

# 酸性雨自動測定に基づく事例解析

## The Case Study based on the Acid Rain Monitoring

仁平 明 高橋 正人\*<sup>1</sup> 中村 栄一  
北村 洋子 加賀谷秀樹

Akira NIDAIRA, Masato TAKAHASHI, Eiichi NAKAMURA  
Yoko KITAMURA, Hideki KAGAYA

酸性雨自動測定結果について、汚染度及び中和度の指標であるECp及びrHを導入して事例解析を行ったところ、降水中に追加的な汚染が生じ低pHが出現した霧雨の事例では、SO<sub>2</sub>は雲粒に捕集され大気中では検出されなかったのに対し、NO<sub>2</sub>は雲粒に取り込まれずECpと連動した大気中の濃度変化を示した。また、台風通過の際に海塩粒子が海上から輸送されECpが特異的に増大した事例では、海塩粒子は降水中に取り込まれると同時に大気中のSPMとしても検出されていると推定された。

キーワード：酸性雨；汚染導電率；水素イオン比；海塩粒子

**Keywords** : acid rain ; electric conductivity by pollutants ; relative hydrogen ; sea salt particle

### 1 はじめに

0.5mm降水毎にpH, ECを連続測定する酸性雨自動測定は、国の第2次酸性雨対策調査（昭和63年度～）で採用され県内においては2ヵ所の国設局で測定を行ってきた。その後国設局における自動測定は廃止になったが、本県では測定値の信頼性に課題は残るものの酸性雨の動的状态を把握する上で必要であるとの認識から、県独自にも測定機を整備し現在まで測定を継続している。また、測定結果の評価に関しては、pHは地表付近でCa<sup>2+</sup>を主体としたアルカリダストの影響を受ける場合が多い<sup>1)</sup>ことから、より積極的に降水の汚染度及び中和度を評価するものとして、汚染導電率ECpと水素イオン比rHを提案してきた<sup>2), 3)</sup>。本報ではこれらの指標を用いて、追加的な汚染が生じ低pHが出現した事例及び降水中に海塩粒子が海上から輸送されECpが特異的に増大した事例について解析する。

### 2 方法

#### 2.1 解析対象データ

平成17年度酸性雨自動測定結果

なお、解析には宮城県大気常時監視データのほか、ホームページ等で公開・提供されている以下の気象データを用いた。

天気図等：気象庁 <http://www.jma.go.jp/jp/g3/>

エマグラム：気象庁月報2005年7月

\* 1 現 原子力センター

#### 2.2 酸性雨自動測定地点

図1に○印で示した保健環境センター局及び丸森局の2ヵ所である。なお、解析で参照した地点を●印で示している。



図1 酸性雨自動測定局

●はデータ参照局

#### 2.3 ECpとrH

ECpとrHは、本測定のようにpHとECの情報しか得られない場合に、降水の性状に関してその汚染度及び中和度を推定評価するための指標として提案しているものである<sup>2), 3)</sup>。その定義式は

$$ECp = EC - \lambda_H [H^+] \tag{1}$$

$$rH = 2 \lambda_O [H^+] / (ECp + \lambda_O [H^+]) \tag{2}$$

である。ここで  $[H^+]$  は水素イオン濃度、 $\lambda_H$ 及び $\lambda_0$ はともに定数で、 $\lambda_H (=349.81Scm^2/eq)$  は $H^+$ の極限当量電導度、 $\lambda_0 (=67.19Scm^2/eq)$  は $H^+$ 以外のイオン成分極限当量電導度の代表値である。ECp, rHを導くに当たっては、イオンバランスの成立、EC計算値と実測値との整合を前提とするほか、現実的対応としてECは $\lambda_H$ と $\lambda_0$ によって近似計算が可能であるとの仮定を行っている。即ち、 $H^+$ 以外のイオン成分極限当量電導度の値<sup>4)</sup>はほぼ同程度の大きさで $\lambda_H$ に比べて約1/5と小さいことから、 $H^+$ 以外のイオン成分極限当量電導度を一定値 $\lambda_0$ と仮定し

$$EC \approx \lambda_H [H^+] + \lambda_0 \sum [M_i] \quad (3)$$

と近似する。ここで  $[M_i]$  は $H^+$ 以外のイオン成分当量濃度である。図2は $\lambda_0$ として $H^+$ 以外のイオン成分極限当量電導度を単純平均した $67.19Scm^2/eq$ を与え、約300件の月平均値についてそれぞれ正規に求めたECと、(3)式で求めたECを比較したものである。両者は実用上一致しているとみなせるので、 $\lambda_0$ による近似は許容されることができると考えることができる。

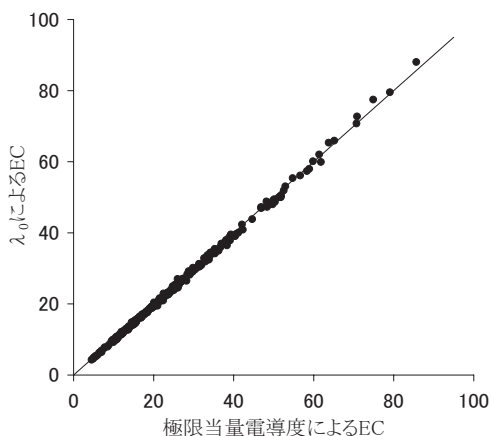


図2 EC計算値の比較

第1次酸性雨対策調査で自動採取装置により採水した全国7地点、4年分の月平均値

(1)式のECpはECから $H^+$ 分を除いたもので化学的に理解しやすいであろう。統計的には降水性状に係る主成分分析で通常得られる結果<sup>2),5)</sup>等、即ち $H^+$ を除くイオン成分の第1主成分固有値がほぼ同程度の大きさとなる場合には、ECpは第1主成分得点と理論上比例関係が成立するので<sup>2)</sup>、その指標性は高いと解釈される。

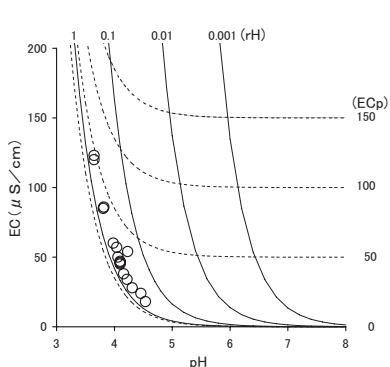
ところで、ECp及びrHは(1),(2)式のとおりpH, ECの関数であるため、図3及び図6に示したようなpH-EC散布図上に表現できる。この中で破線がECp, 実線がrHの等値線を表し、このように補助線を加えれば散布の状態により降水の特徴が概観できる。例えば図3の場合はrHが大きく同程度の大きさのところに散布しているので中和作用はあまり働いていない、また図6の場合はECpが増大したときのpHはほぼ一定であることから中性塩の影響によるECpの増加であることがわかる。中和作用が顕著なときは右上から左下に向うpH-EC散布となる<sup>6)</sup>。なお、理論上は $rH=1$ の曲線より左側に散布することはない。

### 3 結果と考察

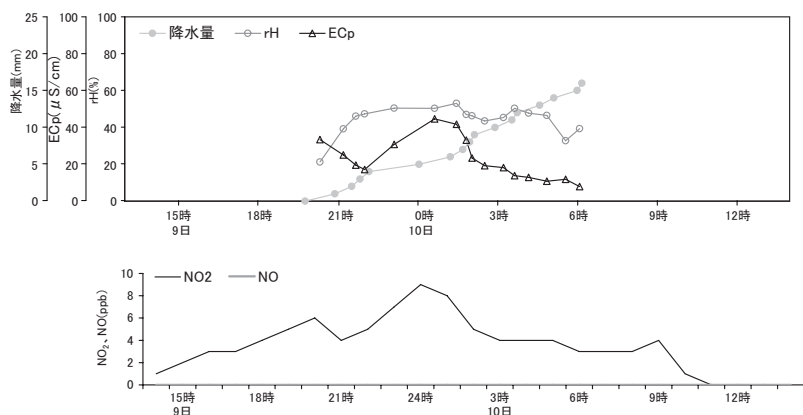
#### 3.1 追加的な汚染が生じた事例

図3は丸森局における2005年7月9～10日の降水で、月間pH最小値3.65を記録するなど汚染が進んでいた。pH-EC散布図では $rH=1$ 付近に集中しており、中和分量は少ない。同図(b)のECp及びrHの変化を見ると、2.0mm目まではECpは減少、rHは増加する降水初期の一般的な中和過程を示していた。2.5mm目以降からECpは増加し始め、3.0mm目に最大 $44.7\mu S/cm$ となっている。この間のrHは約0.5程度と大きくほぼ一定であったことから、質的には、少なくとも $H^+$ の比率には変化なく、同一の汚染現象であったとみられる。

図3(b)下段には大気中のNOx濃度の時系列を示した。このときSO<sub>2</sub>は検出されていない。またNOxはすべて酸化されNO<sub>2</sub>としては存在せず、大気中NO<sub>2</sub>濃度変化は降水中ECpと酷似していた。なお、当時は図4(a)のよう



(a) pH-EC散布図



(b) 酸性雨及び大気常時監視変化図

図3 pH-EC散布図と酸性雨、大気常時監視変化図 (丸森局, 2005年7月9日～10日)

に温暖前線の前面に当たり霧雨であった。同図(b)の仙台管区気象台におけるエマグラムでは高度700~1500mの水蒸気圧は飽和状態であり、地表付近では南東寄りその上層では南寄りの風が吹いていた。

鶴田らはカイツーンを用いた立体調査<sup>7)</sup>により、雲粒によるエアロゾル、SO<sub>2</sub>ガスの捕集率はほぼ100%であったのに対し、NO<sub>2</sub>は雲粒に取り込まれず雲の中の大気中に存在していることが可能である事実を確認している。本事例の状況は鶴田らの結果と矛盾するところがなく、したがって酸化性エアロゾル、SO<sub>2</sub>及びNO<sub>2</sub>ガスを含む汚染源の影響により、降水中ECpと大気中NO<sub>2</sub>濃度の追加的な汚染が生じたのではないかと推測される。

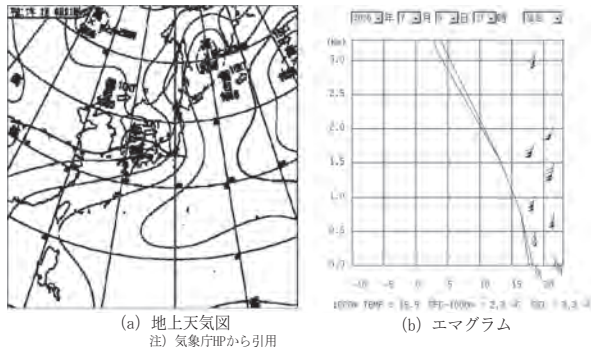


図4 地上天気図と仙台管区気象台におけるエマグラム (2005年7月9日21時)

### 3.2 海塩粒子の影響が顕著な事例

2005年7月26日~27日は、図5の天気図に示したように台風7号が房総半島に上陸した後三陸沖を北北東進したときで、台風の北側には前線があり台風の北上に伴って前線も北上していた。そのときの保健環境センター局における降水状況を図6に示した。図6(b)上段のpH、ECp変化図によれば、26日18~20時に降った降雨強度10mm/時以上の雨が弱まった20時10分~22時30分頃の

間にECpの急増が起きていた。このとき中段の図のとおり風向きはそれまでのNNE~NEから海寄りのSSE~ESEに転じている。ECp急増があったときは図6(a)のpH-EC散布図のようにpHの値は変化していない。中性塩の増加によるECp増大のパターンであり、当時のSSE~ESEの風によって海上から海塩粒子が輸送されたものと考えられる。

図6(b)下段は保健環境センター局東方の海岸沿いに位置する塩釜局と塩釜自排局におけるSPM濃度の変化である。一般局、自排局とも保健環境センター局のECpが増加したときに符合してSPM濃度は増加しており、その濃度は自排局で高いというものではなかった。図7はECpの急増が起きた21時~22時までの1時間平均SPM濃度の分布図である。海岸部では海寄りの風が吹走し、SPM濃度は全域的に海岸部で高く内陸部に向かって減少しているため、SPM濃度の増加は海塩粒子の進入によって生じたものとみられる。これらのことから、本事例の場合は海塩粒子は降水中に取り込まれると同時に、大気中のSPMとしても検出されていると推定された。

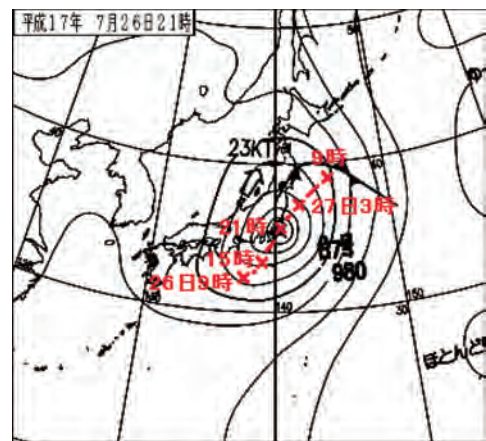


図5 台風7号の進路(2005年7月26日9時~27日9時) 注) 気象庁HPから引用したものを加工

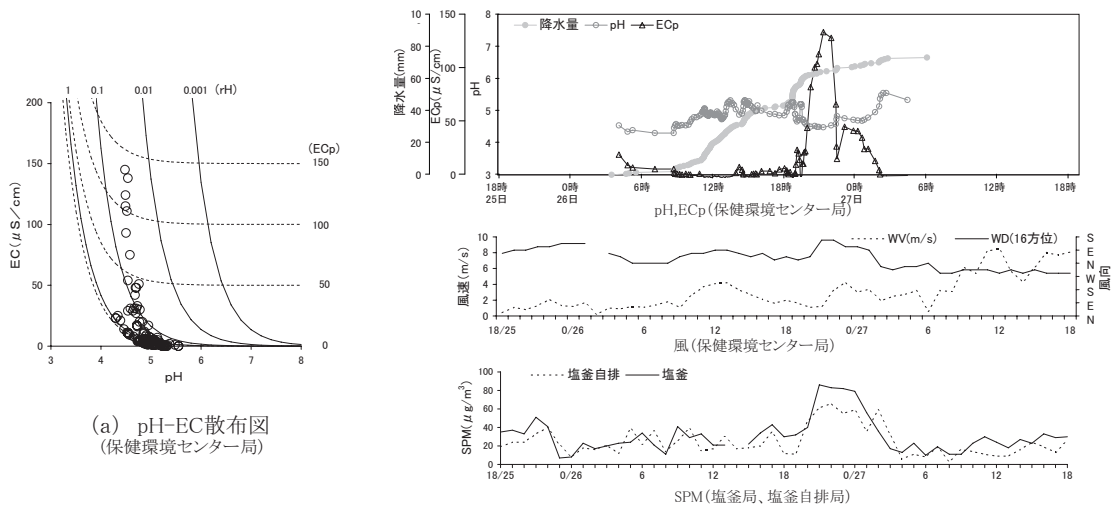


図6 pH-EC散布図と酸性雨、大気常時監視変化図 (2005年7月26日~27日)

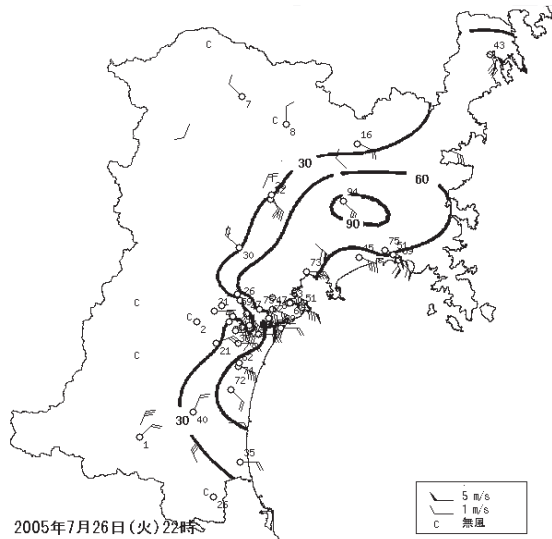


図7 SPM濃度分布 (2005年7月26日22時)

#### 4 まとめ

酸性雨自動測定機のpH, EC測定結果に対してECp, rHを導入することによって, 大気常時監視データ等と関連付けた解析が可能となり, 評価に拡張性を持たせることができた。具体的には, 降水中に追加的な汚染が生じ低pHが出現した霧雨の事例では, SO<sub>2</sub>はほぼ100%雲粒に捕集されるため大気中では検出されなかったのに対し, NO<sub>2</sub>は雲粒に取り込まれずECpと連動した大気中の濃度変化を示していた。また, 海塩粒子が海上から輸送されECpが特異的に増大した事例では, 海塩粒子は降

水中に取り込まれると同時に, SPMとしても検出されたようであった。

ただし, 現在使用している測定機は様々な雨の降り方に対応できる性能は有しておらず, 特に降雨強度が大きいときやイオン強度の小さい雨に対するpH測定値の信頼性は低く, ECp, rHを正常に算出できない場合も多い。時々刻々変化する降水の状況を追跡できる限られた方法の一つなので今後の技術改良が望まれる。

#### 参考文献

- 1) 加藤善徳, 矢本てるみ, 草野一: 酸性雨に関する調査研究報告書 (横浜市環境科学研究所), 1993, 51
- 2) 百川和子, 小島秀行, 仁平明, 氏家愛子, 斎藤達夫: 宮城県保健環境センター年報, 9, 81 (1991)
- 3) 仁平明, 榎野光永, 中村栄一, 佐久間隆, 木戸一博, 須藤幸藏: 宮城県保健環境センター年報, 16, 68 (1998)
- 4) 環境省地球環境局環境保全対策課酸性雨研究センター: 湿性沈着モニタリング手引書 (第2版), 平成13年3月, 54
- 5) 仁平明, 百川和子, 小島秀行, 氏家愛子, 斎藤達夫: 宮城県保健環境センター年報, 9, 87 (1991)
- 6) 仁平明, 榎野光永, 中村栄一, 佐久間隆, 木戸一博, 沢田和夫: 宮城県保健環境センター年報, 17, 90 (1999)
- 7) 鶴田治雄, 草野一, 加藤善徳, 大田正雄, 平野耕一郎: 酸性雨に関する調査研究報告書 (横浜市環境科学研究所), 1993, 119