

雨水の化学的性状について(3)

The Chemical Composition of Acid Precipitation (3)

三木 正信
Masanobu MIKI

はじめに

近年、酸性雨が問題となり、全国各地で調査・研究が進められている。本県でも、昭和59年9月から高松市内に雨水採取装置を設置し、初期降雨のpH等について調査を行い、昭和61年8月までの調査結果は本県所報等に報告した。^{1), 2), 3)}引き続き、今回は、その後の昭和61年9月から昭和62年3月までの雨水の化学的性状について報告する。

調査方法

1. 調査期間

昭和61年9月～昭和62年3月

2. 調査地点

香川県高松合同庁舎屋上(地上30m)

当調査地点は、高松市内の中心近くであるが、やや臨海部の中小工場群や高松市焼却施設等が比較的近くに存在している。また、南北を国道11号などの主要道路に囲まれている。

3. 採取方法

小笠原計器製自動採取装置(R-500)を用いて、雨の降り始めから5.0mmまでを0.5mmごとに10フラスコに分取し、ポリエチレン製サンプルびんに回収し、保冷庫に4℃で保存した。なお、降雨終了後、回収までに次の降雨があり2降雨が混合した場合は、混合したフラスコ以降のサンプルは解析から除いた。

4. 測定項目及び測定方法

pH: ガラス電極法(岩城硝子製pHメーターM-135)

導電率(EC): 導電率計による方法(電気化学計器製AO-6型)

調査結果及び考察

1. 降雨状況と採取状況

調査期間中の降雨状況⁴⁾と採取状況を表1に示す。この期間の高松の総降雨量は386mmで、平年に比べ雨が少なく、平年の約70%の降雨量であった。特に、11月は極端に雨の少ない状況であった。調査期間中、0.5mm以上の降雨は65日あり、そのうちの44降雨を採取し、さらに0.5mm未満の降雨も4降雨採取した。

2. pH

降雨の経過に伴うpHの階級別出現数を表2に示す。pH 5.6以下の雨は広い意味で酸性雨⁵⁾と言われているが、調査期間中の5.0mmまでの初期降雨は他県と同じくほぼ酸性雨であった。最も出現数が多かったのはpH 4.0～4.5(42%)で、次いでpH 4.5～5.0(29%)、pH 4.0未満(17%)であった。

降雨の経過に伴うpHの変化を水素イオン濃度に換算して求めた平均値を用いて図1に示す。降雨ごとには、pHはさまざまな変化がみられるが、平均値で表すと、変化はごくわずかで、なだらかな上昇がみられるだけである。降り始めの0.5mmは最高値と最低値の差が大きくなっており、このような初期雨水に、上空における大気汚染状況が反映されているものと考えられる。

表1 降雨状況と採取状況

年月	61/9	10	11	12	62/1	2	3	計
降雨量(mm)	92.0	40.0	20.0	48.5	36.0	53.0	96.5	386.0
平年の降雨量(mm)	196.1	105.0	65.0	36.7	47.9	52.4	67.6	570.7
降雨日数(0.5mm以上)	10	8	6	10	10	10	11	65
採取回数	7	7	4	7	8	7	8	48

表2 降雨経過に伴うpHの階級別出現数

pH	mm	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	出現数	出現頻度(%)
4.0未満		13	14	12	7	2		2	1	1		52	16.8
4.0~4.5		17	15	13	15	14	13	12	11	9	10	130	42.1
4.5~5.0		6	10	11	10	10	12	7	9	7	9	91	29.4
5.0~5.5		3	3	2	1	1		3	3	5	3	24	7.8
5.5~6.0		4	1	1			1					7	2.3
6.0~6.5		4										4	1.3
6.5~7.0		1										1	0.3
7.0以上												0	0.0
計		48	43	39	34	27	26	25	24	22	22	309	100.0

pHの年間変動を表3に示す。調査期間中の平均値4.24はわが国の雨水のpH4.5⁶⁾に比べるとやや低い値となっている。これは表4に示すように、11月に低pH雨水の出現が多かったためで、20フラクションのうちpH4.0未満の雨水が15フラクション出現した。月平均値3.78はこれまでの最低であり、単一のフラクションでも最低値3.42を記録した。

表3 pHの月間変動

pH	年月	6/1/9	10	11	12	62/1	2	3	年間
最高値		5.28	6.15	5.63	6.26	5.86	6.27	6.62	6.62
最低値		3.61	3.76	3.42	3.63	4.32	3.77	3.59	3.42
平均値		4.22	4.17	3.78	4.25	4.60	4.38	4.30	4.24

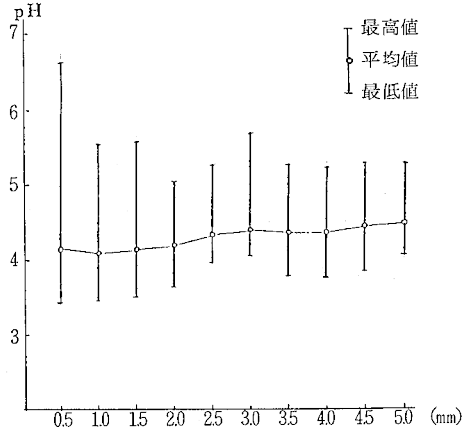


図1 降雨経過に伴うpHの変化

表4 pHの月間の階級別出現数

pH	年月	6/1/9	10	11	12	62/1	2	3	出現数	出現頻度(%)
4.0未満		11	10	15	6	2	8	2	52	16.8
4.0~4.5		28	13	4	21	16	21	27	130	42.1
4.5~5.0		13	10	4	10	28	11	19	91	29.4
5.0~5.5		7	1		4	1	5	6	24	7.8
5.5~6.0				1	2	3	1	1	7	2.3
6.0~6.5			1		1		2		4	1.3
6.5~7.0								1	1	0.3
7.0以上									0	0.0
計		59	35	20	44	48	41	62	309	100.0

3. 導電率 (EC)

降雨の経過に伴うECの階級別出現数を表5に示す。最も出現数の多かったのはEC20.0~30.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (23%), 次いでEC10.0~20.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (21%)であった。降り始めの0.5mmは高EC雨水の出現が多く、EC100.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以上の雨水が11フラクション出現した。

降雨の経過に伴うECの変化を平均値を用いて図2に示す。0.5mmは78 $\mu\text{S}/\text{cm}$ で最も高く、1.0mmで急激に減少

し、1.5mm以降は減少の割合が小さくなっており、大気中の汚染物質は降雨のごく初期の段階で雨水の中に取り込まれることがわかった。

ECの月間変動を表6に示す。11月は他の月に比べて著しく高く、月平均値がEC90.2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ とこれまでの最高であった。この月は表7に示すように高EC雨水の出現が多く、100.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以上の高EC雨水が7フラクション出現した。

表5 降雨経過に伴うECの階級別出現数

EC($\mu\text{S}/\text{cm}$)	mm	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	出現数	出現頻度(%)
10.0未満				1	1			1	1	2	1	7	2.3
10.0~20.0		1	2	6	4	6	8	8	9	10	12	66	21.4
20.0~30.0		1	8	9	10	9	9	10	7	6	3	72	23.4
30.0~40.0		3	9	3	5	8	6	2	4	1	4	45	14.6
40.0~50.0		6	8	6	5	2	1	1	1	2	1	32	10.4
50.0~60.0		9	4	3	4	2	1	2	1		1	27	8.8
60.0~70.0		5	3	5	3		1		1			18	5.8
70.0~80.0		6	5	3						1		15	4.9
80.0~90.0		5		1								6	2.0
90.0~100.0		1	1					1	1			4	1.3
100.0以上		11	3	1	1							16	5.2
計		48	43	38	33	27	26	25	24	22	22	308	100.0

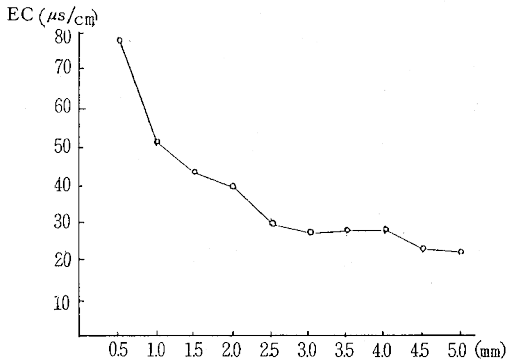


図3 降雨経過に伴うECの変化

表6 ECの月間変動

(単位: $\mu\text{s}/\text{cm}$)

年月 EC	61/9	10	11	12	62/1	2	3	年間
最高値	134.0	102.0	231.0	85.9	72.5	174.0	167.0	231.0
最低値	6.4	12.9	30.5	13.1	13.5	15.1	10.0	6.4
平均値	31.2	41.6	90.2	37.7	31.5	51.5	39.0	41.5

表7 ECの月間の階級別出現数

EC ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	年月	61/9	10	11	12	62/1	2	3	出現数	出現頻度(%)
10.0未満		7							7	2.3
10.0~20.0		20	7		10	8	6	15	66	21.4
20.0~30.0		14	7		11	20	3	17	72	23.4
30.0~40.0		2	5	3	6	11	7	11	45	14.6
40.0~50.0		6	3	3	7	2	4	7	32	10.4
50.0~60.0		2	5	3	2	4	9	2	27	8.8
60.0~70.0		2	4		2	7	7	1	18	5.8
70.0~80.0		4	2	2	2	1	2	2	15	4.9
80.0~90.0			1		3			2	6	2.0
90.0~100.0		2		2				2	4	1.3
100.0以上			1	7				3	16	5.2
計		59	35	20	43	48	41	62	308	100.0

4. 3年間の総括

本調査は酸性雨現象を把握するために、予備的性格を有する調査として行ったものである。調査地点を香川県庁の屋上から、2年目以降は香川県高松合同庁舎の屋上に変更したので、局所汚染の影響を受けている場合も考えられ、厳密な推移とは言えないが、全国的にもほとんど例をみない0.5mmごとの5.0mmまでの初期降雨採取を3年間行ったので、以下、簡単に各項目について総括する。

4-1 pH

pHの階級別出現数の経年変化を表8に示す。最も出現数の多いpHはいずれもpH4.0~4.5で、次いでpH4.5~5.0で全体の約60~70%出現した。pHの出現は徐々に低pH側に移っており、特にpH4.0未満の低pH雨水の出現数が著しく増加している。また、3年間を通じて降り始めの0.5mmは最高値と最低値の差が大きく、pH4.0未満の低pH雨水の出現も多く、雨の形成やその場の大気汚染が降雨のごく初期に反映されることが推定される。年度別pHの月変動を月平均値を用いて図3に示す。1年目は冬期にやや低い傾向がみられたが、2年目、3年目は逆にやや高い傾向がみられ、一概に季節的な特徴は言えない。また、61年11月はpH4.0未満の低pH雨水が多数出現したため月平均3.78は3年間を通じて最低となっており、単一フラクションも最低値を記録した。

表8 pHの階級別出現数の経年変化

pH	年月	59.9~60.8	60.9~61.8	61.9~62.3	計
4.0未満		26 (6.4)	50 (9.7)	52 (16.8)	128 (10.4)
4.0~4.5		133 (32.9)	255 (49.3)	130 (42.1)	518 (42.0)
4.5~5.0		111 (27.4)	125 (24.1)	91 (29.4)	327 (26.5)
5.0~5.5		61 (15.1)	51 (9.8)	24 (7.8)	136 (11.0)
5.5~6.0		51 (12.6)	23 (4.4)	7 (2.3)	81 (6.6)
6.0~6.5		20 (4.9)	13 (2.5)	4 (1.3)	37 (3.0)
6.5~7.0		2 (0.5)	0 (0.0)	1 (0.3)	3 (0.2)
7.0以上		1 (0.2)	1 (0.2)	0 (0.0)	2 (0.2)
計		405 (100.0)	518 (100.0)	307 (100.0)	1232 (100.0)

()は出現頻度(%)

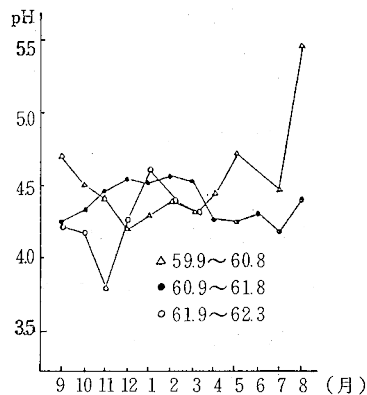


図3 年度別pHの月変動

4-2 EC

ECの階級別出現数の経年変化を表9に示す。最も出現数の多いECはEC20.0~30.0 $\mu\text{s}/\text{cm}$ で、次いで10.0~20.0 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 、30.0~40.0 $\mu\text{s}/\text{cm}$ で、全体の約60~70%出現した。1年目に比べて2年目、3年目は40.0 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 以上の出現数が増加している。また、3年間を通じて降り始めの0.5mmは100.0 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 以上の高EC雨水の出現が多く1.0mm以降は急に少なくなることより、大気中の汚染物質は降雨のごく初期の段階で雨水の中に取り込まれることがわかった。ECの年間変動を月平均値を用いて図4に示す。1年目、2年目は冬期にやや高い傾向がみられたが、3年目は逆にやや低い傾向がみられ、pH同様季節的な特徴は言えない。また、61年11月はEC100.0 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 以上の高EC雨水が多数出現したため3年間を通じて最高となっている。

表9 ECの階級別出現数の経年変化

年月 EC ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	59.9~60.8	60.9~61.8	61.9~62.3	計
10.0未満	32 (8.6)	8 (1.6)	7 (2.3)	47 (3.9)
10.0~20.0	115 (30.9)	83 (16.2)	66 (21.4)	264 (22.1)
20.0~30.0	90 (24.1)	117 (22.8)	72 (23.4)	279 (23.4)
30.0~40.0	57 (15.3)	89 (17.4)	45 (14.6)	191 (16.1)
40.0~50.0	28 (7.5)	62 (12.1)	32 (10.4)	122 (10.2)
50.0~60.0	11 (2.9)	52 (10.2)	27 (8.8)	90 (7.5)
60.0~70.0	13 (3.5)	30 (5.9)	18 (5.8)	61 (5.1)
70.0~80.0	10 (2.7)	25 (4.9)	15 (4.9)	50 (4.2)
80.0~90.0	6 (1.6)	12 (2.3)	6 (2.0)	24 (2.0)
90.0~100.0	0 (0.0)	13 (2.5)	6 (1.3)	19 (1.6)
100.0以上	11 (2.9)	21 (4.1)	16 (5.2)	48 (4.0)
計	373 (100.0)	512 (100.0)	308 (100.0)	1193 (100.0)

() は出現頻度 (%)

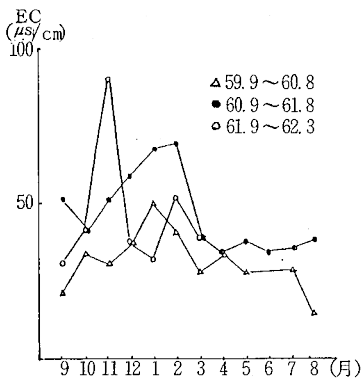


図4 年度別ECの月変動

4-3 陰イオン類 (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-)

陰イオン類は昭和60年3月から昭和61年6月まで測定した。降り始めの0.5mmは続く1.0mm以降に比べてはる

かに高濃度を示し、大気中の汚染物質は降雨のごく初期に速やかに雨水の中に取り込まれることがわかった。

1mm毎の採取方法でも降雨初期に大気中の汚染物質が雨水に取り込まれることはこれまでに報告されているが、本県の採取の特徴である0.5mm毎の採取によって降雨のごく初期の段階で起こることがわかった。

ま と め

昭和61年9月から昭和62年3月まで、降り始めから5.0mmまでの初期降雨について、pH、ECの調査を行い、次のことが明らかになった。

1. 初期降雨は他県と同じくほぼ酸性雨であり、最も出現数が多かったのはpH4.0~4.5 (42%)である。
2. 調査期間中のpHの平均値は4.24で、過去2年間の調査結果^{1), 2)}と比べるとやや低い値である。
3. 調査期間中のECの平均値は前回とほぼ同じであるが、EC100.0 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 以上の高EC雨水の出現が多くなっている。

文 献

- 1) 三木正信、藤岡博文：香川県公害研究センター所報, 9, 97 (1985)
- 2) 三木正信：香川県公害研究センター所報, 10, 101 (1986)
- 3) 三木正信：四国公衆衛生学会雑誌, 32 (1), 165 (1986)
- 4) 高松地方気象台：香川県気象月報 (1986, 1987)
- 5) 玉置元則：PPM, 15 (3), 2 (1984)
- 6) 玉置元則：環境技術, 15 (8), 2 (1980)