

大気降下物(降水・ドライフォールアウト) による多摩川流域への汚染物質負荷の評価

1 9 8 8 年

小 倉 紀 雄

東京農工大学農学部教授

目 次

1.はじめに	1
2.調査地域	1
3.大気降下物の採取方法	3
4.測定成分および分析方法	4
5.結果および方法	4
5-1 各地点における降下量	4
5-2 塩化物イオンの起源	13
5-3 硫酸イオンの起源	14
5-4 大気降下物全量中のイオンバランス	16
5-5 湿性降下物と乾性降下物の比較	18
5-6 大気降下物量に与える優占風向の影響	18
5-7 多摩川流域へ与える大気降下物の影響	21
6.まとめ	22
7.謝辞	23
8.引用文献	23

1 はじめに

大気圏を通し陸水・陸上生態系へさまざまな物質が供給されている。その主な物質には次のようなものが考えられる（小倉，1980）。

- 地球外物質（宇宙塵、隕石）
- 大気圏生成物質（放電や紫外線による生成物、降水と溶解成分）
- 生物起源物質（淡水生物、菌類、胞子、花粉、昆虫、揮発性物質）
- 海洋起源物質（海塩、揮発性物質）
- 人為起源物質（化石燃料燃焼物、煤煙、核実験生成物、農薬、殺虫剤、揮発性有機物）

これらの中でとくに人為起源物質は各種生態系へさまざまな影響を与えている。

現在、酸性雨による陸水・陸上生態系の破壊は全地球規模の環境汚染として認識され（Cowling, 1982），酸性雨の実態解明と対策は緊急を要する問題となっている。

わが国ではヨーロッパや北アメリカで問題となっているような酸性雨による大規模な生態系の破壊は顕在化していない。しかし大気起源の汚染物質は地域的な汚染のみならず、広範囲にわたる影響を及ぼしていると考えられる（小倉，1985, 1986）。

多摩川は延長138km、流域面積1240km²の一級河川であり、流域は一都二県にまたがり、流域人口は350万人以上に達している。上流域は山地、林地が大部分であり、人間活動の影響は小さいと考えられる。しかし大気圏を通した汚染物質の輸送は広域に及び、上流域でも無視できないと考えられ、その大きさを見積ることは重要である。

本調査研究においては、多摩川上流域から下流域までの数カ所（1985年8カ所、1986年6カ所、1987年3カ所）において、大気降下物全量（降水およびドライフォールアウト）を1ヶ月ごとに採取し、汚染物質降下量より、地域特性、流域への汚染物質の影響を評価し、流域の環境保全対策を考える基礎的な概念を明らかにすることを目的とした。

2 調査地域

試料採取地点を図-1および表-1に示す。また各地点の標高と多摩川河口からの距離を図-2に示す。

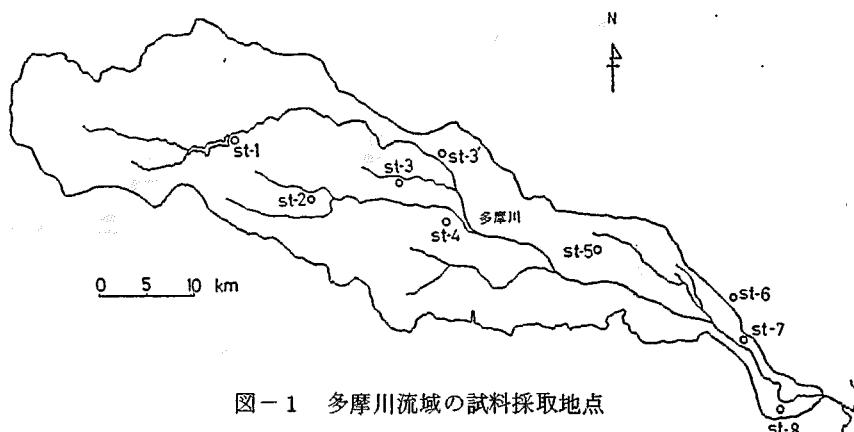


図-1 多摩川流域の試料採取地点

表-1 試料採取場所

地 点	場 所	1985	1986	1987
St-1	小河内貯水池管理事務所(西多摩郡奥多摩町)	○	○	○
St-2	檜原村消防署(西多摩郡檜原村)	○		
St-3	亜細亜大学体育系合宿所(西多摩郡日の出町)	○		
St-3'	小作浄水場(西多摩郡羽村町)		○	
St-4	杏林大学保健学部(八王子市宮下町)	○	○	
St-5	東京農工大学農学部(府中市幸町)	○	○	○
St-6	青山学院理工学部(世田谷区千歳台)	○		
St-7	武蔵工業大学(世田谷区玉堤)	○	○	
St-8	川崎市保健所(川崎市宮本町)	○	○	○

○試料採取

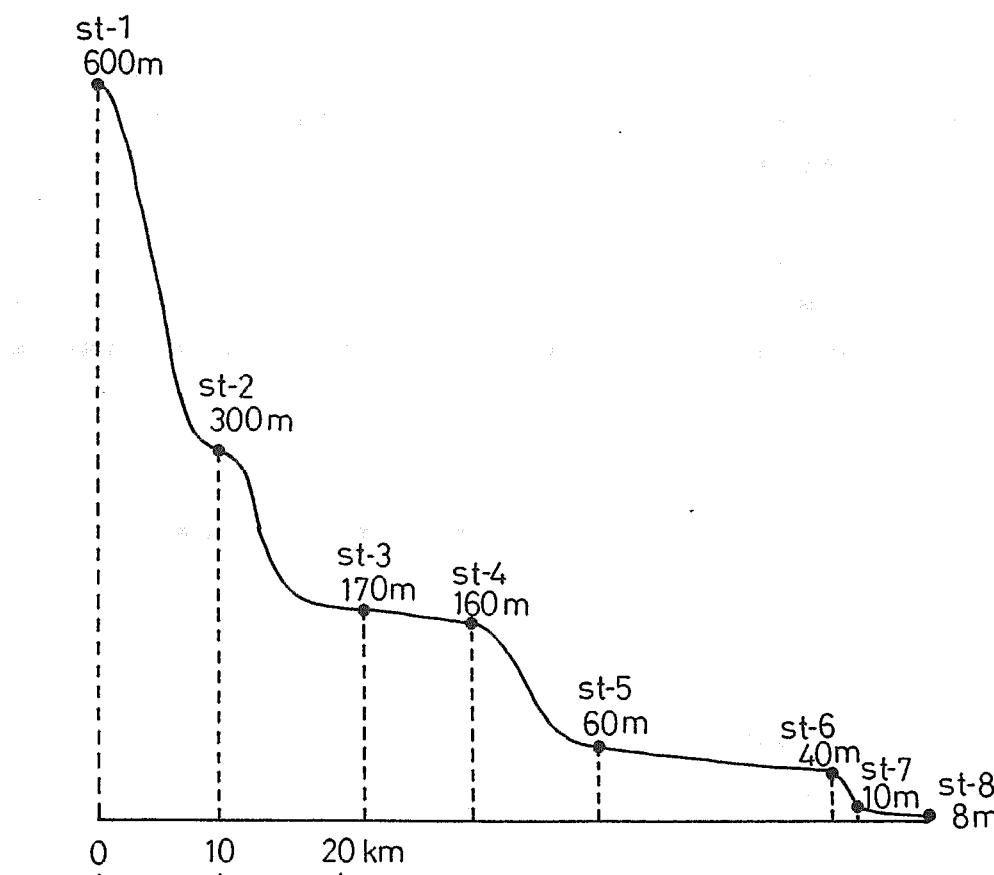


図-2 各地点の標高と海岸からの距離

S t - 1 は小河内貯水池（奥多摩湖）のダムサイドにある東京都水道局小河内貯水池管理事務所内であり、河口から約90km、標高600mの山地である。試料採取装置を事務所内の草地上に設置した。

S t - 2 ~ S t - 8 においては、公共施設、大学の屋上（地表から約20m程度）で障害物や煙突などの煙の影響のない場所に採取装置を設置した。

3 大気降下物の採取方法

大気降下物全量は図-3に示すような装置により採取した。降下物の採取には直径24cmのポートと10ℓのガラスびんを用いた。採取された成分が1カ月間に変質しないように、ガラスびんに少量の蒸留水と20mlクロロホルムを添加しておいた。また光を遮断するため、ガラスびんを黒いビニール袋で覆った。

各地点で採取した大気降下物をほぼ1カ月ごとに回収し、実験室に持ち帰った。1カ月間の降水量が約220mmで10ℓガラスびんは一ぱいになるが、台風など大雨時には、途中でびんを交換し、試水がびんからあふれないようにした。

降下物試料の回収日を表-2に示す。

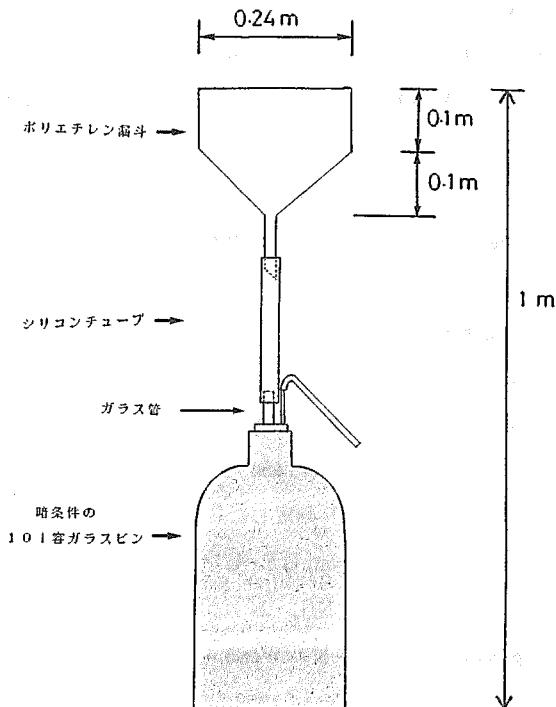


図-3 大気降下物全量(bulk)の採取装置

表-2 試料採取期間

月	1985年		1986年		1987年	
	設置日	回収日	設置日	回収日	設置日	回収日
1	1/21, 22		1985 12/20, 21 ~ 1/30, 31		1986 12/23, 24 ~ 1/22, 23	
2	~ 2/22, 23		~ 2/27, 28		~	~
3	~ 3/22, 23		~ 3/31, 4/1		3/10, 12 ~ 4/1, 2	
4	~ 4/24, 25		~ 4/30, 5/1		~ 5/1, 2	
5	~ 5/23, 24		~ 5/29, 30		~ 6/1, 2	
6	~ 6/21, 22		~ 6/30, 7/1		~ 7/1, 2	
7	~ 7/22, 23		~ 7/28, 29		~ 8/1, 3	
8	~ 8/22, 23		~ 8/28, 30		~ 9/1, 2	
9	~ 9/24, 25		~ 10/1, 2		~ 10/1, 2	
10	~ 10/23, 24		~ 10/27, 29		~ 11/2, 5	
11	~ 11/21, 22		~ 11/26, 27		~ 11/30, 12/3	
12	~ 12/20, 21		~ 12/23, 24		~ 1988 1/6, 7	

1985年平均：1985/1/21, 22 ~ 1986/1/30, 31

1986年平均：1986/1/30, 31 ~ 1987/1/22, 23

1987年平均：1986/12/23, 24 ~ 1988/1/6, 7

4 測定成分および分析方法

回収した降下物試料について実験室で次のような成分を測定した。

以下の成分は原液について測定した。

- ・水量：均一にした試料についてメスシリンドラーにより測定した。
- ・電気伝導度（EC）：電気伝導度計（東亜電波M-7B型）により測定した。
- ・粉じん（懸濁物）（Part. Mat.）：均一にした試料の一定量をWhatman GF/C グラスファイバーフィルターにより濾過し、110°Cで乾燥した後のフィルターの重量を測定した。濾過前後のフィルターの重量差より粉じん量を求めた。
- ・強熱減量（Ig. Loss），強熱残渣（Ig. Res.）：粉じん量を測定したフィルターを電気炉で450°Cで2時間加熱し、フィルターの重量を測定した。フィルター上の残渣を強熱残渣（Ig. Res.），粉じん量と強熱残渣の差を強熱減量（Ig. Loss）とみなした。
- ・水素イオン（H⁺）：試料のpHをpHメーター（電気化学HG-3型）により測定し、 $pH = -\log[H^+]$ の関係式より水素イオン濃度を求めた。
- ・全リン（TP）：Menzel and Corwin(1965)の方法により酸化し、PO₄-PをMurphy and Riley(1962)の方法により測定した。

以下の成分はWhatman GF/C フィルターによる濾液について測定した。

- ・アンモニア態窒素（NH₄-N）：Solorzano(1969)の方法により測定した。
- ・硝酸態窒素（NO₃-N）：Woodら(1967)の方法により亜硝酸態窒素（NO₂-N）へ還元し、Bendschneider and Robinson(1952)の方法により測定した。この値にはNO₂-Nも含まれているが、NO₃-Nに比べ値は小さいので、NO₃-Nと表現した。
- ・塩化物イオン（Cl）：Iwasakiら(1956)の方法により測定した。
- ・硫酸イオン（SO₄）：那須(1969)の方法により測定した。
- ・ナトリウム（Na）：原子吸光法により測定した。
- ・カリウム（K）：原子吸光法により測定した。
- ・カルシウム（Ca）：原子吸光法により測定した。
- ・マグネシウム（Mg）：原子吸光法により測定した。

結果は1カ月・1m²当りの降下量で表現した。

5 結果および方法

5-1 各地点における降下量

(1) 月平均降下量

1985年～1987年の各地点における月平均降下量を表-3に示す。

表-3 各地点における月平均降下量 ($mg/m^2/month$)

1985年

	S t - 1	S t - 2	S t - 3	S t - 4	S t - 5	S t - 6	S t - 7	S t - 8
Volume ¹⁾	137	137	129	127	134	134	135	153
EC ²⁾	-	-	-	-	-	-	-	-
Part. Mat. ³⁾	1.05	1.40	1.64	1.67	1.99	2.02	2.69	3.05
Ig. Res. ³⁾	0.52	0.79	1.09	1.04	1.34	1.40	1.99	2.23
Ig. Loss ³⁾	0.53	0.61	0.55	0.63	0.65	0.62	0.70	0.82
H ⁺	5.48	12.0	9.06	7.82	7.10	6.74	2.71	1.50
NH ₄ -N	38.1	39.9	47.4	60.1	54.0	48.9	51.5	61.6
NO ₃ -N	38.1	48.0	56.4	56.0	62.1	58.9	57.4	52.8
TP	9.65	5.73	6.67	10.1	7.15	6.44	8.31	6.63
C1	89.4	118	158	194	223	302	293	368
SO ₄	174	222	242	324	324	318	341	475
Na	29.1	43.4	53.5	66.5	94.1	117	125	161
K	15.4	10.0	10.4	14.5	12.3	11.7	13.9	14.5
Ca	20.9	24.8	45.4	50.4	60.0	85.3	99.3	155
Mg	3.87	4.99	8.30	10.0	15.4	20.6	21.4	29.0

1) $\ell/m^2/month$ 2) $\mu S/cm$ 3) $g/m^2/month$

1986年

	S t - 1	S t - 3'	S t - 4	S t - 5	S t - 7	S t - 8
Volume ¹⁾	122	123	128	130	112	128
EC ²⁾	11.5	19.5	18.7	23.5	24.8	24.7
Part. Mat. ³⁾	0.94	2.00	1.63	1.76	2.16	2.83
Ig. Res. ³⁾	0.42	1.10	0.94	1.21	1.45	1.93
Ig. Loss ³⁾	0.56	0.90	0.73	0.60	0.77	1.06
H ⁺	3.48	2.93	4.58	4.47	2.25	1.26
NH ₄ -N	35.1	54.8	54.9	67.6	64.7	75.8
NO ₃ -N	37.9	70.3	60.0	74.1	69.2	61.7
TP	8.8	7.3	5.4	5.8	7.0	6.0
C1	68.8	169	164	213	277	323
SO ₄	198	318	321	373	326	495
Na	17.3	45.0	48.1	58.4	87.7	111
K	13.7	11.6	9.9	12.3	13.4	13.4
Ca	40.8	153	80.1	91.9	131	200
Mg	3.80	7.80	7.80	10.5	20.4	21.0

1) $\ell/m^2/month$ 2) $\mu S/cm$ 3) $g/m^2/month$

1987年*

(表-3つづき)

	S t - 1	S t - 5	S t - 8
Volume ¹⁾	117	127	140
EC ²⁾	14.5	24.7	20.0
Part. Mat ³⁾	1.03	1.48	1.80
Ig. Res. ³⁾	0.57	1.02	0.93
Ig. Loss ³⁾	0.46	0.48	0.50
H ⁺	1.53	4.66	0.59
NH ₄ -N	25.3	55.0	28.9
NO ₃ -N	31.1	66.3	46.5
TP	11.9	5.73	3.15
C1	86.1	215	248
SO ₄	220	681	653
Na	32.4	59.8	79.3
K	20.0	11.3	12.5
Ca	60.2	80.3	189
Mg	3.60	10.4	19.3

1) l/m²/month 2) μ S/cm 3) g/m²/month

* 1987年2月の降下量は、1985年、1986年2月の平均降下量と1987年2月の降水量より計算

(a) 1985年の結果(馬場, 1986; 小倉・馬場, 1986)

採取水量は127 l/m²/月(S t - 1)から153 l/m²/月(S t - 8)と地域により大きな差は認められなかつたが、下流でやや多い傾向であった。

粉じん(懸濁物)は上流のS t - 1で最も小さく(1.05 g/m²/月), 下流ほど大きな降下量が観測された。S t - 8ではS t - 1の約3倍の3.05 g/m²/月に達した。

粉じん量に対する強熱残渣(Ig. Res.)の割合はS t - 1で49.5%であったが、下流ほど大きくなり、S t - 5(府中)で67.3%, S t - 8(川崎)で73.1%となった。下流では海塩粒子など無機粒子の割合が大きいことがわかった。

NH₄-NはS t - 1で38.1 mg/m²/月, S t - 5で54.1 mg/m²/月, S t - 8で61.6 mg/m²/月と下流でやや大きくなる傾向が認められた。

NO₃-NはNH₄-Nと同様な傾向で、S t - 1で38.1 mg/m²/月, S t - 5で62.1 mg/m²/月, S t - 8で52.8 mg/m²/月であった。

TPは下流に比べ上流で大きい傾向が認められた。その起源として植物体、土壤粒子などの寄与が大きいと考えられる。

C1はS t - 1で89.4 mg/m²/月, S t - 5で223 mg/m²/月, S t - 8で368 mg/m²/月と下流ほど大きな値が認められ、海塩の影響を受けている成分と考えられる。

NaはC1と同様に下流ほど大きな値が認められ、主として海塩起源と考えられる。

KはNaと異なり上流のSt-1で最も大きく、他の地域では大きな差は認められなかった。Kは植物体の影響を大きく受けていると思われる(木村, 1987)。

CaとMgはNaと同様に下流ほど大きく、海塩の影響を強く受けていると考えられる。

(b) 1986年の結果(梅田, 1987; 小倉・梅田, 1987)

1985年に比べ採取水量はやや小さかったがSO₄およびCaの降下量はやや大きかった。しかし他の成分の降下量には同様な傾向が認められた。

(c) 1987年の結果(上原, 1988)

St-1, St-5で採取水量は3年間で最も少なかった。SO₄の降下量は3年間で最も大きく、とくにSt-5においては1985年の2倍以上であった。

(2) 降下量の月変化

3年間、観測を継続したSt-1, St-5およびSt-8における各種成分降下量の月変化を図-4a~hに示す。年により降下量の月変化の傾向はやや異なっていた。各成分の降下量と変動の特徴は次のようである。

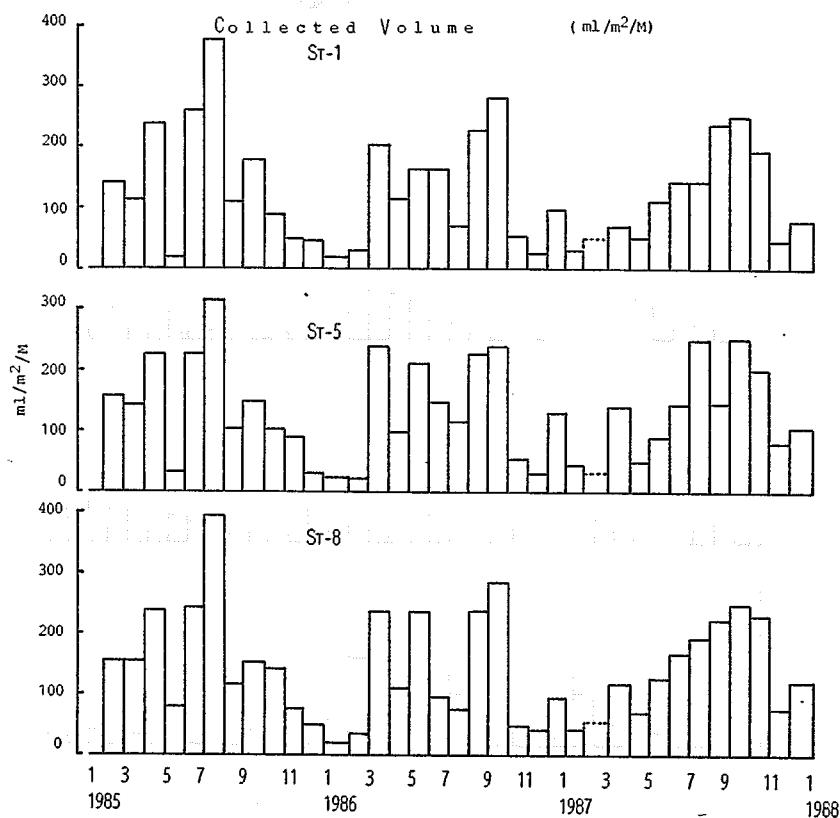


図4-a 採取水量

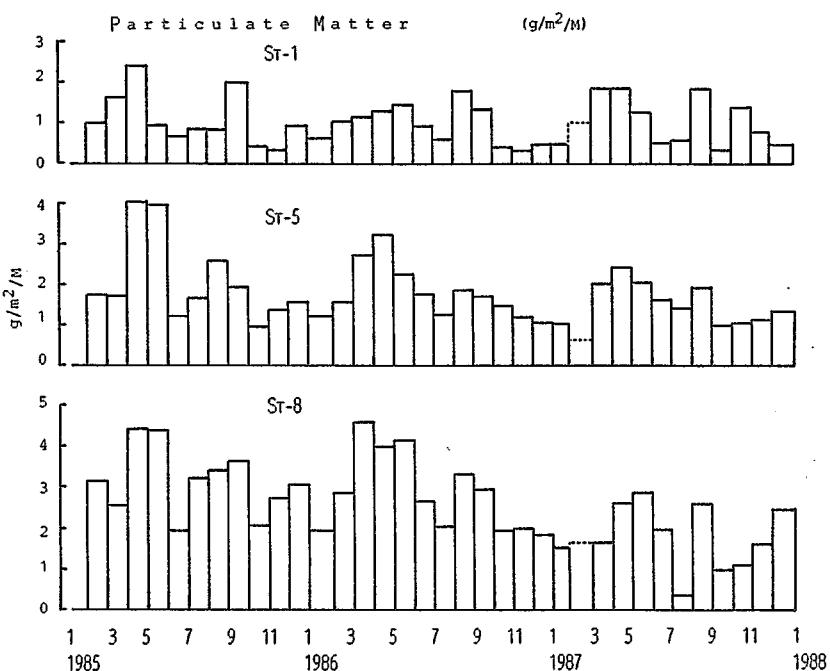


図 4-b 粉じん(懸濁物)

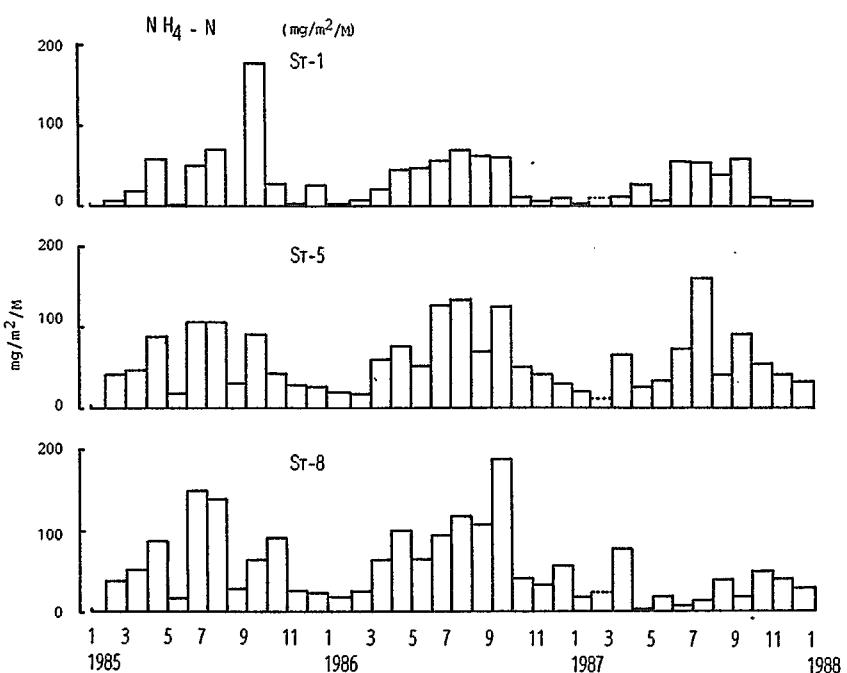


図 4-c アンモニア態窒素

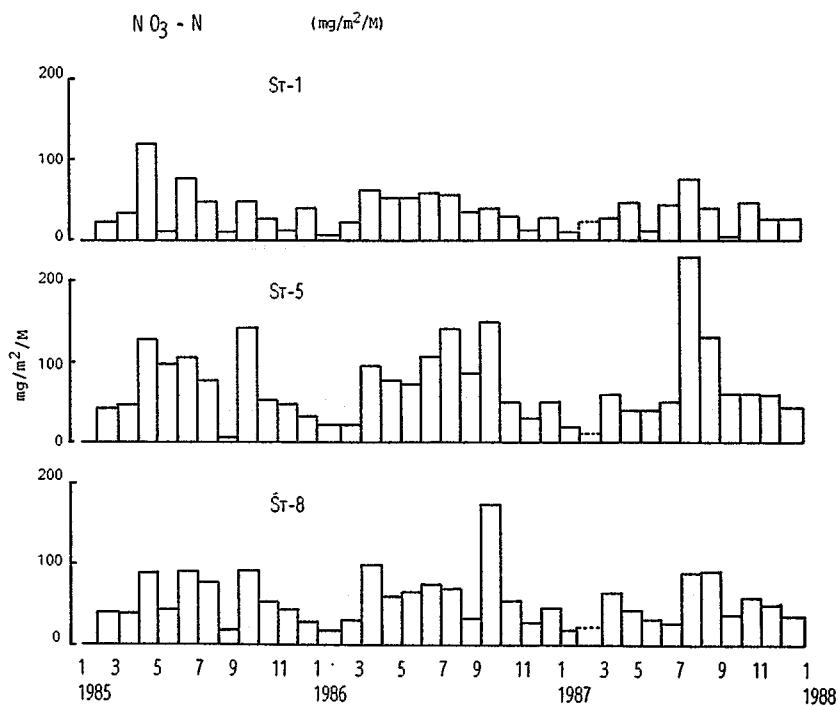


図 4-d 硝酸態窒素

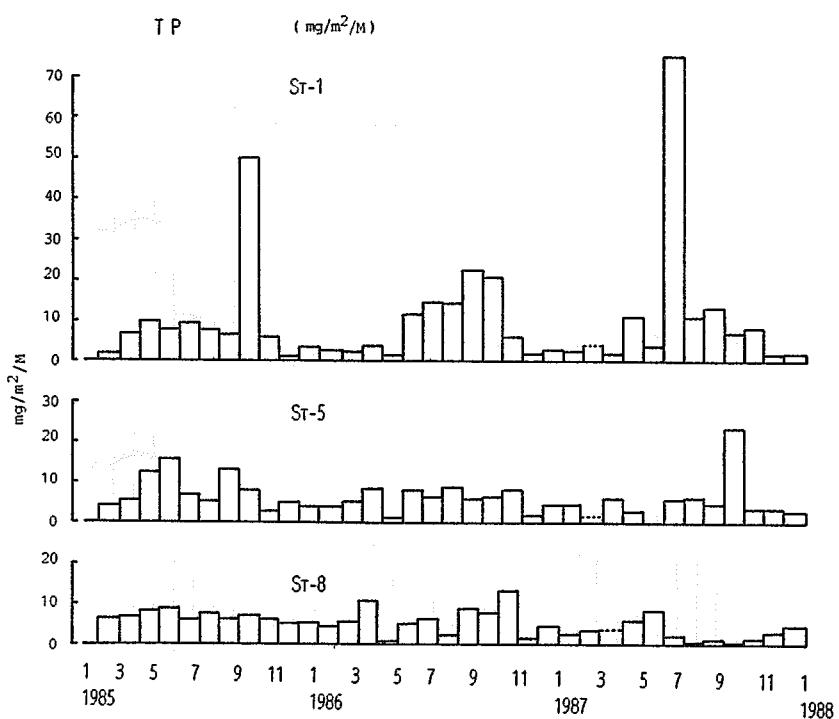


図 4-e 全 リン

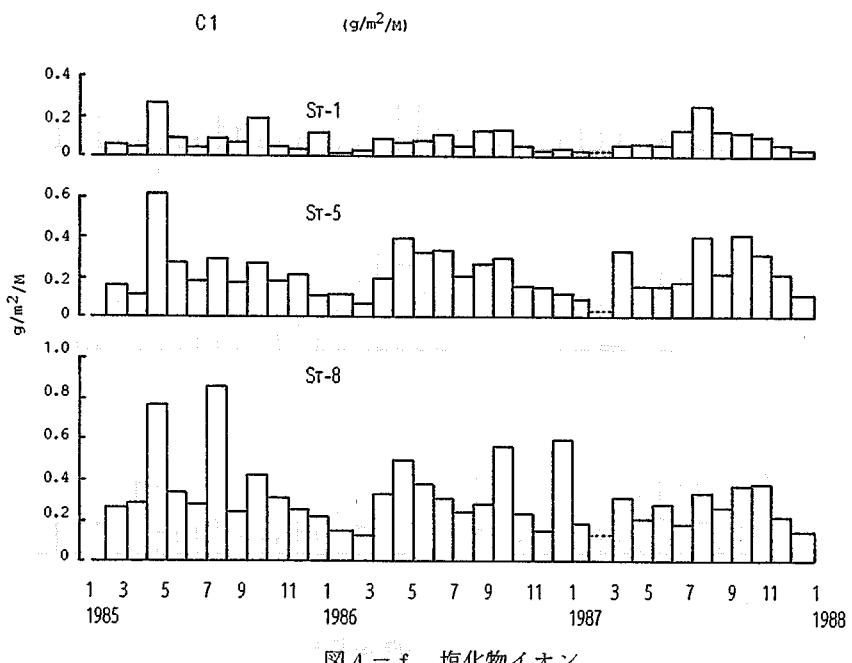


図4-f 塩化物イオン

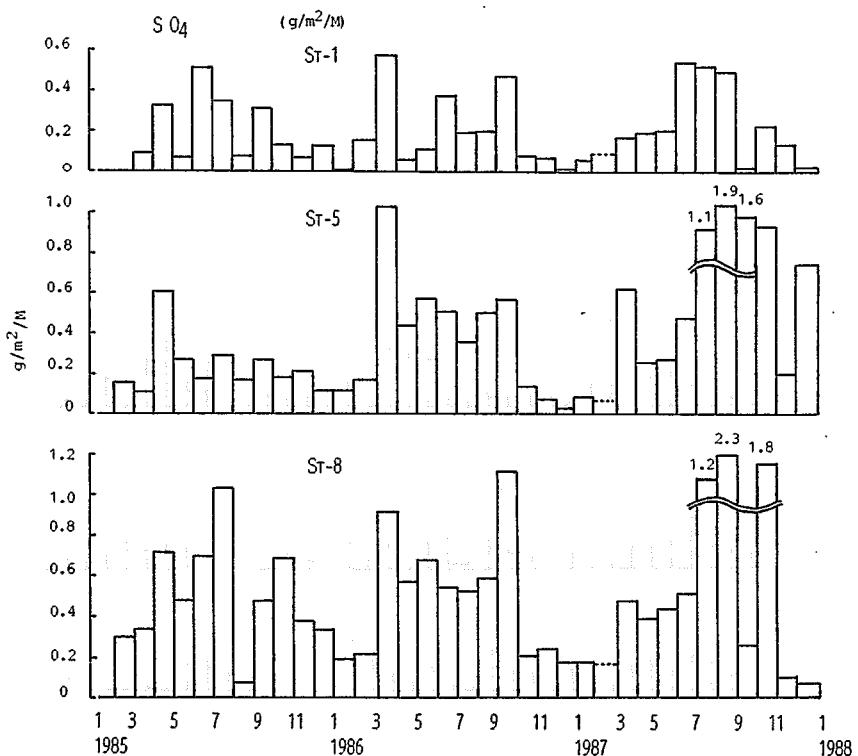


図4-g 硫酸イオン

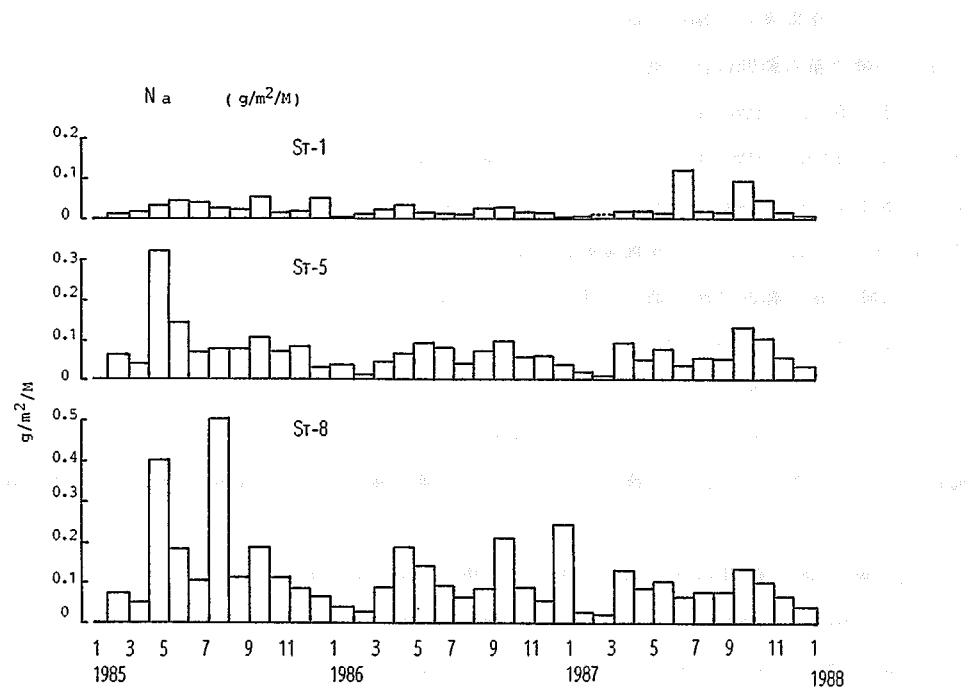


図4-h ナトリウム

・採取水量の月変動は大きく、次のような範囲で変動した(単位は $\ell / m^2 / \text{月}$)。

S t - 1 : 380 (1985年6月) ~ 19 (1985年12月)

S t - 5 : 317 (1985年6月) ~ 22 (1986年2月)

S t - 8 : 394 (1985年6月) ~ 21 (1985年12月)

・粉じん(懸濁物)降下量の範囲は次の通りであった(単位は $g / m^2 / \text{月}$)。

S t - 1 : 2.4 (1985年3月) ~ 0.32 (1986年11月)

S t - 5 : 4.0 (1985年3月) ~ 0.62 (1987年2月)

S t - 8 : 4.6 (1986年3月) ~ 1.0 (1987年9月)

最大値は3月に認められ、春先の強い風(春一番)の影響であると考えられる。

・ $\text{NH}_4\text{-N}$ の降下量の範囲は次の通りであった(単位は $mg / m^2 / \text{月}$)。

S t - 1 : 178 (1985年8月) ~ 0.27 (1985年4月)

S t - 5 : 161 (1987年7月) ~ 11.9 (1985年4月)

S t - 8 : 188 (1986年9月) ~ 1.9 (1987年4月)

最大値は気温の高い7~9月に、最小値は4月に認められた。

・ $\text{NO}_3\text{-N}$ の降下量の範囲は次の通りであった(単位は $mg / m^2 / \text{月}$)。

S t - 1 : 76.0 (1987年5月) ~ 3.6 (1987年9月)

S t - 5 : 230 (1987年7月) ~ 5.6 (1985年7月)

S t - 8 : 172 (1986年9月) ~ 17.6 (1985年12月)

はっきりした季節変化の傾向は認められなかった。

・ T P の降下量の範囲は次の通りであった(単位は $mg/m^2/月$)。

S t - 1 : 50.1 (1985年8月) ~ 1.3 (1985年10月)

S t - 5 : 23.6 (1987年9月) ~ 1.3 (1986年4月)

S t - 8 : 10.9 (1986年3月) ~ 0.51 (1987年7月)

T P についてもはっきりした季節変動は認められなかった。

・ C 1 の降下量の範囲は次の通りであった(単位は $mg/m^2/月$)。

S t - 1 : 262 (1985年3月) ~ 10.3 (1985年12月)

S t - 5 : 611 (1985年3月) ~ 33.1 (1987年3月)

S t - 8 : 859 (1985年6月) ~ 129 (1987年2月)

海に近い S t - 8 では、南風の優占する 4 ~ 9 月に降下量が大きく、北風の優占する冬季に降下量は小さかった。

・ SO₄ の降下量の範囲は次の通りであった(単位は $mg/m^2/月$)。

S t - 1 : 615 (1986年3月) ~ 3.0 (1985年1月)

S t - 5 : 1850 (1987年8月) ~ 23.6 (1986年12月)

S t - 8 : 2300 (1987年8月) ~ 76.4 (1985年7月)

S t - 8 では 7 ~ 8 月にとくに大きな降下量が得られた。

・ Na の降下量は次の通りであった(単位は $mg/m^2/月$)。

S t - 1 : 121 (1987年6月) ~ 0.55 (1986年12月)

S t - 5 : 324 (1985年3月) ~ 11.1 (1987年2月)

S t - 8 : 504 (1985年6月) ~ 24.6 (1987年2月)

C 1 の降下量と同様な傾向が認められた。

（3） 年降下量

1985 ~ 1987 年の 3 年間、観測を継続した S t - 1 , S t - 5 および S t - 8 における各成分の年降下量を表- 4 に示す。

各成分降下量は年により、地点により若干異なっていた。各地点の 3 年間の平均値を比較すると次のようなことがわかる。

・ 下流で降下量が大きい成分 : 水量, 粉じん(懸濁物), C 1 , SO₄, Na , Mg ; これらは上流に比べ下流において海塩および人間活動の影響をより強く受けていると考えられる。

・ 下流で降下量が小さい成分 : T P , K ; これらは植物体の影響を大きく受けていると考えられる。とくに K は広葉樹の葉などから溶出され易いことが知られている(木村, 1987)。

・ 上流で最も小さく、中流で最も大きい成分 : NH₄-N , NO₃-N ; これらは中流域の人間活動の影響、例えば下水処理場、肥料(NH₄-N), 自動車、ごみ焼却場(NO_x)などが考えられる。

表-4 大気降下物の年降下量(g/m²/年)

観測年	St-1(奥多摩湖)			St-5(府中)			St-8(川崎)			St-1	St-5	St-8
	1985	1986	1987	1985	1986	1987	1985	1986	1987	3年間平均値		
Volume ¹⁾	1,648	1,466	1,404	1,609	1,557	1,524	1,836	1,538	1,680	1,506	1,563	1,685
Part. Mat.	12.7	11.3	12.4	23.9	21.2	17.8	26.8	34.0	21.6	12.1	21.0	27.5
NH ₄ -N	0.46	0.42	0.30	0.65	0.81	0.66	0.74	0.91	0.35	0.39	0.71	0.67
NO ₃ -N	0.46	0.45	0.37	0.74	0.89	0.80	0.63	0.74	0.56	0.43	0.81	0.64
TP	0.12	0.11	0.14	0.086	0.069	0.069	0.080	0.072	0.038	0.12	0.075	0.063
Cl	1.07	0.83	1.03	2.68	2.55	2.58	4.42	3.87	2.98	0.98	2.60	3.76
SO ₄	2.09	2.38	2.64	3.89	4.47	8.17	5.70	5.94	7.84	2.37	5.51	6.49
Na	0.35	0.21	0.39	1.13	0.70	0.72	1.93	1.33	0.95	0.32	0.85	1.40
K	0.19	0.16	0.24	0.15	0.15	0.14	0.17	0.16	0.15	0.20	0.15	0.16
Ca	0.25	0.49	0.72	0.72	1.10	0.96	1.86	2.40	2.27	0.49	0.93	2.18
Mg	0.046	0.046	0.043	0.19	0.13	0.13	0.35	0.25	0.23	0.045	0.15	0.28

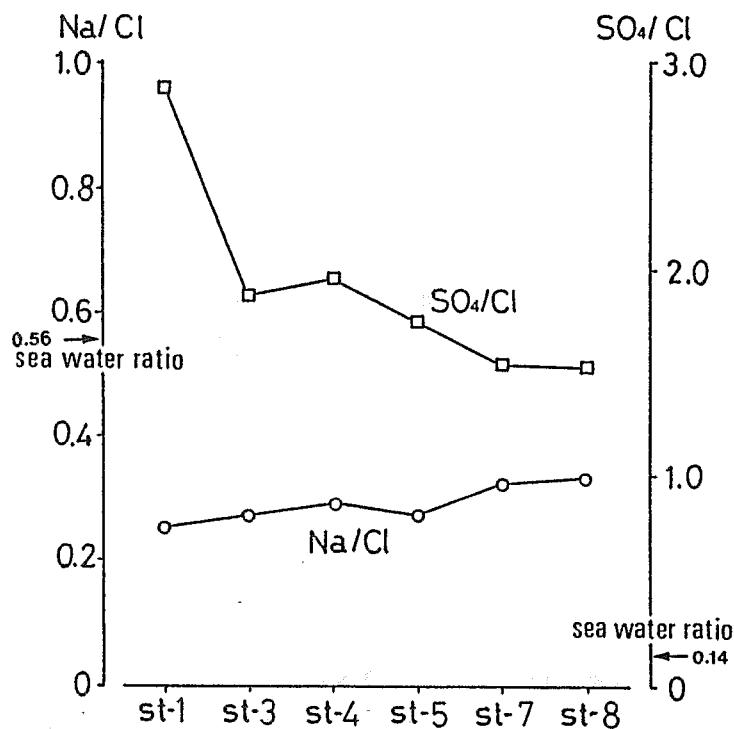
1) l/m²/年

5-2 塩化物イオンの起源

1986年採取試料についてのNa/Cl比を図-5に示す。内陸のSt-1から海側のSt-8に向うにしたがい値は僅かに増加したが、海水の比(0.556)に比べて約1/2程度であった。これは人間活動起源のCl(excess Cl)が存在することを示している。

そこでNaをすべて海塩起源と考え、海水との比をもとにClの起源を推定した。その結果を表-5に示す。

表-4に示したようにClの降下量は下流ほど大きかったが、人間活動起源の割合は下流ほど小さくSt-8で38%であった。

図-5 大気降下物全量のSO₄/Cl, Na/Cl比(1986年)

残りの62%は海塩起源と考えられる。上流のSt-1では、人間活動起源の割合が55%, 海塩起源の割合

が45%であった。

人間活動起源の割合は冬季(11~2月平均)に比べ夏季(5~8月平均)に大きかった。人間活動起源のCl⁻はごみ焼却場などに於ける塩化ビニールの燃焼による寄与が大きいと考えられる。

表-5 塩化物イオンの起源別降下量(1986年)(mg/m²/月)
(Naを100%海塩起源と仮定)

	年 平 均		11~2月平均		5~8月平均		9 月	
	海 塩	人間活動	海 塩	人間活動	海 塩	人間活動	海 塩	人間活動
S t - 1	31.3	37.5(55%)	15.1	14.9(51%)	31.3	60.0(66%)	53.6	80.4(60%)
S t - 3'	81.4	87.6(52%)	37.5	34.5(47%)	84.9	140(62%)	179	118(40%)
S t - 4	87.1	76.9(47%)	45.8	44.4(49%)	69.1	135(66%)	160	106(40%)
S t - 5	106	107(50%)	61.9	40.1(39%)	132	146(53%)	180	115(39%)
S t - 7	159	118(43%)	91.4	59.6(40%)	178	160(47%)	262	224(46%)
S t - 8	201	122(38%)	162	99.8(38%)	176	125(42%)	384	176(31%)

()全降下量に対する人間活動起源の割合

$$(Cl^-/Na^+)_{海水} \times (Na^+)_{観測値} = (Cl^-)_{海塩起源}$$

$$(Cl^-)_{観測値} - (Cl^-)_{海塩起源} = (Cl^-)_{人間活動起源}$$

$$(Cl^-/Na^+)_{海水} = 1.81$$

5-3 硫酸イオンの起源

1986年採取試料についてのSO₄²⁻/Cl比を図-5に示す。内陸のS t - 1において、この比は2.88であったが、海に近いS t - 8においては1.53に減少した。海水の比(0.140)に比べかなり大きく海塩以外の人間活動起源のSO₄²⁻(excess SO₄²⁻)の寄与が大きいことが示唆される。

Naをすべて海塩起源と考え、海水の比をもとにSO₄²⁻の起源を推定した(表-6)。

表-6 硫酸イオンの起源別降下量(1986年)(mg/m²/月)
(Naを100%海塩起源と仮定)

	年 平 均		11~2月		5~8月		9 月	
	海 塩	人間活動	海 塩	人間活動	海 塩	人間活動	海 塩	人間活動
S t - 1	4.4	194(98%)	2.1	69(97%)	4.4	216(98%)	7.5	458(98%)
S t - 3'	11.4	307(97%)	5.2	125(96%)	11.9	333(97%)	25.1	827(97%)
S t - 4	12.2	309(96%)	6.4	126(96%)	9.6	364(97%)	22.3	353(94%)
S t - 5	14.8	357(96%)	8.7	79(90%)	18.4	465(96%)	25.1	548(96%)
S t - 7	22.2	404(95%)	12.8	202(94%)	24.9	348(93%)	36.7	701(95%)
S t - 8	28.1	467(94%)	22.7	172(88%)	24.6	561(96%)	53.6	1065(95%)

()全降下量に対する人間活動起源の割合

$$(SO_4^{2-}/Na^+)_{海水} \times (Na^+)_{観測値} = (SO_4^{2-})_{海塩起源}$$

$$(SO_4^{2-})_{観測値} - (SO_4^{2-})_{海塩起源} = (SO_4^{2-})_{人間活動起源}$$

$$(SO_4^{2-}/Na^+)_{海水} = 0.253$$

人間活動起源の SO_4 は 94 ~ 98 % となり、地点により大きな差は認められなかった。

SO_4 の起源には、海塩、化石燃料の燃焼生成物 (SO_2)、嫌気的環境から生成する H_2S などが考えられ、各々の起源の割合は硫黄の安定同位体比より推定することができる（中井ら、1975；中井・辻、1984）。

1985 年、1986 年の試料の一部について、 SO_4 の硫黄安定同位体比を測定した。同位体比測定用の試料は次の様に調整した。

1985 年 9 月 ~ 12 月、1986 年 5 月 ~ 8 月の試料 (Whatman GF/C フィルターによる濾液) を各々、採水量比で混合し、各地点の混合試料とした。混合試料を HCl 酸性にし、沸とうしない様に加熱濃縮し、濃縮液から析出した SiO_2 を濾過により除去した後、10 % BaCl_2 を加えた。生成した BaSO_4 を MgC 濾紙で濾過し、 BaSO_4 沈殿をルツボ中で加熱し硫酸塩の試料とした。

BaSO_4 結晶を名古屋大学理学部中井信之教授の研究室に送り、 $\delta^{34}\text{S}$ の測定を依頼した。測定結果を表-7 に示す。

表-7 硫酸イオンの $\delta^{34}\text{S}$ 値と起源の割合

	SO_4 降下量 ¹⁾ mg/m ² /月	$\delta^{34}\text{S} (\%)^2)$	SO_4 起源の割合 (%) ³⁾		
			化石燃料	海 塩	H_2S
1985 年 (9 ~ 12 月)					
S t - 1	110	+ 2.4	64.5	22.5	13.0
S t - 2	69	+ 2.1	66.2	21.4	12.4
S t - 3	145	+ 1.3	70.5	18.6	10.8
S t - 4	212	+ 1.5	71.4	18.1	10.5
S t - 5	298	+ 2.1	66.5	21.2	12.3
S t - 6	231	+ 2.9	62.0	24.1	14.0
S t - 7	284	+ 3.1	60.6	24.9	14.5
S t - 8	532	+ 2.1	66.5	21.2	12.3
1986 年 (5 ~ 8 月)					
S t - 1	220	+ 1.0	72.4	17.5	10.1
S t - 3'	345	+ 0.4	75.7	15.4	8.9
S t - 4	374	+ 0.6	74.6	16.1	9.3
S t - 5	483	+ 1.5	69.6	19.2	11.2
S t - 7	373	+ 1.9	67.4	20.6	12.0
S t - 8	586	+ 1.4	70.1	18.9	11.0

1) 1985 年 9 月 ~ 10 月 (S t - 1, 2 は 11, 12 月も含む) 試料の平均値

1986 年 5 ~ 8 月試料の平均値

$$2) \delta^{34}\text{S} (\%) = \frac{(\text{S}^{34}\text{S}/\text{S}^{32}\text{S})_{\text{試料}} - (\text{S}^{34}\text{S}/\text{S}^{32}\text{S})_{\text{標準物質}}}{(\text{S}^{34}\text{S}/\text{S}^{32}\text{S})_{\text{標準物質}}} \times 1000$$

標準物質：隕石中の FeS

3) 化石燃料起源 - 4.0 %

海塩起源 + 20 %

H_2S 起源 + 3.4 % (海水起源 - 2.6 %, 地上起源 + 6.0 %)

$\delta^{34}\text{S}$ 値は 1985 年の試料で +1.3 ~ +2.9 ‰, 1986 年の試料で +0.4 ~ +1.9 ‰ であり、地点による明らかな差は認められなかった。これらの結果より、 SO_4^2- の起源の割合を中井・辻(1984)の方法により推定した。

化石燃料等人工起源の SO_2 により生成したと推定される SO_4^2- の割合は 1985 年の試料で 61 ~ 71 %, 1986 年の試料で 67 ~ 76 % となった。地点間の明らかな差は認められなかったが、1985 年に比べ 1986 年の割合がやや大きかった。1986 年の試料は夏季に採取されたものであり、南風が優占し、冬季に比べ人間活動の影響をより強く受けていると考えられる。

$\delta^{34}\text{S}$ 値(表-7)と SO_4^2-/Na 比(表-6)から推定された人間活動起源の割合は異なっていたが、推定法の根拠に各々問題があると思われる。しかし、人間活動起源の SO_4^2- の割合は上流域の S t - 1 で約 70 % 以上に達し、大気汚染は広域的なものであることが明らかになった。

参考のため、多摩川河水中の SO_4^2- の $\delta^{34}\text{S}$ を測定した(表-8)。

表-8 多摩川水中の硫酸イオンの $\delta^{34}\text{S}$ 値
(1985年12月採取)

採取地点		$\delta^{34}\text{S}$ (%)
T A - 1	奥多摩湖	- 3.4
T A - 2	羽村堰	- 2.2
T A - 3	閑戸橋	+ 0.51
T A - 4	調布取水堰上流	+ 1.0
T A - 5	多摩川河口	+ 19.6

上流域(奥多摩湖、羽村堰)では -3.4 ~ -2.2 ‰ と大気降下物の値よりやや小さかった。中流域(閑戸橋、調布堰)では +0.51 ~ +1.0 ‰ であり、大気降下物の値よりやや小さかった。しかし、多摩川河口(川崎)では +19.6 ‰ と海水中の硫酸塩の値にはほぼ等しい値が得られた。

多摩川と異なり、天竜川、長良川などの河川では $\delta^{34}\text{S}$ 値は上流から下流へむかいで小さくなる傾向を示した(大橋ら, 1986)。

5-4 大気降下物全量中のイオンバランス

1987 年に採取した 3 地点の大気降下物全量について、イオンバランスを求めた。

陽イオンとして H^+ , NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , 隣イオンとして NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} を各々考慮した結果を表-9 ~ 表 11 に示す。

3 地点において、陽イオンと陰イオンの量は必ずしも一致せず、後者の方が大きい傾向が認められた。

S t - 1 においては、7 月 ~ 8 月の夏季には、 H^+ , NH_4^+ が主要な陽イオンであったが、それ以外の季節では Ca^{2+} が大きな割合を占めていた。陰イオンでは SO_4^{2-} の割合がとくに夏季に大きかった。

表-9 大気降下物全量中のイオンバランス S t - 1 (小河内) (1987年) ($\mu\text{eq}/1$)

	1月	2月	3月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月
H ⁺	8.9	11.2	5.5	5.9	6.0	6.0	25.1	30.9	12.9	3.0	0.7	6.6
NH ₄ ⁺	8.0	15.3	13.1	41.3	4.8	28.6	28.4	11.9	17.0	4.2	11.2	7.5
K ⁺	2.2	3.1	2.8	9.5	5.1	12.3	4.6	2.3	4.6	2.1	2.1	0.8
Na ⁺	4.2	9.5	12.1	17.7	6.1	37.0	5.8	2.3	16.0	10.4	17.8	5.2
Ca ²⁺	25.5	27.7	30.5	71.5	21.0	17.5	19.5	14.5	9.0	49.0	84.0	20.9
Mg ²⁺	1.0	2.5	4.9	12.4	3.3	0.8	1.6	4.1	1.6	0.8	0.8	1.6
TOTAL CATION	49.8	69.3	68.9	158.3	46.3	102.2	85.0	66.0	61.1	69.5	116.6	42.6
NO ₃ ⁻	23.4	28.0	26.6	68.5	7.2	21.6	38.2	11.7	1.0	16.4	40.3	24.0
C1 ⁻	25.0	14.7	19.7	32.1	12.7	26.8	50.7	14.7	13.2	15.0	34.3	12.3
SO ₄ ²⁻	39.4	35.8	50.1	80.9	37.0	79.2	76.9	42.1	1.2	24.0	61.2	5.4
TOTAL ANION	87.8	78.5	96.4	181.5	56.9	127.6	165.8	68.5	15.4	55.4	135.8	41.7

表-10 大気降下物全量中のイオンバランス S t - 5 (府 中) (1987年) ($\mu\text{eq}/1$)

	1月	2月	3月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月
H ⁺	8.3	18.4	26.9	1.6	0.6	9.3	58.8	154.8	21.4	19.5	29.5	7.6
NH ₄ ⁺	33.1	28.8	33.8	40.2	27.0	35.8	46.0	20.2	26.8	19.7	38.2	22.8
K ⁺	2.0	2.6	2.3	8.7	5.6	0.5	0.8	1.0	3.8	1.5	2.3	1.5
Na ⁺	19.5	15.1	29.2	45.7	36.4	10.5	9.6	15.9	23.1	22.5	30.4	12.6
Ca ²⁺	46.6	43.4	40.0	95.0	51.0	41.7	24.6	27.0	14.5	17.5	41.5	32.0
Mg ²⁺	7.5	5.3	10.7	23.0	9.0	6.6	4.1	4.1	6.6	5.7	8.2	3.3
TOTAL CATION	117.0	113.6	142.9	214.2	129.6	104.4	143.9	223.0	96.2	86.4	150.1	79.8
NO ₃ ⁻	31.2	29.2	30.5	56.2	31.1	24.8	65.7	63.1	17.0	21.1	50.5	28.4
C1 ⁻	53.2	29.1	67.0	86.1	47.8	33.8	45.1	41.5	45.6	45.0	73.3	28.4
SO ₄ ²⁻	25.6	46.2	92.7	105.2	62.5	68.1	92.5	264.0	133.3	96.8	52.6	147.4
TOTAL ANION	110.0	104.5	190.2	247.5	141.4	126.7	203.3	368.6	195.9	162.9	176.4	204.2

表-11 大気降下物全量中のイオンバランス S t - 8 (川 崎) (1987年) ($\mu\text{eq}/1$)

	1月	2月	3月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月
H ⁺	0.8	3.0	1.0	0.7	1.2	1.5	0.6	17.8	5.1	3.8	0.6	0.6
NH ₄ ⁺	29.6	29.5	46.6	1.9	11.5	3.6	5.6	12.5	5.5	16.2	38.2	17.7
K ⁺	3.0	2.2	2.6	4.1	3.1	0.5	2.6	1.5	3.8	1.5	2.8	1.3
Na ⁺	27.8	18.3	48.2	53.5	35.2	18.0	17.7	15.7	24.2	19.7	37.4	14.8
Ca ²⁺	107.4	73.9	66.4	127.8	71.0	68.6	82.1	56.5	44.6	51.1	102.0	66.5
Mg ²⁺	14.3	11.6	12.4	23.8	14.8	9.9	12.4	9.9	9.1	8.2	18.1	8.2
TOTAL CATION	182.9	138.5	177.2	211.8	136.8	102.1	121.0	113.9	92.3	100.5	199.1	109.1
NO ₃ ⁻	29.6	26.4	38.9	40.7	17.7	11.7	32.5	28.7	10.3	17.8	45.8	20.7
C1 ⁻	116.0	62.2	73.6	80.0	61.9	29.5	49.0	33.2	41.5	46.2	79.5	32.1
SO ₄ ²⁻	77.3	59.9	84.0	112.7	72.9	63.4	128.5	214.9	21.7	160.3	30.0	11.9
TOTAL ANION	222.9	148.5	196.5	233.4	152.5	104.6	210.0	276.8	73.5	224.3	155.3	64.7

S t - 5においては、S t - 1に比べ NH_4^+ , Na^+ の割合が大きいが、 Ca^{2+} の割合も増加している。陰イオンでは SO_4^{2-} の割合が最も大きいが、 Cl^- の割合も増加している。

S t - 8は海に近く、陽イオンでは Ca^{2+} , Na^+ の割合が大きく、陰イオンでは SO_4^{2-} , Cl^- の割合が大きかった。

5-5 濡性降下物と乾性降下物の比較

大気降下物全量(bulk)と降水のみによる降下物量(wet deposition)を比較し、湿性と乾性の降下物量の大きさを推定した。

S t - 5(府中)における1985年、1986年のbulkとwet deposition(小野崎・小倉、1987; 小倉、1988)を表-12に示す。

表-12 大気降下物全量(bulk)と湿性降下物(wet deposition)の比較(S t - 5, 府中)

	1985年			1986年		
	Bulk ($\text{mg}/\text{m}^2/\text{yr}$)	Wet ($\text{mg}/\text{m}^2/\text{yr}$)	W/B (%)	Bulk ($\text{mg}/\text{m}^2/\text{yr}$)	Wet ($\text{mg}/\text{m}^2/\text{yr}$)	W/B (%)
降水量(mm)	1 531			1 411		
$\text{NH}_4 - \text{N}$	650	600	92	810	740	91
$\text{NO}_3 - \text{N}$	750	520	69	890	800	90
Cl	2,680	1,470	55	2,560	1,610	63
SO_4	3,900	2,670	69	4,470	2,070	46

降下物全量に対する湿性降下物の割合をみると、 $\text{NH}_4 - \text{N}$ で約90%， $\text{NO}_3 - \text{N}$ で70～90%，と非常に大きく、これらは主として降水に伴い降下すると考えられる。 Cl , SO_4 については約50～70%となり、降水に伴い供給される割合がやや大きいことがわかった。

以上のように大気降下物は降水に伴い供給され易く、その量は降水量と密接に関係していると考えられる。

5-6 大気降下物量に与える優占風向の影響

大気汚染物質は風によって運搬されると考えられる。そこで東京都気象月報(1985～1987)より、気象観測所などで観測されている毎日の最多風向より、1カ月間の優占風向(%)を求め、各風向の平均風速をかけ、これらの積を優占度(%)で表現した。

例として1985年の優占風向を図-6a～eに示す。矢印の太さは優占風向の割合に対応する。

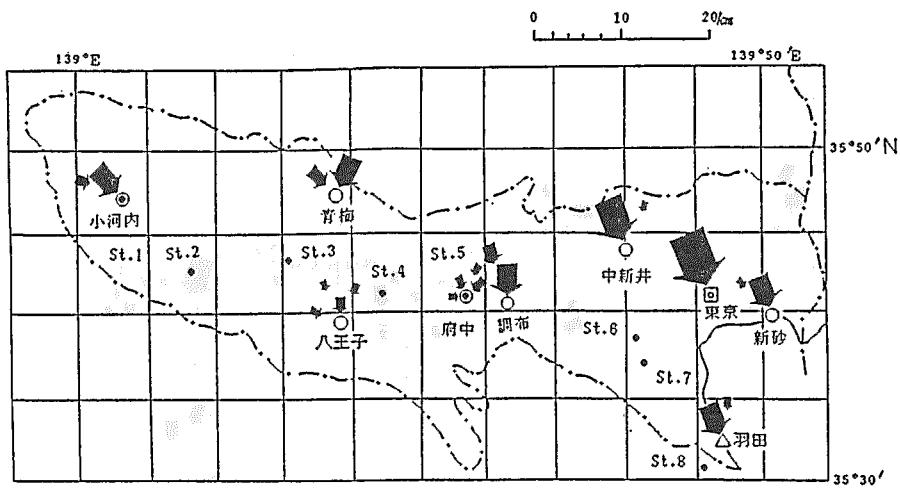


図-6 a 優占風向 1985年1～2月

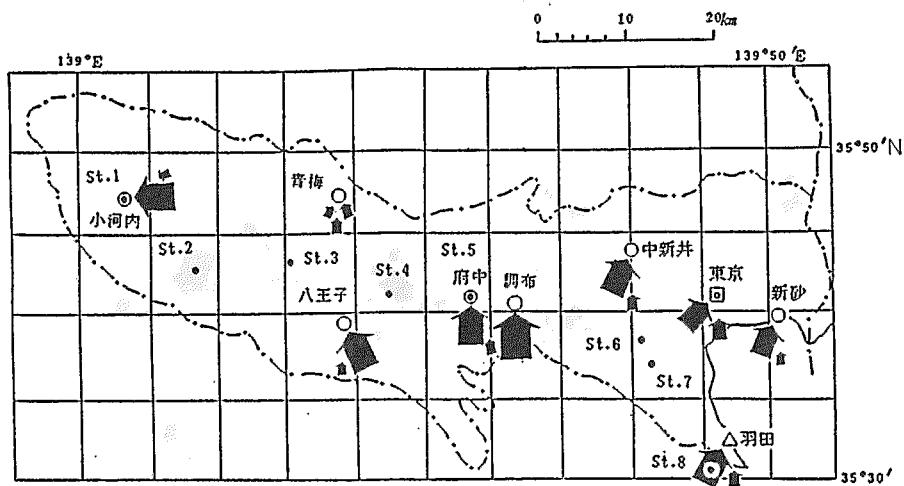


図-6 b 優占風向 1985年4～5月

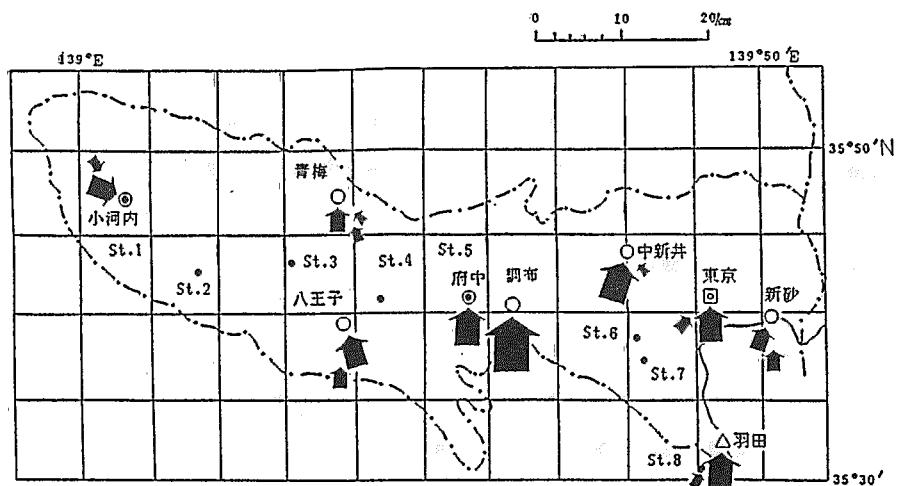


図-6 c 優占風向 1985年7～8月

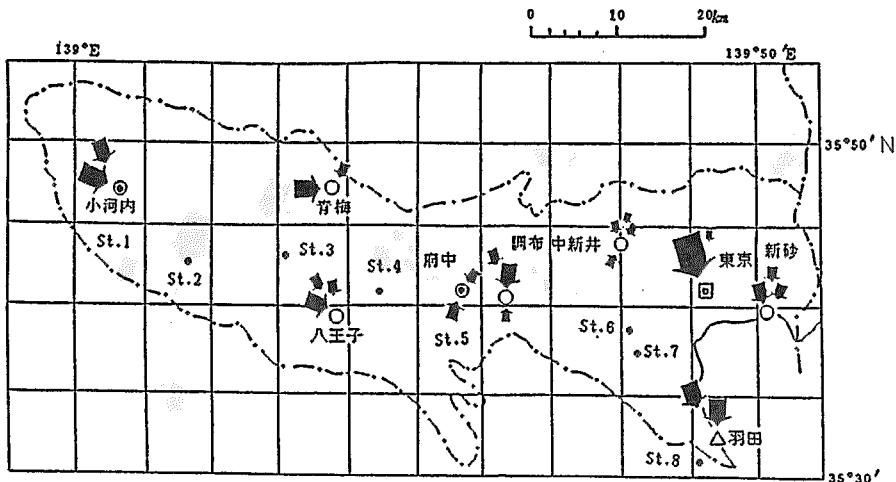


図-6 d 優占風向 1985年10～11月

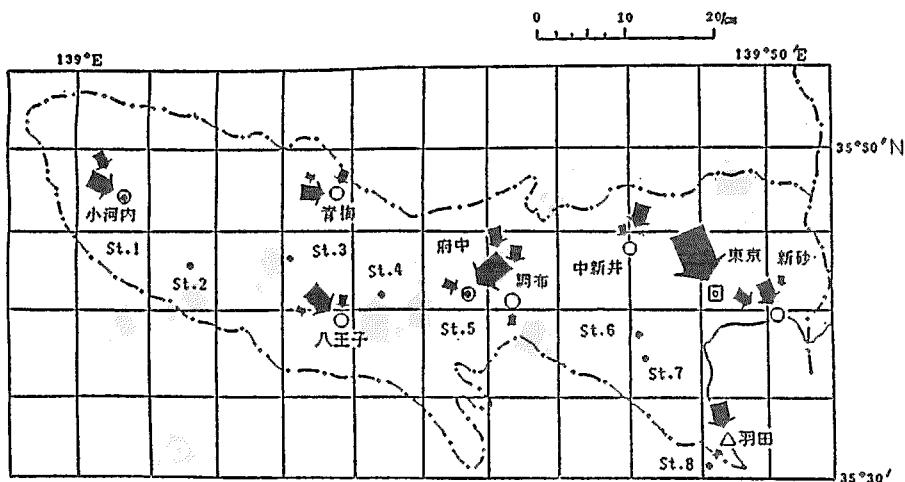


図-6 e 優占風向 1985年11～12月

• 1～2月(図-6 a)

1～2月の冬季には北から北西の風が優占した。この時期には採取水量は少なく、人間活動および海塩起源の成分降下量がいづれも小さく、北側には人間活動起源の物質の供給源は少ないと考えられる。

• 4～5月(図-6 b)

北寄りの風は3月末日まで優占し、4月下旬になるとSt-1では東からの風、他の地点では南寄りの風が優占した。

• 7～8月(図-6 c)

南寄りの風は7～8月の夏季に著しく優占し9月までこのような傾向は認められた。夏季には降水量が大きく、海からの風の影響で海塩起源の成分の降下量が大きい。また南側には京浜工業地帯があり、人間活動起源物質の降下量も大きいと考えられる。

- 10～12月(図-6 d, e)

10月になると再び北寄りの風が優占し、12月まで同様な傾向が認められた。

以上のように大気降下物量は降水量の他に優占風向によっても影響を受けることが明らかになった。また1986年、1987年にも同様な傾向が認められた。

5-7 多摩川流域へ与える大気降下物の影響

(1) 全流域への降下量

多摩川全流域($1,240 \text{ km}^2$)を採取地点を考慮し、8ブロックに分け、各地点の降下量と各ブロックの面積をかけ、各ブロックの降下量を計算し全流域への降下量を求めた。

1985年、1986年の降下量の平均値を用いた結果を表-13に示す。

表-13 多摩川全流域への大気降下物量

成 分	降下量(ton/年)*	成 分	降下量(ton/年)*
水 量	19.4×10^7	T P	12.7
Part. Mat.	22.0×10^2	C l	207
I g. Res.	13.2×10^2	S O ₄	379
I g. Loss	9.4×10^2	N a	66.8
H ⁺	7.33	K	20.3
N H ₄ -N	68.6	C a	98.1
N O ₃ -N	74.7	M g	13.4

* 1985年、1986年降下量の平均値

流域面積 $1,240 \text{ km}^2$

各成分の年間降下量は粉じん: 2,200トン, H⁺: 7.3トン, N H₄-N: 69トン, N O₃-N: 75トン, T P: 13トン, C l: 210トン, S O₄: 380トン, Na: 67トン, K: 20トン, Ca: 98トン, Mg: 13トンとなった。

(2) 多摩川からの流出負荷量に対する大気降下物量の割合

多摩川調布堰から流出する各成分負荷量を東京都環境保全局の資料(1987)を基に計算した値と多摩川全流域への大気降下物全量(表-13)を比較した(表-14)。

調布堰から流出する量(1984年～4月～1985年3月の1年間の値)に対する大気降下物量の割合は、N H₄-N: 6%, N O₃-N: 7%, T P: 5%, C l: 2%となった。

1985～1986年の流出量の資料は入手できなかつたので厳密な比較はできないが、多摩川より流出する量に比較し大気降下物量の割合は数%と小さいことが推定された。流出負荷量の大部分は生活排水などの

河川への直接の流入によるものと考えられる。

表-14 多摩川調布堰流出負荷量に対する多摩川流域への
大気降下物全量の割合

成 分	多摩川流域への大気降下物 全量 (B) (ton/年)	多摩川調布堰流出* 負荷量 (O) (ton/年)	(B/O) × 100 (%)
NH ₄ -N	69	1,200	5.7
NO ₃ -N	75	1,100	6.9
TP	13	250	5.2
C 1	210	13,000	1.6

* 東京都環境保全局資料(1984年4月-1985年3月)より計算

しかし、大気降下物は排水の流入の影響の小さい上流域にまで及び、このような地域では大気降下物による負荷は無視できない存在であろう。したがって、多摩川流域の環境保全のためには、大気汚染の防止を含めた総合的な対策が必要である。

6 まとめ

- (1) 1985年1月から1987年まで3年間、多摩川流域の上流域(S t-1; 奥多摩湖)から下流域(S t-8; 川崎)まで数地点において、大気降下物全量(bulk)を1カ月ごとに採取した。採取試料について水量、粉じん、無機態(硝酸態+亜硝酸態、アンモニア態)窒素、全リン、塩化物イオン、硫酸イオン、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムなどを測定した。
- (2) 各種成分降下量は1~2月の冬季に小さく、6~8月の夏季に大きかった。これらは降水量、優占風向と密接な関係があり、降水量が多く、南寄りの風が優占する夏季に大きな降下量が認められた。地点別にみると、採取水量には大きな差はなかったが、下流で若干多かった。全リン、カリウムを除き、上流域に比べ下流域で大きい降下量が認められた。下流域では海塩および人間活動起源の影響が大きいと考えられる。
- (3) S t-1とS t-8における主な成分の年平均降下量は次の通りであった(単位: g/m²/年)。

粉じん :	S t-1 :	12.1	S t-8 :	27.5
NH ₄ -N :		0.39		0.67
NO ₃ -N :		0.43		0.64
TP :		0.12		0.06
C 1 :		0.98		3.76
SO ₄ :		2.37		6.49
Na :		0.32		1.40
K :		0.20		0.16
Ca :		0.49		2.18

(4) 多摩川調布堰から流出する年流出負荷量に対する多摩川全流域(1,240 km²)への大気降下物量の割合は、アンモニア態窒素、硝酸態窒素で各々6%，全リンで5%，塩化物イオンで2%と推定された。これらの割合は小さいが、大気汚染物質は人間活動の直接の影響の少ない上流域にまで達し、多摩川流域の環境保全のために大気降下物量を正しく見積り、評価することは重要であろう。

7 謝 辞

最後に本調査研究に際し、大気降下物採取装置の設置にご協力いただいた次の機関の方々に厚く御礼申し上げます。

- 東京都水道局小河内貯水池管理事務所
- 秋川消防署檜ノ原出張所
- 亜細亜大学体育系合宿所
- 東京都水道局小作浄水場
- 杏林大学保健学部
- 青山学院大学理工学部
- 武蔵工業大学
- 川崎市保健所

また試料採取にご協力いただいた東京農工大学農学部環境保護学科・土壤水界環境学研究室の皆様に感謝致します。硫黄安定同位体比の測定に協力された名古屋大学中井信之教授、大橋哲二氏に御礼申し上げます。

8 引用文献

- 馬場 基浩(1986)：昭和60年度東京農工大学農学部卒業論文
Bendschneider, K. and R. J. Robinson (1952) : J. Mar. Res. 11, 87 - 96
Cowling, E. B. (1982) : Environ. Sci. Technol. 16, 110 A - 123 A
Iwasaki, I., S. Utumi, K. Hagino and T. Ozawa (1956) : Bull. Chem. Soc. Japan 29, 860 - 864
木村 和義(1987)：「作物にとって雨とは何か」農山漁村文化協会, 197 pp.
Menzel, D. W. and N. Corwin (1965) : Limnol. Oceanogr. 10, 280 - 282
Murphy, J. and J. P. Riley (1962) : Anal. Chim. Acta 27, 31 - 36
中井 信之, 高橋 直子, 竹内 丑雄(1975) : 地球化学(環境問題特別号), 118 - 124
中井 信之, 沢 康(1984) : 「環境科学」研究報告集 B 220 - S 808, 13 - 36
那須 淑子(1969) : 分析化学 18, 1183 - 1188
小倉 紀雄(1980) : 「環境科学」研究報告集「大気から海洋への汚染物質の移動」47 - 54
小倉 紀雄(1985) : 水質汚濁研究 8, 470 - 475

- 小倉 紀雄(1986)：空気調和・衛生工学 60, 475 - 481
- 小倉 紀雄(1988)：「人間環境系」研究報告集, G004, 8 - 9
- 小倉 紀雄・馬場 基浩(1986)：1986年度日本地球化学会年会講演要旨集 p 15
- 小倉 紀雄・梅田 和美(1987)：1987年度日本地球化学会年会講演要旨集 p 195
- 大橋 哲二・中井 信之・辻 康(1986)：1986年度日本地球化学会年会講演要旨集 p 234
- 小野崎研郎・小倉 紀雄(1987)：日本陸水学会第52回大会講演要旨集 p 43
- Solorzano, L. (1969) : Limnol. Oceanogr. 14, 799 - 801
- 東京管区気象台(1985, 1986, 1987)：東京都気象月報1月～12月
- 東京都環境保全局(1987)：昭和60年度公共用水域への水質測定結果(総括編, 資料編)
- 上原 祐之(1988)：昭和62年度東京農工大学農学部卒業論文
- 梅田 和美(1987)：昭和61年度東京農工大学農学部卒業論文
- Wood, E. D., F. A. Armstrong and F. A. Richards (1967) : J. Mar. Biol. U. K. 47, 23 - 31