単位：%

| | K ⁺ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | SO ₄ ²⁻ | Cl ⁻ |
|---------|----------------|------------------|------------------|-------------------------------|-----------------|
| 初期1mm降水 | 69.6 | 98.0 | 49.1 | 90.2 | 22.2 |
| 後続降水 | 55.8 | 91.2 | 34.9 | 88.2 | 31.2 |

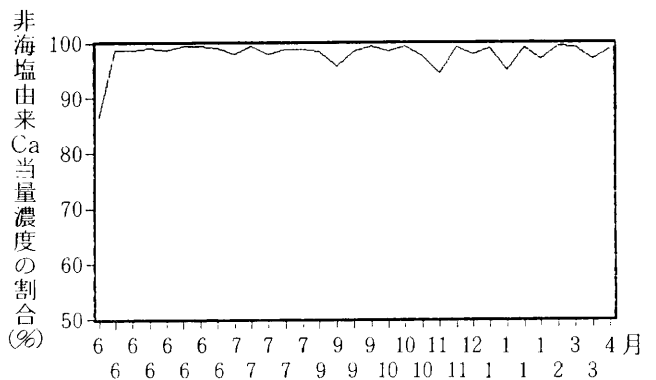


図9 Caイオンの非海塩由来の割合 (初期1mm降水)

ては、海塩粒子、土壌、黄砂が、また人為的発生起源としては、工場、道路におけるアスファルト舗装材等が考えられ、海塩粒子以外は地上で発生したものである。そこで、 Na^+ を海塩起源の指標として海塩由来の Ca^{2+} を算出し、これを差し引いたいわゆる非海塩由来による Ca^{2+} の割合を表6に示した。初期1mm降水では全試料の平均値は98.0%であり、後続降水では91.2%であった。また、一降水毎にみたところ、図9に示すように、88~99%であった。この結果は、横浜市内で行った調査結果⁴⁾とほぼ一致している。

このことから、 Ca^{2+} のほとんどが非海塩由来すなわち、地上で発生したものであり、当採取地点の周辺状況からみて人為的発生起源である道路や工場に由来していると考えられる。なお、図4に示すように2~4月にかけて Ca^{2+} 濃度が高くなっていることから、この時期には黄砂の影響も考えられるが、この点については今後の検討課題である。

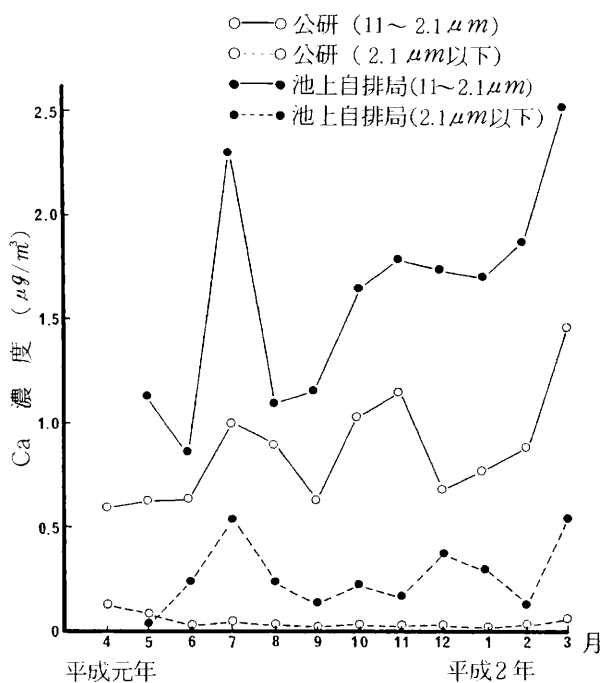
3.2.5 浮遊粒子状物質中のCa濃度

Caは粒子状物質中に含まれており、しかも微小粒子よりも粗大粒子中に多く存在し、降雨によって除去されやすいとの報告^{8) 9)}がある。そこで、粒径別粒子状物質中のCa濃度について検討した。

平成元年に当研究所及び池上自排局の2カ所において、アンダーセンローボリウムエアサンプラにより1カ月間毎の粒径別（粗大粒子：11~2.1 μm 、微小粒子：2.1 μm 以下）の金属成分濃度測定を行った。その結果、粗大粒子中と微小粒子中のCa濃度の経月推移は図10に示すように、年間を通じて粗大粒子中のCa濃度の方が著しく高かった。また、表3より当研究所に最も近い旧神奈川公害センター川崎駐在事務所（直線距離で北西約3km）での測定結果と比較すると Ca^{2+} 濃度は、固定発生源及び交通量がより多い移動発生源に近い当研究所の値が明らかに高かった。

こうしたことから、Caのほとんどが粗大粒子中に含まれており、降水時には発生源の近傍において雨滴に速やかに取り込まれる（ウォッシュアウト）ものと推察される。

以上、本市臨海部における初期1mm降水のpH



* アンダーセンローボリウムエアサンプラによる測定結果

図10 Ca濃度の経月推移

が年間を通じて高い値を出現している要因について検討してきた。その結果、

- 一降水の降水量が約20mm以下の時に高pHを出現していた。
- 風向がN~E~S系、すなわち、幹線道路及び臨海部の工業地帯方面からの時に高pHを出現していた。
- 高pH出現に影響するイオン成分は Ca^{2+} であった。また Ca^{2+} は、粗大粒子中にその大部分が含まれており、その発生起源は主に道路や工場といった人為的な発生起源に起因していると推察される。

以上のことから、本市臨海部における初期1mm降水の高pH出現は局所的な現象であると考えられる。

3.3 降水の採取方法について

3.2で報告したように高pHの出現に粗大粒子中の Ca^{2+} が大きく関与している可能性が高い。

そこで、粒子状物質の影響を確認する目的で、降水採取時に雨水をろ過をすることによってpH等の測定値に差が生じるか検討した。

3.3.1 降水採取方法

降水採取装置は図2.1, 図2.2に示すとおり、採取途中にろ過装置をつけたもの(以下、ろ過)とつけないもの(以下、非ろ過)を用い、この2方法で採取した降雨について比較した。使用ろ紙はミリポア メンブランフィルターAA 0.8 μ mである。

3.3.2 ろ過の有無の差について

表2.2にろ過式の測定結果を、図11にろ過、非ろ過の比較を示した。また、2方法のpH、イ

オン成分間の相関係数を表7に示した。ここで明らかのように2方法の各成分毎の相関は非常によく(相関係数: 0.8764~0.9996)、1%有意水準ですべての項目で相関があった。

pH等に有意の差があるかどうかを知るために行ったt検定の結果を表8に、また、確認のために求めた初期1mm降水についての非ろ過に対するろ過の比を表9に示した。

2方法の貯水量には有意差は認められなかった。このことから、「ろ紙によって、保存されている試料の蒸発を抑える」^{10) 11)}といわれているが一降水毎に速やかに試料を採取したことにより、ろ紙のない場合にも蒸発による貯水の減量は特になく、また、ろ過したことによる貯水量のロスもなかったことがうかがえる。

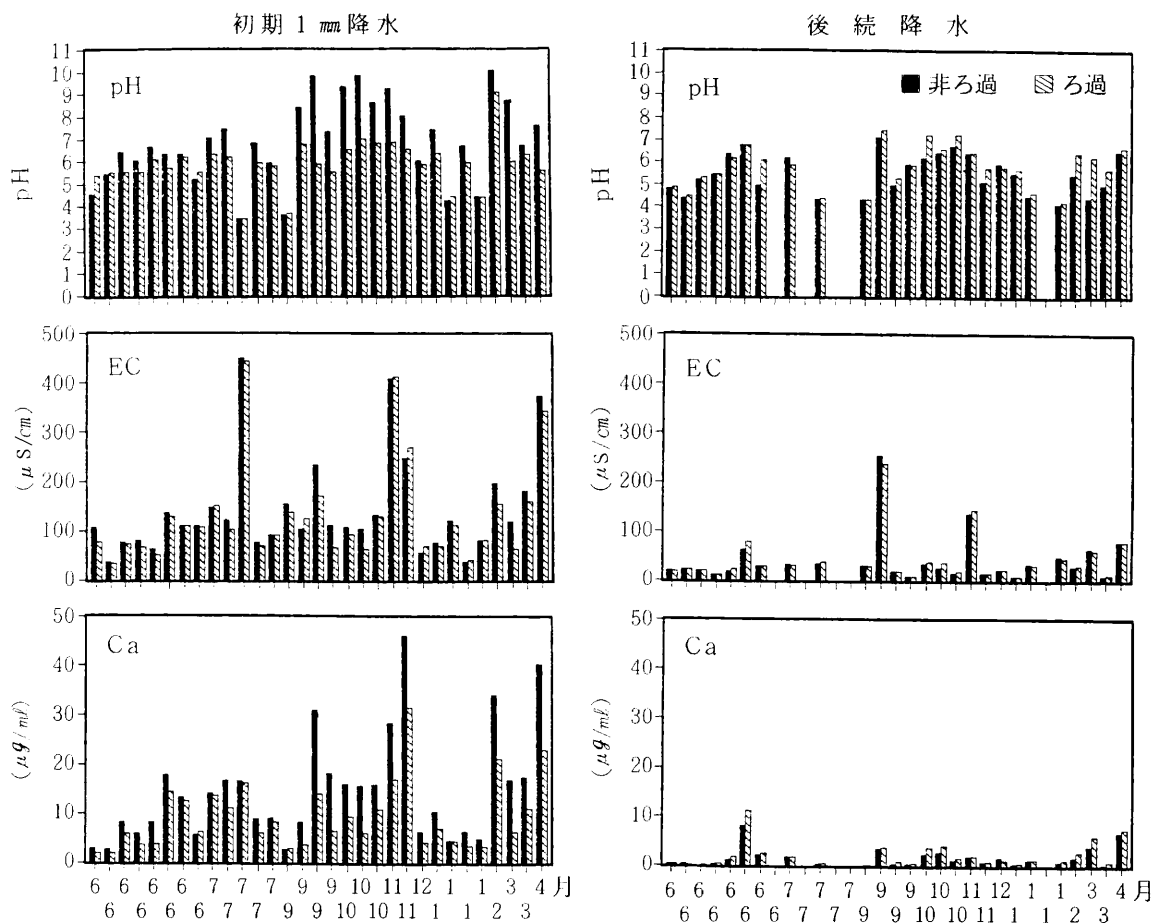


図11 非ろ過方式とろ過方式とのpH、EC及びCa濃度比較

pHは1%有意水準で差が認められた。初期1mm降水の場合、非ろ過式のほうが高く、後続降水では逆にろ過した方が高かった。図12に2方法の初期1mm降水のpHのヒストグラムを示した。pH5.5以下のデータでは2方法にあまり差がないが、それ以上では非ろ過式の方がかなりばらついているのに対し、ろ過式ではpH6~7付近に集中している。ろ過することによって高pHの原因物質が取り除かれたと思われる。

EC、成分毎のt検定の結果は1%有意水準で差があったのは以下の項目であった。

初期1mm降水ではEC, Ca²⁺, Mg²⁺
 (3項目とも、非ろ過式の方が値が大きかった。)
 後続降水ではCa²⁺, Mg²⁺
 (2項目とも、非ろ過式の方が値が小さかった。)

以上の結果から粒子状物質中のCa²⁺, Mg²⁺の雨水のpHへの影響が考えられ、川崎市臨海部(公害研究所)での調査では粒子状物質の影響を考慮する必要があると思われる。

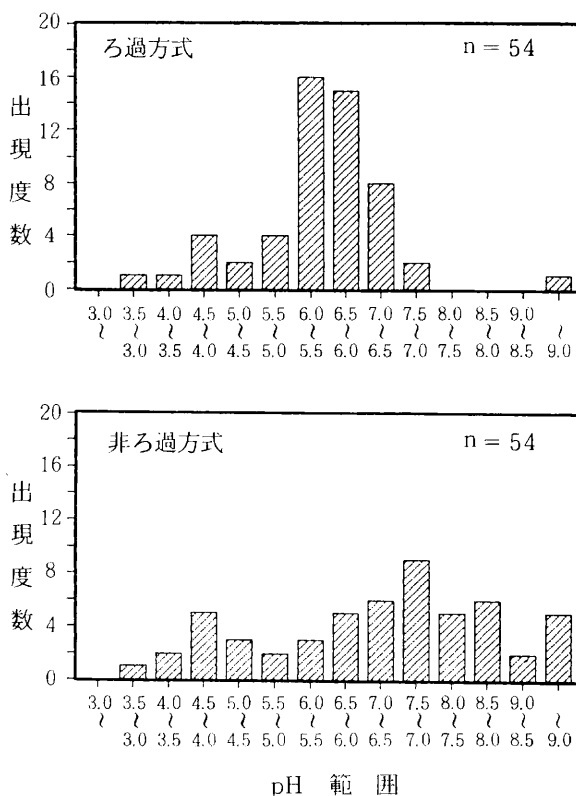


図12 初期1mm降水におけるろ過方式、非ろ過方式のpHヒストグラム

表7 相関係数(非ろ過:ろ過)

| 初期1mm降水 | | 留水量 | EC | pH | NH ₄ ⁺ | K ⁺ | Na ⁺ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | SO ₄ ²⁻ | NO ₃ ⁻ | Cl ⁻ |
|---------|--|--------|--------|--------|------------------------------|----------------|-----------------|------------------|------------------|-------------------------------|------------------------------|-----------------|
| γ | | 0.9998 | 0.9796 | 0.8348 | 0.9915 | 0.8764 | 0.9850 | 0.9281 | 0.9830 | 0.9948 | 0.9096 | 0.9887 |
| 後続降水 | | 留水量 | EC | pH | NH ₄ ⁺ | K ⁺ | Na ⁺ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | SO ₄ ²⁻ | NO ₃ ⁻ | Cl ⁻ |
| γ | | 0.9641 | 0.9941 | 0.8584 | 0.9850 | 0.9653 | 0.9996 | 0.9793 | 0.9994 | 0.9887 | 0.9855 | 0.9990 |

表8 2方法の差の検定(t検定)

| 初期1mm降水 | | 留水量 | EC | pH | NH ₄ ⁺ | K ⁺ | Na ⁺ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | SO ₄ ²⁻ | NO ₃ ⁻ | Cl ⁻ |
|----------------|--|--------|--------|--------|------------------------------|----------------|-----------------|------------------|------------------|-------------------------------|------------------------------|-----------------|
| データ数 | | 31 | 31 | 31 | 31 | 31 | 31 | 31 | 31 | 31 | 31 | 31 |
| 差の平均 | | 0.139 | 12.248 | 1.001 | 0.175 | 0.012 | -0.655 | 5.261 | 0.184 | 0.253 | 0.584 | -0.801 |
| t ₀ | | 1.635 | 3.319 | 4.980 | 1.878 | 0.317 | -2.669 | 5.554 | 4.790 | 0.806 | 0.782 | -1.509 |
| 後続降水 | | 留水量 | EC | pH | NH ₄ ⁺ | K ⁺ | Na ⁺ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | SO ₄ ²⁻ | NO ₃ ⁻ | Cl ⁻ |
| データ数 | | 27 | 26 | 26 | 26 | 26 | 26 | 26 | 26 | 26 | 26 | 26 |
| 差の平均 | | 64.741 | -1.172 | -0.299 | -0.011 | -0.029 | -0.078 | -0.528 | -0.018 | -0.115 | -0.034 | 0.098 |
| t ₀ | | 0.672 | -1.016 | -3.123 | -0.585 | -1.926 | -1.435 | -3.511 | -3.055 | -1.381 | -0.494 | 0.308 |

表9 初期1mm降水における各成分毎の非ろ過方式とろ過方式の比

| | 留水量 | pH | EC | NH ₄ ⁺ | K ⁺ | Na ⁺ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | SO ₄ ²⁻ | NO ₃ ⁻ | Cl ⁻ |
|----|------|------|------|------------------------------|----------------|-----------------|------------------|------------------|-------------------------------|------------------------------|-----------------|
| 最高 | 1.00 | 1.18 | 1.24 | 1.94 | 2.44 | 2.36 | 1.10 | 1.24 | 1.27 | 1.48 | 1.44 |
| 最低 | 0.95 | 0.60 | 0.53 | 0.39 | 0.39 | 0.74 | 0.35 | 0.47 | 0.73 | 0.35 | 0.68 |
| 平均 | 1.00 | 0.88 | 0.91 | 0.97 | 1.05 | 1.20 | 0.68 | 0.84 | 0.99 | 1.01 | 1.04 |

ただし、単位時間当りの降雨量が多く、ろ過速度を上回る雨量の場合は、初期1mm降水を正しく採取できず、pH等を正確に把握できないこと、また、ろ紙の目詰まりでろ過しきれなかったことが期間中1回だけあったことなどから、一降水を初期1mm降水と後続降水に分取して採取する場合には、採取途中でのろ過は望ましいとはいえない。

4 まとめ

平成2年6月から平成3年5月までの1年間にわたって採取した初期1mm降水及び後続降水試料を分析した結果をもとに、本市臨海部における酸性雨の実態等について検討し、次の知見を得た。

1) pHの年平均値(単純平均値)は、初期1mm降水では6.89、後続降水では5.52であった。また初期1mm降水はpH5.6以上の高いpHを出現する頻度は高く、時期的には10月から11月にかけて特に高くなる傾向にあった。

2) イオン成分の一降雨毎の濃度変動は成分によって異なっており、初期1mm降水の変動は後続降水のそれに比べて大きかった。

各イオン成分濃度についてみると、初期1mm降水は後続降水に比べて明らかに高く、濃度比(初期1mm降水/後続降水)は2~8倍であった。特に、 Ca^{2+} 濃度は8.63倍と高かった。

3) 高pHを出現するのは、降雨量が約20mm以下の時であり、風向がN~E~S系の時、すなわち幹線道路、臨海部工業地帯からの風向の時であった。

4) 高pH出現に最も影響を与えるイオン成分は、 Ca^{2+} イオンであった。この Ca^{2+} イオンは非海塩由来、すなわち道路や工場など人為的な発生源に起因しており、そのほとんどが粗大粒子中に含まれていることから、高pH出現は幹線道路、臨海部工業地帯近傍における局所的な現象と考えられる。

5) 降水採取時にろ過するのとなしめるとでは、pH、EC、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} の値に差があった。川崎市臨海部では粒子状物質の影響が大きいといえる。特にpH6以上の降水では粒子状物質の影響でpHが高かった。

本市のように臨海部に大規模な大気汚染源が存在し、内陸部に向けて細長く市域が広がっている立地条件のもとでは、さらに詳細な実態把握が必要であることから、今後は内陸部(麻生一般環境大気測定所)の実態についても併せて検討していく予定である。

文 献

- 1) 大喜多敏一：酸性雨の歴史，産業公害，27(10)，3~9(1991)
- 2) 玉置元則，小山 功：地上から見た日本の酸性雨－酸性雨調査・研究で得られた成果と今後の課題－，大気汚染学会誌，26(1)，1~22(1991)
- 3) 神奈川県環境部：大気汚染調査研究報告，第33報，平成4年3月
- 4) 草野 一，渡辺善徳，鶴田治雄：酸性雨に関する調査研究(第1報)－横浜市における酸性降水の現状，横浜市公害研究所報，第9号，39~49(1984)
- 5) 古明地哲人，小山 功，門井守夫：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1984，79~86(1984)
- 6) 川崎市土木局：一般交通量調査(平成2年度)，平成3年3月
- 7) 小山恒人，矢島 巖，山田 勉：降水中イオンバランスからみた粒子状物質の取り込みの影響，第31回大気汚染学会講演要旨集，7124(1990)
- 8) 渡辺善徳，草野 一，鶴田治雄：酸性雨に関する調査研究(第2報)－都市域における降水に含まれるカルシウムの動態，横浜市公害研究所報，第9号，51~57(1984)
- 9) 松本光弘，植田直隆，西川喜孝：田園都市地域におけるエアロゾルの無機イオン成分の粒度分布と挙動，大気汚染学会誌，21(6)，501~511(1986)
- 10) 環境庁大気保全局編：酸性雨等調査マニュアル(改訂版)，平成2年3月
- 11) 原 宏：酸性雨－第3講 酸性雨のデータをどうみるか－，大気汚染学会誌，26(3)，A51~A59(1991)