

川崎市における酸性雨 (第2報)

-臨海部 (工業地域) と内陸部 (住宅地域) の地域特性について-

Acid Rain in Kawasaki City (2)

-The Area Characteristics of Acid Rain-

島田 ひろ子 Hiroko SHIMADA
 張山 嘉道 Yoshimichi HARIYAMA
 佐藤 静雄 Shizuo SATOH

1 はじめに

川崎市公害研究所年報第19号¹⁾で川崎市臨海部における酸性雨の実態について報告した。今回は臨海部の工業地域 (田島測定所) と内陸部の比較的緑の多い住宅地域 (麻生測定所) との地域特性について比較検討したので、その結果について報告する。

2 調査方法

2.1 調査期間

1992年4月～1993年3月までの1年間。

2.2 採取地点

採取地点を図1に示した。

田島：国設田島一般環境大気測定所 (川崎市川崎区田島町20-15) の屋上 (地上約8m)

麻生：麻生一般環境大気測定所 (川崎市麻生区百合丘2-10) の屋上 (地上約4mただし標高104mの丘の中腹)

田島は海岸からの距離が約2.5km、麻生は約23kmある。田島は住宅が密集しており、緑の少ない地域で約400m離れた所には交通量の多い首都高速道路横浜羽田空港線、県道東京大師横浜線 (産業道路) が走っている。その先の臨海部は京浜工業地帯である。

麻生は周辺が住宅団地で市内では緑の多い地域であり、近くには幹線道路や工場等はない。

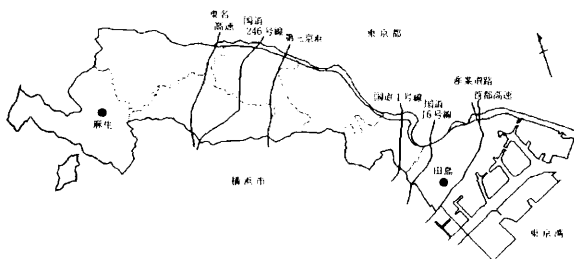


図1 採取地点

2.3 採取方法

図2に酸性雨自動式採取装置 (以下自動式) を示した。調査に使用した自動式は降雨時の降水 (湿性降水物, ウェット) と非降雨時の降下ばいじん (乾性降水物, ドライ) とを分別して採取する型式である。降水は0.5mm降雨毎に15.7ml採取され、このうち10.7mlはpH, EC測定用として、残り5mlは手分析用に試料タンクに貯蔵される。乾性降水物については、水500mlで超音波抽出して水溶性物質と不溶性物質に分離し分析した。

降水を採取するロート及び乾性降水物の採取口の口径はともに200mmであり、採取は湿性降水物については月2回、乾性降水物については月1回行った。

なお、自動式の機種は以下のとおりである。

田島：小笠原計器製作所C-U203型 (降水のろ過をせずポリタンクに貯蔵する型式)

麻生：小笠原計器製作所C-U299型 (降水のろ過をして冷蔵保存する型式)

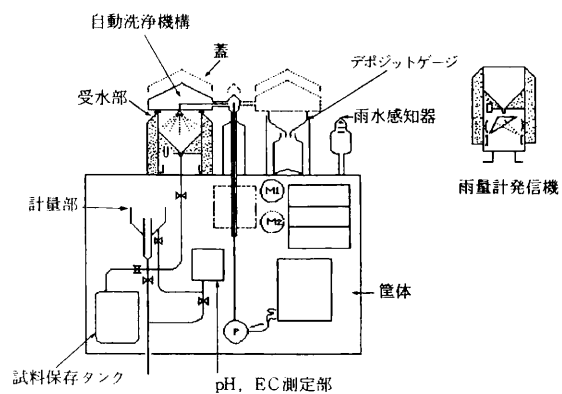


図2 酸性雨自動式採取装置

2.4 分析項目及び分析方法

2.4.1 分析項目

湿性降水物及び乾性降水物水溶性成分についてはpH、導電率 (EC)、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- の10項目。

乾性降水物不溶性成分については降水物量、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} の5項目。

2.4.2 分析方法

pHはイオン電極法、導電率は導電率計、水溶性イオンはイオンクロマトグラフ法、不溶性成分は原子吸光法によった。

3 結果及び考察

3.1 降水量の検討

自動式の降水がpH、EC測定用と手分析用とに正確に分離されているか、また手分析用の降水が測定機内の経路での水滴の付着や試料保存中の蒸発により損失していないか確認するために降水量の比較をした。

田島については、自動式の試料タンクの貯水量から求めた降水量（手分析値）と自動式の0.5mm毎のサンプリング回数から求めた降水量（自動値）、気象観測装置の雨量計の降水量（雨量計値）を比較した。その結果は相関は良く（相関係数は各0.999）、自動値を1とすると手分析値は1.08、雨量計値は0.99であった。

麻生についても、田島と同様に手分析値と自動値を比較したところ、相関係数は0.994であり、自動値を1とすると手分析値は0.96であった。

以上の結果から、自動式における降水の分離や測定機内の経路での水滴の付着、試料保存中の蒸発等の損失については問題がないと思われる。また自動式と気象観測装置の雨量計の値もかなり良く一致していた。

3.2 地域比較と特性

湿性降水下物、乾性降水下物のpHならびに各成分濃度をもとに田島、麻生の降水の特徴と地域差について検討した。

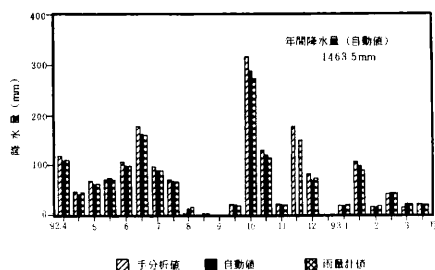


図3-1 田島における降水量

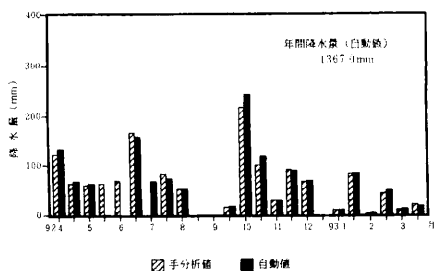


図3-2 麻生における降水量

3.2.1 降水量

月別降水量を図3-1、3-2に示した。田島、麻生両地点とも10月が最も多く、ついで6月が多かった。8、9、3月は降水がほとんどなかった。自動式の年間降水量は田島が1463.5mm、麻生が1367.0mmで田島の方が約1割多かった。

3.2.2 湿性降水下物

pH、EC及び各成分濃度の結果を表1に示した。田島と麻生では、海岸からの距離がかなり違うため海塩粒子の影響の差が大きい。また、人為的影響を比較するために以下の検討は非海塩由来成分（Na基準、以下nss-）で行った。

(1) pH

pHの単純平均値は田島が4.69、麻生が4.64、加重平均値は田島が4.73、麻生が4.60であり、田島の方が若干高めであった。また、頻度分布を図4に示した。最頻値は田島が4.6~4.8、麻生が4.4~4.6で出現範囲は田島が4.2~5.2、麻生が4.0~5.4と麻生の方が広い範囲に分布していた。

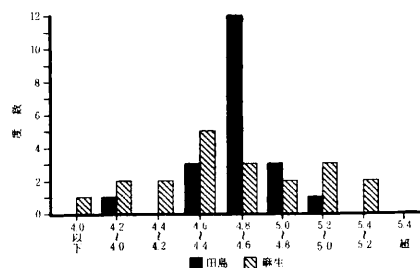


図4 湿性降水下物のpHの頻度分布

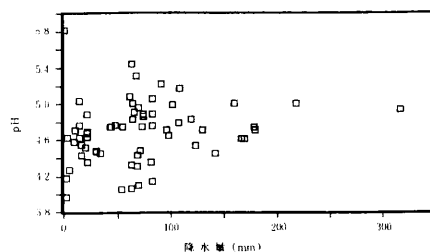


図5 pHと降水量の関係

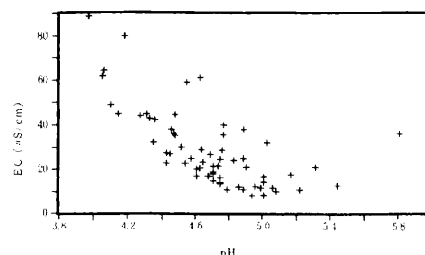


図6 湿性降水下物のpHとECの関係

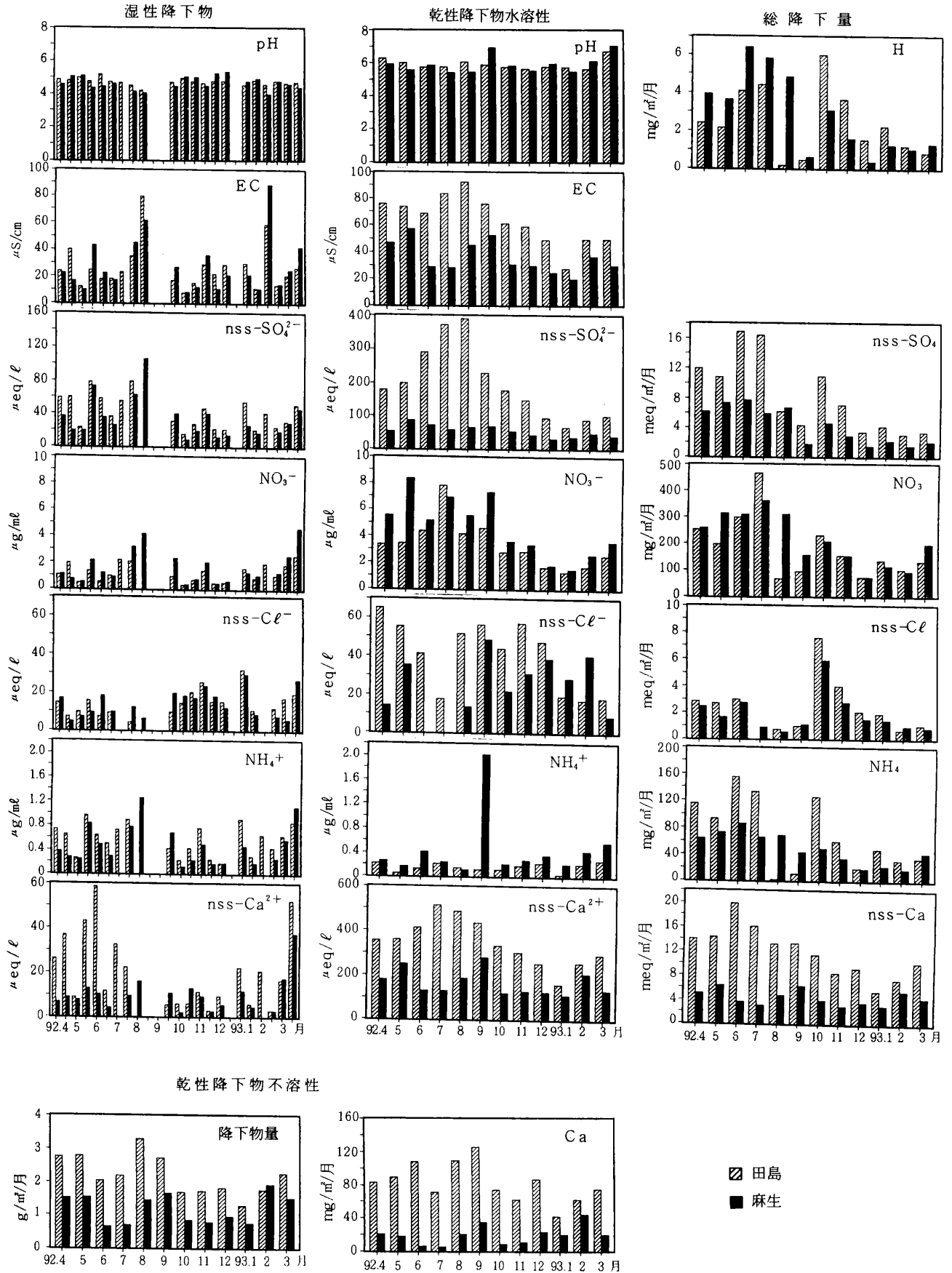


図7 経月变化

pHと降水量の関係を図5に示した。この結果をみると降水量が少ない場合、pHは4～6の間でばらついていて降水量が増すほどpHは5近くに収束する傾向にあった。また、図6に示したpHとECの関係をみるとpHが5前後のときECが最も低くなる傾向がみられた。初期降水は降水途中に大気中の汚染物質を取り込む（ウォッシュアウト）が降水量が増すとこのウォッシュアウトの影響は少なくなり、雲水での取り込みを中心としたレインアウトのみとなる。このレインアウトのpHは以上の結果から川崎市においては5前後と推察される。

(2) アニオン

成分の経月変化を図7に、また当量濃度、組成割合を図8、9に示した。nss-SO₄²⁻は春先に高いのに対しnss-Cl⁻は秋に高く、NO₃⁻は麻生の8、3月が特に高かった。

nss-アニオン総当量濃度は田島、麻生とも約75μeq/lであり、各成分の組成割合は田島ではnss-SO₄²⁻が56%、NO₃⁻が27%、nss-Cl⁻が17%、これに対し麻生ではnss-SO₄²⁻が46%、NO₃⁻が35%、nss-Cl⁻が19%であった。またNO₃⁻とnss-SO₄²⁻の当量比(N/nss-S比)は田島が0.39、麻生が0.65であった。これらの結果からどちらかといえば田島ではnss-SO₄²⁻の、麻生ではNO₃⁻の湿性降水物の酸性化への寄与が大きいと考えられる。

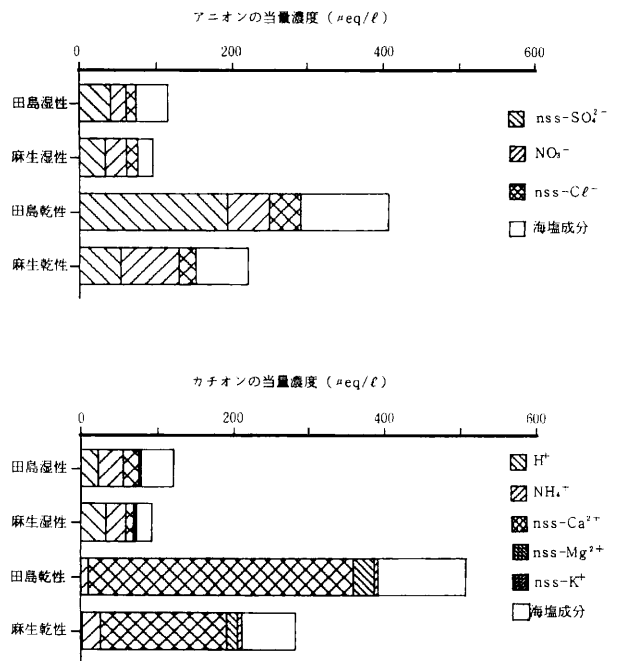


図8 湿性降水物および乾性降水物水溶性成分の当量濃度

表1 1992年度 酸性雨成分分析結果

	pH	EC (μS/cm)	降水物量 (g/m ² /月)	SO ₄ ²⁻ (湿性降水物)	NO ₃ ⁻ (湿性降水物)	Cl ⁻ (乾性降水物水溶性)	NH ₄ ⁺ (乾性降水物水溶性)	Ca ²⁺ (乾性降水物水溶性)	Mg ²⁺ (乾性降水物水溶性)	K ⁺ (乾性降水物水溶性)	Na ⁺ (乾性降水物水溶性)	Fe ³⁺ (乾性降水物水溶性)	Mn ²⁺ (乾性降水物水溶性)	Al ³⁺ (乾性降水物水溶性)
田島														
湿性降水物														
最高値	5.17	79.6		3.88	2.54	9.38	0.97	1.19	0.65	0.34	5.34	0.26	0.011	0.05
最低値	4.18	7.9		0.73	0.32	0.35	0.18	0.06	0.01	0.00	0.00	0.00	0.000	0.00
単純平均値	4.69	26.4		2.20	1.24	1.77	0.57	0.43	0.13	0.07	0.74	0.04	0.004	0.02
加重平均値	4.73	19.2		1.87	0.92	1.28	0.47	0.35	0.09	0.06	0.48	0.03	0.003	0.01
乾性降水物水溶性														
最高値	6.70	92.8		19.46	7.83	8.26	0.28	10.38	0.87	0.37	3.31	0.18	0.115	0.13
最低値	5.65	27.7		3.37	1.29	1.93	0.04	3.27	0.22	0.08	0.69	0.00	0.007	0.01
算術平均値	5.91	63.9		9.87	3.38	5.16	0.16	7.05	0.58	0.27	2.06	0.04	0.036	0.05
乾性降水物不溶性														
最高値			3.29					125.16	31.5	8.38	2.06	355	7.97	77.0
最低値			1.29					41.81	11.6	3.98	0.02	120	1.33	33.8
算術平均値			2.19					82.13	21.9	5.66	1.14	218	4.43	51.8
麻生														
湿性降水物														
最高値	5.31	88.8		5.25	4.61	2.88	1.25	0.77	0.18	0.42	1.36			
最低値	3.97	8.3		0.45	0.36	0.46	0.11	0.04	0.01	0.00	0.00			
単純平均値	4.64	27.7		1.74	1.65	1.16	0.47	0.22	0.07	0.09	0.36			
加重平均値	4.60	20.7		1.49	1.23	1.00	0.37	0.16	0.06	0.09	0.29			
乾性降水物水溶性														
最高値	7.06	57.1		4.77	8.38	5.70	2.02	5.66	0.56	0.70	2.57			
最低値	5.40	19.7		1.62	1.51	0.68	0.11	2.29	0.12	0.08	0.33			
算術平均値	5.91	35.8		2.92	4.61	3.06	0.44	3.37	0.32	0.27	1.25			
乾性降水物不溶性														
最高値			1.91					43.47	14.15	5.48	ND	82	1.03	80.6
最低値			0.65					5.28	4.14	0.70	ND	24	ND	17.6
算術平均値			1.18					19.10	8.77	2.88	ND	46	0.25	40.6

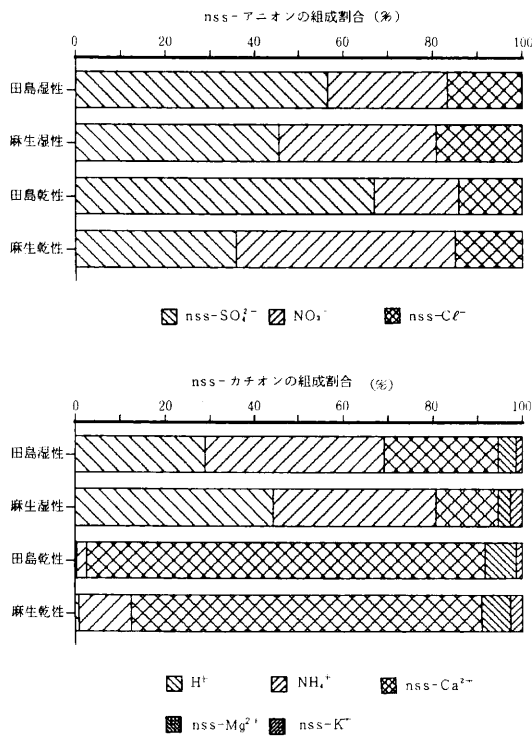


図9 湿性降水物および乾性降水物水溶性成分の組成割合

(3) カチオン

田島のnss-Ca²⁺は6, 7月に高く、冬に低かったが、麻生のnss-Ca²⁺は田島に比較して月による変動が少なかった。

nss-カチオン総当量濃度は田島が79μeq/l、麻生が73μeq/lであり、約1割田島が高かった。なお、図8で明らかなように両地点のアニオン、カチオンのイオンバランスはほぼとれていた。成分の組成割合の多いものをみるとNH₄⁺は両地点とも40%であり、H⁺は麻生44%、田島29%であった。成分の割合でみるとH⁺は麻生が田島の約1.5倍、nss-Ca²⁺は田島が麻生の約2倍であった。

以上のように工場、道路等に由来するSO₄²⁻、Ca²⁺は麻生より田島の方が降下量が多いものの後述する乾性降水物での差や既報¹⁾の初期降水と後続降水の差に比べるとその差は小さく、降り初めのウオッシュアウトの違いによるもので、降水の組成割合に地域差がみられないと考えられる。

3.2.3 乾性降水物水溶性成分

(1) pH

pHの平均値は表1に示したように田島、麻生ともに5.91であった。頻度分布を図10に示した。最頻値は田島が5.6~5.8、麻生が5.4~6.0で、出現範囲は田島

が5.7~6.7、麻生が5.4~7.1と湿性降水物と同様に麻生の方が広い範囲に分布していた。pHの値は湿性降水物と比較するとかなり高かった。

(2) アニオン

田島のnss-SO₄²⁻は春から夏にかけて濃度が高く秋から冬に低かった。NO₃⁻も同様の傾向であった。麻生のnss-SO₄²⁻も似た傾向があるものの田島に比べると濃度が著しく低いため、田島程顕著ではなかった。それに対し麻生のNO₃⁻と田島、麻生のCl⁻には季節による特徴的な傾向がみられなかった。

nss-アニオン総当量濃度は田島が290μeq/l、麻生が150μeq/lで田島が麻生の約2倍であった。各成分別に田島と麻生を比較すると、ほとんどの成分において田島が高い値を示した。特にECは約1.5倍、nss-SO₄²⁻は約3.6倍、nss-Cl⁻は約1.8倍であった。しかし、NO₃⁻は逆に麻生の方が約1.4倍高かった。組成割合は、nss-Cl⁻は両地点とも15%、nss-SO₄²⁻は田島が67%、麻生が36%、NO₃⁻は麻生が49%、田島が19%であった。N/nss-S比をみると田島が0.27、麻生が1.29であり、両地点間の差が大きかった。湿性降水物と同様に田島はnss-SO₄²⁻、麻生はNO₃⁻の酸性化への寄与が大きいと考えられる。

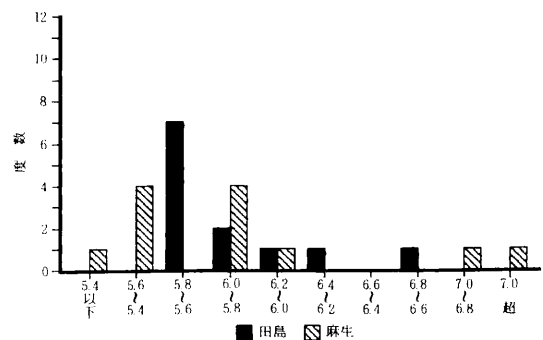


図10 乾性降水物水溶性のpHの頻度分布

(3) カチオン

田島のnss-Ca²⁺はnss-SO₄²⁻と同様に春から夏にかけて高かった。

成分の組成割合はCa²⁺ (田島69%、麻生60%)、Na⁺ (田島18%、麻生19%)の順に多かった。

nss-カチオン総当量濃度は田島で390μeq/l、麻生で210μeq/lと田島の方が約2倍高かった。また、両地点ともイオンバランスはカチオン過多であった。成分別では田島はnss-Ca²⁺が89%で、nss-Mg²⁺と合わせると全体の96%を占めている。一方、麻生はnss-Ca²⁺が78%で、NH₄⁺とnss-Mg²⁺を合わせると全体の96%を占めている。このように、田島、麻生ともnss-Ca²⁺の割合が非常に高かった。

大気汚染状況の影響を受ける乾性降下物については工場、道路等に由来するSO₄²⁻、Ca²⁺に田島と麻生ではっきりとした地域差が認められた。

3.2.4 乾性降下物不溶性成分

降下物量は4, 5, 8, 9月が高めであった。

降下物量は田島が麻生の約2倍あり、成分では特にCa²⁺が麻生の約4倍、Mg²⁺は約2.5倍とかなり田島の方が多。また、参考までに分析したFe³⁺、Mn²⁺も田島の方がかなり多かった。このように乾性降下物水溶性成分と同様に工場、道路由来の成分に地域差がはっきりとみられた。

3.2.5 降下量

湿性降下物、乾性降下物それぞれの降下量の成分毎の平均値を表2に、当量濃度を図11に、組成割合を図12に示した。季節別に見てみると、降下物量、NO₃⁻、Ca²⁺、及びSO₄²⁻は春から夏にかけて高く、Cl⁻、Mg²⁺は秋に高い傾向を示した。降下物量、SO₄²⁻、Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺、nss-Ca²⁺、nss-Mg²⁺、nss-SO₄²⁻の各総降下量は田島が麻生の1.9~2.7倍、NH₄⁺、Cl⁻、nss-Cl⁻についても1.2~1.6倍田島が高い値であった。一方、H⁺、NO₃⁻は逆に麻生の方が田島の約1.2倍とやゝ高い値であった。

降下量はnss-Ca²⁺、nss-Mg²⁺を除き、降水による湿性降下量の方が乾性降下量より約2倍多かった。

総降下量のN/nss-S比は田島が0.35、麻生が0.79であった。福崎の報告²⁾によれば関東およびその周辺地域におけるN/nss-S比は最低0.26、最高0.87、平均0.56(1986~1989年)でその値と比較すると田島はかなり低め、麻生はかなり高めの値であった。

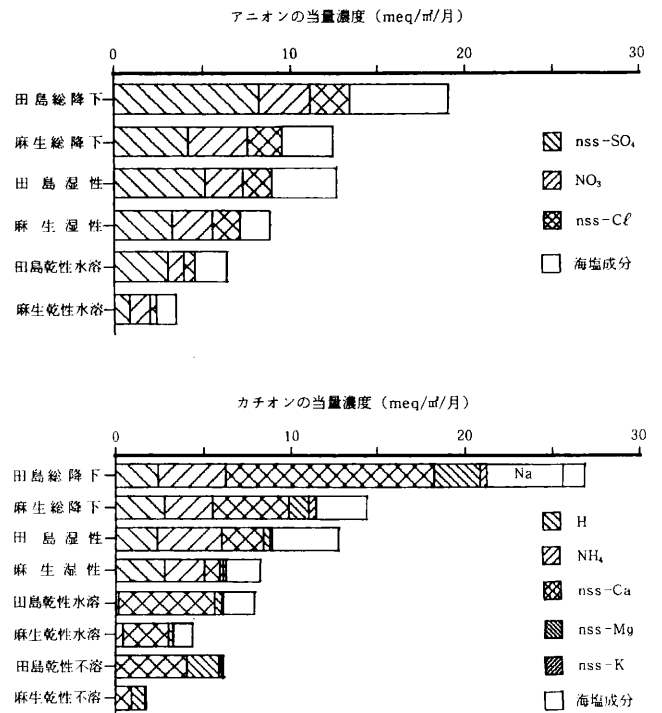


図11 降下量の当量濃度

田島と麻生の大気環境データ³⁾を表3に示した。二酸化硫黄は7月が高く、1年を通して変化が少ない。浮遊粒子状物質は7月と11, 12月が、窒素酸化物は11~2月が高い。また田島、麻生の両地点を比較すると浮遊粒子状物質、窒素酸化物、二酸化硫黄とも田島の方が高い。

表2 1992年度 酸性雨降下量

	H ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	k ⁺	Na ⁺	nss				
										SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	k
田島														
湿性降下物	2.41	265	130	182	66.6	50	12.5	8.2	68	248	60	48	4.3	5.7
乾性降下物水溶性	0.02	155	53	81	2.6	111	9.1	4.2	32	147	23	110	5.2	3.1
乾性降下物不溶性						82	21.9	5.7	1			82	21.8	5.6
総降下量	2.43	420	183	263	69.2	243	43.5	18.1	101	394	80	239	31.2	14.4
麻生														
湿性降下物	2.79	168	139	113	41.6	18	6.4	9.9	33	160	54	17	2.4	8.8
乾性降下物水溶性	0.03	46	73	48	7.0	53	5.0	4.3	20	41	13	52	2.6	3.6
乾性降下物不溶性						19	8.8	2.9	0			19	8.8	2.9
総降下量	2.82	214	212	161	48.5	90	20.2	17.1	52	201	67	88	13.8	15.2

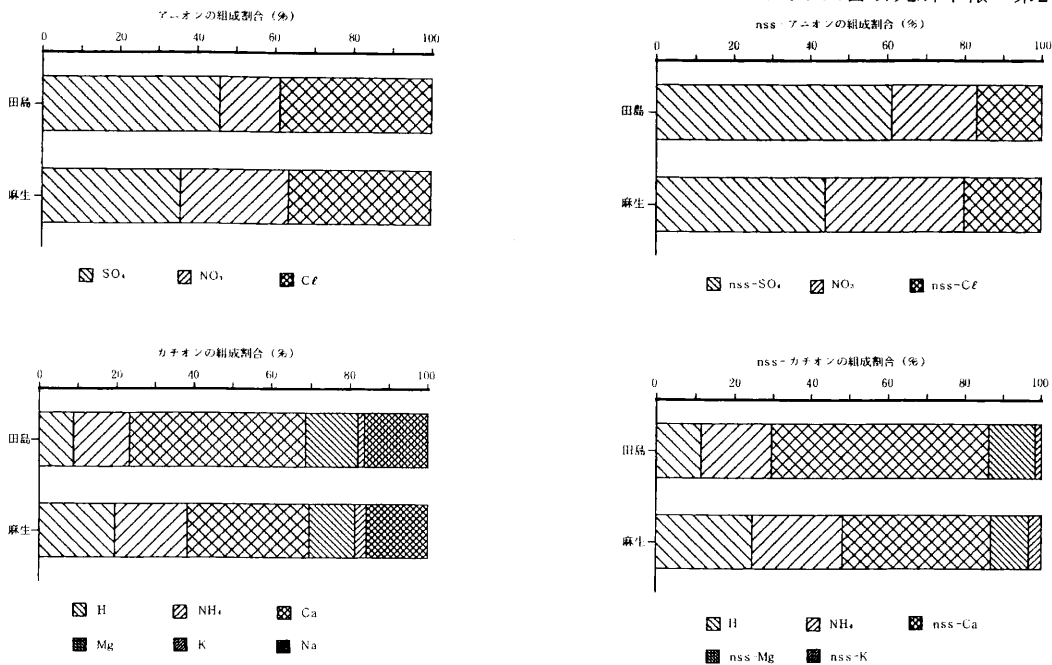


図12 総降下量の組成割合

表3 大気環境データ (1992年度)

項目	測定所	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	年度平均値
窒素酸化物 (ppm)	田島	0.050	0.041	0.054	0.065	0.038	0.045	0.066	0.096	0.102	0.081	0.082	0.060	0.065
	麻生	0.029	0.023	0.030	0.032	0.021	0.028	0.043	0.058	0.065	0.051	0.045	0.042	0.039
二酸化硫黄 (ppm)	田島	0.010	0.009	0.011	0.015	0.009	0.009	0.007	0.010	0.010	0.007	0.008	0.008	0.009
	麻生	0.005	0.004	0.006	0.008	0.006	0.005	0.004	0.006	0.006	0.004	0.005	0.005	0.006
浮遊粒子状物質 (mg/m ³)	田島	0.045	0.042	0.056	0.104	0.046	0.047	0.059	0.084	0.075	0.054	0.057	0.053	0.060
	麻生	0.032	0.029	0.041	0.055	0.023	0.034	0.041	0.067	0.067	0.046	0.041	0.046	0.044

これに対し、降下量の方はSO₄²⁻、降下物量については経月変化、地域差とも似た傾向があるもののNO₃⁻の降下量は麻生の方が田島より多く、窒素酸化物が大気中で高濃度になる冬でなく、夏場に多いことから光化学反応により窒素酸化物のNO₃⁻への酸化が促進された¹⁾と考えられる。また、麻生の方が降下量が多かった事は鶴見らの報告²⁾にNO₃⁻の最大沈着量は発生源から離れているところにあったことが記されているがこれからもその点について検討していきたい。

4 まとめ

- 降水量について、自動式の試料タンクの貯水量から求めた降水量と自動式の0.5mm毎のサンプリング回数から求めた降水量、気象観測装置の雨量計の各降水量を比較したところ、相関もよく、それらの差は1割以内で一致していた。
- 川崎市内のpHについて検討したところ、降水量が増すとpHは5近くに収束することがわかった。また、

pHとECの関係をもてもpH5付近でECが最も低くなる傾向があった。

- 工場、幹線道路等の発生源に近い臨海部の田島と内陸部の麻生において自動式により湿性降下物と乾性降下物とを分別採取し比較をしたところ、次のことがわかった。
- 湿性降下物、乾性降下物水溶性成分のpHは田島、麻生とも同程度であったが、成分濃度についてみると、湿性降下物の成分には差が少なかったが乾性降下物では臨海部に位置する田島が高い傾向にあった。なかでも工場、道路由来の降下物量、SO₄²⁻、Ca²⁺、Mg²⁺等の降下量は田島の方がかなり多かった。特に不溶性成分の差が大きかった。
- 各成分の組成割合は田島ではnss-SO₄²⁻が多く、麻生ではNO₃⁻が多かった。湿性降下物では両地点ともNH₄⁺の組成割合が高かったが乾性降下物水溶性成分ではnss-Ca²⁺の占める割合が多く田島で89%、麻生で78%を占め、既報¹⁾で臨海部の成分にCa²⁺が多

いことを報告したが、内陸部の麻生でも乾性降水物水溶性成分に nss-Ca^{2+} がかなり多いことがわかった。

(ウ) 総降水量の N/nss-S 比は田島が0.35、麻生が0.79で地域差が大きく、関東周辺地域と比較しても田島は低めの値であり、麻生は高めの値であった。

(エ) 二酸化硫黄、浮遊粒子状物質、窒素酸化物の大気環境データと SO_4^{2-} 、降水量、 NO_3^- の降水量の比較を行ったところ、 SO_4^{2-} 、降水量は大気環境を反映していたが、 NO_3^- は窒素酸化物が高濃度になる11～2月でなく光化学反応が盛んと思われる春から夏にかけて降水量が多く、また、窒素酸化物濃度が高い田島より麻生の方が降水量が多かった。

文 献

- 1) 島田ひろ子, 張山嘉道, 緒方行治: 川崎市における酸性雨(第1報) - 臨海部の実態と地域特性 -, 川崎市公害研究所年報, 19, 28~41(1993)
- 2) 福崎紀夫: 関東およびその周辺地域における年間酸性降水物量, 公害と対策, 27(2), 37~40(1991)
- 3) 川崎市: 川崎市における大気汚染, 32(1992)
- 4) 森淳子, 大原真由美, 若松伸司, 村野健太郎, 田口圭介, 関口恭一, 玉置元則, 加藤拓紀, 北村守次, 大喜多敏一, 山中芳夫, 原宏: 酸性沈着物における硝酸イオンと硫酸イオンの当量比に関する考察, 日本化学会誌, 6, 920~929 (1991)
- 5) 鶴見実, 新島啓司, 一國雅巳: 東京西部で捕集した大気降水物中の可溶性化学成分 - 沈着量の地域的分布 -, 日本化学会誌, 6, 936~943(1991)