

## V 酸性雨原因物質に関する研究

### はじめに

昭和49年7月に首都圏各地に雨による被害が発生し、以来いわゆる酸性雨が光化学スモッグ等と並んで大気汚染の問題としてとりあげられ、その発生機構を解明するために今までも多くの調査研究がなされてきた。

当研究所でも、いわゆる酸性雨のpH及び陰イオンの測定(I)を続けているが、これらが原因物質であるという十分なデータが得られなかった。また被害発生時期が夏期に集中していること、発生場所が内陸に限られていることなどから、光化学スモッグ発生時のその生成物質が、いわゆる酸性雨の原因物質ではないかという予測にたち、雨水及び大気中の水蒸気、即ちドレン中の有機物の分析(II)を試みた。その他、環境における水中の有機物の分析を河川水、水道水、雪などについても行った。

現在のところ、水中に含まれる低沸点有機物、特にアルコール、アセトン、アルデヒド等の揮発性炭化水素の分析法は確立されていないので、分析法も含めて報告する。

### 1 雨水中のpHおよび陰イオンについて

昭和49年7月に川崎市で被害が発生した時のいわゆる酸性雨について、通報を受けた後直ちに川崎市内で雨水採取しpH及び陰イオンの分析を行ったのをはじめに、以後いわゆる酸性雨の原因物質を究明するために、雨水のpH測定及び陰イオン物質の分析を継続し、pHと陰イオン物質との関連性を追求してきた。

#### 1-1 分析方法

pH : pHメーター

$\text{SO}_4^{2-}$  : 比濁法

$\text{NO}_3^-$  : キシレノール法

$\text{Cl}^-$  : チオシアン酸第二水銀法

#### 1-2 採取方法

54B型雨水100ml定量採取装置で降り始めの雨100mlを採取した。

#### 1-3 昭和49年7月(いわゆる酸性雨被害発生時)の雨水分析結果

いわゆる酸性雨の降った当日の雨水を測定してみると、pHは低く、硫酸イオンと塩素イオンについては降り始めに比較的高濃度であったが、降雨が続くと次第に濃度が減少してくる傾向がみられた。

川崎市中部の中原、幸、高津よりも住宅地域である北部の多摩、生田地区の方がpHが低い値であった。

表 - 1 昭和49年7月の雨水分析結果

試料採取場所	採取日時	pH	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (ppm)	Cl <sup>-</sup> (ppm)
公害研	49 7月4日	3.7	27.0	5.0
	7月4日～5日	4.6	9.8	検出せず
公害監視センター	7月4日～5日	4.2	7.3	〃
幸消防署	〃	4.2	6.5	〃
中原区役所	〃	4.1	5.6	〃
高津区役所	〃	4.2	6.1	〃
多摩区役所	〃	3.9	8.9	2.9
生田浄水場	〃	3.8	8.5	5.3

1-4 昭和49年7月から昭和50年6月までの雨水のpH測定結果

高津、生田地区では夏季にpHの最低値がみられる。測定したpHは北部にいくにつれて低くなっており、NO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>の濃度の高い田島地区の方がpHは高い値を示した。

表 - 2 雨水のpH測定結果(川崎市内5測定点)

測定場所 測定月	公害研究所			公害監視 センター			加瀬清掃 作業所			高津保健所			生田浄水場		
	平均	最大	最小	平均	最大	最小	平均	最大	最小	平均	最大	最小	平均	最大	最小
S.49 7月	6.4	7.3	4.8	4.4	4.5	4.3	6.3	6.5	6.2	5.2	6.9	4.0	4.4	4.9	4.1
8月	5.3	6.0	4.6	6.1	6.9	5.6	6.4	7.2	5.0	6.1	7.1	5.0	4.8	5.4	3.7
9月	6.4	7.0	5.0	5.3	6.8	4.5	6.2	6.9	5.8	5.2	6.3	4.4	4.5	5.7	3.4
10月	6.0	7.0	5.2	5.0	5.5	4.6	6.2	7.0	5.8	5.5	6.5	4.3	4.7	5.4	4.0
11月	-	-	-	5.6	6.7	4.7	6.3	6.5	6.1	6.5	6.6	6.4	-	-	-
12月	7.7	7.7	7.7	6.6	6.7	5.8	5.8	5.8	5.8	6.1	6.7	5.6	4.4	4.7	4.1
S.50 1月	6.0	6.0	6.0	-	-	-	-	-	-	5.9	6.7	5.3	4.9	5.4	4.5
2月	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5.5	5.7	5.3	5.5	5.7	5.3
3月	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5.5	5.8	5.3	4.2	4.5	3.9
4月	-	-	-	6.2	6.8	5.4	-	-	-	5.8	6.8	5.1	-	-	-
5月	6.7	7.0	6.0	-	-	-	-	-	-	5.8	6.9	5.7	4.6	5.4	4.1
6月	7.2	9.0	5.9	-	-	-	-	-	-	5.6	7.0	4.4	4.5	5.3	3.8

1-5 昭和50年8月(光化学スモッグ発生時)のドレン水分析結果

光化学スモッグの発生した日に、大気中の水蒸気を分析する目的で、市内3カ所において9時から16時まで1時間ごとにドレン水をビーカー中に採取して、各々のpH、硫酸イオン、硝酸イオン、塩素イオンについて分析を行った。

pHについては南部田島地区の公害研で比較的酸性を示したが、中部の日吉と北部の多摩は変わりなく、陰イオン濃度も低くて、pHと陰イオン物質との直接の関連性はみられなかった。

表-3 陰イオン測定結果

項目 測定場所	時 間	pH	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
多摩市民館	9:00~10:00	5.9	3.4(ppm)	不 検 出	1.3(ppm)
	10:00~11:00	6.0	2.0		1.1
	11:00~12:00	6.0	1.8		0.9
	12:00~13:00	6.1	1.4		0.8
	13:00~14:00	6.1	1.5		0.7
	14:00~15:00	6.1	1.4		0.6
	15:00~16:00	6.1	1.3		0.5
日吉出張所	9:00~10:00	6.0	5.6	〃	2.3
	10:00~11:00	6.1	6.4		2.7
	11:00~12:00	6.1	5.8		1.7
	12:00~13:00	6.1	5.6		2.9
	13:00~14:00	6.1	3.4		0.9
	14:00~15:00	6.1	3.4		0.7
	15:00~16:00	6.1	3.5		1.0
公害研究所	9:00~10:00	4.0	8.5	〃	2.6
	10:00~11:00	4.1	5.6		1.4
	11:00~12:00	4.2	4.6		0.9
	14:00~15:00	4.4	4.4		1.2
	15:00~16:00	4.5	3.7		1.3

一年間降り始めの雨を分析した結果を考えると、陰イオン濃度が平常よりかなり高い値を示しながらpHが中性であったり、SO<sub>x</sub>やNO<sub>x</sub>濃度の低い北部住宅地区でpHの低い降雨が多かったりすること、また目の刺激などは単に酸性度の高い塩酸や硫酸の水溶液だけでは原因として明らかにされないことなどから、いわゆる酸性雨と陰イオン物質との関連だけでは説明のできない現象が多くみられ、有機物質との関係を考慮する必要がある。

## 2 雨水中の有機物について

### 2-1 分析方法

雨水中の有機成分分析法は、試料水より減圧蒸発採取し、ガスクロマトグラフ(GC)、及びガスクロマトグラフ質量分析装置(GC-MS)を用いて行った。

試料である雨水を600~1000ml採取し100mlはGCへ、200~500mlは同定のため

GC-M Sへの試料とする。雨水中からの有機成分の追い出しは次のようにする。まず、沸石を入れた200ml(GC-M S用は500ml)の丸底フラスコと1ℓの真空ビンを図-1のように配管し共に真空にしておく。丸底フラスコ的一方には雨水100ml(GC-M S用は200~500ml)を注射器により丸底フラスコのバルブを開け、雨水をその中へ吸引させる。その後バルブを閉め、フラスコを80~90℃の湯浴につける。フラスコ中の雨水は減圧されているため、50~60℃で沸とうし、中に入っている沸石のため、よくエアレイションされる。また真空ビンは水中で冷却し、追い出し効率をあげる。

この状態を20分間続けた後丸底フラスコ的一方より、有機成分の混入していない熱湯(60~80℃)を吸引し、丸底フラスコのデッドスペースをうめる。この操作中真空ビンに雨滴の入ることをできるだけ少なくする。その後真空ビンのバルブを閉めて丸底フラスコと真空ビン

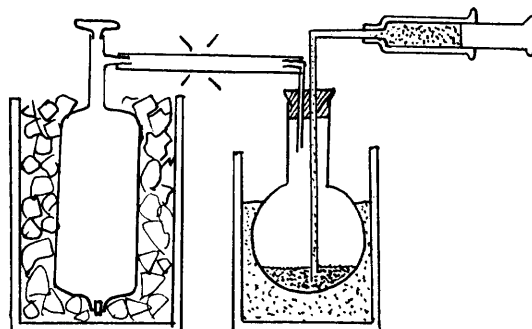


図-1 減圧蒸発採取装置  
(雨水からの有機成分の追い出し)

を分離する。この時真空ビン中に雨水がたまっていたなら、もう一本の真空ビン

を接続して両方のバルブを開き、気化ガスを他方へ移す。以上の操作を完了したなら、大気中有機物分析の常法に従い、液体酸素を用いて真空ビンからGC管に雨水中の有機成分を再捕集し、GC及びGC-M Sに供する。

## 2-2 結 果

雨水は川崎市公害研究所屋上(川崎市川崎区田島町)、横浜市矢向駅周辺、川崎市高津区役所及び横浜国立大学(横浜市常盤台)において49年7月15日より50年8月15日まで採取した。雨水中の有機成分は大気中のそれとは著しく変わっていて大気中に含まれる有機成分のうち、特に水に溶けやすいものが高濃度に検出された。その主なる成分として、アセトン、エタノール、メタノール、メチルエチルケトン、n-ブチルアルコール、四塩化炭素、ベンゼン、トルエン及びアセトアルデヒドがいずれもGC-M Sによって確認された。(図-2)

次に50年6月6日横浜市矢向駅周辺で採取した雨水についてのガスクロマトグラム及び雨水より確認されたアセトアルデヒドとアセトンのマスチャートを図-3、図-4に示す。

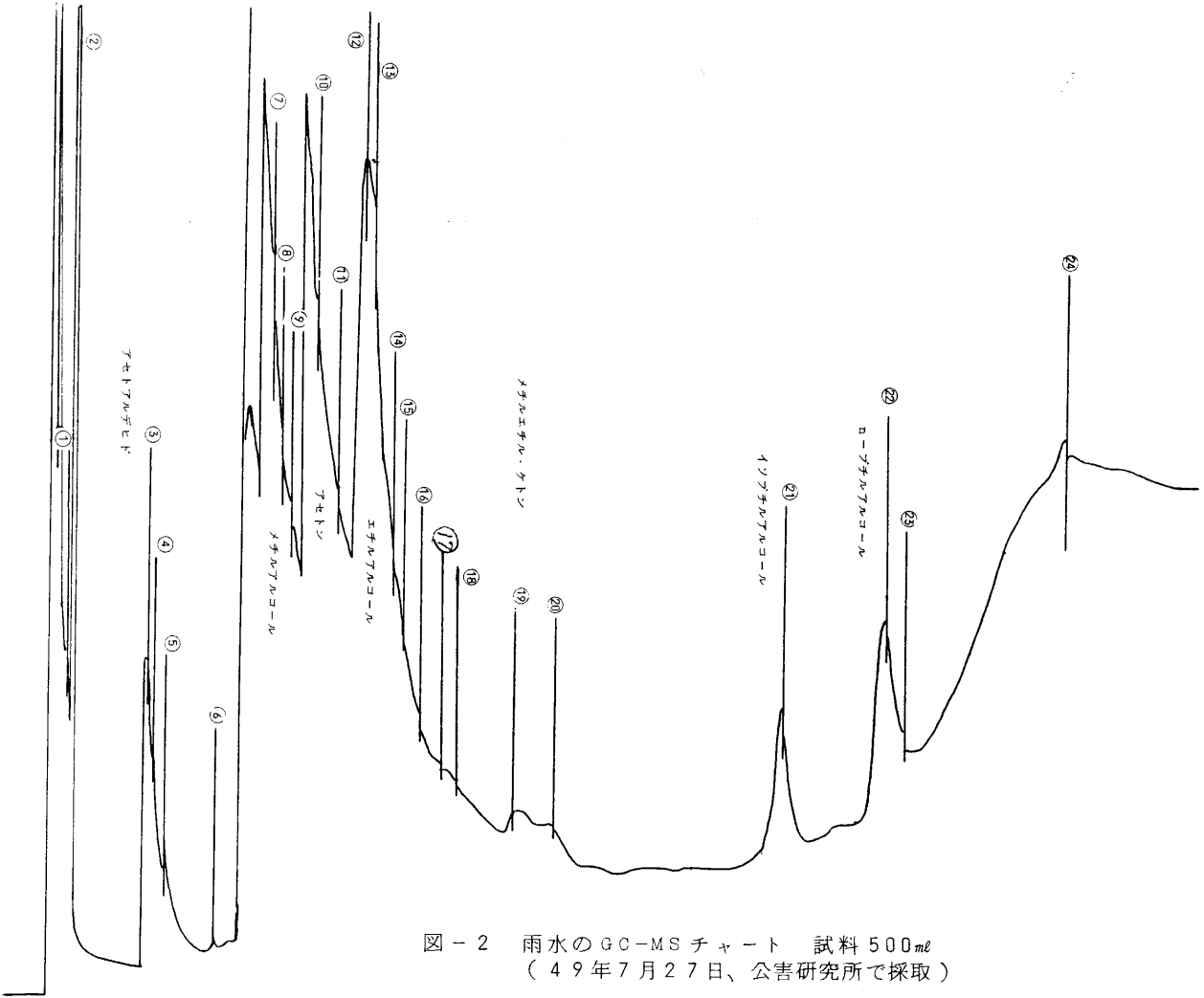


図-2 雨水のGC-MSチャート 試料500ml  
 (49年7月27日、公害研究所で採取)

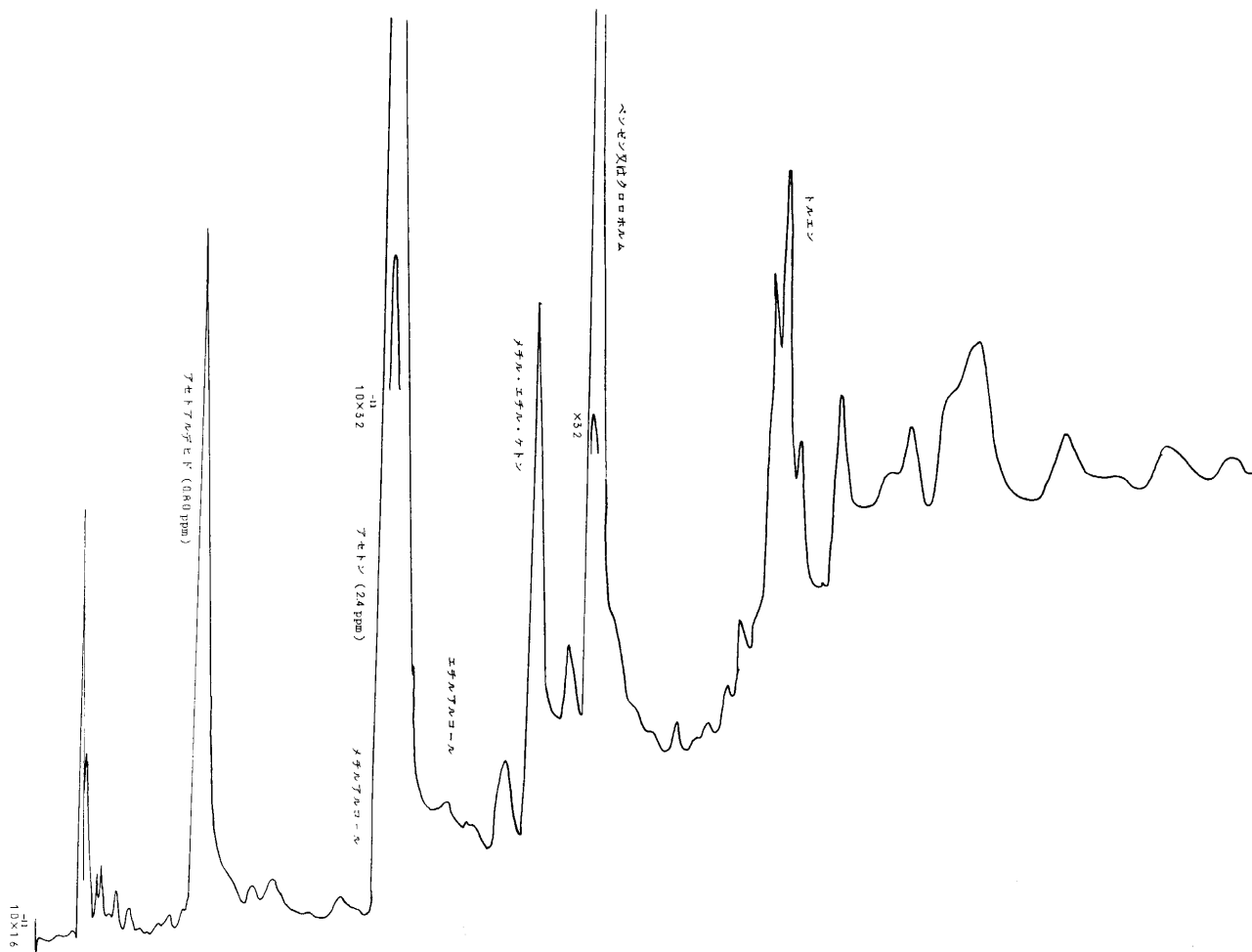


図-3 雨水中に含まれる有機物質 試料 200 ml  
 (50年6月6日、市内全域に光化学注意報の発令された日、南武線矢向駅付近で夜採取)

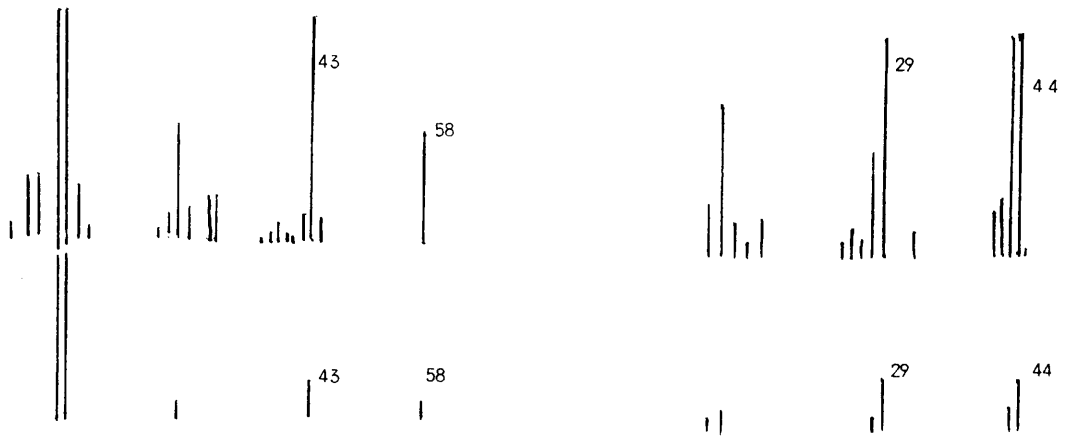


図-4 アセトン及びアセトアルデヒドのマススペクトル  
(雨水500mlより検出したもの)

被害を及ぼした状況を考えると降り始めの霧雨という特殊な事情から本来霧雨を採取する必要が  
あると考えた。しかし、霧雨を採取するのは大変困難であったので、大気中の水蒸気との関連性  
を考え、ビル冷房のラジエーターにつく大気中の水蒸気、即ちドレンを採取し、これについて実  
験を行った。

ガスクロマトグラム図-5は50年8月14日11時30分(Ox濃度0.12ppm)多摩区民館  
のドレン200mlより検出した有機成分である。検出した上記成分のうち、目に対する刺激成分  
としてアセトアルデヒドがあるが他のアルデヒド、有機質類も目の刺激という点で考えられる。  
またアセトンやアセトアルデヒドは芳香族炭化水素の光化学反応生成物として検出されている光  
化学公害の現状と対策、神奈川県公害対策事務局50年4月)ことなどから、いわゆる酸性雨に  
は、大気中のこのような有機性の有害成分が濃縮されているといえる。

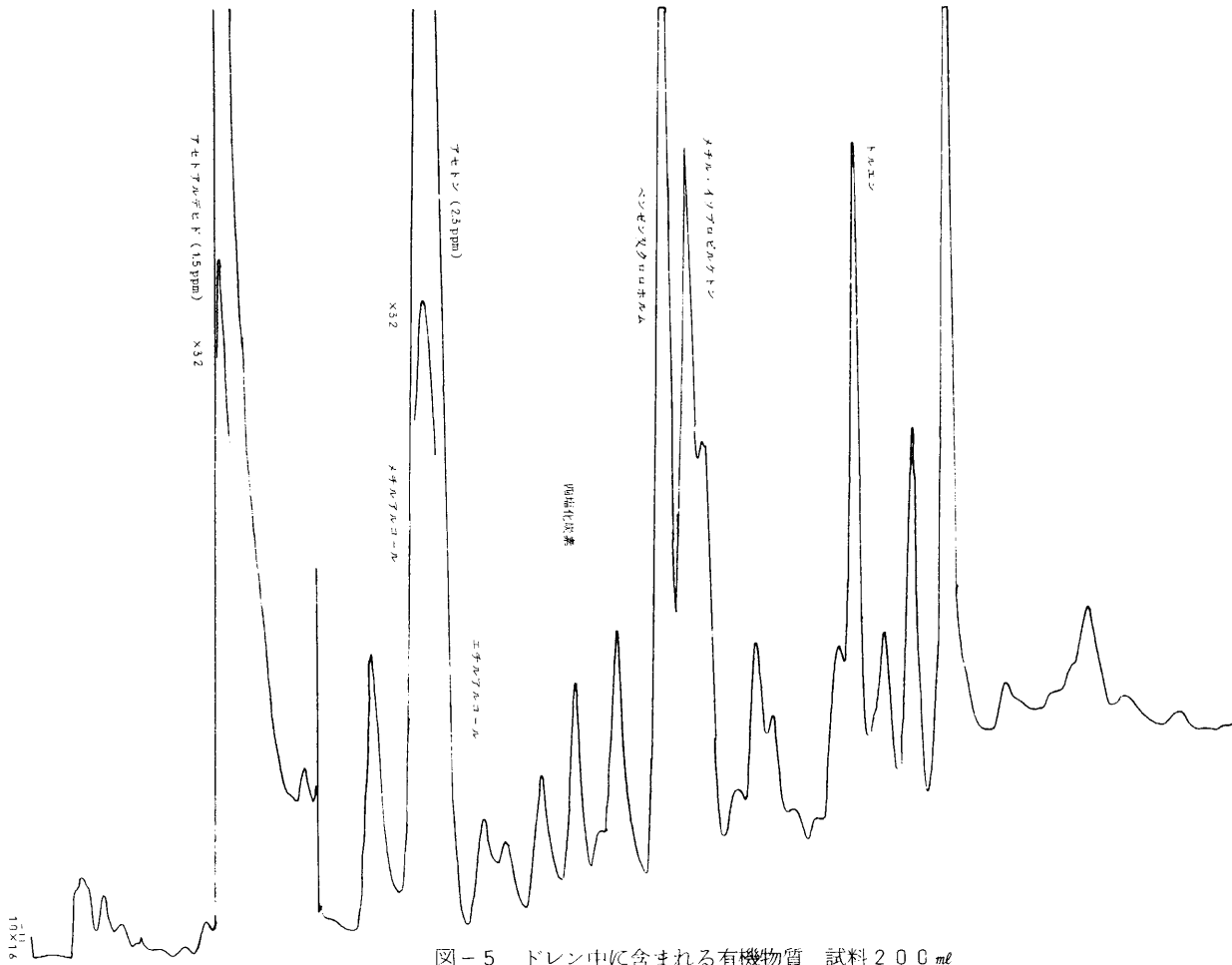


図-5 ドレン中に含まれる有機物質 試料200 ml  
(50年8月14日11:30多摩区民館で採取)



## 参 考 資 料

### 3 河川水，水道水，雪中に含まれる有機物の分析

#### 3 - 1 分析方法

2，に準ず。

#### 3 - 3 結 果

以下は対照として分析を行なった結果であるが，河川水は49年8月6日の多摩川の二子橋，ガス橋及び河口付近において採取した。

河口からは，おびただしい量の有機物質の存在がGCによって確認され水中に溶け込んでいる有機物質は莫大な量と思われる。この河口付近のガスクロマトグラムを図-6に示す。しかしガス橋，丸子橋（図-7）付近の河川水から確認された有機物は雨水に比べ非常に少なかった。

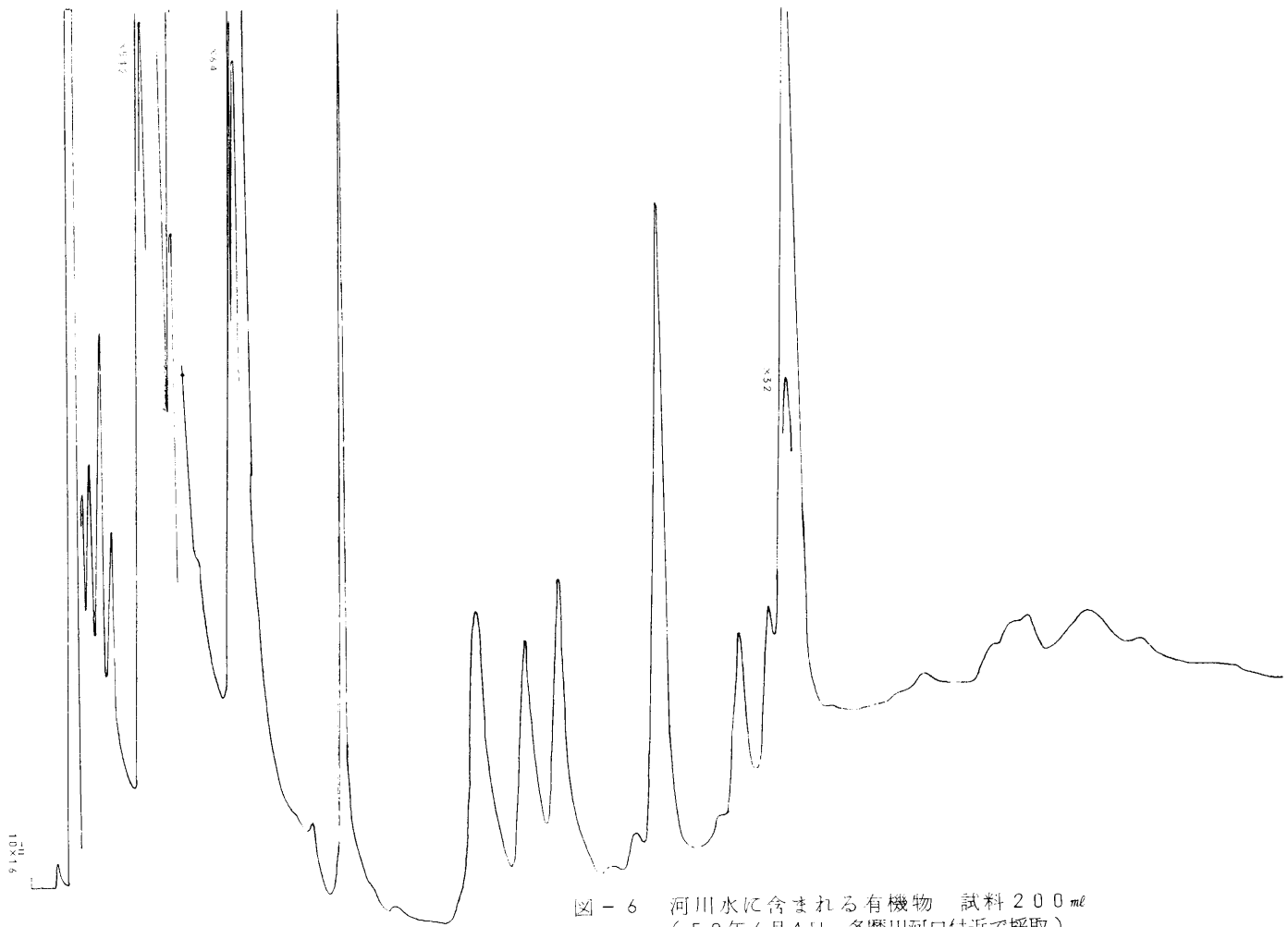


図 - 6 河川水に含まれる有機物 試料 200 ml  
(50年6月4日、多摩川河口付近で採取)

また、長野県、上高地の梓川河童橋付近で採取したものからはほとんど有機物は検出されずプランクトンに近いものであった。水道水は50年6月当研究所のものを分析したところ、未確認であるがかなり高濃度でピークを三つ検出した。これは塩素滅菌による炭素-塩素系の化合物と思われる。

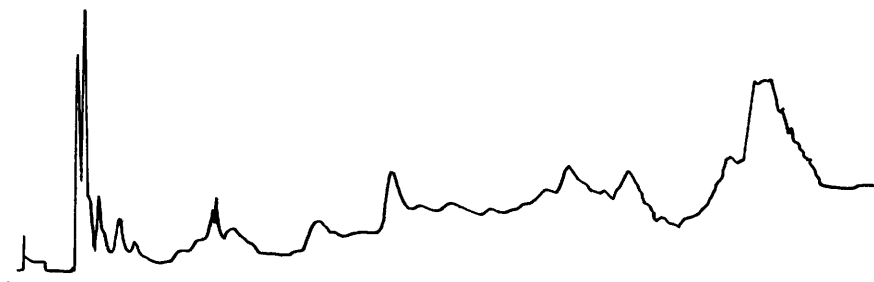


図-7 河川水に含まれる有機物質 試料100 ml  
(49年8月6日、多摩川二子橋付近)

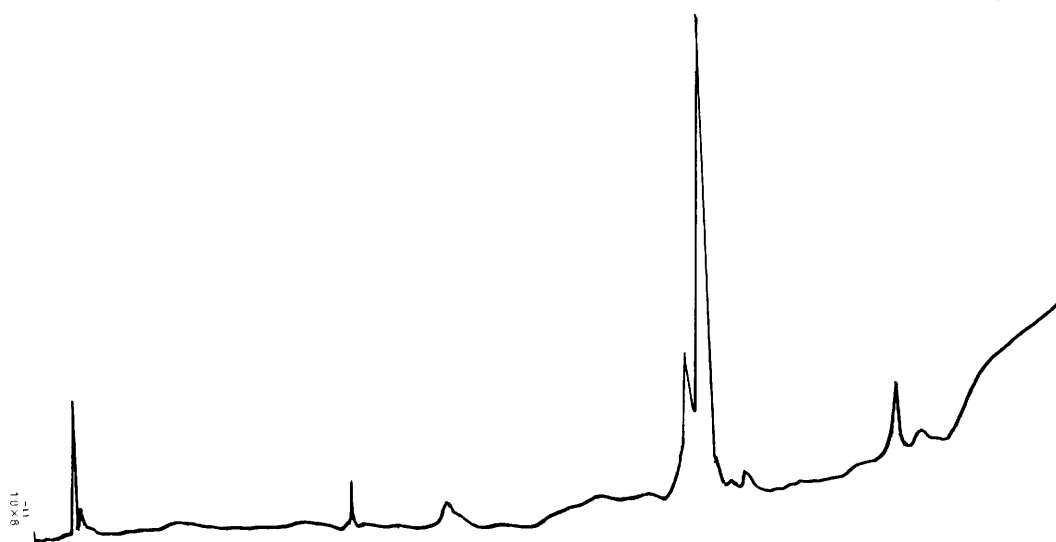


図-8 水道水に含まれる有機物質 試料100 ml  
(50年6月、公害研究所一般分析室にて採取)

雪については、関東地区に大雪の降った50年2月21日のもの、石打スキー場の昭和50年2月23日(図-9)及び2月上旬の蔵王スキー場の雪について分析したが、石打スキー場の雪は新雪にもかかわらず、相当量の hidrocarbon が検出された。この成分はほとんどが灯油(図-10)に含まれているものであり、またパターンも非常によく似ていた。蔵王の雪に関しては、汚染はほとんどないであろうと思っていたところ、分析してみると、低沸点から中、高沸点成分まで炭化水素が首都圏に降る雨水と同程度の濃度で検出されたことは興味深い。

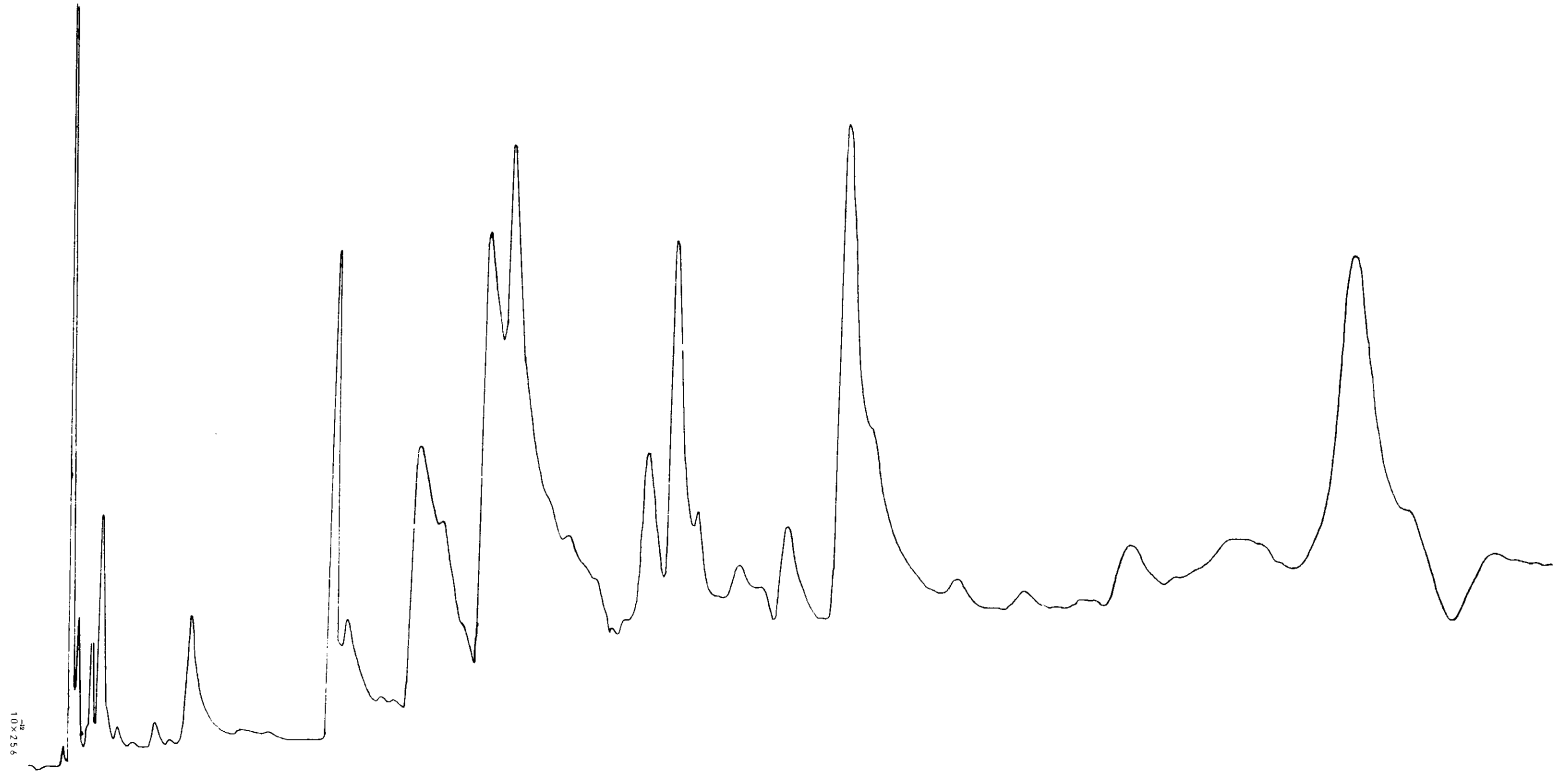


図-9 雪中に含まれる有機物質、水分として1000ml  
(50年2月23日、新潟県石打スキー場にて採取)

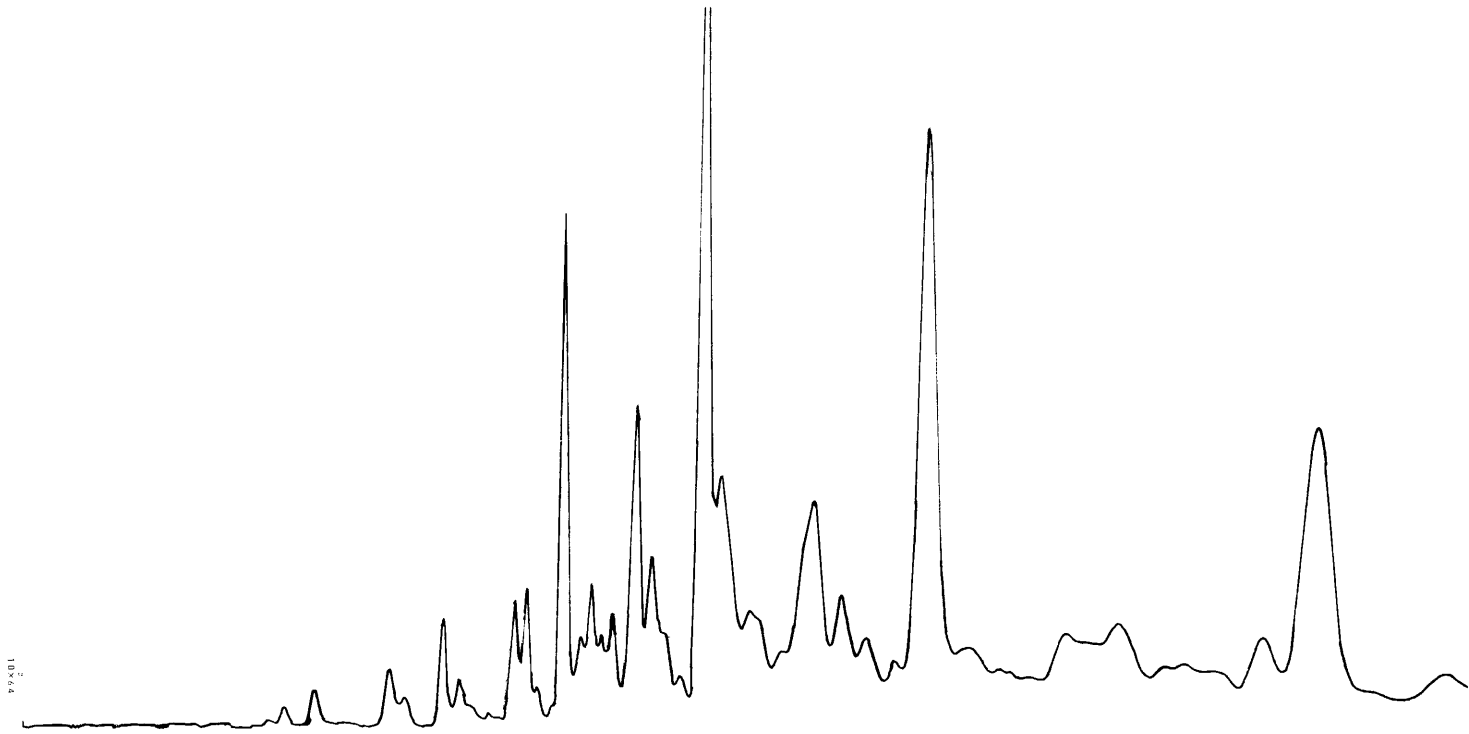


図-10 灯油のガスクロマトグラム 試料 0.2  $\mu$ l

#### 4 考 察

以上のように被害が発生した状況、降雨中の陰イオンや pH 値、また降雨中の有機成分の分析結果から特に光化学反応生成物質であるアセトアルデヒドやアセトンなどが高濃度に検出されたことも考え合わせると、いわゆる酸性雨被害の原因物質は、光化学スモッグの被害原因物質と大きな関連があるのではないかとの感を深くした。今後も被害発生時の降雨中有機成分に着目して、光化学スモッグ原因物質の調査と合わせて、さらに原因究明の調査を続ける予定である。