

## 酸性雨自動測定機の問題点と改善 (II)

小山 功  
(現多摩環境保全事務所)

### 1 はじめに

最近の酸性雨問題は、市民の高い関心と呼ぶとともに、学際的、国際的な広がりを見せている。従来、異分野と考えられていた文化財保存研究者や林学研究者とも交流が図られるようになってきた。また、環境教育という新しい分野でも重要な役割を担っている<sup>1)</sup>。降水は簡単に捕集できるが、目的にかなった捕集となると意外と難しい。降水の捕集法の検討は気象、土木、水道、農業等の関係者で検討されてきたが、給水、洪水対策や日照り対策等の目的の捕集法であった。降水を植物等への直接の影響把握などの環境を測る手段としての捕集法ではなかった。特に徹視的に捉えるという観点からの捕集・解明に欠けていた。

直接の影響を把握するためには、濡れ時間や(量的に)徹視的な視点からの把握が重要である。その点、本測定機は調査目的の手段として利点が多い。しかし、本測定機は歴史が浅く、検討しなければならない箇所が多々あることは、予想されていた。

都では、以前から酸性雨問題の調査研究を進めてきた。1992年からは、さらに徹視的に降水の汚染成分を監視するため、酸性雨自動測定機を導入した。同測定機の原理は、0.5 mmごとに降水を捕集し、pH、ECを測定するものである。しかし測定機構上の欠陥が見つかったため、改善を図ってきた。改善の目安がついたため、自動測定機の活用方法とともにここに報告する。

### 2 酸性雨自動測定機の改善

自動測定機の測定データの異常が見つかったのは、測定開始間もない平成4年度の半ばであった。同年度は問題点の把握、初歩的及び軽微な改善を行った<sup>2)</sup>。

平成5年度は、残液による測定値の平均化現象の改善を中心に行った。

#### (1) 測定セルの形状変更

都で採用した酸性雨測定機は、O社製であるが、他社のものでpH、ECの測定原理は同じである。

前年度の主な改善箇所、すなわち電気回路の改善、流路等の変更によりセンサーの水位低下を防止し、大気暴露による低pH出現を解決させたことは、前報で報告した。しかし、まだ測定部セル下部の液残り現象があり、次の降水と濃度変化がある場合、測定値が前の降水濃度に影響されていた。特に濃度変化が大きい場合に影響が大きく、たとえば、純水程度のきれいな降水の次に、pH 3程度の汚染降水が降り続いた場合、1.5ないし2程度の遅れ現象がみられた。濃度の逆の場合は、もっと変化に乏しかったことは前報で報告したとおりである。残液が発生する場所は、横付けの温度計測部及び、各センサーとセル内壁の間の隙間であった。温度計測部は巾着型のため構造的に遊水ができていた。量は1 ml程度だが、1回の測定液量は10 ml程度であり、検水の10%弱に相当し、徐々に検液と液交換が行われるため、液交換を悪くしていた。

また、各センサーのセルは連通しているため、pHセンサーの比較電極液が、ECセンサーに影響を与える恐れがあった。比較電極には塩化カリウムの飽和液が注入されているが、センサー先端の半透膜から非常に微量であるが高濃度液が流出していた。pHセンサーの内部液がEC側に流出し、セル内を汚染したり、ECの測定値に影響を与えることが考えられた。ECが低い検液ではなおさらその恐れが大きかった。

測定値の平準化現象改善のため、図1の測定セルをアクリル管及びシリコン栓で試作した。セルにはアクリル管4本を用い、径違いの各2本を下部で連通させ、底にシリコン栓で栓をした。それぞれ太い管の方のシリコン栓の中央に穴をあけ、排水口を作った。U字管になった細い管同士を底から2 cm程度の位置で連結した。1本の太い方の管には細い管よりも少し高い位置に穴をあけ、

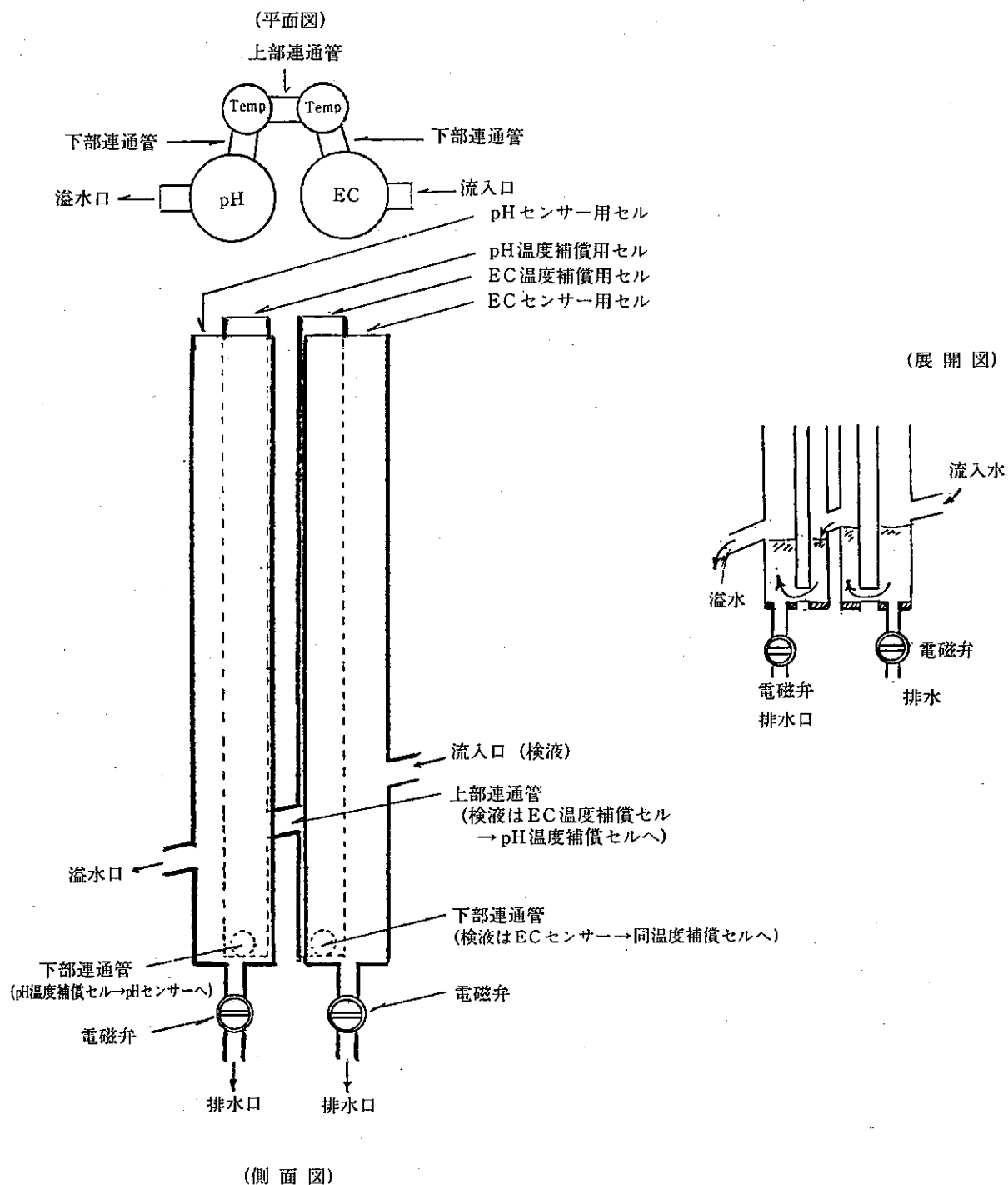


図1 新測定セル

検水の流入口とした。もう1本の太い管には細い管より少し低い位置に穴をあけ溢水口とした。流入口の付いている管はECセンサー測定セルとし、そのセルに底で連通している細い管はEC温度補償測定セルとした。そのセルに中程で連結している細い管はpH温度補償測定セルとし、4番目の溢水付きの管はpHセンサー用セルとした。

それぞれの管は、極力細いものを用いた。しかし残液が生じると測定値が改善前の測定セルのように準標準現象を生じるため、セルの内壁とセンサーとの距離を一定以上取る必要性を生じた。各センサーはそれぞれ管の中心に装着し、先端の平らなセンサーには心持ち太めの管を用いた。

本セルの特徴は、pHの測定液がECの測定セルへ逆流することを防止するような形状にしたことと測定1回ごとに検液は排出できるようにしたことにある。また、セル間はできるかぎり短くするとともに恒温水槽に入れられるような形状にした。各セルの上部には1mm程度の穴をあけ水位の変動による圧力変化に対応できるようにした。

江東局に設置されている装置を用い、実験した。本セルを酸性雨自動測定機に設置するためには、電磁弁がもう1個必要となる。このため、排水のみ手動で行った。その結果を図2に示す。純水 (pH 5.5) 注入後に硫酸標準液 (N/1000, pH 3.0) を流入させると、pH 3.0 が得られた。酸から純水に戻す実験では、1回目が4.2、2回目が5.1、3回目が5.2で、従来タイプの装置に比べると格段の向上がみられ、卓上型pH計との比較でもほぼ満足のいく結果が得られた。

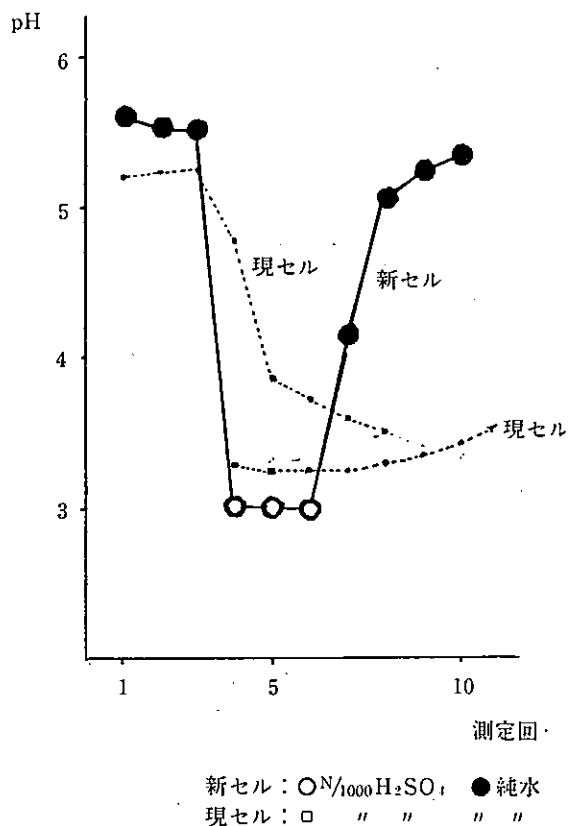


図2 セル形状によるpHの違い

### 3 酸性雨自動測定機の利点及び活用

#### (1) pH等を分割して測る利点

降水は日常的にどこでもみられ、また測定もpH試験紙

やpHメーターは初歩的な化学設備としてどこにでもあ  
るため、馴染みやすく、酸性雨問題の研究は環境問題入  
門時の第一歩と言っても過言ではない。

降水の採取・分析法は、バケツを置いたり、水たまり  
からの採取、試験紙によるpH測定から、自動分割成分濃  
度即時測定に至るまで、何十種類もの測定法がある。

ここで重要なことは何のために測定するかということ  
である。

関東地方とその周辺県は酸性雨の汚染機構解明等のた  
め、1975年から毎年6月下旬に共同調査を行ってきた<sup>9)</sup>。  
期間降水、1降水、初期降水を1mmごと3mmまでの捕集  
等を行い、成分濃度を分析し、気象情報と共に解析して  
いる。

主な解明事項を列挙すると、臨海地帯(大規模発生源地  
域)は降水のpHは下がりにくく、周辺部で下がる傾向が  
あるという。この傾向は毎年似ており、特に関東南岸に  
前線が漂ったときにその傾向が強く現れる。また、降水  
は夜間に降りやすいため、降水を1mmごとに捕集し、時  
間の記録をするが、そのためには多大の努力を必要とし  
ている。

降水の汚染質濃度は、水滴の飛来中に大気汚染質を捕  
集(レインアウト)すること及び水滴の落下中の取り込  
み(ウォッシュアウト)並びにこれらの時点での水分蒸  
発による濃縮・反応等で決まる。大気汚染質濃度および  
気象条件と比較検討する上からも降水の時間または降水  
強度別の分割捕集は非常に重要である。

自動測定機が正常に稼働すれば、夜間の自動採取・分  
析や長期稼働ができるため、汚染機構の解明や植物等の  
長期的影響解明の進展が期待される。

#### (2) 自動測定の結果活用について

前述したような理由もあり、自動測定機の生データを  
公表している機関はない。しかし、正常なデータが取れ  
れば、(1)で述べたような解析に大いに役立つであろう。  
また、個別の解析でも相当の情報が得られるであろう。

自動測定機の改善を図ってきたが、現時点では改善後  
の測定による結果は解析に間に合わないため、改善中間  
段階での結果による解析を行った。pHやECが平準化し  
てしまうなどの問題はあるが、あえて解析並びに評価を  
試みた。pHが低い場合には1~2程度低い場合もあり、逆  
に高い場合には1~3程度高い場合もあり得る。また、pH  
の低い降水の後の降水は低めのpHに、高いpHの後では

高めのpHになる。これらのことを考慮しながら解析した。

解析には江東2局及び多摩局のデータを用いた。

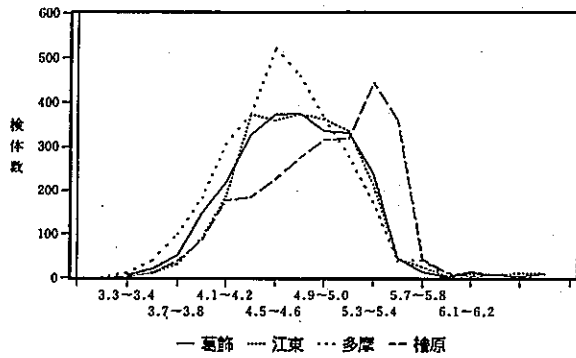


図3 pH階級別出現頻度図

図3には、江東の降水量を降水強度別に示した。全降水量を0.5mmごとの降水強度別にみると1分以内が18%、5分以内が49%、10分が66%、20分以内が82%であった。しかし延べ降水時間に対するそれぞれの降水強度別の時間割合は1分以内が0.8%、5分以内が6%、10分以内が14%、20分以内が27%、30分以内が35%であり、80%の降水を得るためには5時間もかかる降水強度のものを捕集しなければならない。

降水強度別のpHは、降水強度が弱いほど、下がる傾向にある。降水強度が強い降水は、降水量は多いが、濃度は低め(pHは高め)で、濃度変化はそれほど大きなものではない。しかし、降水強度が弱く長時間かかる降水は、濃度は低い(pHは高い)ことが多く、弱い雨の中でも強度に変化がみられることはもう既に経験的に分かっている。その時の風向等の気象条件や大気汚染濃度等も変化することが多いため、降水データをもう少し時間分割した方がよりよい解析が出来るであろう。

1分未満の測定はセンサー自身による誤差が大きくなるため参考とみると、 $H^+$ によるpHの平均は降水強度が弱いほどわずかずつであるが下がる傾向を見せている。最低値では0.5mm降るのに30分くらいまでが高くなりやすく、それより弱い240分くらいまでの降水は低めに安定していた。それより弱い強度の場合は高めになっていた。最高pHは0.5mmの降水強度が20分くらいまではだんだん高くなっていくが、30分くらいから低くなる傾向がみられる。また300分を超える検体は最低値と最高値の幅が小さくなっていった。(図4、図5、図6)

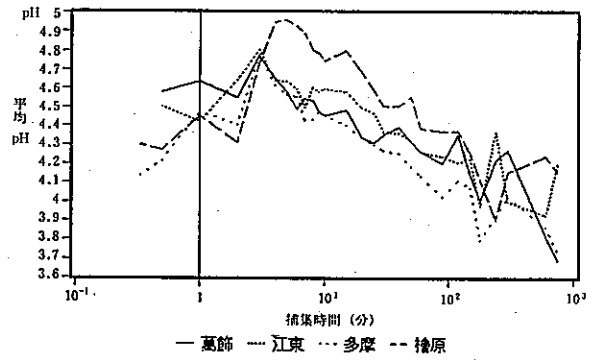


図4 降水時間別 pH

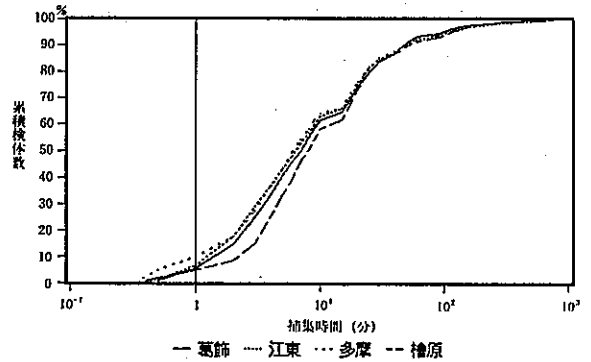


図5 降水捕集時間別累積捕集量

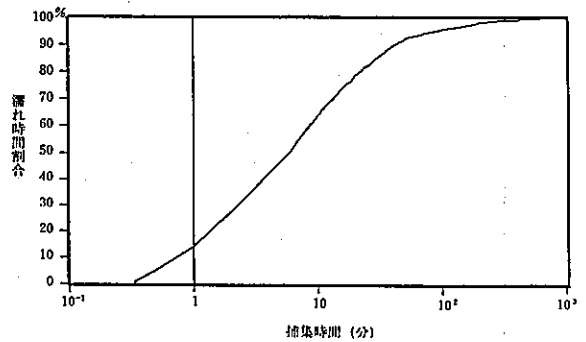


図6 捕集時間と累積濡れ時間割合 (蓋の開いていた時間) (江東)

#### 4 まとめ

現在の自動測定機でも少し改善すれば、十分実用に耐えることが分かった。また、降水を微分割し、測定することは汚染機構の解明及びに長期影響把握に不可欠なことである。現在実用化されている自動測定機は、降水量が0.5mm単位である。江東の場合では、0.5mm降るのに15秒から10時間以上かかる場合がある。その他0.5mmに達せず終了している場合があるため終了時刻は無限に

近いものまである。

降水強度が弱い場合、大気汚染や気象情報と比較するために時間を考慮したデータの取り方が必要となる。また、降水強度が強い場合は、似たデータが羅列されることが多いこと及び測定時のセンサーの時間安定性も考慮すれば、逆に捕集時間をある程度長くした方がよいデータが得られるようになると思われる。

#### おわりに

本測定機は、少し手を入れれば十分実用に耐えることが出来るであろう。また、手付かずに終わっていることは、降水強度の非常に強いもの及び非常に弱いものをどう捉えるかということと測定データの取り込みについてである。また、フローセルの方式を利用したり、温度管理の向上をめざせば、精度はさらに向上するであろう。

基本的には他社の製品も同じ問題を抱えていると思われる。環境庁仕様以外では、太陽電池で稼働するタイプで電源の供給が得られない地域で使用出来るものがあるが、予定性能が発揮できれば、監視区域は一段と広がるであろう。

#### 参考文献

- 1) 酸性雨分科会大阪講演会要旨集, 1994.7.
- 2) 東京都環境科学研究所: 東京都環境科学研究所年報 1993. p,253 ~260.
- 3) 関東地方公害対策推進本部: 湿性大気汚染調査報告書, 昭和56年—平成5年度.