

酸性雨自動測定機の問題点と改善 (1)

小山 功 長久保 誠 宏
(大気保全部)

要 約

東京都では、平成4年度より酸性雨自動測定機を導入した。測定機は出来て日が浅く、常時連続測定を行うには不安材料があった。このため、大気監視課と研究所で協議しながらデータ確定を行うことになった。

データの良否の選別に当り、まず確定基準を作った。基準はpH、ECの検量線が正しく描けるかどうか、pHのEC理論曲線から下回るもののチェック、pHまたはECの急激な変化はないかどうか等であった。

次に、検量線テストを行うと共に、測定値にその基準を適用し、異常と思われるものを棄却した。

初期の段階では、異常値が多量に発生したため、その原因を調べ、改善していった。その原因は、漏電、アースがない、センサーの計測部がある先端まで検液が来ないことがある等であった。まだ改良の余地は大きいですが、改善した結果、異常値は大幅に減少し、棄却率は数%程度となった。

1 はじめに

酸性雨汚染は、20年程前に目の刺激等の人体影響が問題になったが、近年は、樹木の活力低下、コンクリート建造物や文化財等への影響が懸念されている。また、従来から問題になっていた100km程度範囲の地域的な汚染現象か、大陸からの汚染物質の長距離輸送によるものが問題になっている。

降水による環境汚染状況を解明するためには、汚染成分濃度を経時的に調査する必要がある。

これらの汚染影響機構解明をより強化するため、従来のバッチ式のろ過式酸性降水物捕集法に代え、平成4年度より酸性雨自動測定機を6台設置し、酸性雨の常時監視体制に入った。測定機の仕様は、5年ほど前に環境庁が酸性雨全国調査用¹⁾に開発したものを、半月毎に自動的に分別冷蔵保存できるよう機能強化した。

酸性雨自動測定機の管理は大気監視課が行い、測定結果の評価は大気監視課と研究所が協議し、検討結果を地球環境関連情報として、環境管理部が公表することにした。

最初に検討した1992年4月から6月までのデータは、 H^+ (pH) に対するEC (導電率) の理論値より下回るものが多数発見され、その異常発生原因となった部分を改善した。その後も問題点の発見及び改善を図るたびに、

また新たな問題が発生したため、抜本的な対策の必要性が認められるが、当面の処置として、いくつかの改良を行った結果、現時点までに従来問題となっていたpHのEC理論曲線を下回る現象は大幅に改善され、測定精度は相当上がった。現在までに発見した測定上の問題点と改善した対策をここに報告する。

2 酸性雨自動測定機の仕様

現在、国内で発売されている酸性雨自動測定機の測定方式は、大別し2種類ある。降水時間の記録及びpH、ECの自動測定を行うものと、その項目に加えて SO_4^{2-} 等の汚染成分濃度を自動測定するものである。

都で酸性雨自動測定機を導入するに当り、検討した結果、後者の形式は、測定方式を異にした機種がまだ新規に発売されるため、時期尚早ということになり、前者の形式を採用した。

導入した測定機の商品図を図1に示す。同機の仕様の概要は、感雨器で雨滴を感知すると捕集ロートの蓋が開き、降水の捕集を開始する。外付け雨量計からの信号で、降水を0.5mm(約15.7ml)ごとに区分し、その捕集試料のうち最初に得られた約10.7mlをpH、EC測定セルに導入し、自動測定すると共に、残りの5.0mlの試料は冷蔵保存する。また、当初の予定では保存検体は、ろ過して

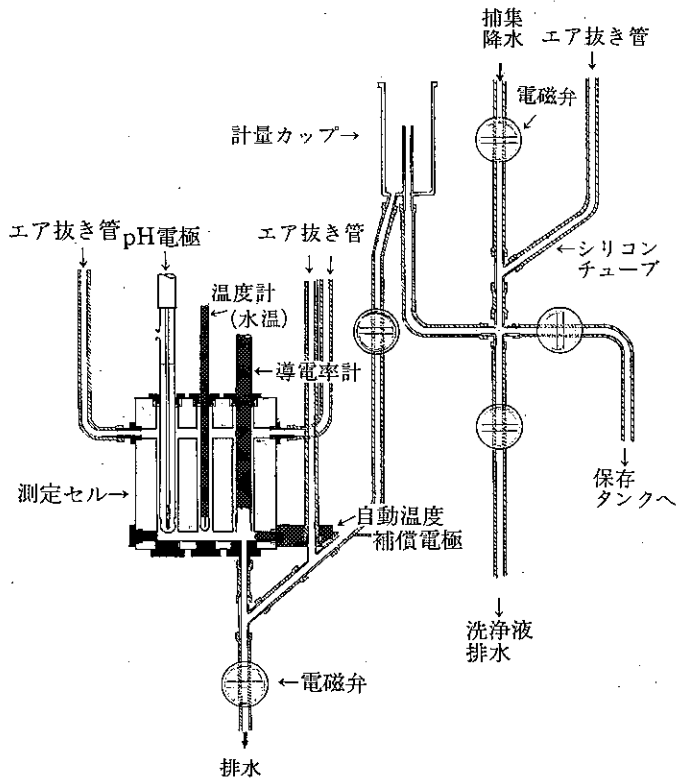


図1(1) A社製排水酸性雨自動測定機の降水流路概念図(改造前)

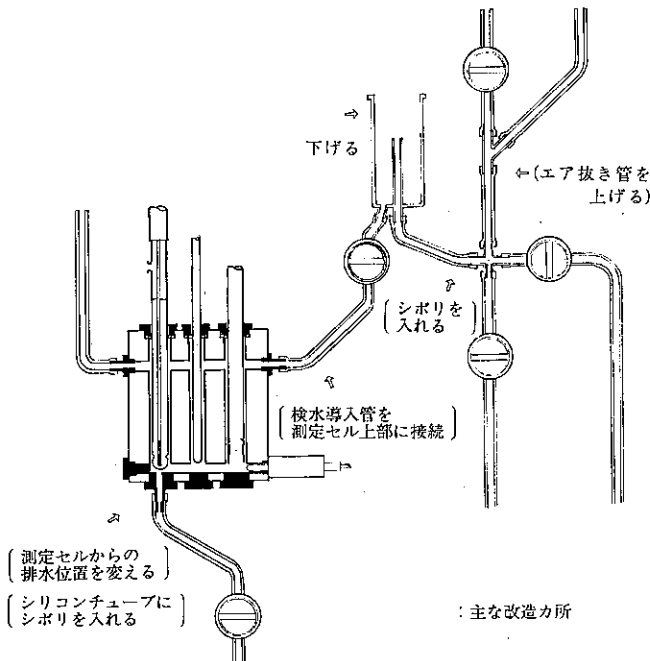


図1(2) 応急的改造

から冷蔵保存することになっていたが、製作の都合で、ろ過後は後日の課題となった。保存用試料は1日と15日の午前0時の半月ごとに自動分別し、別検体として保存した。半月間の適当な時期に検体を回収し分析室に持ち帰

り、汚染成分濃度を分析した。

3 自動測定機の測定上の主な問題点と改善策

過去に行った手動式の1mm降水のpH、ECからみて、自動測定機のpHとECを比較し考えると、pH、EC共に低過ぎる値が多かったため、原因究明と多少の改善を図った。これまでにわかった主な問題点とその対策を表2に示す。

(1) 異常値の判断基準

酸性雨自動測定機が本来の目的通り作動し、正常な値が得られているかどうかの判断基準は、1滴の水滴でも蓋の開閉が行われるかどうか、記録計に描かれた降水強度、pHとEC、温度等が滑らかな変化が得られているかどうか、pHのECの理論曲線(限界曲線)から下回るものはないか等であった。表1にデータ確定基準を、図2にEC理論曲線を示した。この関係を用いて、測定機が正常かどうかを調べた。

酸・アルカリのみによる水溶液の導電率は

$$EC = \alpha [H^+] + \beta [OH^-]$$

の関係がある。 α, β はそれぞれの極限当量導電率である。

常温付近の極限当量導電率は

$$\alpha [H^+] \quad 9.8 \text{ (S} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{eq}^{-1}\text{)}$$

$$\beta [OH^-] \quad 198.3 \text{ (S} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{eq}^{-1}\text{)}$$

である。常温付近の水のイオン積は

$$[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} \text{ (mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}\text{)}$$

になることから

$$[H^+] = 10^{-pH}$$

$$[OH^-] = 10^{-14+pH}$$

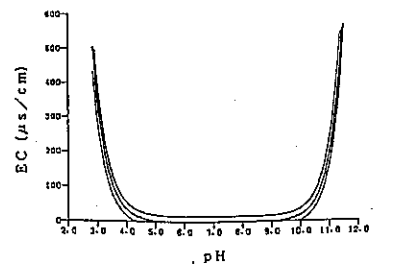


図2 H^+, OH^- のみを考慮したEC理論曲線
自動測定機の測定誤差に対する感度

昭和63年度酸性雨実態把握調査及び総合パイロットモニタリング調査の解析—第1分冊(平成元年度)

が導かれる。

図2のpH-EC理論曲線は H^+ と OH^- のみを考慮したもので、中性塩が含まれている場合でも H^+ と OH^- の濃度は変わらず、水溶性の塩により導電率のみ大きくなるため、理論曲線の上側（内側）になることはあっても、下側になることはない。従って、この理論から下や左右の外側になる点は異常値ということになる。

pH-EC理論曲線の内側では、ECが非常に小さい場合はpHが急激に変化することがある。ECが急激な変化をしてもpHが変化をしない場合は、pHが7前後の時である。この他、pHが急激に変化する場合、ECも変化することが多いが、どちらかの一方のみの急激な変化値は異常値として疑えた。

(2) 電気的異常

1992年4月から6月分の測定結果は、pH、ECが共に非常に低い値が多数あった。pHとECの散布図を作り、EC理論曲線から外れていないかどうか検討した。

異常値が出る可能性は、漏電、電磁波の拾い込み及び検液の測定部への送排水異常が考えられた。標準液テストでは、pHはほぼ正常の値を示していたが、ECはどの地点の測定機も20~30 $\mu S/cm$ 以下になると変化しないことがわかった。

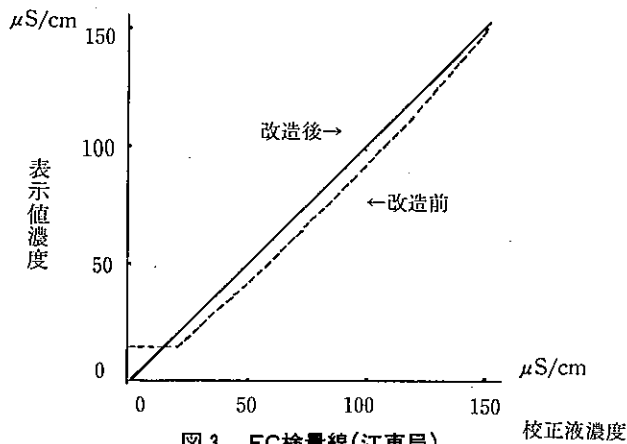


図3 EC検量線(江東局)

異常現象は似た傾向にあるため、本報告では、例として江東の結果を示す。pH-ECの検量線を図3に示した。この原因は絶縁が不完全で、微弱電流の拾い込みがあると考えられた。センサーのコネクターの取付部を金属板からプラスチック板に代えたところ、低ECでも検量線はかなり直線的な関係が得られるようになった。

しかし、まだ完全に直線性が得られず、また、人等が地下図区と値表示が不正確になるため、高周波の拾い込みの疑いがあった。測定部への配線はシールド線を用い、

基盤をアースに利用していたが、取付部をプラスチック板にしたとき、アースを取り忘れていたことがわかった。アースを取ると、各測定値は安定表示されるようになった。

(3) 降水捕集回路の異常

次に発生した問題は、ECは変化しているにもかかわらず、pHはあまり変化していない現象がみられた。この原因は、2つのことが考えられた。1つはpHまたはECのセンサーの電極まで検水が来ていなかったとき、もう1つの原因は前液が残っていたときであった。

また、ECはあまり変化しないにもかかわらずpHが非常に低値を示すこと、pHやECが急に値が変化すること、1回おきに異常値を示すこと等があった。

この原因を解明するため、測定部に予定通りの捕集液量があるかを調べた。その結果、液量不足のためセンサーが露出したり、センサーに気泡が付いたりすることがわかった。その原因は転倒ます雨量計の2つある計量カップが同一容量でなく、多少差があるため0.5mmごとの降水区分信号が均一に発せられていないことと1m程度しか離れていないが雨量計と測定機の降水捕集口では降水量に違いがでることがわかった。捕集降水量が少なくてもセンサーが検液から露出しないようにするため、各センサーを最下部まで入れた。EC理論曲線から外れることは減少したが、測定部に残る液が多くなる傾向が高くなった。このため、とりあえずの措置として各センサーの最下面から4、5mm上げることにした。

捕集液の導管にたるみがあったり、気泡抜き管が下部に付いているため、それらの部分がデッドスペースとなり、捕集液量が規定量より少なかった場合やセンサーが十分捕集液に浸らないことがあった。また、その部分に付いた液滴が真値からずれる原因にもなっていた。たるみを取り除くと共に気泡抜き管の分岐点を上げる等の工夫をした。

(4) 0.5mm未満の降水の問題

測定分別保管指示は、雨量計から0.5mmごとに発せられるが、雨量計には2重に、木の葉や虫よけの網を入れているが、特に上部の網は、多量の雨滴が残るため、取り除き、初期降水の応答を早めた。しかし、総降水量または降水が0.5mmに満たないで3時間たつと、測定も捕集もされず、測定を終了した。長期の降水量からすると誤差程度の問題である。しかし、一般に降水の降り出し、

降り終わりの時は降水強度が弱く汚染質濃度が高くなる傾向があるため、今後この改善が必要であろう。

(5) 性能試験

測定機の性能試験方法は、同一試験液を一定量入れ、繰り返し行い、安定した値が得られるまで繰り返し行った。降水時の捕集形態に近づけるため、捕集ロート上から検液を0.5mm相当(約15.7ml)ずつ入れた。試験結果を図4に示す。最初に純水テストを数回行ない、pHが5.5付近にあり、ECが1で安定していることを確かめ、次にN/1000H₂SO₄のテストを行った。pHは最初が3.9で、5回目までに0.6下がり3.3になった。その後の純水テストでは1回目が3.2で、5回目が3.8、10回目が4.2、15回目が4.5であった。

参考までに卓上型のpHメーターで測った結果を同図に細実線で載せたが、試験方法は、試験液10mlを小容器に入れ静かに電極を下ろし、半透膜の球の上部まで溶液に漬け、3分間静止し、測定値を読んだ。静かに電極を引き上げ、同検液を同量入れ同じ操作を繰り返えし、値が変化しなくなった時点でテストを終了した。純水(EC<1.0μS/cm)試験後のN/1000H₂SO₄試験は1回で3.0が得られ、その後の純水試験では1回目が4.9、2回目で5.6になり、以降安定していた。原因は、測定機のpH測定部及び下部の連通管に前回の検液が残りやすいことが分かった。管の内径が細いことと、電磁弁が開いている時間が短いため、液の表面張力や粘着力の関係で電磁弁が開いても前液の排出しきれないことがわかった。

平木らが同様の実験を行っているが、その結果ではpH4.0の基準液で最大0.8の変動であった²⁾。

4 まとめ及び今後の対策

コネクター固定基盤の改善やアース取り問題の改善した結果、各測定局のデータ棄却率は大幅に減少させることができた。表3(1)に江東の月別のECの下限値とpH及びECの棄却率を示した。また、表3(2)に各測定局のEC下限値とpH及びECの棄却率を示した。江東の現在出来る範囲の改良が終わったのは1993年6月末である。本年7月の棄却率をみると3.4%(5/149)になった。

他の地点の棄却率を見ると、0.8~2.4%であった。参考までに国設東京測定局の測定結果を示すと昭和63年度から平成2年度までのデータ棄却率と測定機改善後都の基準でデータ評価を行った結果のデータ棄却率を比較すると昭和63年度がpH,ECとも23.5%³⁾、平成元年度がpH,ECとも58.4%⁴⁾、平成2年度が44.9%なのに対し、平成4年度はpH,ECともに1.4%と格段に精度向上がはかられた。

しかし、前測定液の残液問題など抜本的に改善しなければならない問題が残っている。これは単に、1測定機種だけの問題ではなく、他の機種にも共通するため、測定回路を単純化するなど抜本的な対策が必要であろう。

本改善に技術的な協力をいただいた東亜電波工業の小島勝氏、本研究所の青木一幸氏に感謝する。

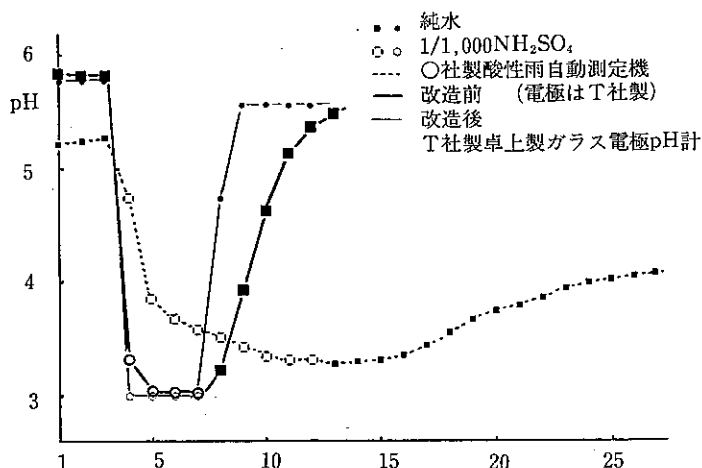


図4 標準液及び純水によるpHテスト
1回の使用液量は15.7mlで、3分後に測定
卓上型ガラス電極pHメーターは溶液中に毎回ごとに電極を静かに入れ、攪拌せずに、そのまま3分後に測定

参考文献

- 1) 環境庁：酸性雨測定マニュアル
- 2) 平木隆年、他：第32回大気汚染学会講演要旨集 365(1991)
- 3) 昭和63年度酸性雨実態把握調査及び総合パイロットモニタリング調査の解析—第1分冊(平成元年度)
- 4) 平成元年度酸性雨実態把握調査及び総合パイロットモニタリング調査の解析—第1分冊(平成2年度)
- 5) 平成2年度酸性雨実態把握調査及び総合パイロットモニタリング調査の解析—第1分冊(平成3年度)

Trouble and Improvement of Acid Rain Monitoring System

Isao Koyama and Masahiro Nagakubo*

* Air Quality Protection Division

The Bureau of Environmental Protection has introduced Acid Rain Monitoring System in 1992.

As an Acid Rain Monitor was made recently, the Monitor has many an insecurity factor yet. Air Pollution Monitoring Section and our Instiute have decided the basic standard on the data at first.

- ① The theory cured line of pH and EC can be drawn. Checking pH data less than theory curve of pH and EC
- ② No pH sudden change and no EC Sudden change.

At first We got abnormal data beyond the standard in a large scale, because of electric leake, no soaking pH sensor and etc. Troubles of the monitor is improved to some extent. But we got a few abnormal data still now, we must improve the shortage of the monitor away still yet.

表1 酸性雨自動測定機の問題点と対策及び課題

分類	問題箇所	問題事項	対策
雨量計 電気系統	防虫網 コネクタ取付板 センサーの信号ケーブル EC濃度検出部	微量の降水は網にトラップされ負誤差となる 漏電によるEC 0値のかさ上げ現象 (図4) 無アースによる各測定値のふらつき オーバースケールすると0ないし1表示	大網を取り除く 金属から樹脂製に代える アース取り直し 検討中
降水捕集系統	測定セル 降水導入管	所定量の水量がなく、pHまたはECのセンサーの極部が露出し、各測定値が低くなる 前測定の検水の影響が残る	(応急処置) 極部を最下面から4,5mmまで下げた、導入管の弛みを取ると共にセルのエア抜き管接続位置をセル上部に分岐管上のエア抜き管接続位置を高くした(当面の処置)
測定記録部	データ収録装置 (ラム・バック)	装置の装脱着時に収録データが消えることがある	ラム・バックにスイッチを付け、異常電流の発生を抑える
(検討課題) 外付け雨量計	転倒ます	左右同一容量でないものがあり、降水捕集量不足の原因 カップに貯っている最終の降水は棄却され、次回の降水に加算	改良を検討中 雨量計を内造型とすることを検討中 なお、外付け雨量計は強雨計とする
降水量信号系統	雨量の計量と本体の集水機構の差異把握 計量発信信号	雨量計と本体の捕集降水量が異なることがある 強雨・微雨時の計量信号発信	同一降水で降水量及び成分測定を行えるよう検討中 強雨計と微雨計の併用を検討中
分析捕集系統	各捕集導入回路の分岐点等 捕集導入管各部位 定量瓶 測定セル 0.5mmごとの測定、保管	気泡や残水が出来、分別捕集側に一定量づつ捕集されない 前回の検液が混入し、真値が狂う 0.5mmごとに区分し前半の水でpH, ECを測定、後半の降水を保存(成分分析用) 分析部と保存試料分岐量が定量分離しない 降水がセンサーまで満たない場合、低値となる原因 1降水の最後が0.5mm未満で終わる場合、未測定で終わる	抜本的改良を検討中 配管の改良を検討中 構造改良を検討中 別採取を検討中 構造改良(試験中) 抜本的改良を検討中
測定記録・電送系統	測定記録部	降雨強度が強い場合は記録に誤差が生じる可能性がある 降水分析単位が0.5mmのため、測定時間は15秒から数時間と幅が広すぎる。1回15秒だと1時間に最大240回の記録が必要でデータ収録装置の負担大 ECが約1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (約2V)を超えると0になる	改善を検討中 測定時間を原則時間とし、1時間に0.5mm未満の場合のみ降水量中心表示にすることを検討中 対策を検討中
乾性降下物	捕集装置の蓋	蓋の開閉は降水の有無のみで時間設定無し 統一回収日の労力負担が大きい	捕集期日の自動分別捕集を検討中
管理方式		測定機取扱いの経験不なれ (取り扱い説明書のみでは、相互の意志伝達が困難)	取り扱い経験を重ね、技術習得する

表2 データ確定基準

(データ棄却)

- 1 pH-EC限界曲線の外下側にはみ出すデータは、一方または両方を棄却する。
(原因) センサーの先端部分が検水不足や気泡等が付き検水で満たされていないか、前の残液があるため
(棄却方法) 各データの前後の関係から判断する。
- 2 同図の曲線の内側であっても、測定値前後の関係からみて、一方のみの急激な変化データは棄却する。
(原因) 一方のセンサーの先端部分が検水不足や気泡が付き検水で満たされていないことや残液のため等
(棄却方法) 一方のデータのみの急激な変動があった場合、前後の関係から判断する。

(結果表の作成)

- 1 1降水中の各棄却データの割合が20%を越える場合は、1降水のその値を欠測とする。
- 2 各測定データが1カ月間の降水回数及び測定回数に対し20%を越え棄却された場合は、当月の測定値は欠測とする。
- 3 欠測を生じた集計表の備考欄には、pH, EC等の平均に用いた降水量も表示する。

表3 酸性雨自動測定機の標準液テスト方法

1 標準液及び純水の注入法、測定時間、記録等の原則

- ① 各液は、0.5mm(15.7ml)相当を、捕集ロート上部よりゆっくり注入する。
- ② 約3分後にpH, EC, 温度を記録し、雨量計からの信号によるか、テストボタンを押す。なお、強酸等の安定の早い液体は、テストボタンを押してから1分以上たち15秒以上数値が変化しないときは、その値を終点としてもよい。
- ③ 当該標準液及び純水の各テストの終了は、pH, ECの値が前回と同数値を示した時とする。ただし、pH, ECの各測定値の反復が始まった時も終点とする。
- ④ 各標準液の連続テストは、開始時、終了時及び各中間に必ず純水のテストを行う。
- ⑤ テストの中断は、常に純水のテストを終了時とし、再開は、純水から行う。
- ⑥ テスト結果の記録は失敗も含め全て記録する。気象や環境等の気付いたことも記録する。

2 pH標準液(4, 7, 9)テスト

- ① 各標準液によるテストは、始めに7を、次に4の順に行う。両測定後、測定温度に対する各測定値が+0.2以上狂っていた時は、pH調整を行い、相当の時間を置き、再測定を行う。
- ② pH7, 4が正常の範囲に入った場合は、9のテストを行い、センサーの正常なことを確認する。

3 EC標準液テスト

- ① KCl(460 μ S/cm)、KCl(147 μ S/cm)、KCl(50 μ S/cm)、KCl(15 μ S/cm)のテストをそれぞれ行う。
- ② 直線性が得られない場合には、EC調整を行い、再測定を行う。

4 pH-EC限界曲線テスト(時間に制限がある場合は本テストを優先して行う)

- ① H₂SO₄標準液 N/300, N/1000, N/3000, N/10000の各液のテストを行う。
- ② 純水
- ③ KOH標準液 N/300, N/1000, N/3000, N/10000の各液のテストを行う。

5 雨量計テスト

- ① 雨量計のロート上から約16ml/minの速度で水を注入する。流量計の底部から排出する水の流量記録を1パルスごとにとる。

表4(1) 月別酸性雨自動測定値の棄却率(江東局)

	1降水	降水量	検体数	EC	棄却数	棄却率	備考
	回数	mm		測定下限	pH/EC	pH/EC	
1992.4	9	130.5	261	<33	1/ 0	0.4/ 0	ECは再検量線から読み取り
	5	145.5	291	<33	10/ 7	3.4/ 2.4	ECは再検量線から読み取り
	6	208.0	416	<33	30/30	7.2/ 7.2	ECは再検量線から読み取り
	7	18.5	37	<33	2/ 2	5.4/ 5.4	ECは再検量線から読み取り
	5	99.0	198	<10	0/ 0	0/ 0	7. 漏電対策
	8	16.0	32	<10	0/ 0	0/ 0	
	9	93.0	186	<10	0/ 0	0/ 0	
	10	301.0	602	<10	7/ 7	1.2/ 1.2	
	11	174.5	349	<10	241/241	69/69	11.20 1日の降水データ(241回)に異常あり
	12	63.5	127	<10	6/ 6	4.7/ 4.7	
1993.1	8	57.0	114	<10	7/ 7	6.1/ 6.1	
	2	54.0	108	<10	18/17	16.7/15.7	
	3	53.5	107	<10	15/ 2	14.0/ 1.9	
年 度	76	1414.0	2828	-	337/319	11.9/11.3	

表4(2) 平成4年度 酸性雨自動測定データデータ棄却率

葛飾測定局	63	1279.5	2559	39/ 29	1.5/ 1.1
江東測定局	76	1414.0	2828	337/319	11.9/11.3
武蔵野測定局	75	1319.5	2639	20/ 20	0.8/ 0.8
多摩測定局	80	1495.0	2990	66/ 65	2.2/ 2.2
福生測定局	72	1430.5	2861	70/ 23	2.4/ 0.8
検原測定所	77	1283.5	2567	56/ 58	2.2/ 2.3
(参考)					
国設東京(新宿)	73	1329.0	2638	38/ 36	1.4/ 1.4

注1:国設東京局は環境庁所管であるため、棄却率は参考である。同局のデータを都管理方式でデータ検定を行ったときの仮定棄却率である。なお、同局の過去のデータ棄却率は、昭和63年が23.5%、平成元年が58.4%、平成2年が44.9%であった。

注2:検体は0.5mmごとに採取測定しているが、降水強度が強いときは分析が時間に間に合わないときがあるため、検体数は降水量の少なくとも2倍になっっている。

注3:測定に時間遅れが生じ、未解決時の測定値のため全棄却率とも参考値である。