

雨水の化学的性状について (その2)

The Chemical Composition of Acid Precipitation (2)

三木正信
Masanobu MIKI

はじめに

近年、酸性雨が問題となり、各地で酸性雨に関する調査、研究が行われている。本県でも昭和59年9月から高松市内に初期降雨の分割採取装置を設置し、雨水のpH等の分析を行い、1年間の測定結果を当公害研究センター所報¹⁾に資料としてとりまとめた。その後、降雨終了後直ちに試料を回収し分析するため、当公害研究センター屋上に採取装置を設置変更した。今回は、昭和60年9月から1年間の雨水特性について報告する。なお、本調査期間のうち、昭和61年1月から6月についての一部結果については、第32回四国公衆衛生学会で発表した²⁾

調査方法

1. 調査期間

昭和60年9月～昭和61年8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、前年度設置していた香川県庁より東方1kmに位置し、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の大気汚染源が比較的近くに存在している。また、南北に国道11号など主要道路に囲まれている。

3. 採取方法

小笠原計器株式会社製自動採取装置(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フラクションに分取し、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、降雨後回収までに次の降雨があり、1つのフラクションに2回の降雨が混合した場合は、混合フラクション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(岩城硝子株式会社製pHメーター

M135)

導電率(EC): 導電率計による方法(電気化学計器株式会社製AO-6型)

硫酸イオン(SO₄²⁻), 硝酸イオン(NO₃⁻), 塩素イオン(Cl⁻): イオンクロマトグラフ法(Dionex社製2010i)

測定条件

- 分離カラム: AS-4 4mm×250mm
- 除去カラム: ファイバーサブレッサー
- 溶離液: 2.0mM Na₂CO₃ + 0.75mM NaHCO₃
1.5ml/min または 2.0ml/min
- 再生液: 0.025N H₂SO₄ 1.5ml/min
- 試料注入量: 0.1ml

注) SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻ は昭和60年9月から昭和61年6月まで測定。

調査結果

1. 降雨状況と採取状況

調査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825mmで、平年に比べて雨が少なく、平年の約70%の降雨量であった。特に、昭和61年の1月、2月及び8月は極端に雨が少ない状況であった。調査期間中、0.5mm以上の降雨は112日あり、そのうちの76降雨を採取し、さらに0.5mm未満の降雨も16降雨採取した。

表1. 降雨状況と採取状況

(香川県気象月報³⁾より)

月	60年 9	10	11	12	61年 1	2	3	4	5	6	7	8	計
降雨量 (mm)	67.5	56.5	59.0	44.5	7.0	19.5	97.5	79.5	150.0	117.0	115.0	12.0	825.0
平年の降雨 量 (mm)	196.1	105.0	65.0	36.7	47.9	52.4	67.6	104.2	106.5	164.1	152.5	100.8	1,198.8
降雨日数 (0.5mm以上)	8	10	13	10	6	4	10	10	11	13	13	4	112
採取降雨数	9	8	12	7	4	5	9	8	10	6	11	4	92

2. pH状況

2-1 降雨内のpH

雨水が大気中の炭酸ガスと平衡を保つ酸性度はpH 5.6程度で、現在、広い意味でpH 5.6以下の雨水は酸性雨と定義されている⁴⁾。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5.0 mmまでの初期降雨の約90%の雨水のpHは5.5未満であり、最多出現頻度のpH範囲はpH 4.0～4.5 (49%)とpH 4.5～5.0 (24%)で、特に4.0～4.5の雨水が初期降雨全体の約半分を占めている。前回の調査(昭和59年9月から昭和60年8月)の結果¹⁾と比べると、pHの出現範囲がやや低pH側に移っている。

表2 pHの降雨経過に伴う階級別出現頻度

pH	mm										出現数	出現頻度数(%)	
	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0			
4.0未満	14	10	9	5	6	3	1				2	50	9.7
4.0～4.5	39	37	31	33	25	18	18	20	18	16	255	49.3	
4.5～5.0	16	16	13	9	11	15	15	11	10	9	125	24.1	
5.0～5.5	10	4	4	6	5	4	3	4	6	5	51	9.8	
5.5～6.0	6	4	6	2	3	1	1				23	4.4	
6.0～6.5	6	4		1	1	1					13	2.5	
6.5～7.0											0	0.0	
7.0以上	1										1	0.2	
計	92	75	63	56	51	42	38	35	34	32	518	100.0	

降雨経過に伴う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。平均値でみると、ごくわずかの上昇にすぎないが、ごく初期の0.5 mm及び1.0 mm降雨ではpHのバラツキが大きい。このことは雨の形成やその場の大気汚染の状況が雨ごとに異なるために変動が大きいものと推定される。

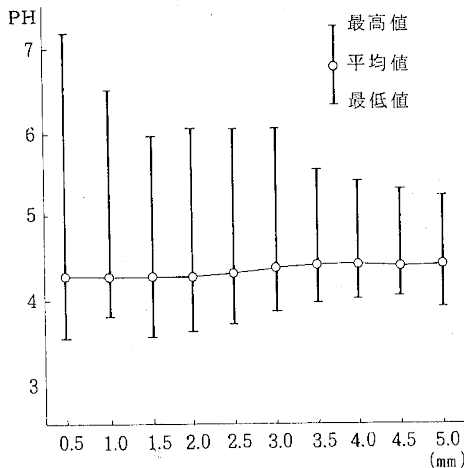


図1 降雨経過に伴うpHの変化

2-2 pHの年間変動

pHの月別最高値、最低値及び平均値を表3に示す。前回の調査結果に比べると、年間の最高値と最低値は同程度であるが、年平均値pH 4.5に対してpH 4.3でやや低

表3 pHの月別の最高、最低、平均値

月	60年								61年								年間
	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
最高値	6.11	6.14	5.97	6.04	5.12	6.48	6.47	5.01	5.53	5.96	4.92	7.17	7.17				
最低値	3.57	3.85	3.85	3.76	3.95	4.29	4.14	3.66	3.84	3.78	3.54	3.70	3.54				
平均値	4.23	4.32	4.45	4.53	4.31	4.56	4.52	4.26	4.24	4.29	4.17	4.39	4.32				

*水素イオン濃度の平均値

い値である。また、わが国の雨水のpH 4.5⁵⁾に比べてもやや低い値である。季節的には、春から夏にかけてやや低い傾向がみられ、表4に示すように、この季節は低pH領域の雨水の出現数が多い。昭和59年度は冬にやや低い傾向がみられたので一概に季節的な特徴は言えない。

2-3 低pH雨水の出現

pH 4.0未満の低pH雨水は、表2に示すように50フラクション(9.7%)出現し、前回の調査結果の6.4%と比べると出現頻度が増加している。これらの低pH雨水は主に降雨初期に出現しており、EC及びイオン類はいずれも高値を示し、EC 88 $\mu\text{s}/\text{cm}$ (45～185 $\mu\text{s}/\text{cm}$), SO_4^{2-} 8.7 $\mu\text{g}/\text{ml}$ (3.4～22.4 $\mu\text{g}/\text{ml}$), NO_3^- 5.2 $\mu\text{g}/\text{ml}$ (1.9～12.4 $\mu\text{g}/\text{ml}$)である。

表4 pHの階級別出現数

pH	mm	60年								61年								出現数
		9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
4.0未満		8	6	2	2	1				6	7	4	11	3				50
4.0～4.5		9	20	23	7	5	6	23	41	45	27	44	5	255				
4.5～5.0		3	10	24	13	3	2	18	14	11	11	11	5	125				
5.0～5.5		9	5	9	7	2	2	4	1	6			6	51				
5.5～6.0		5	2	1	7		1	1		1	3		2	23				
6.0～6.5		1	2		2		1	5					2	13				
6.5～7.0														0				
7.0以上													1	1				
計		35	45	59	38	11	12	51	62	70	45	66	24	518				

3. 導電率、イオン類

3-1 一降雨内の導電率

導電率(EC)は雨水に含まれる溶存イオン類にほぼ比例する。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範囲は20.0～30.0 $\mu\text{s}/\text{cm}$ (22.8%)次いで30.0～40.0 $\mu\text{s}/\text{cm}$ (17.4%)で、前回の調査結果に比べると、ECの出現範囲がやや高EC側に移っている。また、100 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 以上の高EC雨水が21フラクション(4.1%)出現し、前回の調査結果と比べると出現頻度が高くなっている。

3-2 一降雨内の導電率及びイオン類の変化

降雨経過に伴うEC、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- の変化を平均値を用いて図2に示す。いずれのイオン濃度も1.0 mmまでで急激に減少しており、これに伴いECも減少している。同様な傾向は全国各地で報告されているが、本調

査のようにさらに細かく 0.5 mm ごとに採取することにより明らかになった。このことは、降雨初期において大気汚染物質が効果的に除去されることを意味している。

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			1		1	1	1	1	2	1	8	1.6
10.0~20.0	1	6	10	9	9	10	11	8	7	12	83	16.2
20.0~30.0	8	15	13	12	16	10	9	14	12	8	117	22.8
30.0~40.0	12	10	11	13	9	9	9	6	6	4	89	17.4
40.0~50.0	12	14	7	8	4	4	3	3	3	4	62	12.1
50.0~60.0	12	9	9	3	4	3	5	3	4		52	10.2
60.0~70.0	9	5	4	4	5	2				1	30	5.9
70.0~80.0	8	8	5	2		1				1	25	4.9
80.0~90.0	7	3		2							12	2.3
90.0~100	5	3	1	1	2	1					13	2.5
100 以上	16	1	1	2	1						21	4.1
計	90	74	62	56	51	41	38	35	34	31	512	100.0

3-3 導電率の年間変動

ECの月別最高値、最低値及び平均値を表6に示す。前回の調査結果と比べると、最高値と最低値はいずれも高い値であり、年平均値も前回の30.7 μs/cmに比べると、42.9 μs/cmと高い値である。季節的には、冬期が他の季節に比べ高い傾向が見られ、表7に示すように冬期は高ECの出現頻度が高いが、必ずしもpHの傾向とは一致しない。

表 6 EC の月別の最高、最低、平均値

月	60年9	10	11	12	61年1	2	3	4	5	6	7	8	年間
最高値	185	99.5	148	142	138	262	103	92.5	96.4	109	182	126	262
最低値	7.8	13.2	11.0	22.5	36.6	32.2	14.6	13.2	10.1	15.4	8.5	7.5	7.5
平均値	52.0	41.2	51.5	59.2	68.1	69.5	39.3	34.2	37.8	36.9	35.8	38.7	42.9

表 7 EC の階級別出現数

EC (μs/cm) \ 月	60年9	10	11	12	61年1	2	3	4	5	6	7	8	出現数	
10.0 未満	6											1	1	8
10.0~20.0	4	9	13				4	9	14	7	14	9	83	
20.0~30.0	7	12	3	7			15	20	14	16	21	2	117	
30.0~40.0	5	5	6	3	1	6	15	14	14	5	13	2	89	
40.0~50.0	1	6	7	4	1	1	5	10	11	6	6	4	62	
50.0~60.0		4	8	9	3	1	5	4	8	6	4		52	
60.0~70.0	1	1	7	3	2		2	1	5	3	3	2	30	
70.0~80.0	2	4	3	5	2		3		3	1	1	1	25	
80.0~90.0	1	2	4	1	1		1	2					12	
90.0~100	2	2	3	4					1	1			13	
100 以上	6		3	2	1	2	1				1	3	21	
計	35	45	57	38	11	10	51	61	70	45	66	23	512	

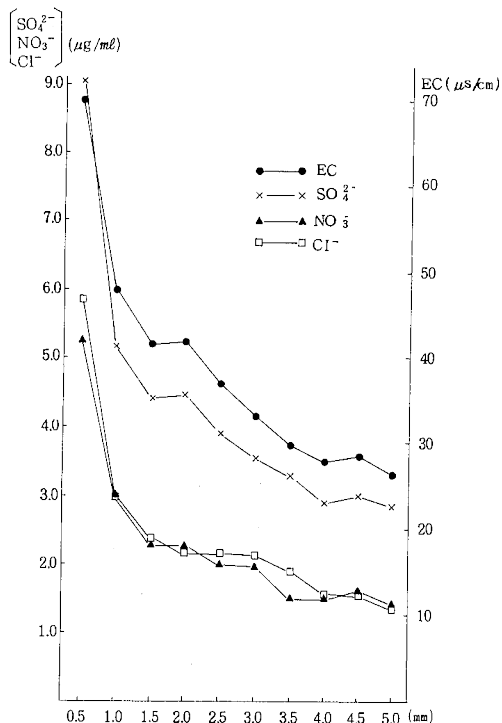


図 2 降雨の経過に伴う成分濃度の変化

ま と め

調査地点を変更し、昭和60年9月から1年間、降り始めから5.0 mmまでの初期降雨について、pH、EC、イオン類の調査を行い、次のことが明らかになった。

1. 初期降雨の約90%の雨水のpHは5.5未満であり、最多出現頻度のpH範囲はpH 4.0~4.5(50%)である。
2. pHの年平均値は4.32であり、前回の調査結果と比べるとやや低い値を示している。
3. pH 4.0未満の雨水が降雨初期に全体の9.7%出現し、EC、イオン類はいずれも高値を示した。
4. ECの出現範囲は前回の調査結果と比べると、やや高EC側に移っており、年平均値も前回より高い。
5. ECはほとんどが降り始めに高値を示し、100 μs/cm以上の高値を示す雨水が全体の4.1%出現した。

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：投稿中
- 3) 高松地方気象台：香川県気象月報(1985, 1986)
- 4) 玉置元則：PPM，15，3，2(1984)
- 5) 玉置元則：環境技術，15，8，2(1980)