

# 雨水の化学的性状について

## The chemical Composition of Acid Precipitation

三木 正信                      藤岡 博文<sup>\*</sup>  
 Masanobu MIKI              Hirofumi FUJIOKA

### はじめに

近年、北米や欧州で雨水の酸性化による環境への影響が問題化しており、国内でも各地で調査に取り組んでいる。そこで、本県でも雨水の化学的性状を知る目的で、降雨ごとに初期降雨 5.0mm までを 10 フラクションに分取し、pH を中心とした調査を行った。

- 溶離液：2.25mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+2.8 mM NaHCO<sub>3</sub>  
1.5 ml/min
- 再生液=0.025NH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.5ml/min
- 試料注入量= 0.1ml

(注) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup> は昭和60年3月から8月まで測定。

### 調 果 結 果

#### 調 査 方 法

##### 1. 調査期間

昭和59年9月～昭和60年8月

##### 2. 調査地点

香川県庁屋上(地上13.5m)。  
 高松市内のごく中心部で、周辺はビル等の建物や主要道路に囲まれている。(高松市番町4丁目1-10)

##### 3. 採取方法

自動採取装置(小笠原計器製R-500)を用いて、降雨ごとに降り始めから5.0mmまでを、0.5mm(50ml/0.5mm)ごとに10フラクションに分取した。

##### 4. 測定項目及び測定方法

- 1) pH: ガラス電極法(岩城硝子株式会社製pHメーターM135使用)
- 2) 導電率(EC): 電気化学計器株式会社製AO-6型使用
- 3) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>: イオンクロマトグラフ法(Dionex社製イオンクロマトグラフ2010i使用)

##### 測定条件

- 分離カラム: AS-4 4mm×250mm
- 除去カラム: ファイバーサプレッサー

##### 1 降雨状況と採取状況

期間中の降雨状況と採取状況を表1に示す。これによると、高松の総降雨量は878mmで、平年の約70%の降雨量である。0.5mm以上の降雨は110日あり、そのうちの約半数にあたる57日分(405フラクション)を採取した。

表1 降雨状況と採取状況

(香川県気象月報より)

月	59年				60年								計
	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	
降雨日数 (0.5mm以上)	8	5	6	5	5	13	13	11	12	15	10	7	110
降雨量 (mm)	80.5	53.0	30.5	23.0	14.0	77.5	107.5	127.0	74.0	289.0	73.0	56.0	878.0
平年の降雨量 (mm)	196.1	105.0	55.0	36.7	47.9	52.4	67.6	104.2	105.5	164.1	152.5	103.8	1197.3
採取日数	6	3	4	5	2	7	6	7	4	0	8	5	57

##### 2. 一降雨内のpH

雨水は大気中のCO<sub>2</sub>を飽和した状態でpH 5.6~5.7を示す<sup>2)</sup>と言われている。降雨経過に伴うpHの階級別出現頻度を表2に示す。これによると、降り始めから5.0mmまでの雨水のpHは約80%がpH 5.5未満であり、最多出現頻度のpH範囲は、pH 4.0~4.5(33%)<sup>3)</sup>とpH 4.5~5.0(27%)<sup>4)</sup>で、兵庫県や広島県と同じ傾向が見られる。

\*転出(坂出保健所へ)

表2. pHの降雨経過に伴う階級別出現頻度

pH	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	11	6	4	1	1	1	1			1	26	6.4
4.0~4.5	16	18	21	17	14	11	12	10	8	6	133	32.9
4.5~5.0	9	13	11	11	11	13	9	9	11	14	111	27.4
5.0~5.5	8	8	7	5	4	2	6	8	7	6	61	15.1
5.5~6.0	9	3	3	6	7	8	4	4	4	3	51	12.6
6.0~6.5	2	2	4	4	2	1	2	2	1		20	4.9
6.5~7.0	1	1									2	0.5
7.0以上	1										1	0.2
計	57	51	50	44	39	36	34	33	31	30	405	100.0

降雨経過に伴うpHの変化は、個々の降雨で、その傾向は多種で複雑であるが、各段階ごとに算術平均した値を用いて図1に表わすと、各地の報告に見られるように、降り始めに低く降雨の経過につれて徐々に高くなる傾向を示している。

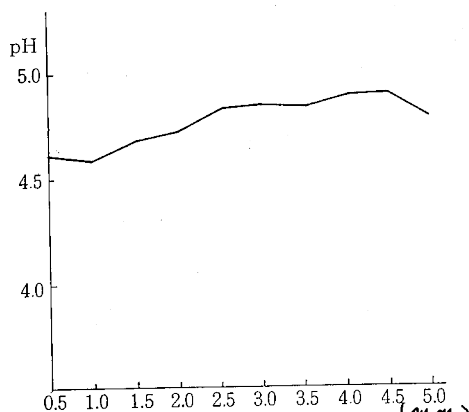


図1 降雨経過に伴うpHの変化

### 3. pHの年間変動

pHの月別最高値、最低値、及び平均値(算術平均値)を表3に示す。本県の年間の最高値と最低値は広島県と同程度であるが、年平均値は広島県の4.0~4.5(8地点)に比べるとやや高い値である。季節的には、冬期の方が夏期より低い傾向にあり、表4に示すように、冬期は夏期に比べて低pH領域の雨水の出現数が多い。

表3 pHの月別の最高、最低、平均値

pH	月	59年	10	11	12	60年	2	3	4	5	6	7	8	年間
最高値	6.2	6.5	5.4	5.9	5.2	6.4	5.9	7.0	6.1	欠	6.1	6.3	7.0	
最低値	3.9	3.6	3.8	3.5	3.8	3.8	3.8	3.9	4.0	測	3.8	4.9	3.5	
平均値	5.1	5.1	4.6	4.4	4.4	4.6	4.5	4.8	5.1		4.8	5.6	4.8	

表4 pHの階級別出現数

pH	月	59年	10	11	12	60年	2	3	4	5	6	7	8	出現数
4.0未満	1	1	2	5	1	4	3	5	1			3		26
4.0~4.5	6	5	6	10	7	22	29	25	3			20		133
4.5~5.0	13	5	14	13	2	15	11	18	9			10	1	111
5.0~5.5	9	3	3		2	4	5	3	12	欠		12	8	61
5.5~6.0	9	2		1		1	2	8	6			6	16	51
6.0~6.5	6	4						2	2	測		2	3	20
6.5~7.0		1						1						2
7.0以上								1						1
計	44	21	25	29	12	47	50	63	33			53	28	405

### 4. 一降雨内のEC

ECは雨水に含まれる溶存イオン量にほぼ比例するので、ECの値から雨水中の溶解性物質量を推定することができる。

表5 降雨経過に伴うECの階級別出現頻度

EC(μs/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	4		1	5	4	4	3	2	6	3		32	8.6
10.0~20.0	4	12	13	10	13	15	13	14	9	12		115	30.9
20.0~30.0	6	10	9	11	9	8	8	10	11	8		90	24.1
30.0~40.0	12	10	9	8	4	3	3	3	3	2		57	15.3
40.0~50.0	6	5	9	2	1	1	3	1				28	7.5
50.0~60.0	3	3			2	2	1					11	2.9
60.0~70.0	5	3	2	2	1							13	3.5
70.0~80.0	5		1	2	1	1						10	2.7
80.0~90.0	2	3	1									6	1.6
90.0~100.0													0
100.0以上	7	3	1									11	2.9
計	54	49	46	40	35	34	31	30	29	25		373	100.0

できる。降雨の経過に伴うECの階級別出現頻度を表5に示す。最も出現頻度の高いEC領域は、10.0~19.9 μs/cm(30.9%)と20.0~29.9 μs/cm(24.3%)である。100 μs/cm以上の高EC雨水は、11フラクシオン(2.9%)が降雨初期に出現している。

## 5. 一降雨内の成分濃度の変化

EC,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , 及び $\text{Cl}^-$ の降雨の経過に伴う変化を各段階ごとの算術平均値を用いて図2に表わす。各地の報告に見られるように、降り始めに高く、降雨の経過につれて低くなる傾向が見られる。

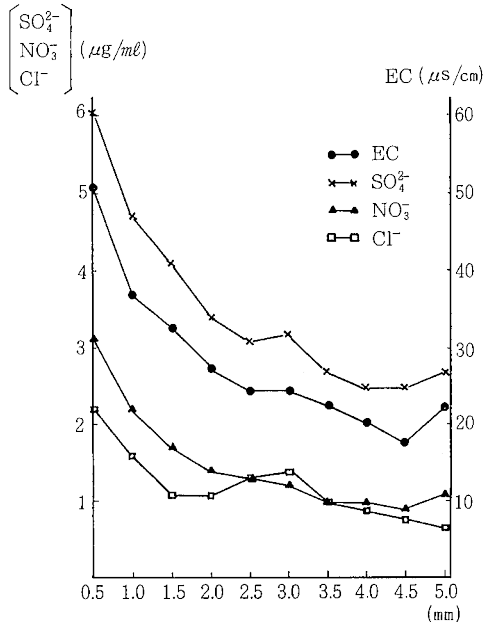


図2 降雨の経過に伴う成分濃度の変化

## 6. 低pHの出現

pH 4.0未満の雨水は、表3に示すように26フラクション(6.4%)が、主に降雨初期に出現している。これらの雨水の成分濃度はいずれも高値を示し、平均値は、EC77  $\mu\text{s}/\text{cm}$ (40~107  $\mu\text{s}/\text{cm}$ ),  $\text{SO}_4^{2-}$  11.4  $\mu\text{g}/\text{ml}$ (6.4~15.9  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ),  $\text{NO}_3^-$  3.8  $\mu\text{g}/\text{ml}$ (1.9~8.5  $\mu\text{g}/\text{ml}$ )である。

## 7. 高pHの要因

pHが降り始めに高く、降雨の経過につれて低下するパターンが、昭和60年2月中旬と4月上旬に見られた。この降雨の特徴は、降り始めにpHが高いにもかかわらず、成分濃度はいずれも高値で、降雨の経過につれて低下が見られることである。特に、昭和60年4月2日から3日にかけての降雨は、0.5 mmに全フラクション中の最高値pH 7.0を記録し、ECは77.0  $\mu\text{s}/\text{cm}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  は9.3  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ,  $\text{NO}_3^-$  は4.2  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ,  $\text{Cl}^-$  は9.0  $\mu\text{g}/\text{ml}$ と、いずれも高値を示した。このような降雨は全国各地で観測されており、<sup>6) 7)</sup> 水中への大気中の粉じんの影響、特に $\text{Ca}^{2+}$ の影響によると言われている。

## ま と め

雨水の化学的性状を知るために、昭和59年9月から1年間、自動採取装置を用いて、降り始めから5.0 mmまでを10フラクションに分取し、主にpHを中心に調査を行った。

1. 降り始めから5.0 mmまでの雨水のpHは、pH 4.0~5.0が60%の出現頻度であり、やや酸性に傾いている。平均値で見ると、pHは降り始めに低く、降雨の経過につれて高くなる傾向がある。
2. pHは冬期の方が夏期より低い傾向がある。
3. pH 4.0未満の雨水が降雨初期に全体の6.4%出現し、成分濃度はいずれも高値であった。
4. pHが降り始めに高く、降雨の経過につれて低下するパターンが見られたが、降り始めの雨水の成分濃度はいずれも高値であった。
5. ECはほとんどが降り始めに高値を示し、100  $\mu\text{s}/\text{cm}$ 以上の高値を示す雨水が全体の2.9%出現した。
6. 平均値で見ると、EC,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ は降り始めに高く、降雨の経過につれて低下する傾向がある。

## 文 献

- 1) 高松地方気象台：香川県気象月報(1984, 1985)
- 2) 玉置元則：ppm, 15, 3, 2(1984)
- 3) 玉置元則, 平木隆平, 渡辺弘：兵庫県公害研究所研究報告, 11, 1(1979)
- 4) 大原真由美：広島県環境センター報告, 6, 44(1984)
- 5) 古明地哲人, 小山功, 門井守夫：東京都公害研究所年報, 79(1984)
- 6) 渡辺善徳, 草野一, 鶴田治雄：横浜市公害研究所報, 9, 51(1984)
- 7) 鶴田治雄, 草野一, 渡辺善徳：横浜市公害研究所報, 9, 59(1984)