

梅雨期における甲府と大月の雨について

清水源治 高橋照美 中山 昭

前報¹⁾で筆者らは、甲府と大月の初期3mm降水から降水成分の濃度減少曲線を算出した。この減少曲線から大月ではpH低下因子とされるNO₃⁻の減少速度がおそく、初期降水による降下量も多いことを明らかにした。本報では引き続き降水量と降水成分との関係について報告する。

調査方法

調査地点は前報同様に当所(甲府市富士見一丁目)と大月保健所(大月市大月町)を選び、調査期間を昭和57~60年の梅雨期の2週間(6月中旬~7月上旬)とした。この2週間は本県も参画している関東地方公害対策推進本部湿性大気汚染調査グループ(現在1都10県1市)で毎年決められ、60年は6月17~28日であった。

降水は直径約20cmのガラスロートで1~3lのガラス容器に採り、留水量とロート面積から降水量を求めた。各降水は3時間以上の中断があった場合独立した一

降水とみなした。また降水成分はEC, pH, SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, NH₄⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺の10項目を測定した。測定方法は59年までは前報どおり、60年はSO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻をイオンクロマトグラフィーに変えた。

結果と考察

1. 濃 度

梅雨期を選んだ調査期間中の降水は甲府21回、大月25回であった。このうちオーバーフローや降水量が極小の場合を除いた甲府19回、大月10回の降水を本解析に用いた。降水量の範囲は甲府3~64mm、大月2~74mmであった。

各降水の測定結果を表1に示した。ここで降水量分布と各成分の濃度分布は(平均値)×(標準偏差)^{±1}で表わされる。降水量の平均は甲府、大月とも約15mmであったが、濃度はNH₄⁺, K⁺を除いた全成分で大月が高か

表1 降水量と各成分の濃度

昭和57-60年度(上段:甲府 n=19, 下段:大月 n=10)

	降水量	EC	pH	SO ₄	NO ₃	Cl	NH ₄	Ca	Mg	K	Na
幾何平均値	15.4	16.2	(4.77)	1.77	1.09	0.43	0.43	0.29	0.02	0.12	0.13
標準偏差	2.6	2.0	(0.47)	2.7	2.7	2.2	2.6	2.4	2.9	3.2	3.6
幾何平均値	14.4	21.3	(4.47)	2.42	2.0	0.76	0.44	0.51	0.02	0.16	0.19
標準偏差	3.2	2.2	(0.47)	2.4	2.4	2.7	3.1	2.4	3.8	2.6	3.0

pH: 算術平均値

単位 mg/l (降水量 mm)

表2 各成分の降下量

昭和57-60年度(上段:甲府, 下段:大月)

	雨量	H	SO ₄	NO ₃	Cl	NH ₄	Ca	Mg	K	Na
幾何平均値	15.4	0.3	27.2	16.7	6.6	6.6	4.4	0.3	1.8	2.0
標準偏差	2.6	3.6	2.3	2.2	1.9	2.0	1.6	1.9	2.5	2.4
幾何平均値	14.4	0.5	34.9	30.1	11.0	6.4	7.3	0.3	2.2	2.8
標準偏差	3.2	3.3	2.6	2.2	2.5	2.3	2.2	2.1	2.5	3.3

単位 mg/m² (降水量 mm)

った。また両地点とも H^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , NO_3^- の5成分でカチオン, アニオンの80~90%, 80% (当量換算値) を占めた。pH の算術平均値は甲府 4.77, 大月 4.47であった。降水量の変動に対する濃度変動は甲府では EC, Cl^- , Ca^{2+} が小さかったが大月では Mg^{2+} を除く全成分で小さかった。

一般に降水成分は降水量の増加にともない濃度が減少する。そこで降水量 $X(mm)$ に対し濃度 $Y(mg/l)$ を $Y=aX^{-b}$ (a, b : 定数).....(1) で近似した。 a, b は全成分とも危険率 0.1~0.01 で有意であった。ここで a は 1 mm 降水時の濃度, b は後続雨による希釈の速度として意味づけた。算出した a, b 値を

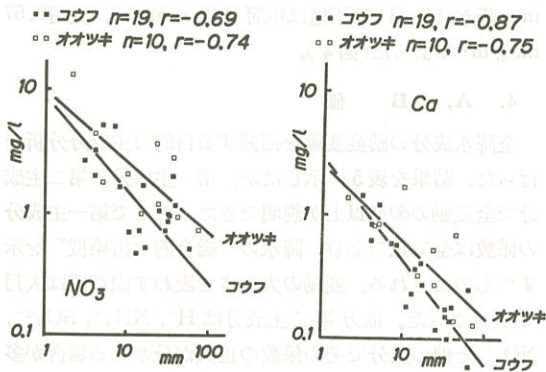


図1 Ca^{2+} , NO_3^- 濃度の回帰直線と実測値の分布

表3に示した。 a 値は両地点でよく似ていたが, 希釈速度 b は K^+ を除いた全成分で甲府がはやかった。図1に Ca^{2+} , NO_3^- の回帰直線と実測値の分布を示した。

2. 降 下 量

降水量に濃度を乗じて降下量を求めた(表2)。降下量は希釈速度のおそい大月の Ca^{2+} , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- が多くなった。降水量の増加にともなって濃度が減少するため降下量の変動は大月の Na^+ を除いて降水量より小さくなったが, H^+ は両地点とも大きかった。全成分の平均降下量を合計した全降下量は一降水あたり甲府 66 mg/m^2 (2.1 meq/ m^2), 大月 96 mg/m^2 (2.9 meq/ m^2) であ

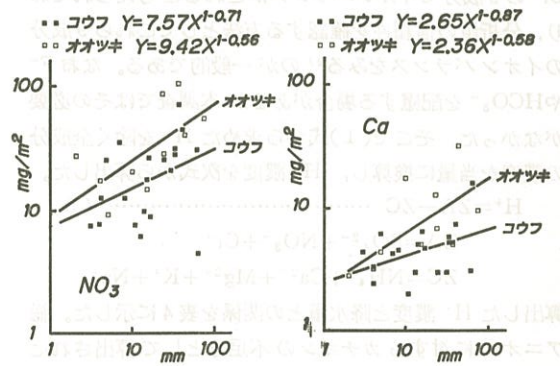


図2 Ca^{2+} , NO_3^- の降下量曲線と実測値の分布

表3 降水量と各成分の濃度, 降下量との関係

(上段: 甲府, 下段: 大月)

	EC	SO_4	NO_3	Cl	NH_4	Ca	Mg	K	Na
a	62.0	11.4	7.57	2.30	3.13	2.65	0.24	0.95	1.88
b	0.48	0.68	0.71	0.62	0.73	0.87	0.79	0.76	0.98
a	62.3	8.28	9.42	3.32	3.06	2.36	0.24	0.63	0.57
b	0.41	0.46	0.56	0.55	0.72	0.58	0.96	0.52	0.41
	雨量 (Xmm) と 濃度 (Ymg/l)				$Y=aX^{-b}$				
	雨量 (Xmm) と 降下量 (XYmg/m ²)				$XY=aX^{1-b}$				

表4 各降水成分の a, b 値から推定した Xmm 降水時の pH と H 降下量

(上段: 甲府, 下段: 大月)

X (mm)	1	2	5	10	20	50	100
pH	—	4.73	4.62	4.68	4.79	4.97	5.11
H (mg/m ²)	—	0.04	0.12	0.21	0.33	0.54	0.76
pH	4.16	4.11	4.16	4.24	4.34	4.49	4.62
H (mg/m ²)	0.07	0.16	0.35	0.57	0.91	1.61	2.41

った。H⁺ 降下量は甲府 0.3 meq/m²、大月 0.5 meq/m²であった。

(1)式を用いて次式から降下量 XY(mg/m²)を算出し、降下量曲線を求めた。

$$XY = X \cdot aX^{-b} = aX^{1-b} \quad (a, b: \text{定数}) \dots (2)$$

この式から求めた Ca²⁺、NO₃⁻の降下量曲線と実測値を図2に示したが、曲線は実測値の分布をよく反映していた。この式から算出した 10mm 降水時の SO₄²⁻、NO₃⁻の降下量は甲府 24, 15 mg/m²、大月 29, 26 mg/m²であった。

3. pH 曲 線

降水では H⁺、NH₄⁺、Ca²⁺、K⁺、Na⁺、SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻の9成分でイオンバランスがとれると考えられており、分析値の信頼性を確認する方法としてこれら9成分のイオンバランスをみる²⁾のが一般的である。なお F⁻や HCO₃⁻を配慮する必要があるが本調査ではその必要がなかった。そこで(1)式から求めた H⁺を除く全成分の濃度を当量に換算し、H⁺濃度を次式から算出した。

$$H^+ = ZA - ZC \dots (3)$$

$$ZA = SO_4^{2-} + NO_3^- + Cl^-$$

$$ZC = NH_4^+ + Ca^{2+} + Mg^{2+} + K^+ + Na^+$$

算出した H⁺濃度と降水量との関係を表4に示した。総アニオンに対するカチオンの不足分として算出された H⁺は降水量にかかわらず大月でその濃度が高かった。また H⁺が総カチオンに占める比率 H⁺/(H⁺+ZC)は 3mm, 10mm, 50mm 降水時に甲府 10%, 20%, 40%, 大月 30%, 45%, 60%と降水量の増加にともない大きくな

った。

(3)式から求めた H⁺濃度を pH に換算し、降水量-pH 曲線として図3に示した。あわせて実測値を示したが、曲線は実測値の分布内に収まり大月で pH が低い傾向をよく表わしていた。また曲線は極小値を持っており、その座標(降水量, pH)は甲府(4mm, 4.62)、大月(2mm, 4.11)であった。極小値の出現はアニオン ZA に較べてカチオン ZC の希釈速度がはやいことに起因していた。なお極小値の座標から大月では(ZA-ZC)が降水初期に最大になり、この最大値も大月で大きいことがわかる。

また(2)、(3)式から H⁺降下量を算出し H⁺降下量曲線を求めた。曲線は実測値の分布とよく一致した。10mm 降水時の H⁺降下量は甲府 0.21 meq/m²、大月 0.57 meq/m²であった(図4)。

4. A, B 値

全降水成分の濃度変動を把握する目的で主成分分析を行った。結果を表5に示したが、第一主成分、第二主成分で全変動の80%以上が説明できた。ここで第一主成分の係数は全て正であり、降水の“総合的な汚染度”を示す³⁾ものとされる。変動の大きさを表わす固有値は大月で大きかった。他方第二主成分は H⁺、NH₄⁺、SO₄²⁻、NO₃⁻と他の成分でその係数の正負が分かれる場合が多く、降水成分の“発生源寄与”を示す³⁾と考えられている。前者は大気汚染物質に由来する成分、後者は土壌、海塩などに由来することの多い成分である。そこで両者からの H⁺の寄与を知る目的で(3)式を次のように変換

表5 主成分分析の結果

(上段: 甲府, 下段: 大月)

	固有値	H	SO ₄	NO ₃	Cl	NH ₄	Ca	Mg	K	Na
第一主成分	5.9	.29	.39	.34	.26	.35	.39	.38	.17	.37
第二主成分	1.2	-.52	-.16	-.25	.58	-.05	.06	.09	.54	.04
第一主成分	6.7	.36	.32	.36	.34	.38	.22	.37	.38	.20
第二主成分	1.1	-.29	-.39	-.33	.30	-.03	.52	.04	.08	.53

表6 各降水成分の a, b 値から算出した Xmm 目の A, B 値

(上段: 甲府, 下段: 大月)

X (mm)	1	2	5	10	20	50	100
A	0.19	0.12	0.06	0.04	0.03	0.01	0.01
B	-0.19	-0.10	-0.04	-0.02	-0.01	-0.00	-0.00
A	0.15	0.12	0.09	0.07	0.05	0.03	0.03
B	-0.09	-0.05	-0.02	-0.01	-0.01	-0.00	-0.00

した。

$$H^+ = A + B \dots\dots\dots (4)$$

$$A = SO_4^{2-} + NO_3^- - NH_4^+$$

$$B = Cl^- - Ca^{2+} - Mg^{2+} - K^+ - Na^+$$

ここでAは大気汚染物質に由来するH⁺濃度を、Bは土壌などに由来するH⁺濃度を表わしている。(1),(4)式を用いて算出したA,B値を表6に示した。甲府、大月とも降水量にかかわらずA>0,B<0となっており、大気汚染物質に由来したH⁺を土壌などに由来するpH緩衝成分が中和している機構が考えられた。なお表1の平均値から算出したA,B値は甲府46,-24,大月79,-26(meq/l)で、B値は似ていたがA値は大月で大きかった。また表6から大月では降水量が増加しても甲府ほど

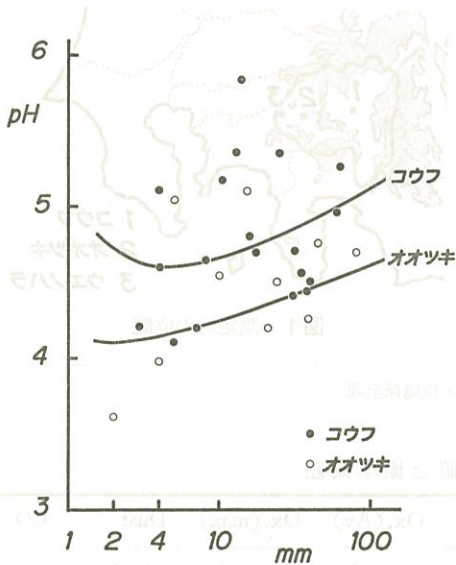


図3 降水量-pH曲線

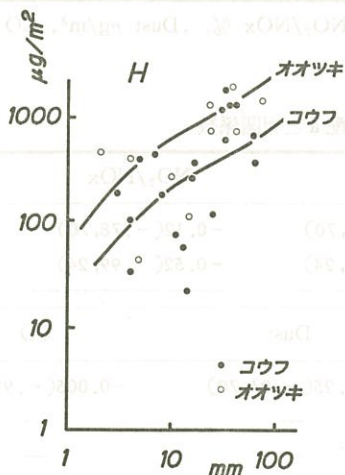


図4 H⁺の降水量曲線

A値は小さくならず、県東部への大気汚染物質の流入⁴⁾が上空にまで及んでいることが推測された。

ま と め

昭和57~60年梅雨期の甲府、大月の降水についてその降水量と降水成分との関係について考察した。

1. 降水量の範囲は甲府3~64mm(19降水)、大月2~74mm(10降水)であった。一降水あたりのH⁺降下量は甲府0.3 meq/m²、大月0.5 meq/m²であった。
2. H⁺を除いたSO₄²⁻、NO₃⁻など8成分の濃度Y(mg/l)は降水量X(mm)に対して次式で近似できた。
 $Y = aX^{-b}$ (a, b: 定数)
後続雨による希釈速度を示すb値は大月のSO₄²⁻、NO₃⁻などが他に較べて小さかった。
3. 降下量XY(mg/m²)を次式から算出したが実測値の分布をよく反映していた。
 $XY = aX^{1-b}$ (a, b: 定数)
4. H⁺を除いたカチオンとアニオンとの当量差をH⁺濃度として算出した。このH⁺濃度が総カチオンに占める比率は甲府、大月とも降水量の増加にともない大きくなった。
5. 算出したH⁺濃度からpH曲線を求めた。この曲線は極小値を持っており、その座標(降水量, pH)は甲府(4 mm, 4.62)、大月(2 mm, 4.11)であった。
6. 降水成分を大気汚染物質に由来する成分Aと他の成分Bに区分し、両者からのH⁺の寄与を次式で表わした。

$$H^+ = A + B$$

$$A = SO_4^{2-} + NO_3^- - Cl^-$$

$$B = Cl^- - Ca^{2+} - Mg^{2+} - K^+ - Na^+$$

甲府、大月ともA>0,B<0となり、Aの値は大月で大きかった。

文 献

- 1) 清水源治, 高橋照美, 中山 昭: 山梨衛公研年報 28, 50~53 (1984)
- 2) 関口恭一: 第24回大気汚染学会講演要旨集 548 (1983)
- 3) 水上和子, 竹内庸夫: 第26回大気汚染学会講演要旨集 346 (1985)
- 4) 鷹野茂夫ら: 山梨衛公研年報 25, 73~76 (1981)

本報の一部は、第12回環境保全・公害防止研究発表会(1985)で発表した。なお本調査で雨水の採取、pHの測定等に御協力いただいた大月保健所衛生課の皆様には感謝します。