

# 雨水成分自動計測機の開発と測定結果について

福岡 三郎 古明地 哲人 大平 俊男

## 1. はじめに

1973に年静岡・山梨の各県で、1974年7月には栃木県を中心とした関東地域一円で、いわゆる酸性雨による目刺戟等の健康影響が生じ、酸性雨問題は新しい公害としてにわかにかろうズアップされた。大気汚染による雨水の酸性化については、スウェーデン等北欧で以前から問題となっており継続して調査研究がなされているが、わが国では一部の研究者が雨水の酸性化について調査していたに過ぎず組織立った調査研究は皆無であった。

東京都公害研究所でも、雨水の酸性化を金属影響ならびに植物影響の立場から着目し、1973年8月から都内5カ所で雨水の採取と成分の分析を始めている。これら5カ所の雨水成分調査結果については、本年報の「雨水の汚染とそのメカニズムに関する研究」で詳細に述べているが、ここで扱われている測定結果は、降雨量毎(4.6mm)の雨水分析値である。

一方いわゆる酸性雨による健康影響が発生したことから、降雨量毎の分析値ではなく、もう少しきめの細かい雨水の測定データが主として行政的な立場から要求されるようになった。「いわゆる酸性雨による健康影響」がどのような物質によって惹き起こされているかは別として、雨水の汚染指標となるような分析値が時々刻々得られるということは、緊急時としての行政措置を行うにも、「いわゆる酸性雨」対策を検討するうえにおいても重要な情報となるものである。また「いわゆる酸性雨」による健康影響が発生するのは、雨量計にかからない程度の雨のときが多く、一般的には降り始めの状態が問題となる訳で、このような時の雨水の状態を把握するには無人かつ自動の測定機器が望ましい。

このような必要性から東京都公害研究所では、昭和49年10月、雨水の汚染状態を自動かつ連続的に把握できる測定機器の開発を行うこととし、昭和50年3月末に雨水成分自動計測機の試作を完了した。

この雨水成分自動計測機の開発までの経緯と、計測機

の概要、ならびに測定結果からみた問題点等について以下に報告する。

## 2. 雨水成分自動計測機開発にあたっての設定条件

1974年7月の関東地域における「いわゆる酸性雨」による健康影響の発生状況からどのようなタイプの雨水成分自動計測機を開発したらよいか種々検討した結果、基本原則としては次のような事項を重視することとした。

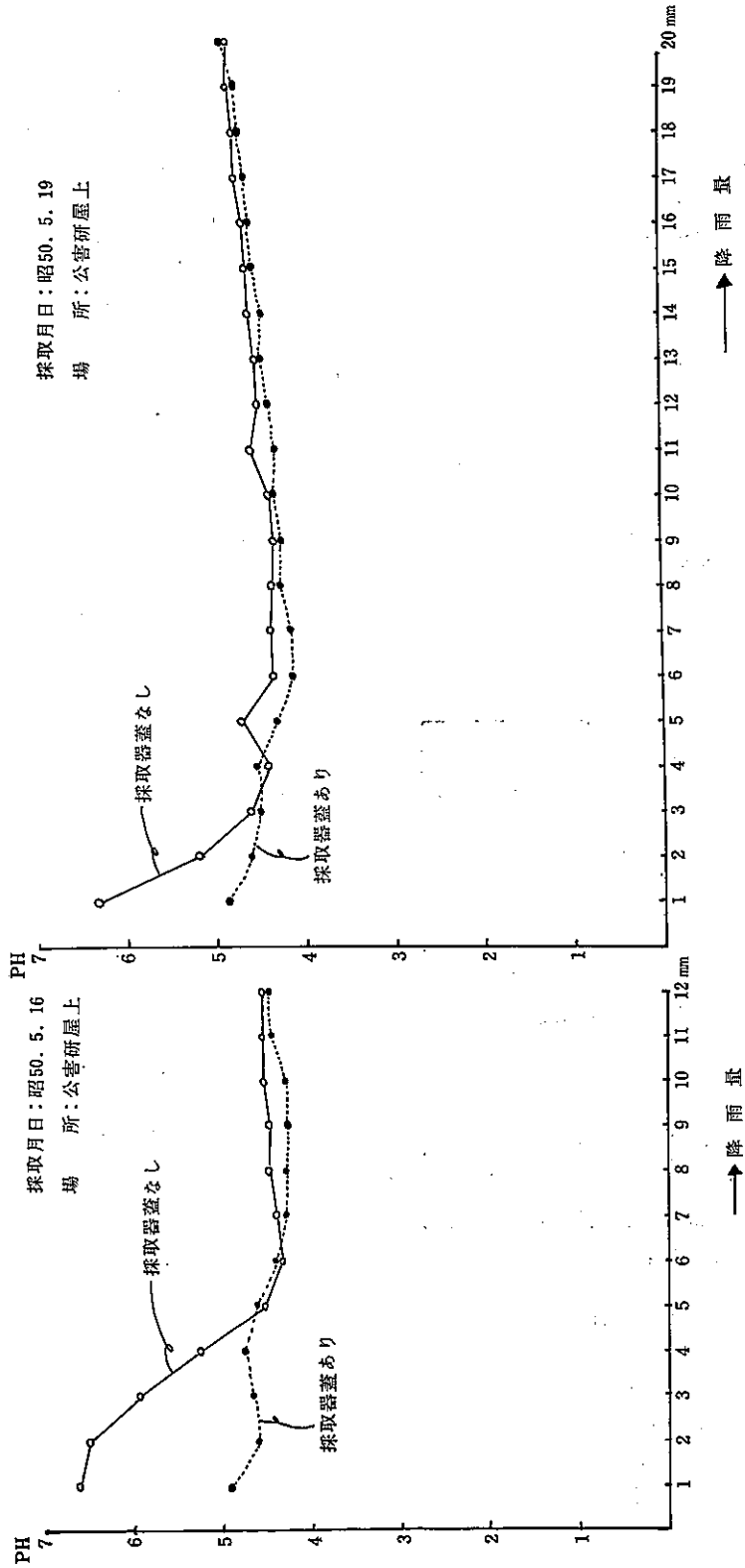
① 雨水の受水部の蓋は、自動的に開閉するようにすること。

通常、雨水採取器に蓋がない場合、受水部に付着した降下ばいじんは、雨水中のPHや導電率に与える影響が著しいことが想定される。例えば東京都公害研究所の1975年5月の雨水採取器に蓋をした場合としない場合の雨水PHに及ぼす影響を検討するための実験では、図1に示すように、降雨2～4mmまでは雨水採取器に蓋のない方がPHが高く、その後両者のPHは接近した値をとるという結果が得られている。蓋なしの採取器の降雨2～4mmのPH値が高いということは、初期降雨による受水部の洗浄効果とみることができ、一般的に降下ばいじんはアルカリ側に寄与するものと思われる。

このような受水部付着降下ばいじんの雨水成分に与える影響を除去するためには、雨水採取器受水部に蓋(カバー)をし、降雨時のみ開けるようにすることが必要になる。雨水の採取を手動で行う場合には、降雨時に採取器にかぶせてある蓋(カバー)を取り除くことによって雨水の採取を開始することができるが、この方式では無人あるいは夜間早朝などの時間帯の場合は採水が不可能である。したがって雨水の無人採取を行うには、雨水採取器に自動開閉カバーをとりつけ、降雨時のみ雨水採取を行う機構が望ましいわけである。

② 測定項目としては、降雨量、雨水PH、雨水導電率ならびに水温とし、さらに汚染物質分析用の検体の採取もできること。

図1 降下ばいじんの雨水PHに及ぼす影響



雨水の常時測定を行う場合どのような項目について分析すべきかについては「いわゆる酸性雨」による健康影響の原因物質究明状況、あるいは、雨水成分の分析法の問題などの関係から決定される。しかし健康影響の原因物質については全く解っていないといつてよく、雨水各成分の分析法については、手分析の方法でさえまだ検討段階のものが多い状態である。このような状況から今回試作した雨水成分自動計測機では、雨水の酸性状況を示すものとしてPHを、また雨水に含まれる各種のイオン濃度を示す指標として導電率値を主測定項目とし、導電率値温度補正の必要性からの水温と、降雨状況を把握するための降雨量、感雨状況などを測定項目につけ加えた。また、雨水のPH、導電率のみならず、雨水中の各種イオン濃度を分析するための検体を採取できるような機構も付与することとした。

③ 雨水の流れる部分は雨水に何らの化学変化を及ぼさない材質のものを使用すること。

受水部ロート、配管、測定槽、継手、貯水びんなど雨水が接触する部分は当然、雨水に化学変化を及ぼすようなものは使用できない。今回試作した雨水成分自動計測機においてもその点を勘案して、雨水と接触する部分は

表1 使用材質一覧

使用材質	使用箇所
硬質塩化ビニール	受水部ロート 測定部継手
アクリル	測定セル
シリコン ゴム	配管
バイレックス ガラス	検体貯水びん

表2 使用材質によるPH導電率値に及ぼす影響試験結果

使用溶液	区分			
		注入前	貯水びん	温度℃
N/1,000 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	PH	2.99	2.98	16.0
	μV	355	355	16.0
N/100,000 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	PH	5.03	5.01	16.2
	μV	19.5	20.0	16.3

表1に示すような材質のものを用いた。

これらの材質は、雨水に化学変化を及ぼすようなものとは思われないが、一応使用材質によるPH、導電率値に及ぼす影響試験を行ってみた。試験はN/1,000, 5N/100,000, N/100,000の硫酸水を受水部ロートに10mlずつ注入し、配管部、測定部を通り貯水びんに溜め、注入前の硫酸水と貯水びんに溜った硫酸水のPH、導電率を測定するという方法で行った。その結果は表2に示すとおりで使用材質によるPH、導電率値に及ぼす影響は認められず、表1に示した材質のものが十分に耐えることが確認された。

④ 測定セルはできるだけ小さくし、少ない雨量のときも測定値が得られること。

雨水のPH、導電率を連続測定し、できるだけ瞬間的な雨水PH変化を把握するためには、測定槽の容量を小さくする必要がある。今回の試作機の測定槽はPHセル、導電率セル合わせて10mlの容量であり、別に導管部分が2mlある。したがって受水部口径が35.7cmの場合、PHセル、導電率セルに雨水を満たし分析可能ならしめるためには、計算上は0.12mmの降雨があればよいわけである。

### 3. 雨水成分自動計測機の概要

以上のような基本原則にのっとり、雨水成分自動計測機を試作した。この雨水成分自動計測機の屋外設置部分は、写真に示すような概観のもので、計測機右上端の小円筒状のものが感雨器、左上の円板が受水部の自動開閉蓋である。この計測機内部に雨水成分分析機構、雨水検体採取機構が組みこまれており、雨量計は別に設置されている。以上が屋外設置部分で、測定値の変換部ならび

写真

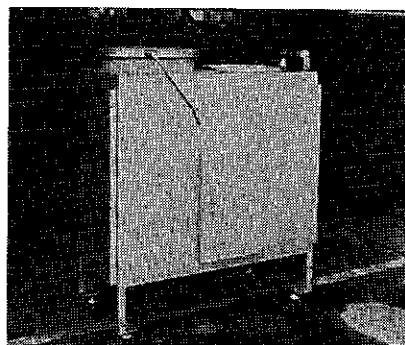
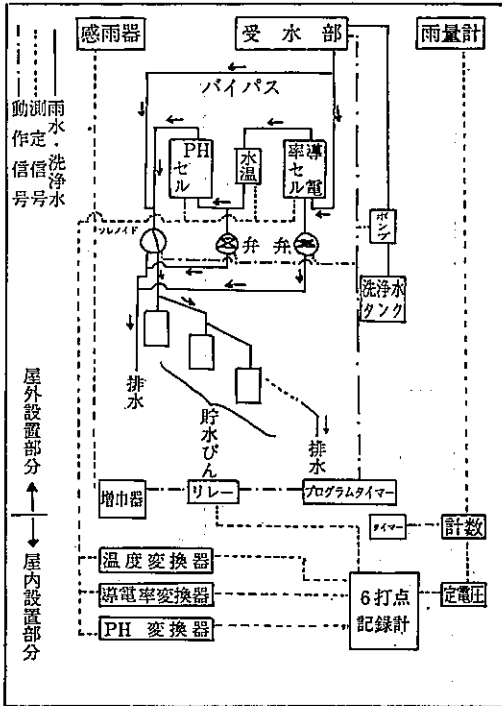


図2 雨水成分自動計測機システム系統図



に記録部は屋内に設置される。

以下、本計測機のシステム、基本動作、性能等について略述する。

1) 雨水成分自動計測機のシステムと動作

この雨水成分自動計測機のシステム系統図を図2に示す。本計測機の基本動作は、①降雨時感雨器が雨滴を検知しプログラムタイマーに信号を送る。②プログラムタイマーからの信号により、受水部の蓋が自動的に開くと共に、洗浄水が送りこまれ、受水部、導管、測定セル等を洗浄する。③洗浄水が排水されると、弁（ピンチコック）が閉じられ雨水の採取測定を開始する。④採取した雨水は導電率、水温、PHの順に測定され、レコーダーに記録される。⑤測定が終わった雨水は貯水びんに導かれ他要素分析用の検体となる。⑥この間に降った雨の量は雨量計により測定し記録される。⑦雨が止むと感雨器の働きがとまり、受水部の蓋が自動的に閉じると共に再び洗浄水が送りこまれ、雨水の流路系統を洗浄する。この洗浄水はセルにそのまま貯えられ、PH電極保護の役割をする。⑧バイパスは雨水流通能力をこえる大雨のとき雨水の一部を測定しないで、そのまま排水する役目をする。

る。⑨洗浄水は電極に「モ」がはえないように水道水を用いているので、非降雨時は、水道水のPHと導電率値を連続記録することとなる。

2) 性能

ア) 感雨量

感雨器の構造は、金属円筒のまわりに0.5mm円筒から離して、上側半円の位置に金属線を並べ、金属円筒と金属線とは電氣的に絶縁して取付けてあるといった簡単なものである。雨滴が円筒と金属線とを短絡することによりわずかに電流が流れ、この電流を検出することによって雨の降り始めを検知するわけである。したがって雨滴の検知限界は0.6mmφとなっている。

金属円筒の中にはヒーターを入れてあり、雨が止めばヒーターにより感雨器を乾燥し、円筒と金属線とが絶縁状態になるので、雨が止んだことを検知する仕組みになっている。

イ) 受水部

受水部には、前述のように粉じんの影響を除去するために蓋をもうけてあり、感雨器からの信号によりモーターを動かして蓋を開閉する仕組みとなっている。受水部口径は、降雨1mmで分析用検体が100ml採取できるように、直径35.7cmとした。

ウ) 雨水成分分析部

雨水中導電率、PH、水温各要素別の性能は表3に示すとおりである。

エ) 雨水検体貯水部

降雨1mmにつき100mlずつ5検体まで自動採取が可能。

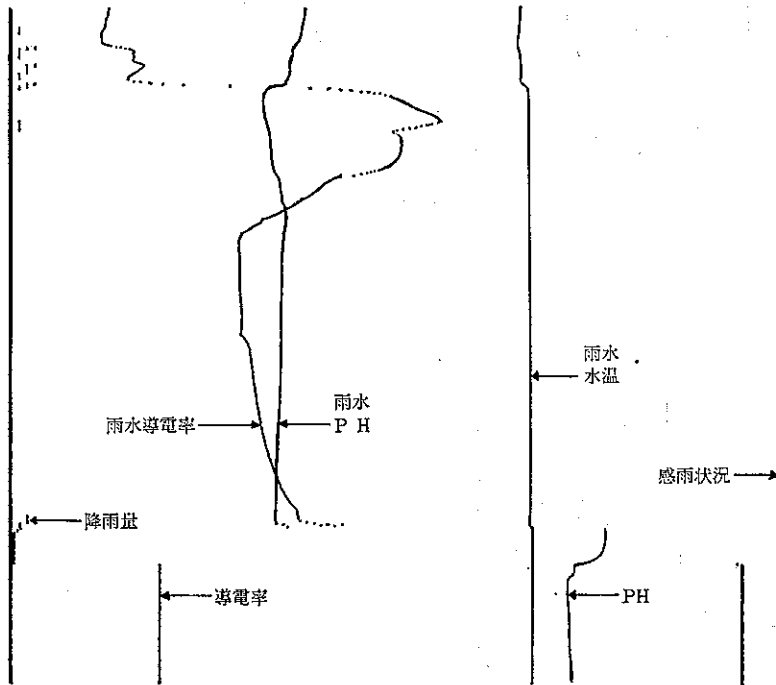
オ) 雨量測定部

本計測機で用いている雨量計は、通常のものより雨受の直径を大きくした転倒樹雨量計である。雨受けの直径

表3 雨水測定項目別性能表

測定項目	導電率	PH	水温
項目	導電率計	塩化銀複合型電極	金属抵抗式
測定方式	導電率計	塩化銀複合型電極	金属抵抗式
測定範囲	0~1,000 μS/cm	0-10	-10~+40℃
精度	フルスケールの ±1%	±3%	±1%
周囲温度	0-40℃	0-40℃	0-40℃

図3 雨水成分自動計測機記録チャート例



は28.3cmで、6.28mℓ毎、すなわち降雨0.1mmで1パルスの信号が出る。

#### カ) 変換記録部

感雨状況、雨水PH、導電率、水温、雨量の各測定値は屋内に設置されている変換器により電圧調整の後、6打点記録計に入力される。

各測定項目の最小単位は次のようになっている。

PH: 0.1PH, 導電率:  $0.1 \times 10^2 \mu\text{V}/\text{cm}$ , 水温:  $0.5^\circ\text{C}$ , 雨量: 0.1mm, 感雨: なし-9mVDC, 有り -9.5mVDC, また、記録紙送り速度は2.5mm/H 打点間隔は6secである。

### 4. 雨水成分自動測定結果と問題点

#### 1) 自動計測データの評価

以上述べたような雨水成分自動計測機を試作し、昭和50年4月から連続測定を始めている。この自動計測機の測定値は図3に示すように記録されるが、ここで示した記録チャート例の6月25日は、関東地方で多くのいわゆる酸性雨による健康被害者が発生した日である。この日の測定記録は多摩大気汚染総合測定室におけるもので、

図3にみるように雨水導電率は、瞬間的な変化がかなりよく捉えられており、とくに降雨状況によって雨水導電率が著しく変化していることがわかる。雨水PHは導電率程は変化状況がはげしくないが、それでも降雨量の増減時、PHにかなりの変化がみられる。このように今回開発した雨水成分自動計測機は、雨水中のPH、導電率の時々刻々の変化をかなり良く捉えているといつてよく、この点では、当初の目的を達成していると思われる。

また自動記録で示された雨水PH、導電率値と貯水びんに採取した雨水の手分析値を(6月25日~7月6日の期間について)比較したところ、表4のような結果が得られている。貯水びん採取雨水は降雨1mm毎の検体であるので自動記録データもそれに対応する1mm毎の平均値(0.1mm毎によみとり、10回平均)が表に示されている。図3に示した測定チャートにみられるような、雨水PH導電率値の変化がはげしく、降雨状況が一定でない場合、1mm毎のPH、導電率平均値を測定チャート上で求めることはかなり困難であり、貯水びん採取雨水の分析値とデータが若干異なることが想定される。それでも、

表4 雨水中PH 導電率の自動記録結果と手分析結果の比較

月 日	サンプリング No.	サンプリング 時間	PH		導電率 $\mu\text{S/cm}$	
			自動記録	手分析	自動記録	手分析
1975年 6月25日	1	13.10~17.10	3.3	3.6	251	283
	2	17.10~23.00	3.7	3.8	105	131
	3	23.00~23.10	4.1	4.1	30	68
	4	23.10~23.25	4.1	4.4	27	33
	5	23.25~23.35	4.2	4.4	22	28
7月 3~4日	1	22.00~22.40	4.4	5.5	35	35
	2	22.40~23.10	4.2	4.4	39	33
	3	23.10~ 0.00	4.1	4.4	40	27
	4	0.00~ 0.25	4.2	4.3	31	30
	5	0.25~ 1.10	4.2	4.4	32	14
7月4日	1	8.10~ 8.15	4.7	5.2	6	4
	2	8.15~ 8.20	4.8	5.2	5	5
	3	8.20~ 8.30	4.9	5.3	5	3
	4	8.30~ 8.40	4.9	5.3	6	3
	5	8.40~ 8.55	4.9	5.3	6	4
7月 5~6日	1	18.00~19.20	3.7	3.8	187	152
	2	19.20~22.10	3.6	3.6	140	143
	3	22.10~ 1.30	3.8	4.2	103	112
	4	1.30~ 2.05	4.1	4.3	47	30
	5	2.05~ 2.15	4.4	4.5	23	14

注 サンプリング No. は降雨 1mm に対し 100ml ずつ採取した順番を示す

自動測定記録値と手分析値は、表4にみる如くかなり良い一致を示しており、とくに降雨量の増加にともなう導電率値の低下、PH 値の上昇傾向あるいは降雨強度の弱い場合の導電率値の増大傾向などは、ほぼ一致している。また一般的には、自動記録における PH 値は、手分析値のそれよりやや低い傾向にあるが、これは自動記録の場合、降雨直後の測定値であるのに、手分析値は一定時間経過後（多摩測定室で検体採取しているのに、公害研究所に回収し分析するのに1~2日かかっている）の分析値であることに起因しているものと思われる。

導電率値の高い雨水は、一般的に中に含まれる  $\text{SO}_4^{2-}$

などの濃度も高いことが知られている<sup>2)</sup>ので、この雨水成分自動計測機の測定値をみることにより、雨水汚染濃度状況のある程度類推することが可能である。したがって、自動記録データにより貯水びん採取雨水検体の重要性の判断がおのずからできるわけで、導電率値の高い、あるいは PH 値の低い雨水のみを、雨水汚染状況把握のための精密分析対象検体とすることができる。

#### 2) 雨水成分自動計測機の問題点

雨水成分自動計測機はあくまでも試作品であり、今後改良すべき点が多いと思われる。本計測機の2~3カ月間連続測定した時点での問題点として次に述べるような

事項が挙げられ、なお今後検討を要する。

#### ア) 感雨器の金属腐食

感雨器は材質に錆びにくいステンレススチールを使用しているが感雨器自体に電流を通しているため、電気分解が起り、金属腐食が著しく進行し、腐食生成物のために感雨器に短絡現象がしばしば起ることがあり、このような金属腐食防止対策が今後の課題となる。

#### イ) 少ない雨量のときの測定精度向上

本計測機の設計上の最低感度は、降雨0.12mmからということになっているが、電極の安定性等からみて、降雨0.2～0.5mmから雨水PH値が得られるようであり、0.2mm以下のほんのバラバラ雨に対しては本計測機は無力である。少ない雨量のときの測定精度を向上するためには、受水口を広くするか、測定セルの容量を小さくするかはわからないが、現在の分析機能から考えて、後者を採用するのは基だむずかしく、計測機の最低感度を上げるには受水口を広くするしか方法がない。

#### ウ) データ整理上の問題点

本計測機の測定データを整理する場合、平均値を求めるのが非常に面倒であるという欠点がある。1降雨とか1日とか1カ月とかいう期間の雨水PH、導電率の平均値を求める場合、通常の汚染物質濃度自動計測チャートのように単純に積分平均すれば良いという訳にはいかず

降雨量に応じた加重平均的なものを算出しなければ、真の意味の雨水成分濃度平均値を求めたとはいえないであろう。

#### エ) 積雪時の対策

東京のような積雪の少ない所ではそれ程の問題はないと思われるが、本計測機には積雪時の対策は何の考慮も払っていない。

### 5. おわりに

以上述べたように、雨水成分自動計測機が雨水成分(PH、導電率)の自動測定ならびに雨水検体の無人採取装置として、十分実用に供し得るものであることは、その測定結果からみてもいえることである、現状においては、まだ若干の問題点があり、今後なお改良を加えていく必要がある。

#### 参 考 文 献

- 1) 関東地方公害対策推進本部大気汚染部会：関東地方における“いわゆる酸性雨(湿性大気汚染)”について、昭和50年6月
- 2) 東京都公害研究所：「いわゆる酸性雨」に関する調査研究報告 昭和50年6月