

多摩川流域における雨水および 大気環境中の酸性物質の挙動

1 9 8 7 年

大 熊 貞 雄

東京電機大学工学部教授

目 次

Abstract	1
1. 酸性雨についての理論	1
1-1 気相中の酸化反応	1
1-2 雲の中での酸化反応	1
2. 多摩川流域における雨水サンプリングの設定とサンプリング方法	2
2-1 時間別降水量試料サンプリング方法	2
2-2 地域別降水量試料サンプリング方法	2
2-3 測定方法の組立	3
3. 過酸化水素 H_2O_2 の生因と大気中濃度	4
3-1 過酸化水素 H_2O_2 の分析	4
3-2 ルミノール化学発光を利用した過酸化水素濃度定量の理論	4
4. 電導度によるトータル陽イオン濃度	5
5. 測定方法	7
5-1 過酸化水素濃度分析方法	7
5-2 トータル陽イオン濃度分析方法	7
6. 測定結果および考察	20
6-1 イオン交換処理法の確認	20
6-2 実際の雨水への応用	21
6-3 雨水中過酸化水素濃度	22
6-4 トータル陽イオン濃度と pH	26
6-5 神田, 多摩および奥多摩における雨の比較	31
6-6 イオン交換処理法の検討	32
7. 総 括	33
参 考 文 献	33

Abstract

本研究は、全世界で重要課題として、近年とくに注目を集めつつある酸性雨について、多摩川流域における現況および、その原因物質の雨水および大気環境中での挙動を解明することを目的とした。多摩川流域の特性を網羅するために、三点の観測地を設定し、定期的に採取分析を行った。その季節および地域変動から、夏期には光化学反応による影響が少くなり、また都心部に近いほど酸性分を中和する塩基性分が排出されることと、酸性分の生成には、ある程度のための移流時間の要することが結論された。あわせて酸化性物質として重要な過酸化水素の生因を追跡し、その定量法について、簡便かつ正確な方法を開発した。また、本研究においては、水素イオン置換型陽イオン交換樹脂を用いることにより、その処理前後におけるpHおよび電気伝導度の変化からトータル陽イオン濃度を測定する方法を実用化した。この方法は、雨水の組成の総合的評価指標として、簡便かつ有用な方法であり、斯界における今後の活用が期待できる。多摩川流域における酸性物質の現状を明らかにした本研究の成果は、酸性物質による環境汚染対策上にも基礎的情報として、きわめて有益なものと思われる。

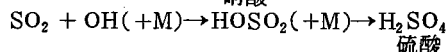
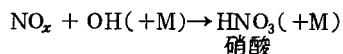
1 酸性雨についての理論

大気中には約330 ppmの二酸化炭素CO₂を含んでいる。この二酸化炭素によって、雨水は約5.6のpH値を示す。したがって酸性雨とはpHが5.6以下のものを指すと考えるべきである。雨水中の陽イオンとしては、水素イオンH⁺、アンモニウムイオンNH₄⁺、ナトリウムイオンNa⁺、カルシウムイオンCa²⁺、およびマグネシウムイオンMg²⁺などが、陰イオンとしては塩素イオンCl⁻、硫酸イオンSO₄²⁻および硝酸イオンNO₃⁻などが挙げられる。陰イオンは、硫酸イオンと硝酸イオンとで85%を占めているとされている。

酸性雨の生因は、大気中に放出された硫黄および窒素酸化物から複雑な酸化反応過程を経て生成した硫酸と硝酸が主要なものと考えられる。

1-1 気相中の酸化反応、

亜硫酸ガスSO₂と酸化窒素NO_xの酸化は、おもにつきのような反応である。



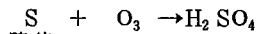
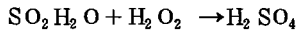
((+M)は金属イオンが触媒として働いていることを示している。)

HNO₃は蒸気圧が高いので、おもにガス状で存在しているが、H₂SO₄はエアロゾルとして存在する。

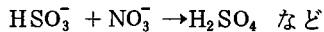
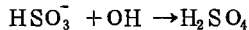
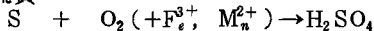
1-2 雲の中での酸化反応、

亜硫酸ガスは水滴中でオゾンO₃および過酸化水素H₂O₂による酸化が行われる。その際、鉄イオン

Fe^{3+} やマンガンイオン Mn^{2+} などの金属イオン(+M)が触媒作用を示す。

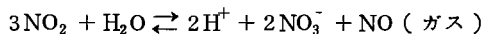
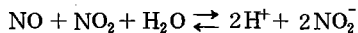
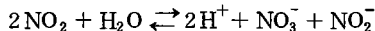


硫黄



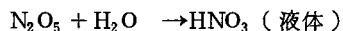
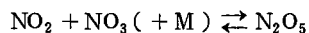
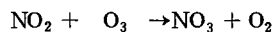
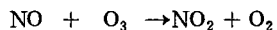
室内実験で液体中における O_3 、 H_2O_2 および O_2 などによる酸化反応速度を調べたところ、 O_3 と H_2O_2 は気相中のそれより100倍以上であり、かつpHが5.8より低い場合は、 H_2O_2 は O_3 より SO_4^{2-} すなわち H_2SO_4 の生成率が大きいとの報告がある。

NO_x の酸化過程では、 NO と NO_2 は水に溶けて次のような反応が考えられる。



NO と NO_2 の水への溶けこみは、 SO_2 より極めて遅い。また、金属イオンによる液相での反応速度も小さい。雲の水のなかでの酸化過程の推移は、酸性雨の生成に影響の少ないものと考えられる。

NO_x の液相で HNO_3 へ移行する反応として次の反応が考えられる。気相中で NO_x が N_2O_5 を生成し、水滴中に溶け込んで HNO_3 を生成する。



2 多摩川流域における雨水サンプリングの設定場所とサンプリング方法

2-1 時間別降水量試料のサンプリング方法

時間別降水量は、東京都千代田区神田錦町3にある東京電機大学5号館屋上で1時間ごとにサンプリングを行った。4.7.5×28.5cmの大型、プラスチック容器を用いて採取を行った。

2-2 地域別降水量試料のサンプリング方法

地域別試料の採取は、多摩川流域にあたる東京都内の奥多摩(小河内ダム)、多摩(東京都施設)、および神田(東京電機大学5号館屋上)の3地点で行った。3地点は図1に示した。サンプリングのための容器を図2および図3に示した。採取は約1ヶ月毎に継続的に行った。

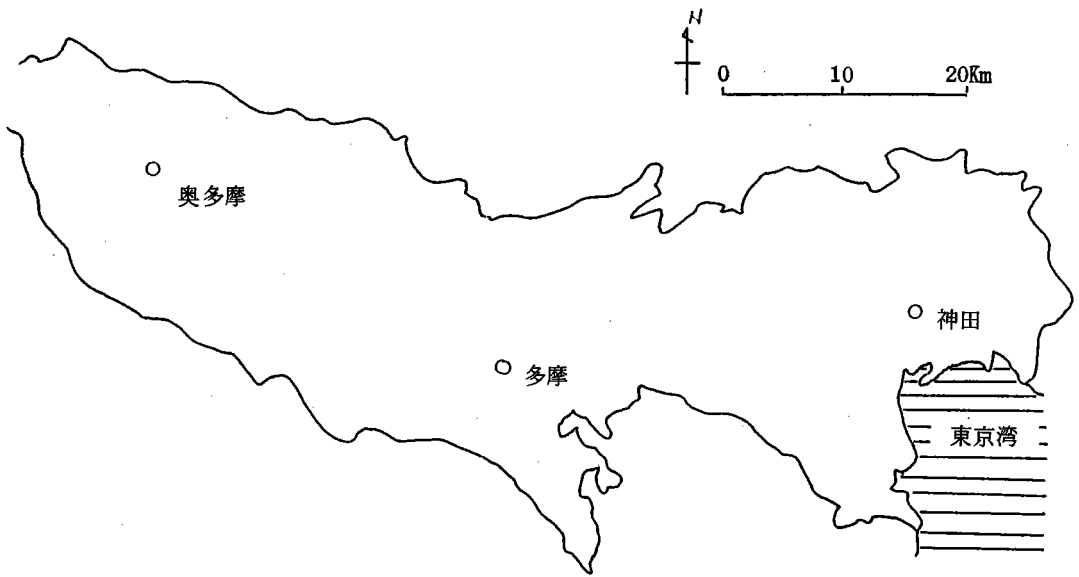


図1 雨水採取地点（東京都内）

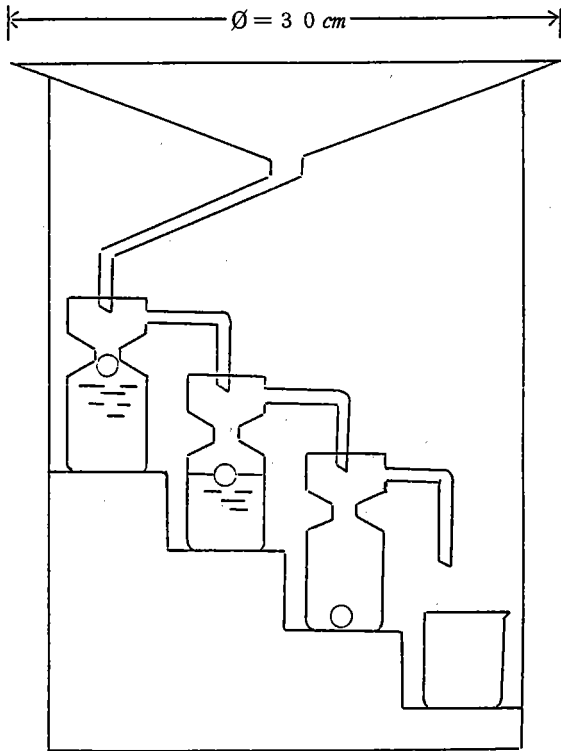


図2 降水量別雨水捕集装置

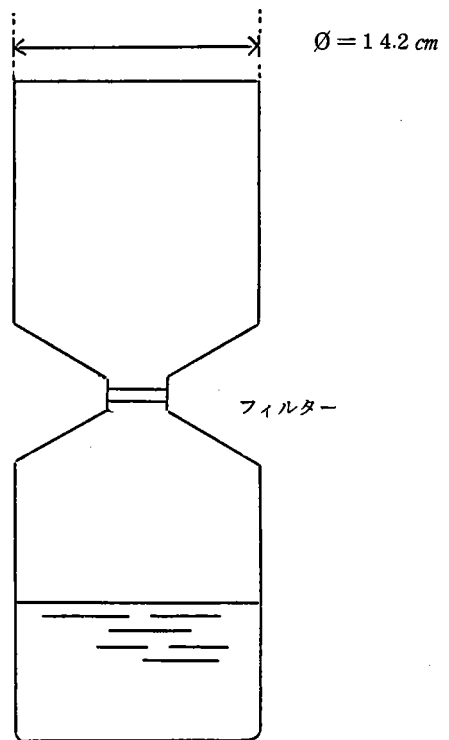


図3 地域別雨水捕集用ポリびん

2-3 測定方法の組立

雨水は時間別、降水量別、および地域別の3通りの方法で組立てた。

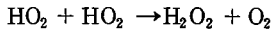
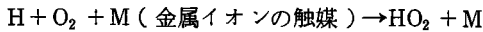
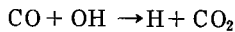
表1に示した。なお過酸化水素 H_2O_2 は、分解しやすいので、その測定のための試料は時間別降水試料のみとした。

表1. 測定項目

項 目	時間別	降水量別	地域別
降 水 量	○		○
水 素 イ オ ン 濃 度	○	○	○
トータル陽イオン濃度 (水素イオン濃度変化による)	○	○	○
トータル陽イオン濃度 (伝導度変化による)	○	○	○
H_2O_2 濃 度	○		

3 過酸化水素 H_2O_2 の生因と大気中濃度

H_2O_2 は SO_2 の酸化に重要な役割を果たしているが、気相でアルデヒド(-CHO)、一酸化炭素(CO)および炭化水素の酸化過程で、次のような反応で生成する。



一方、 H_2O_2 は光分解やOHという反応で消滅していくが、水に非常に溶けやすいので、水溶性エアロゾルなどに取りこまれていくことも十分考えられる。液相では、 HO_2 が溶けこんで H_2O_2 が生成される。 H_2O_2 は清浄気中では数 ppb の濃度レベルで存在することが明らかにされているが、水への溶解性が O_3 、 O_2 と比較すると大きいために、雲霧雨滴中には数 + ppb から ppm レベルの H_2O_2 が観測されている。また、その濃度は、夏に高く、冬に低いという季節変化が得られたという報告もあり、 H_2O_2 の光化学反応による生成を考えれば、普遍的な現象であると考えられる。

3-1 過酸化水素 H_2O_2 の分析

オードソックスの過酸化水素の分析には、過マンガン酸カリウムによる反応の利用が、よく知られているが、大気中の微量の過酸化水素の定量には適当でない。

3-2 ルミノール化学発光を利用した過酸化水素濃度定量の理論

ルミノール(3-アミノフタル酸ヒドラジド)は、1982年、Lommelにより、最も強い発光性を有するものとして発見された。

ルミノールは白色と黄色の2種の異性体を持ち、白色のものは黄色のものより安定である。黄色の異性体の溶液は、酸性溶液および中性溶液で蛍光の発生もなく、アルカリ性では蛍光もない。白色のルミノール溶液は弱酸性および中性溶液で青色蛍光を発し、アルカリ性では蛍光は急に失色するが、酸

化剤により発光する。ルミノール系の化学発光機構は複雑で、条件により反応生成物が異なる。図4に、反応機構として考えられるものを示した。ルミノール溶液は、強アルカリ性で過酸化水素、オゾン、次亜塩素酸塩、およびヘキサシアン鉄(III)酸塩などの酸化剤によると、太陽光の中でも観察できる青紫色の発光がある。この反応の場合、ヘミンなどの鉄錯塩、2価の銅イオン、およびその他酸化触媒が存在すると、さらに発光を強めるが、逆に尿酸の存在は発光を弱める。また3価のコバルトの酸化物 Co_2O_3 が存在すれば、空気中でも発光する。この発光は水溶液のみならず、DMF、DMSOおよびMMPAなどの溶剤の中でも同様に起きる。発光は単純な1個のピークをもち、水溶液では 242nm 、DMSOで 485nm であるが、両者の混合溶液では、どちらよりも少し長い波長に移動する。フルオレッセンおよびローダミンなどの蛍光色素を加えると、化学発光はよく蛍光に変る。また、ルミノールは血痕の鑑識試薬として用いられている。以上のことからルミノールは過酸化水素の定量試薬として有効である。

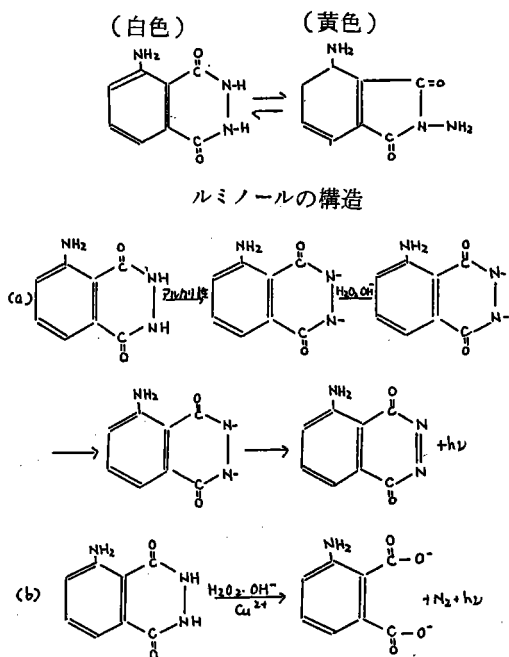


図4. ルミノールの構造とルミノール反応の機構

図4. ルミノールの構造とルミノール反応の機構

4 電導度によるトータル陽イオン濃度

雨水中には、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- および Cl^- の8成分と、 H^+ と HCO_3^- のうち1成分、合計9成分が含まれ、陽イオン総当量と陰イオンの総当量は等しく、イオンのバランスがとれていることが知られている。水素イオン濃度とトータル陽イオン濃度を測定することにより、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- および Cl^- の合計当量濃度を評価することが可能である。本研究では、雨水を H^+ 置換型陽イオン交換樹脂を通過させて、雨水中の陽イオンをすべて水素イオンに置換し、その液体の電導度を測定する。この電導度の値から陽イオンの総当量濃度を算出する。これは、水素イオンの当量伝導度に対して、他の陽イオンの当量伝導度がほぼ一定の範囲内にあり、かつ一桁小さな値であることにもとづいている。表2に、それらの関係を示している。一般に、数種類の溶質を含む溶液の伝導度 K は

$$K = \sum \Lambda C \quad (1)$$

で表わされる。

ただし、 Λ は当量伝導度、 C は当量濃度である。

陽イオン交換前後の電気伝導度をそれぞれ K_1 、 K_2 とすると次式が成立する。

$$K_1 = A_a C_a + A_s C_s \quad (2)$$

$$K_2 = A_a C_a + A_a C_s \quad (3)$$

ただし、 A_a, A_s は酸性成分、塩基性成分の当量伝導度、 C_a, C_s はそれぞれの当量濃度 C_s が次のように得られる。

$$C_s = (K_2 - K_1) / (A_a - A_s) \quad (4)$$

$$C_a = \frac{K_1 A_a - K_2 A_s}{A_a (A_a - A_s)} \quad (5)$$

これは H^+ の当量伝導度と比較して他の陽イオンの当量伝導度が、ほぼ一定の範囲内にあり、なおかつ一桁の小さな値であるに基づいている。

pH が 5.6 以上のアルカリ性の雨水では H^+ でなく炭酸水素イオン HCO_3^- が含まれているので、イオン交換後は、塩は酸に変わり、 HCO_3^- は CO_2 に変わる。 CO_2 は伝導度に寄与しないので、イオン交換前後の伝導度は次式のようなになる。

$$K_1 = A_s C_s + A_b C_b \quad \dots\dots\dots(6)$$

$$K_2 = A_a C_s \quad \dots\dots\dots(7)$$

$$(7) \text{式から } C_s = K_2 / A_a \quad \dots\dots\dots(8)$$

となる。

A_b, C_b はアルカリ成分の当量伝導度および当量濃度である。 A_b は、 HCO_3^- の当量伝導度 (0.0445) とトータル陽イオンの平均当量伝導度の和で表され、 $A_b = 0.111$ である。

また、二酸化炭素の留分 (α) の寄与する項を (2) (3) 式に付して次のようになる。

$$K_1 = A_a C_a + A_s C_s + \alpha A_{CO_2} C_{CO_2} \quad \dots\dots\dots(9)$$

$$K_2 = A_a (C_a + C_s) + \alpha A_{CO_2} C_{CO_2} \quad \dots\dots\dots(10)$$

$$\alpha = \frac{-(K_1 + C_a) - [(K_1 + C_a)^2 + 4K_1 C_{CO_2}]^{1/2}}{2 C_{CO_2}} \quad \dots\dots\dots(9)$$

α は交換後の CO_2 の留分であり、 K_1 は水に溶けた二酸化炭素のイオン交換前の解離定数である。 $C_{CO_2} = 0.03$ (mmol/L), $C_s = 0.02$ (megui/L) とした溶液について調べ、(2) と (3) 式より求めた C_s と C_a を交換した。両者に大きな違いのないことから、 CO_2 の影響は無視して差支えない

表 2 典型的な雨水中のイオン (濃度と当量伝導度)

イオン	Ci. (megui·L ⁻¹)	λ_i (S·cm ² /megui)
H ⁺	0.067±0.005	0.3499
Na ⁺	0.004±0.001	0.0502
K ⁺	0.001±0.001	0.0735
NH ₄ ⁺	0.023±0.002	0.0734
Ca ²⁺	0.010±0.001	0.0595
Mg ²⁺	0.003±0.001	0.0531
陽イオンの平均	—————	0.0663 ±0.0030
OH ⁻	—————	0.1976
SO ₄ ²⁻	0.067±0.005	0.0800
NO ₃ ⁻	0.030±0.003	0.0714
Cl ⁻	0.005±0.001	0.0764
HCO ₃ ⁻	—————	0.0445
陰イオンの平均	—————	0.0774 ±0.0062

表 3 二酸化炭素の影響

$$C_s = 0.0200 \text{ megui } L^{-1}$$

$$C_{CO_2} = 0.0300 \text{ megui } L^{-1}$$

仮定 Ca megui, L ⁻¹	計 算 値	
	Ca megui, L ⁻¹	Cs megui, v L ⁻¹
0.1000	0.1002	0.0198
0.0800	0.0802	0.0198
0.0600	0.0603	0.0197
0.0400	0.0404	0.0196
0.0200	0.0208	0.0192

……………計算値

と考えられる。(表3 参照)

5 測定方法

5-1 過酸化水素濃度分析方法

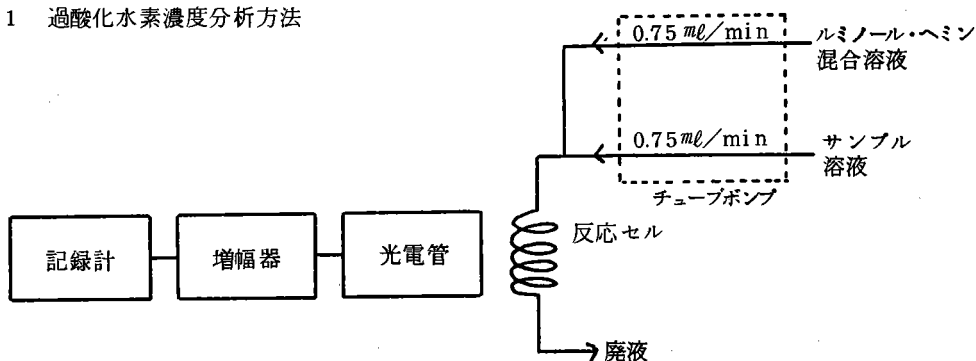


図5 ルミノール化学発光による H_2O_2 測定装置の概要

ルミノール溶液と過酸化水素 H_2O_2 との反応による化学発光を利用して H_2O_2 の濃度を求めた。ルミノール溶液は水酸化ナトリウムによりアルカリ性にし、触媒(ヘミン)と混合して用いた。測定装置の模式図を図5に示した。2本のタイゴンチューブを用い、1本にルミノールと触媒の混合溶液、1本に H_2O_2 のサンプルをチューブポンプにより毎分0.75 mlの速度で反応室に注送する。反応室はパイレック製ガラス管をラセン状に巻いたものであり、このなかでルミノールと触媒の混合溶液とサンプル溶液の混合によって生じる発光を、オゾン測定装置を改造した装置で検知し、光の強度をチャートレコーダーに記録した。 H_2O_2 標準溶液を流したときの指示値により検量線を求め、これと照合することにより、サンプル溶液中の H_2O_2 濃度を求めた。校正用の H_2O_2 の標準溶液は測定日ごとに調整した。 H_2O_2 ストック溶液のファクターを過マンガン酸カリウム $KMnO_4$ 滴定により求め、これをメスフラスコを用いて希釈した。100 ppmの H_2O_2 ストック溶液は、31.0%の市販試薬溶液より3.33 mlとり100 mlに希釈して調整した。また、ストック溶液を1000倍に希釈することにより100 ppbの H_2O_2 溶液も調整できた。使用した薬品は、すべて特級試薬を用いた。ルミノール反応については図6、使用薬品については表4、使用器具については表5に示した。

5-2 トータル陽イオン濃度分析方法

濃度が、 1×10^{-2} 、 3×10^{-3} 、 1×10^{-3} 、

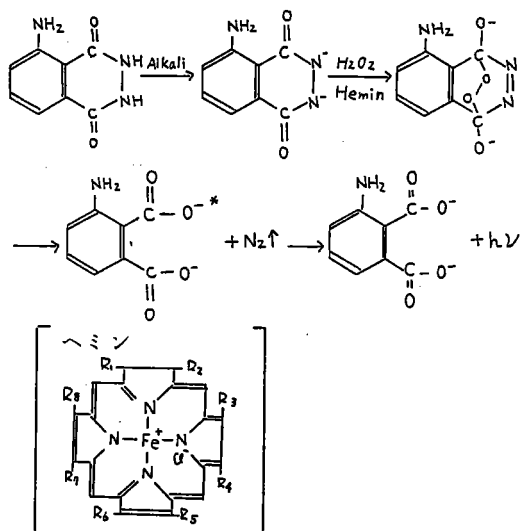


図6 ルミノールの反応経過とヘミンの構造

表4 使用薬品

- a ルミノール
和光純薬工業
 $\text{NH}_2\text{CONHCO} = 177.16$
- b ヘミン
SIGMA CHEMICAL CO
- c 過酸化水素
三菱瓦斯化学
 $\text{H}_2\text{O}_2 = 340.2, 31\% \text{ 溶液}$
- d 過マンガン酸カリウム
和光純薬工業
 $\text{KMnO}_4, 1/40\text{N}, \text{Factor} = 1.004$
- e 水酸化ナトリウム
和光純薬工業
 $\text{NaOH} = 40.00$

表5 使用器具

- a チューブポンプ
紀本電子製
- b 光電管
浜松テレビ製 R-268型
- c 増幅器
紀本電子製 オゾン測定装置
UFB-6型改造 CLASS 1.5
- d レコーダー
日立製 056-3001型
- e チューブ
米国, Technicon Instruments
corporation 製
Flow Rated Pump Tube
流速 1.20 ml/min

5×10^{-4} および 1×10^{-4} (mol/L) の塩化カリウム溶液 KCl を調整し、おのおのについて水素イオン濃度と電気伝導度をそれぞれ水素イオン濃度分析計と電気伝導計を用いて測定した。つぎに、各試料を陽イオン交換樹脂カラムを通過させ、水素イオン濃度と電気伝導度を測定したイオン交換樹脂はH型を使用した。

カラムの模式図を図7に、使用装置は表6に示した。実際の雨水試料についても、同様の測定を行った。

表6 使用装置

- a 水素イオン濃度分析計
東亜電波工業製
DIGITAL pH METER MODEL
HM-20B
- b 電気伝導度計
電気化学計器製 卓上デジタル導電率計
AO-6型
- c 陽イオン交換樹脂カラム
室町化学工業製 ムロマックミニカラムM
液溜槽容量 10 ml
カラム容量 25 ml

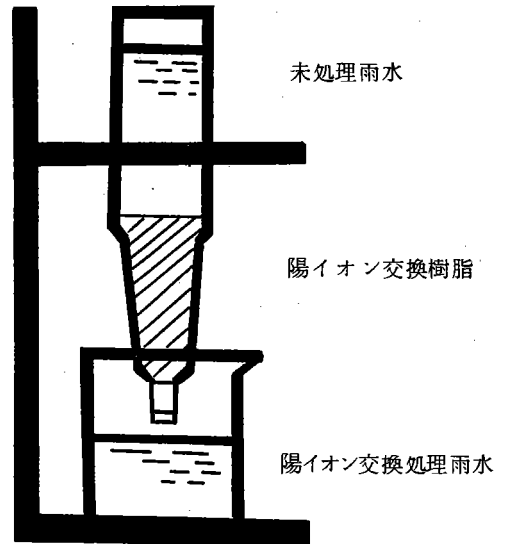


図7 イオン交換カラム

表7 KCI溶液による、イオン交換処理方法の確認

重量基準濃度 〔mol/L〕	伝導度〔 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 〕			pH		伝導度から 求めた濃度 〔equiv/L〕	pHから 求めた濃度 〔equiv/L〕
	イオン交換前		イオン 交換後	イオン 交換前	イオン 交換後		
	理論値	実験値					
1×10^{-2}	1.43×10^3	1.47×10^3	4.18×10^3	5.40	2.04	9.57×10^{-3}	9.12×10^{-3}
3×10^{-3}	431	433	1.28×10^3	5.43	2.57	2.99×10^{-3}	2.69×10^{-3}
1×10^{-3}	146	153	428	5.46	3.04	9.71×10^{-4}	9.12×10^{-4}
5×10^{-4}	73.9	75.5	224	5.47	3.33	5.25×10^{-4}	4.65×10^{-4}
1×10^{-4}	14.8	17.7	56.1	5.47	4.00	1.36×10^{-4}	1.00×10^{-4}

表8 時間別降水試料測定結果(1)

日	時間	降水量 〔mm〕	pH	Cs (pH) 〔 $\times 10^5$ equiv/L〕	Cs (E.C) 〔 $\times 10^5$ equiv/L〕	H ₂ O ₂ 濃度 〔ppb〕	As (S・ml/mequiv)	-logCa
4月10日	9-10	0.289	6.70	102	105	79.78	0.137	—
4月11日	13-14	2.26	4.02	38.3	43.2	75.45	0.108	4.14
	14-15	1.17	4.24	11.6	12.4	136.35	0.125	—
	15-16	1.34	4.39	54.8	60.1	143.26	0.117	—
4月15日	11-12	2.30	4.40	30.7	35.1	47.40	0.104	4.48
	14-15	0.0889	4.22	81.1	87.6	38.52	0.121	—
4月19日	9-10	1.01	4.90	13.5	10.7	27.31	0.202	4.55
	10-11	0.72	4.08	11.2	12.3	198.69	0.117	4.03
	11-12	0.65	4.34	12.4	13.5	127.76	0.118	4.27

表9 時間別降水試料測定結果(2)

日	時間	降水量 〔mm〕	pH	Cs (pH) 〔 $\times 10^5$ equiv/L〕	Cs (E.C) 〔 $\times 10^5$ equiv/L〕	H ₂ O ₂ 濃度 〔ppb〕	As (S・ml/mequiv)	-logCa
4月19日	12-13	0.44	4.24	16.1	16.8	65.93	0.132	4.09
	13-14	2.12	4.26	8.63	9.54	52.39	0.114	4.20
	14-15	0.087	4.06	31.1	35.7	6.63	0.102	3.93
4月21日	17-18	0.55	5.00	10.1	10.9	85.36	0.122	4.41
4月22日	8-9	0.32	4.84	—	—	153.5	—	—
	9-10	1.14	4.44	—	—	20.76	—	—
	12-13	0.57	4.21	41.4	47.2	420.91	0.107	4.30
	13-14	0.12	3.86	75.3	10.1	815.07	0.046	4.24
	16-17	3.17	4.11	27.7	33.1	281.5	0.089	4.23

表10 時間別降水試料測定結果(3)

日	時間	降水量 [mm]	pH	Cs (pH) ($\times 10^{-5}$ equiv/L)	Cs (E.C) ($\times 10^{-5}$ equiv/L)	H ₂ O ₂ 濃度 [ppb]	As (S·cm/mequiv)	-log Ca
4月22日	17-18	1.90	4.30	16.4	16.4	1128.9	0.041	4.47
4月28日	12-13	3.86	4.51	5.04	5.04	863.9	0.121	4.38
	13-14	4.08	4.90	4.11	4.11	372.4	0.048	4.88
	14-15	3.66	4.99	3.65	3.65	103.0	0.069	4.99
	15-16	2.55	5.03	5.52	5.52	132.5	0.054	6.02
	16-17	2.41	4.81	4.91	4.91	74.6	0.038	5.16
5月6日	16-17	2.87	5.65	8.69	8.69	885.0	0.139	—
	17-18	6.04	5.27	6.07	6.07	327.2	0.071	5.33
	18-19	8.75	5.08	2.40	2.40	94.7	0.045	5.01

表11 時間別降水試料測定結果(4)

日	時間	降水量 [mm]	pH	Cs (pH) ($\times 10^{-5}$ equiv/L)	Cs (E.C) ($\times 10^{-5}$ equiv/L)	H ₂ O ₂ 濃度 [ppb]	As (S·cm/mequiv)	-log Ca
5月14日	14-15	0.04	4.65	8.49	9.14	8429.4	0.122	—
	15-16	0.22	4.71	1.36	1.50	1066.7	0.115	4.14
	16-17	5.77	5.31	16.5	18.3	1013.4	0.113	5.10
	17-18	2.75	5.39	9.83	10.5	8353.8	0.125	4.99
5月20日	12-13	3.84	4.69	7.08	7.60	262.7	0.123	4.66
	13-14	1.23	4.80	7.97	8.59	145.3	0.122	4.71
	14-15	1.95	4.63	6.17	6.68	368.6	0.121	4.57
	15-16	1.35	4.72	5.86	6.57	484.6	0.109	4.67
	16-17	0.04	4.56	4.97	5.51	661.2	0.113	4.21

表12 時間別降水試料測定結果(5)

日	時間	降水量 [mm]	pH	Cs (pH) ($\times 10^{-5}$ equiv/L)	Cs (E.C) ($\times 10^{-5}$ equiv/L)	H ₂ O ₂ 濃度 [ppb]	As (S·cm/mequiv)	-log Ca
5月20日	17-18	1.44	4.83	7.85	7.46	372.4	0.158	4.62
5月21日	11-12	0.02	3.87	1.95	1.16	355.3	0.259	3.28
	13-14	1.08	3.66	3.44	3.53	191.7	0.136	3.65
	14-15	0.42	3.76	3.51	3.60	243.1	0.136	3.75
	15-16	3.03	3.91	9.58	9.19	178.7	0.155	3.90
	16-17	1.56	3.69	1.51	1.48	194.1	0.148	3.65
	17-18	2.28	3.89	1.28	1.37	286.3	0.124	3.88
5月30日	10-11	0.004	3.67	5.54	5.30	414.7	0.157	—
	11-12	0.036	4.87	1.54	1.70	236.8	0.114	—

表 13 時間別降水試料測定結果(6)

日	時間	降水量 [mm]	pH	Cs (pH) ($\times 10^{-5}$ equiv/L)	Cs (E. C) ($\times 10^{-5}$ equiv/L)	H ₂ O ₂ 濃度 [ppb]	As (S·cd/mequiv)	-log Ca
5月30日	12-13	0.07	4.82	98.5	110	236.8	0.112	—
	13-14	0.39	4.67	41.5	42.0	73.0	0.141	4.54
	15-16	0.02	4.36	25.9	26.3	702.9	0.134	3.81
	10-11	0.17	4.38	65.0	83.0	2212.2	0.066	4.66
6月6日	11-12	0.26	4.55	99.6	93.2	1276.5	0.048	—
	12-13	0.25	4.56	79.4	93.6	701.5	0.081	—
	13-14	0.21	4.66	51.5	54.8	439.5	0.126	4.53
	14-15	0.60	4.32	25.4	25.4	209.8	0.145	4.24
	17-18	0.91	4.25	44.5	44.5	404.5	0.157	—

表 14 時間別降水試料測定結果(7)

日	時間	降水量 [mm]	pH	Cs (pH) ($\times 10^{-5}$ equiv/L)	Cs E. C) ($\times 10^{-5}$ equiv/L)	H ₂ O ₂ 濃度 [ppb]	As (S·cd/mequiv)	-log Ca
6月7日	11-12	0.28	4.51	57.2	57.3	4574.1	0.143	4.45
	12-13	0.50	4.27	29.3	22.0	3728.5	0.118	4.27
	14-15	0.50	4.34	65.7	56.9	2760.6	0.138	4.16
	15-16	0.69	4.21	26.2	28.2	2580.8	0.122	4.16
6月21日	11-12	1.17	4.68	87.0	30.7	1375	0.327	4.69
	12-13	1.24	4.05	46.0	17.6	1673	0.312	4.36
	13-14	0.68	4.27	57.7	18.4	1938	0.337	4.46
	14-15	0.47	3.83	64.6	19.6	2070	0.341	4.13
	15-16	1.11	3.84	79.3	17.6	1224	—	4.17

表 15 時間別降水試料測定結果(8)

日	時間	降水量 [mm]	pH	Cs (pH) ($\times 10^{-5}$ equiv/L)	Cs (E. C) ($\times 10^{-5}$ equiv/L)	H ₂ O ₂ 濃度 [ppb]	As (S·cd/mequiv)	-log Ca
6月23日	10-11	0.13	4.18	91.1	64.0	784.0	0.228	3.76
6月30日	10-11	7.64	5.13	2.42	2.98	96.6	0.079	5.53
	11-12	0.58	5.00	17.2	17.1	512.4	0.146	4.95
	13-14	0.53	4.08	28.8	28.1	286.5	0.151	4.05
	14-15	0.65	4.20	43.2	22.9	516.0	0.177	4.20
	15-16	0.27	4.70	56.9	64.6	118.9	0.106	—
7月2日	13-14	0.03	5.03	39.8	23.8	515.0	0.254	4.99
	14-15	0.33	4.37	75.2	31.7	1444	0.258	4.61
	15-16	0.33	4.16	82.2	35.6	959.9	0.304	4.16

表 16 時間別降水試料測定結果(9)

日	時間	降水量 [mm]	pH	Cs (pH) ($\times 10^5$ eguiv/L)	Cs (E.C) ($\times 10^5$ eguiv/L)	H ₂ O ₂ 濃度 [ppb]	As (S·cm/meguiv)	-log Ca
7月2日	16-17	3.22	4.19	19.9	9.86	635.9	0.286	4.42
7月7日	14-15	0.23	5.28	47.3	51.2	477.3	0.121	—
7月16日	11-12	0.37	4.09	37.6	22.4	112.2	0.259	4.08
7月22日	10-11	0.015	4.40	65.2	25.4	122.5	0.317	3.30
	11-12	0.033	4.02	38.3	35.1	419.3	0.168	4.02
	12-13	0.004	5.28	70.3	54.6	609.4	0.207	3.30
8月4日	10-11	3.25	5.40	75.4	7.81	165.4	0.134	5.28
	11-12	5.55	5.19	5.24	6.40	8.64	0.082	5.81
	12-13	9.35	5.27	2.41	3.39	9.54	0.029	5.78

表 17 時間別降水試料測定結果(10)

日	時間	降水量 [mm]	pH	Cs (pH) ($\times 10^5$ eguiv/L)	Cs (E.C) ($\times 10^5$ eguiv/L)	H ₂ O ₂ 濃度 [ppb]	As (S·cm/meguiv)	-log Ca
8月4日	13-14	13.75	5.38	1.98	3.04	24.3	—	5.91
	14-15	8.41	5.47	2.90	4.00	15.3	0.036	—
9月2日	10-11	0.61	5.69	33.1	33.0	24.4	—	—
	12-13	1.41	5.68	25.7	26.0	34.5	—	—
	13-14	0.15	5.58	77.4	76.3	137.8	0.148	3.83
	14-15	0.33	6.27	43.7	42.6	10.0	—	—
9月16日	11-12	1.31	4.17	19.3	21.5	334.2	0.113	4.11
	12-13	1.37	4.27	18.1	21.3	371.7	0.093	4.31
	13-14	2.10	4.33	10.1	10.4	464.0	0.136	4.30

表 18 時間別降水試料測定結果(11)

日	時間	降水量 [mm]	pH	Cs (pH) ($\times 10^5$ eguiv/L)	Cs (E.C) ($\times 10^5$ eguiv/L)	H ₂ O ₂ 濃度 [ppb]	As (S·cm/meguiv)	-log Ca
9月17日	12-13	0.05	5.12	49.4	—	101.4	—	2.93
	13-14	0.21	5.09	33.1	24.7	811.4	0.406	3.37
	14-15	0.16	5.20	44.7	—	533.9	—	2.95
9月20日	12-13	0.51	3.36	63.5	65.4	110.7	0.136	3.35
	13-14	0.12	3.43	10.7	11.1	683.5	0.136	3.41
	14-15	0.14	3.49	16.3	18.0	142.7	0.113	3.65
9月29日	10-11	0.64	4.94	26.4	28.9	250.1	0.117	4.76
	12-13	0.01	4.51	51.0	58.7	1895.7	0.101	—
	13-14	0.14	4.74	87.3	95.8	318.9	0.103	5.13

表 19 時間別降水試料測定結果(12)

日	時間	降水量 [mm]	pH	Cs (pH) ($\times 10^{-5}$ equiv/L)	Cs (E.C) ($\times 10^{-5}$ equiv/L)	H ₂ O ₂ 濃度 [ppb]	As (S·cm/mequiv)	-logCa
9月29日	14-15	0.14	4.74	87.3	95.8	318.9	0.117	
10月10日	10-11	0.09	4.79	124	132	95.7	0.127	4.67
	11-12	1.14	5.24	15.6	15.9	462.5	0.149	5.03
	12-13	0.48	5.15	31.6	31.6	884.4	0.199	5.12
	13-14	1.08	4.96	22.4	22.8	154.6	0.183	4.81
	14-15	3.44	4.81	82.2	80.9	462.5	0.149	4.68
10月7日	10-11	0.38	4.23	28.0	29.1	39.9	0.133	4.27
10月11日	10-11	0.56	4.07	36.2	38.8	63.2	0.123	4.09
	11-12	1.92	4.64	12.5	14.3	20.4	0.104	4.79

表 20 時間別降水試料測定結果(13)

日	時間	降水量 [mm]	pH	Cs (pH) ($\times 10^{-5}$ equiv/L)	Cs (E.C) ($\times 10^{-5}$ equiv/L)	H ₂ O ₂ 濃度 [ppb]	As (S·cm/mequiv)	-logCa
10月11日	12-13	4.20	5.03	3.97	5.05	3.17	0.066	5.04
	13-14	1.98	5.04	7.80	9.29	9.68	0.090	5.31
	14-15	0.93	4.93	10.1	10.5	13.8	0.132	4.86
10月22日	10-11	0.69	4.44	29.5	34.0	20.8	0.101	4.56
	11-12	0.15	4.41	40.8	55.3	27.9	0.043	5.37
12月3日	10-11	0.38	4.96	30.5	34.5	0.15	0.107	5.87
	11-12	0.39	5.34	29.1	32.9	0.28	0.107	5.45
	12-13	0.49	4.44	17.7	19.7	24.4	0.112	5.68
	13-14	1.18	4.64	8.42	8.69	16.0	0.135	4.51

表 21 降水量別試料測定結果(1)

期 間	降水量 [mm]	pH	Cs (pH) [$\times 10^{-5}$ equiv/L]	Cs (E. C) [$\times 10^{-5}$ equiv/L]
4月1日 4月5日	0~2	6.64	129	107
	2~4	6.07	145	119
4月5日 4月11日	0~2	4.59	59.1	59.7
	2~4	4.77	12.4	6.15
	4~6	4.66	24.7	30.9
4月15日 4月16日	0~2	5.77	60.3	69.1
	2~4	5.31	30.4	35.2
	4~6	5.01	21.4	25.9
	6~	5.77	21.4	22.5
4月16日 4月19日	0~2	5.60	115	125
	2~4	5.16	35.6	39.1
	4~6	4.80	15.4	15.4
	6~	4.45	16.9	88.2

表 22 降水量別試料測定結果(2)

期 間	降水量 [mm]	pH	Cs (pH) [$\times 10^{-5}$ equiv/L]	Cs (E. C) [$\times 10^{-5}$ equiv/L]
4月19日 4月21日	0~2	6.13	100	106
	2~4	5.47	75.5	79.5
	4~6	6.38	159	172
4月21日 4月22日	0~2	5.60	66.1	74.5
	2~4	5.61	87.1	10.2
	4~6	5.14	79.9	93.6
	6~	4.73	28.3	33.5
4月23日 4月28日	0~2	6.33	174	186
	2~4	5.43	22.5	27.1
	4~6	5.48	94.4	10.6
	6~	5.43	68.7	8.23
5月1日 5月6日	0~2	4.90	45.5	50.7
	2~4	5.43	64.2	74.6
	4~6	4.55	22.9	26.4
	6~	4.66	21.3	25.1

表 23 降水量別試料測定結果(3)

期 間	降 水 量 [mm]	pH	Cs (pH) [$\times 10^{-5}$ equiv/L]	Cs (E.C) [$\times 10^{-5}$ equiv/L]
5月6日 5月7日	0~2	5.04	2.48	1.59
	2~4	5.48	10.1	10.3
	4~6	4.64	8.42	9.33
	6~	4.94	5.58	4.10
5月12日 5月14日	0~2	6.31	19.5	20.8
	2~4	5.83	60.3	63.5
	4~6	5.63	17.8	19.4
	6~	5.74	17.8	19.7
5月16日 5月20日	0~2	6.07	10.5	11.1
	2~4	5.38	7.53	8.27
	4~6	5.28	3.94	4.67
	6~	4.75	6.17	7.07

表 24 降水量別試料測定結果(4)

期 間	降 水 量 [mm]	pH	Cs (pH) [$\times 10^{-5}$ equiv/L]	Cs (E.C) [$\times 10^{-5}$ equiv/L]
5月21日	0~2	4.18	69.3	72.4
	2~4	4.15	21.1	25.1
	4~6	3.89	23.4	25.3
	6~	3.89	12.2	14.2
5月26日 5月30日	0~2	5.82	16.2	17.0
	2~4	5.49	43.3	47.3
	4~6	5.47	10.9	11.6
	6~	5.27	40.3	49.4
6月5日 6月7日	0~2	6.30	14.5	14.8
	2~4	5.41	40.4	43.6
6月7日 6月9日	0~2	4.59	35.2	34.1
	2~4	5.71	14.6	15.6
	4~6	4.90	21.7	23.7
	6~	5.07	26.1	26.3

表 25 降水量別試料測定結果(5)

期 間	降水量 [mm]	pH	Cs (pH) ($\times 10^5$ eguiv/L)	Cs (E.C) ($\times 10^5$ eguiv/L)
6月9日 6月17日	0~2	5.51	84.8	53.0
	2~4	5.86	37.2	92.7
	4~6	5.40	72.0	94.0
	6~	5.54	11.7	13.6
6月18日 6月21日	0~2	5.51	23.4	31.5
	2~4	4.42	20.7	22.4
	4~6	5.30	19.0	21.1
6月23日 6月26日	0~2	5.96	30.9	31.9
	2~4	4.79	13.0	13.5
	4~6	4.82	83.6	86.9
	6~	5.22	10.6	10.7
6月28日 6月30日	0~2	4.90	37.9	38.6
	2~4	4.50	31.5	30.5
	4~6	4.35	12.5	11.5
	6~	4.62	9.90	10.2

表 26 降水量別試料測定結果(6)

期 間	降水量 [mm]	pH	Cs (pH) ($\times 10^5$ eguiv/L)	Cs (E.C) ($\times 10^5$ eguiv/L)
7月2日 7月3日	0~2	4.91	76.4	55.9
	2~4	4.62	25.1	17.8
	4~6	4.67	21.9	16.3
	6~	4.45	16.9	10.6
7月5日 7月7日	0~2	6.54	21.9	25.8
	2~4	5.89	34.7	35.6
	4~6	4.89	16.5	19.0
	6~	5.44	23.1	25.9
7月10日 7月11日	0~2	5.61	14.1	14.5
	2~4	5.26	75.3	76.3
7月16日 7月17日	0~2	4.73	64.2	66.9
	2~4	4.18	76.6	79.2
	4~6	4.49	62.8	67.1
	6~	4.73	46.0	50.6

表 27 降水量別試料測定結果(7)

期 間	降水量 [mm]	pH	Cs (pH) [$\times 10^{-5}$ equiv/L]	Cs (E.C) [$\times 10^{-5}$ equiv/L]
7月18日 7月22日	0~2	5.51	123	115
	2~4	4.92	5.88	5.58
	4~6	4.66	13.0	12.2
	6~	4.33	39.0	41.5
7月30日 8月4日	0~2	6.71	1.00×10^3	899
	2~4	5.95	107	106
	4~6	5.97	107	107
	6~	5.51	10.7	11.3
8月24日 9月2日	0~2	6.69	692	644
	2~4	6.24	20.8	21.2
	4~6	6.04	13.7	14.3
	6~	6.12	18.6	19.0

表 28 降水量別試料測定結果(8)

期 間	降水量 [mm]	pH	Cs (pH) [$\times 10^{-5}$ equiv/L]	Cs (E.C) [$\times 10^{-5}$ equiv/L]
9月6日	0~2	4.47	6.61	8.41
	2~4	4.38	6.06	6.54
	4~6	4.52	3.59	4.24
	6~	4.34	4.14	4.49
9月10日 9月16日	0~2	5.28	36.6	39.9
	2~4	4.71	37.0	37.7
	4~6	4.51	20.9	22.7
	6~	4.47	27.5	29.9
9月18日 9月20日	0~2	5.72	18.2	18.6
	2~4	4.64	14.9	15.5
	4~6	3.85	61.7	64.7
9月29日 10月1日	0~2	6.13	17.8	17.8
	2~4	5.54	35.2	38.9
	4~6	5.14	30.9	32.4
	6~	5.29	27.7	29.7

表 29 降水量別試料測定結果(9)

期 日	降水量 [mm]	pH	Cs. (pH) ($\times 10^{-5}$ equiv/L)	Cs.(E.C) ($\times 10^{-5}$ equiv/L)
10月2日 } 10月7日	0~2	4.78	214	222
	2~4	4.19	26.3	19.2
	4~6	4.22	21.4	16.4
10月8日 } 10月11日	0~2	5.48	47.5	51.2
	2~4	4.99	7.29	8.38
	4~6	5.15	7.24	7.95
	6~	5.02	5.96	6.43
10月20日	0~2	6.16	15.5	16.1
10月22日	2~4	5.40	27.8	31.7
10月29日~ 10月30日	0~2	6.38	15.1	17.1
11月4日 } 11月10日	0~2	6.10	91.1	10.2
	2~4	5.94	10.6	12.9
	4~6	5.41	8.12	9.75
	6~	6.13	5.42	6.40

表 30 降水量別試料測定結果(10)

期 日	降水量 [mm]	pH	Cs (pH) ($\times 10^{-5}$ equiv/L)	Cs(E.C) ($\times 10^{-5}$ equiv/L)
11月24日 } 11月25日	0~2	6.27	11.5	12.8
	2~4	5.63	8.28	9.22
	4~6	5.63	5.93	7.51
	6~	5.39	5.61	7.56
12月3日 } 12月4日	0~2	4.72	9.84	11.5
	2~4	4.43	35.2	32.3
12月21日 } 12月20日	0~2	7.74	57.4	65.8
	2~4	4.64	14.7	17.1
	4~6	4.33	21.0	24.8
	6~	5.06	2.76	3.05

表 31 地域別降水試料測定結果(1)

期 間	場 所	降水量 [mm]	pH	Cs (pH) ($\times 10^{-5}$ eguv/L)	Cs (E.C) ($\times 10^{-5}$ eguv/L)
1月31日 2月13日	神 田	3.79	7.10	2.19	1.74
	多 摩	0.631	6.78	5.62	2.67
	奥多摩	1.96	6.44	3.98	1.03
2月13日 3月8日	神 田	13.7	6.75	9.77	4.47
	多 摩	19.1	5.98	2.62	2.93
	奥多摩	30.1	5.00	2.14	1.31
3月8日 4月3日	神 田	143.9	6.24	1.20	1.12
	多 摩	63.6	5.93	2.23	2.06
	奥多摩	99.5	5.72	4.60	5.81
4月3日 5月3日	神 田	96.3	6.31	2.88	3.20
	多 摩	77.8	6.07	3.08	3.42
	奥多摩	95.3	4.62	6.72	7.42
5月3日 5月26日	神 田	127.1	5.32	8.23	9.86
	多 摩	85.7	6.19	1.10	1.23
	奥多摩	156.2	4.75	4.25	5.72

表 32 地域別降水試料測定結果(2)

期 間	場 所	降水量 [mm]	pH	Cs (pH) ($\times 10^{-5}$ eguv/L)	Cs (E.C) ($\times 10^{-5}$ eguv/L)
5月26日 6月14日	神 田	52.4	7.68	19.5	2.07
	多 摩	70.3	5.93	8.59	9.67
	奥多摩	60.3	7.22	4.79	5.22
6月14日 7月18日	神 田	187.8	5.25	28.2	2.67
	多 摩	127.2	4.87	29.6	2.47
	奥多摩	156.2	4.35	7.28	6.09
7月18日 8月6日	神 田	235.2	5.18	9.57	1.12
	多 摩	73.7	5.82	1.29	1.38
	奥多摩	175.6	4.85	2.48	3.78
8月6日 9月6日	神 田	113.3	5.90	2.40	2.53
	多 摩	49.5	5.88	2.50	2.76
	奥多摩	—	4.98	4.45	5.69
9月6日 10月2日	神 田	118.6	4.30	2.45	2.66
	多 摩	74.0	4.47	1.85	2.00
	奥多摩	112.7	4.32	5.93	6.86

表 33 地域別降水試料測定結果(3)

期 間	場 所	降 水 量 [mm]	pH	Cs (pH) [$\times 10^{-5}$ equiv/L]	Cs (E.C) [$\times 10^{-5}$ equiv/L]
10月2日 11月10日	神 田	58.2	5.71	2.44	29.6
	多 摩	29.0	5.90	3.30	38.7
	奥多摩	49.3	5.23	1.32	16.1
11月10日 12月17日	神 田	21.5	6.57	5.01	57.1
	多 摩	16.0	6.79	8.13	93.2
	奥多摩	50.0	6.06	8.83	10.4
12月17日 1月 6 日	神 田	65.4	5.26	2.08	25.6
	多 摩	86.0	5.80	1.21	12.7
	奥多摩	83.2	5.10	4.70	5.62

6 測定結果，および考察

時間別，降水量別，地域別試料，および塩化カリウム溶液 KCl での実験は表 7 に示した。

測定期間は，地域別では 1986 年 1 月～1987 年 1 月，時間別と降水量別は 1986 年 4 月～12 月である。

試料の数は時間別が測定日 35 日，117 本，降水量別では，0～2 (mm) 38 本，2～4 (mm) 37 本，4～6 (mm) 25 本，6 (mm) 以上は 23 本，地域別は各 13 本ずつである。各種実験結果は表 8～表 33 に示した。

6-1 イオン交換処理法の確認

図 8 に示しているように電気伝導度から求めたトータル陽イオン濃度，pH より求めたトータル陽イオン濃度は，ともに重量基準濃度と一致し，陽イオンがすべて H^+ に置換られたことがわかる。

6-2 実験の雨水への応用

図 9～図 11 は実際の雨水 (時間別，降水量別，地域別地域品試料) についてイオン

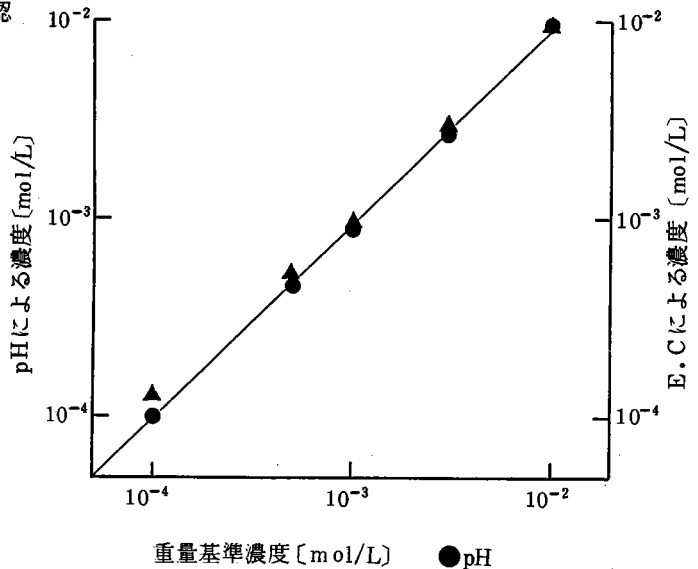


図 8 KCl 溶液によるイオン交換処理法の確認 ▲ E.C ● pH

交換処理を行い，pH より求めた濃度，電気伝導度から求めた濃度を比較したものである。両者は，

ともかくよく一致していることが認められイオン交換処理法が有効であり、その信頼性は実用上高いものと結論できる。

6-3 雨水中過酸化水素濃度

時間別試料について、以下のことを検討した。

- (1) 雨水中 H_2O_2 濃度の経時変化
- (2) 雨水中 H_2O_2 濃度の経月変化
- (3) トータル陽イオン濃度と H_2O_2 濃度の関係
- (4) pHと H_2O_2 濃度の関係
- (5) 雨水中 H_2O_2 濃度と降水量の関係

6-3-1 雨水中 H_2O_2 濃度の経時変化。図12～図14

に示す経時変化が得られた。

午後10時から午後2時ぐらいの間に濃度が、もっとも高くなり、その後、減少する傾向が多く見られた。

6-3-2 雨水中 H_2O_2 濃度の経月変化。図15に H_2O_2 濃度の経月変化を示した。

測定された濃度範囲は、数ppbからppmレベルと広く、春から夏にかけて濃度は高くなり、

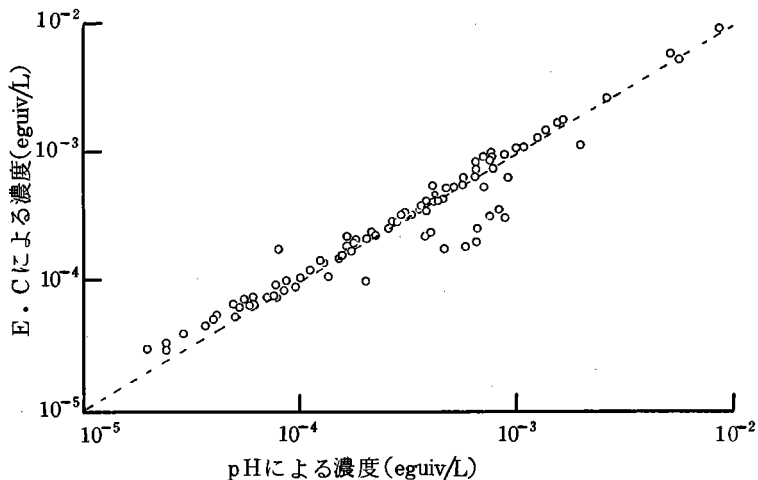


図9 実際の雨水を用いたイオン交換処理法の比較

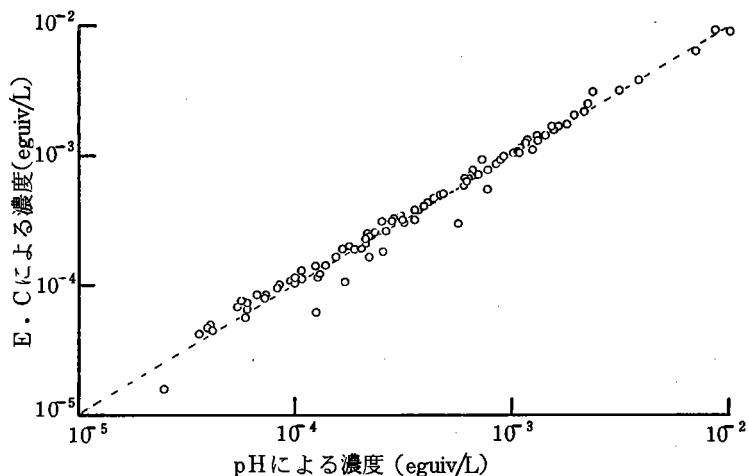


図10 実際の雨水を用いたイオン交換処理法の比較(神田, 2 mm毎降水試料)

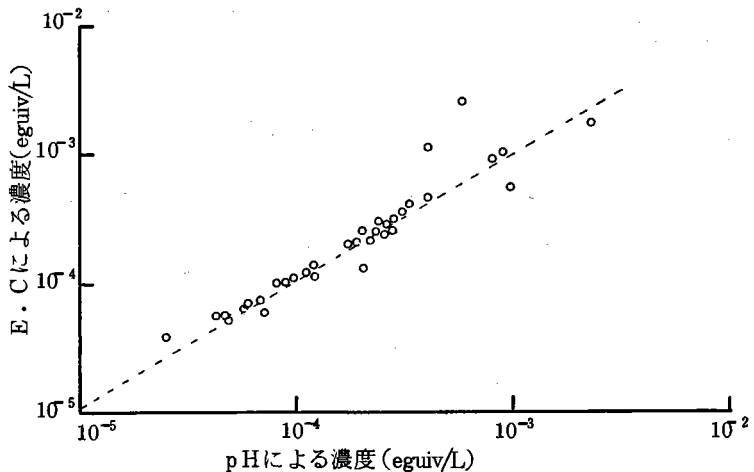
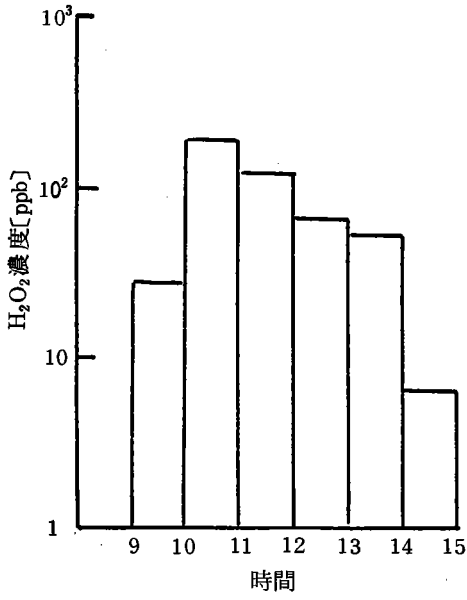
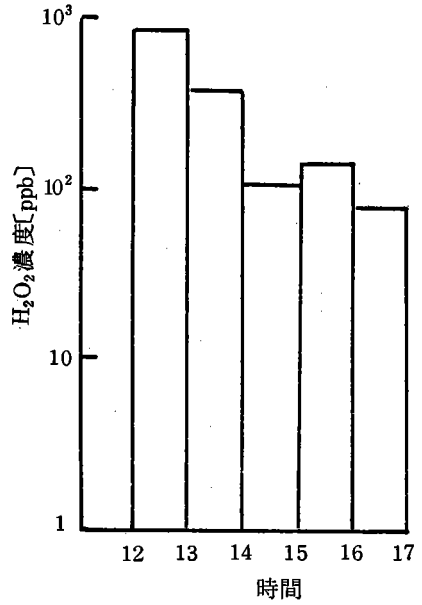


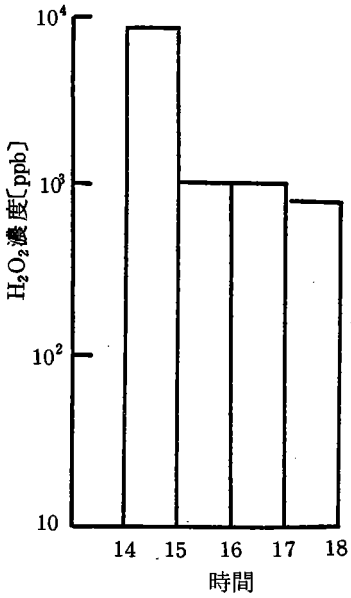
図11 実際の雨水を用いたイオン交換処理法の比較(地域別降水試料)



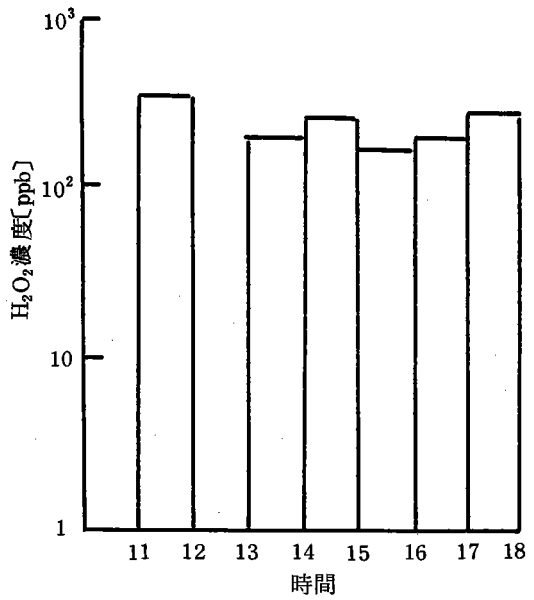
4月19日



4月28日

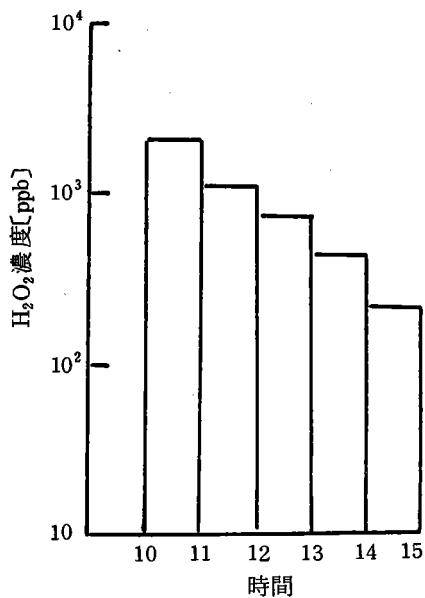


5月14日

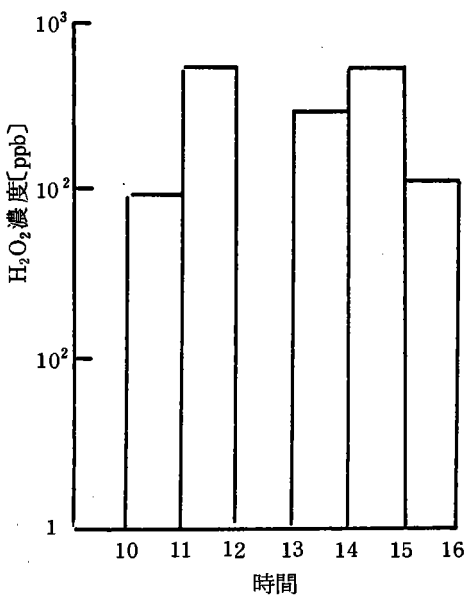


5月21日

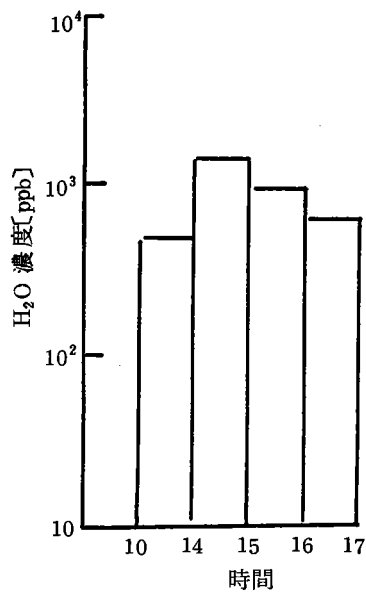
図12 雨水中H₂O₂濃度の経時変化(1)
(神田・時間別降水試料)



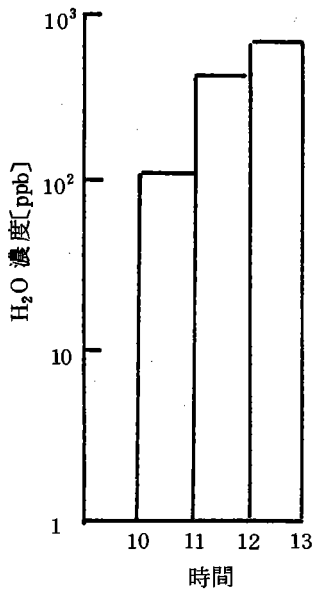
6月6日



6月30日

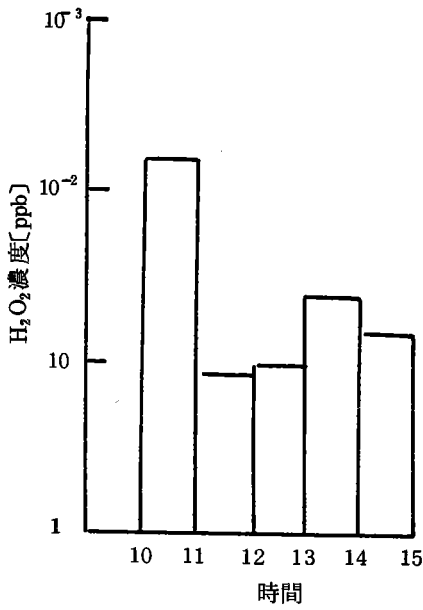


7月2日

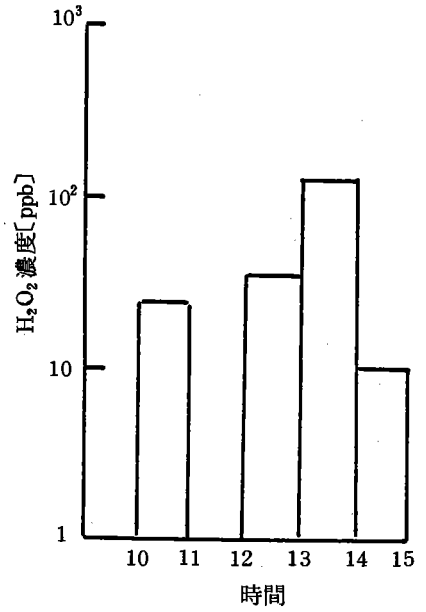


7月22日

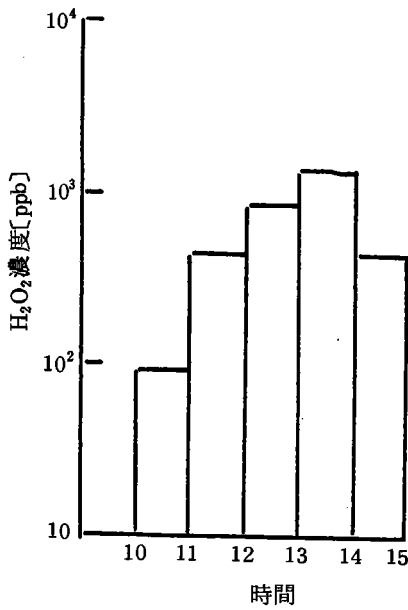
図13 雨水中H₂O₂濃度の経時変化(2)
(神田・時間別降水試料)



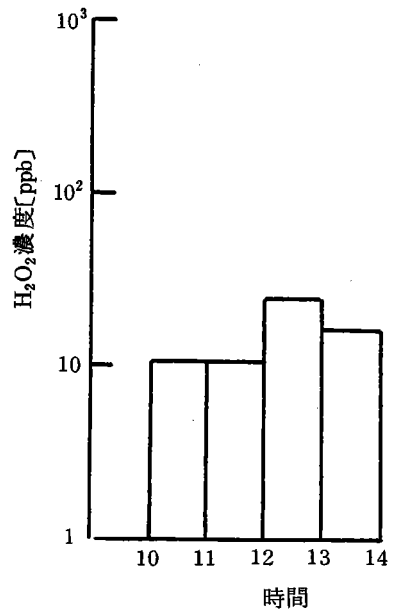
8月4日



9月21日



10月1日



12月3日

図14 雨水中H₂O₂濃度の経時変化(3)
(神田・時間別降水試料)

冬には低くなる傾向があることがわかった。

6-3-3 トータル陽イオン濃度と H_2O_2 濃度の関係、トータル陽イオン濃度と H_2O_2 濃度の関係を図16に示した。明りょうな関係は得られなかったが、トータル陽イオン濃度が高くなると、 H_2O_2 濃度も高くなる傾向があるように考えられる。

6-3-4 pHと H_2O_2 の濃度の関係

pHとの関係を図17に示した。pHが酸性側に移行するにつれて、 H_2O_2 濃度も高くなるように考えられる。

これは、 H_2O_2 が雨水酸性化に一因していると考えられる。

6-3-5 H_2O_2 濃度と降水量の関係、降水量との関係を図18に示した。初期の雨では濃度範囲は広範囲(10~10⁴[ppb])で表わされているが、降水量の増加とともに、20 ppb 付近で収束していることがわかった。

6-4 トータル陽イオン濃度と pH

時間別、降水量別試料について、次下のことを検討した。

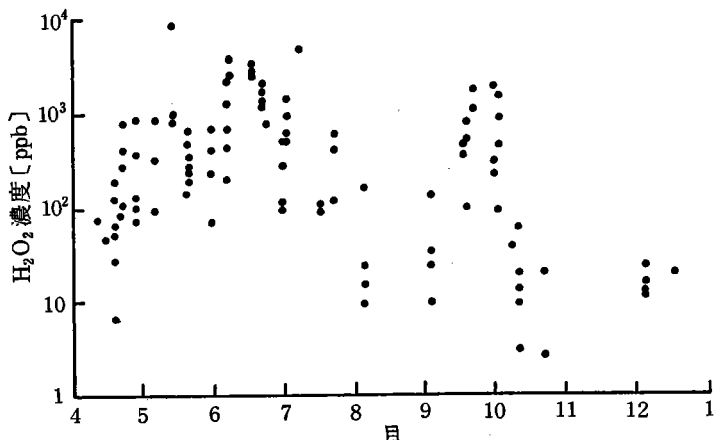


図15 雨水中 H_2O_2 濃度の経月化(神田・時間別降水試料)

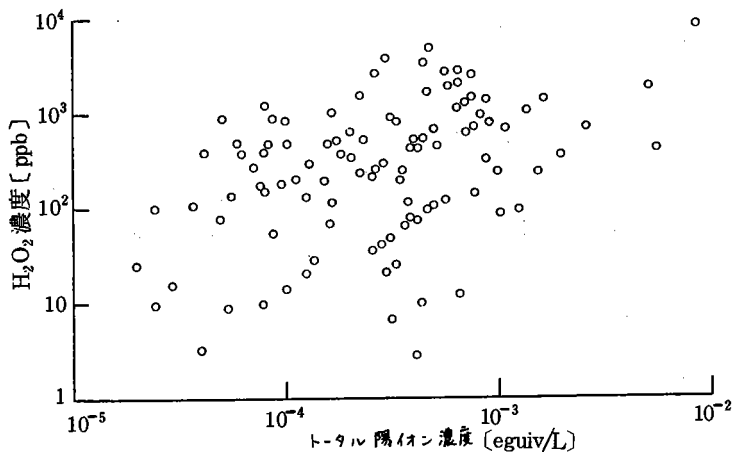


図16 雨水中 H_2O_2 濃度とトータル陽イオン濃度の関係(神田・時間別降水試料)

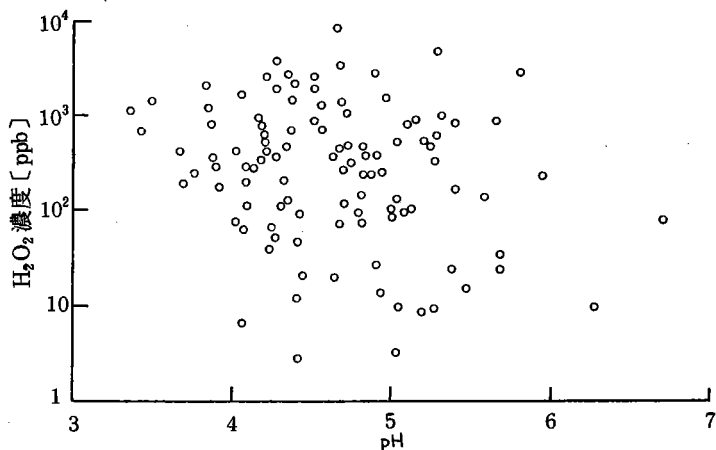


図17 雨水中 H_2O_2 濃度と pH の関係(神田・時間別降水試料)

(1) トータル陽イオン濃度
と降水量の関係

(2) トータル陽イオン濃度
とpHの頻度

(3) 降水量とpHの関係

6-4-1 トータル陽イ
オン濃度と降水量の関係

降水量別試料について、降
水量によるトータル陽イオン
濃度の変化を図19と図20に
示した。明らかに時間の経過
(降水量が多くなる)ととも
に、トータル陽イオン濃度が
減少し、大気が清浄されてい
くことが考えられる。

6-4-2

トータル陽イオン濃度、および
pHの頻度、pHおよびトータル
陽イオン濃度の頻度を図21～図
30に示した。トータル陽イオン濃
度はpHと同様に $-\log Cs$ とし
て指標化した。時間別試料で
は、pHは4.0～5.2の範囲で、
とくに4.2～4.4での頻度の高
いことがわかる。また、ト
ータル陽イオン濃度は、3.0～
4.2の範囲で頻度が高く、こ
れらのことから神田の雨(現
在、降っている雨)は、pH
4.2～pH 4.4でトータル陽
イオン濃度は3.0～4.2とい
う特徴があるといえる。降水
量別試料では、pHについて

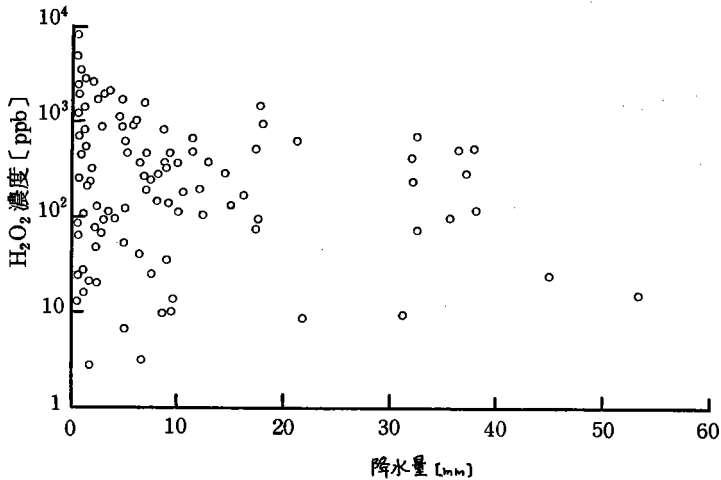


図18 雨水中 H_2O_2 濃度と降水量の関係 降水量[mm]
(神田・時間別降水試料)

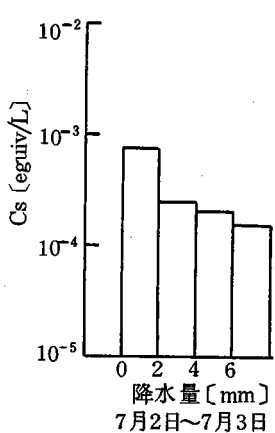
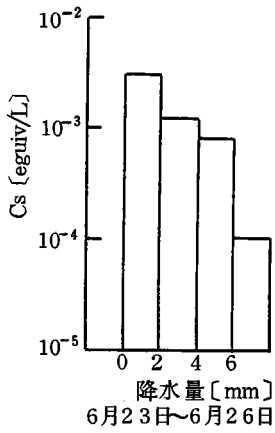
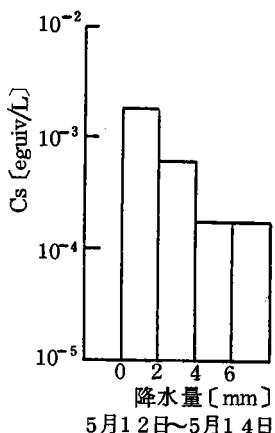
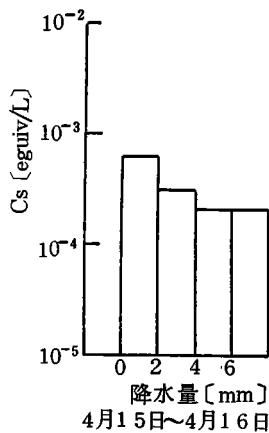


図19 降水量によるトータル陽イオン濃度の変化(1)
(神田、2[mm]毎降水試料)

みると、初期の雨が0～2 (mm) ではpH5.4～6.4の酸性度の弱い側で頻度が高く、4～6 (mm) ではpH4.4～5.2で頻度が酸性側において高くなる。そして6 (mm) 以上になるとpH4.6～5.6で頻度が高く、やや酸性度が弱まる。トータル陽イオン濃度についてみると、初期の雨0～2 (mm) では2.6～3.2の高濃度で頻度が高く、2～4 (mm) では3.4～4.2の範囲で、4～6 (mm) では3.6～4.2、6 (mm) 以上では3.6～4.4の範囲で頻度が高くなっている。この変化は、明らかに、時間経過にともない大気の清浄化が進むことを示している。またpHの変化とあわせて考えると、都心部では酸性分を中和する塩基成分の排出が存在し、そのため初期の雨では酸性度に弱められ、トータル陽イオン濃度は高い。次第に中和する成分が降下し減少すると酸性

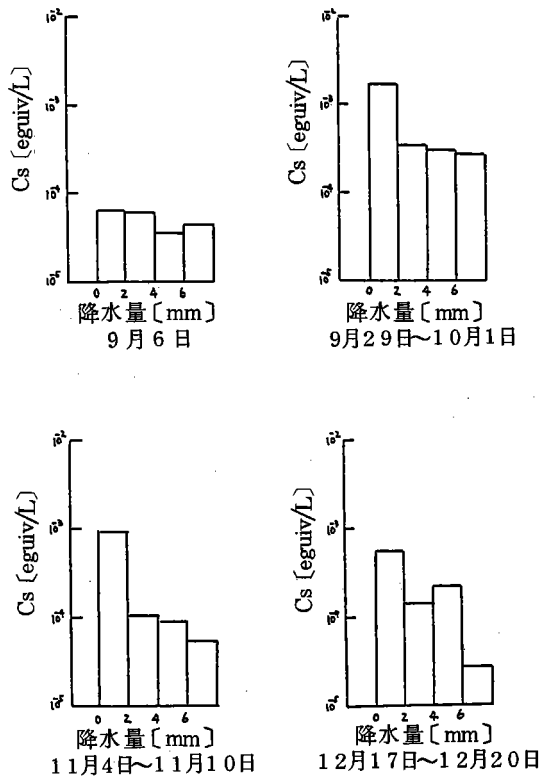


図20 降水量によるトータル陽イオン濃度の変化
(神田, 2[mm]毎降水試料)

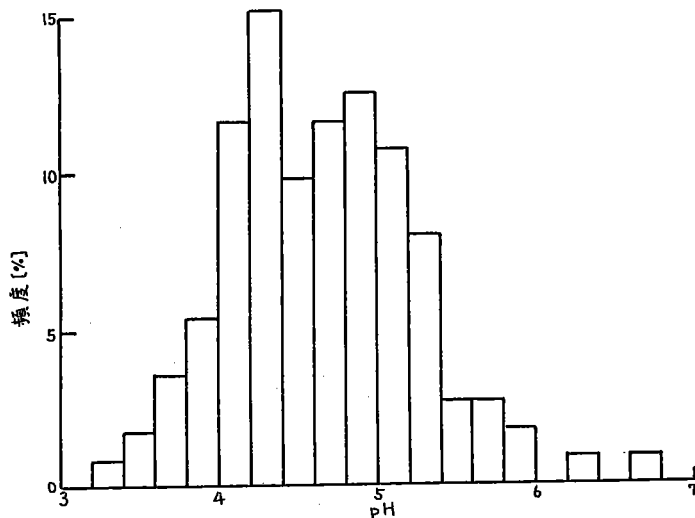


図21 雨水 pHの頻度
(神田, 時間別降水試料)

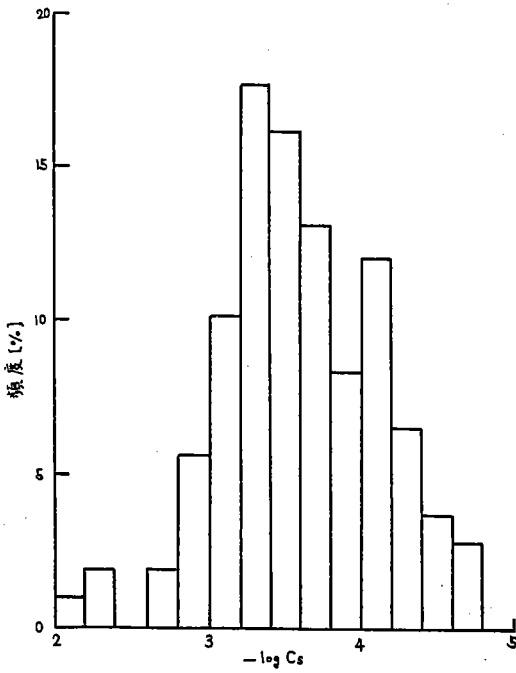


図 22 雨水中トータル陽イオン濃度の頻度
(神田, 時間別降水試料)

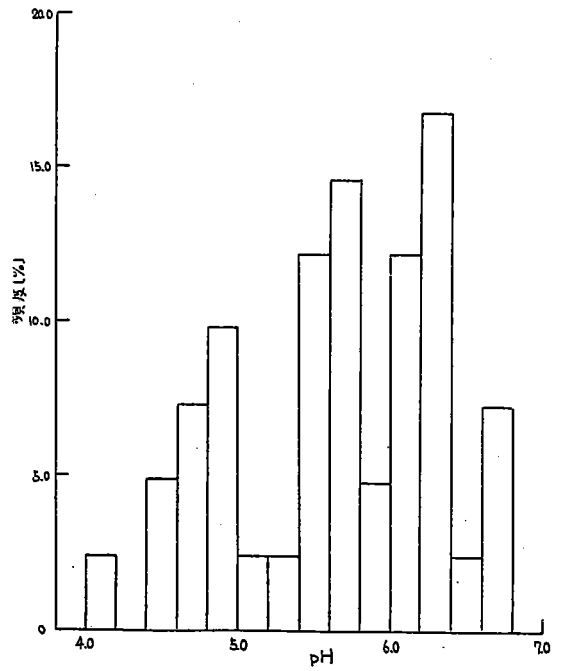


図 23 pHの頻度
(神田, 0~2 [mm]降水試料)

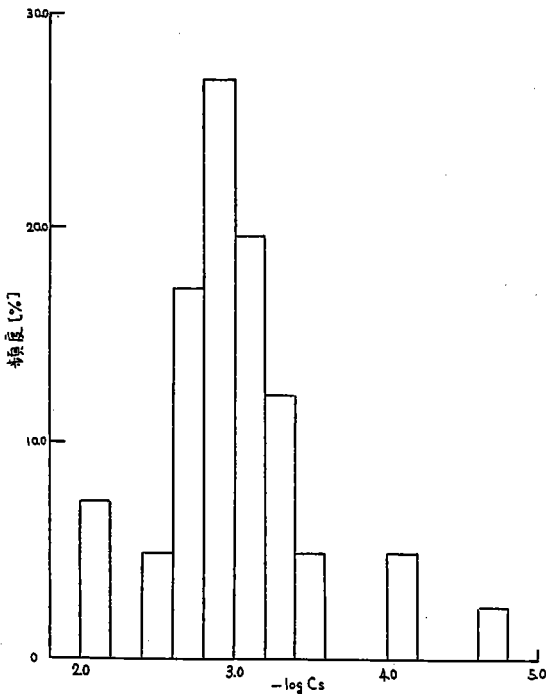


図 24 トータル陽イオン濃度の頻度
(神田, 0~2 [mm]降水試料)

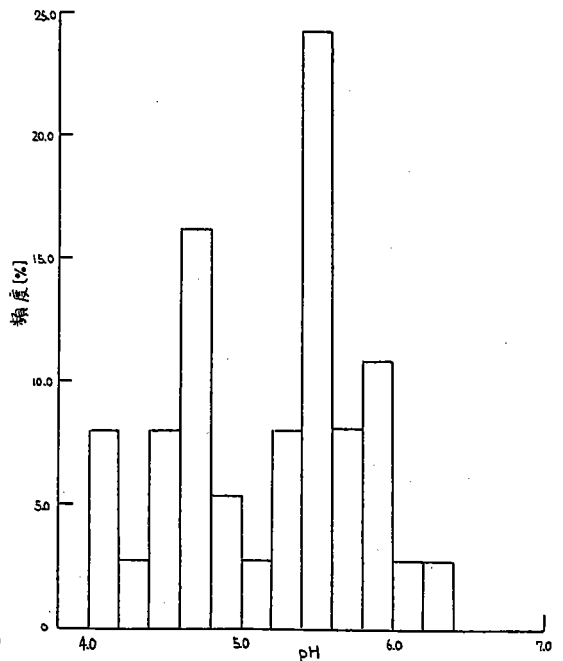


図 25 pHの頻度
(神田, 2~4 [mm]降水試料)

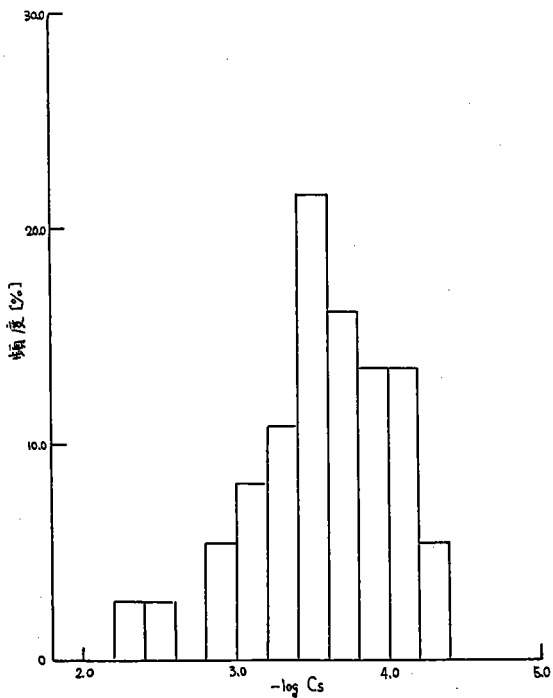


図26 トータル陽イオン濃度の頻度
(神田, 2~4 [mm] 降水試料)

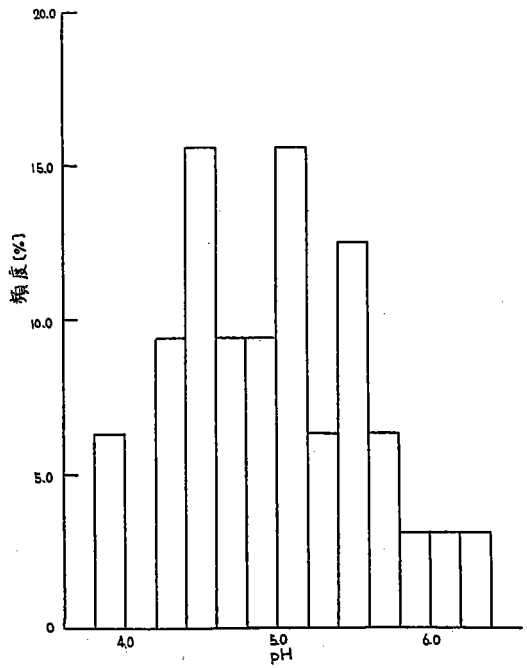


図27 pHの頻度
(神田, 4~6 [mm] 降水試料)

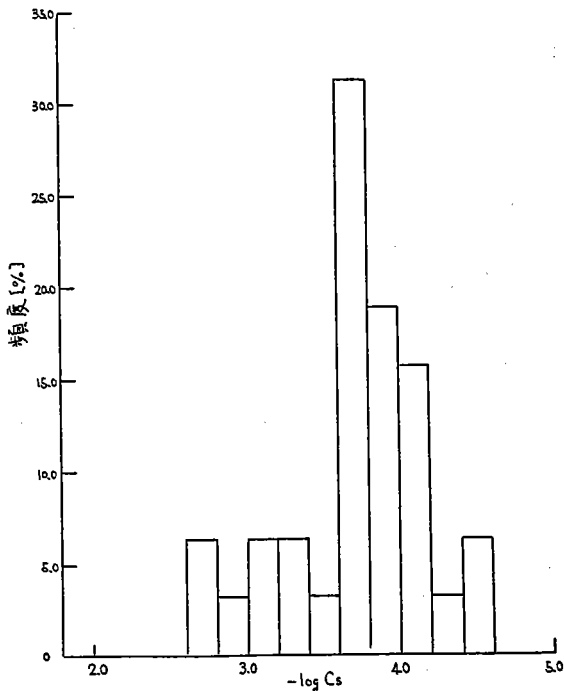


図28 トータル陽イオン濃度の頻度
(神田, 4~6 [mm] 降水試料)

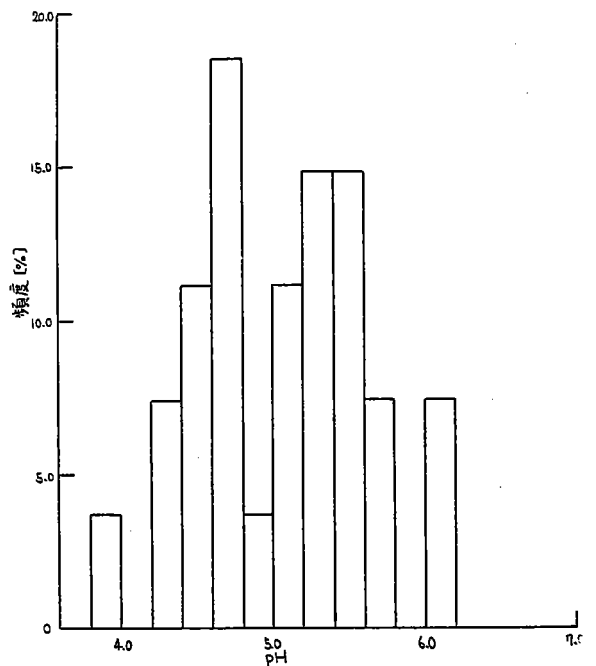


図29 pHの頻度
(神田, 6 [mm] 以上降水試料)

- (1) トータル陽イオン濃度と降水量の関係
- (2) トータル陽イオン濃度と pH の頻度
- (2) 降水量と pH の関係

6-4-1 トータル陽イオン濃度と降水量の関係

降水量別試料について、降水量によるトータル陽イオン濃度の変化を図19と図20に示した。明らかに時間の経過(雨水量が多くなる)とともに、トータル陽イオン濃度が減少し、大気が清浄されていくことが考えられる。

6-4-2 トータル陽イオン濃度、および pH の頻度

pH および トータル陽イオン濃度の頻度を図21~図30に示した。トータル陽イオン濃度 pH と同様に $-\log C_s$ として指標化した。時間別試料では、pH は 4.0~5.2 の範囲で、とくに 4.2~4.4 での頻度の高いことがわかる。また、ト

ータル陽イオン濃度は、3.0~4.2 の範囲で頻度が高く、これらのことから神田の雨(現在、降っている雨)は、pH 4.2~pH 4.4 でトータル陽イオン濃度は 3.0~4.2 という特徴があるといえる。降水量別試料では、pH についてみると、初期の雨が 0~2 (mm) では pH 5.4~6.4 の酸性度の弱い側で頻度が高く、4~6 (mm) では pH 4.4~

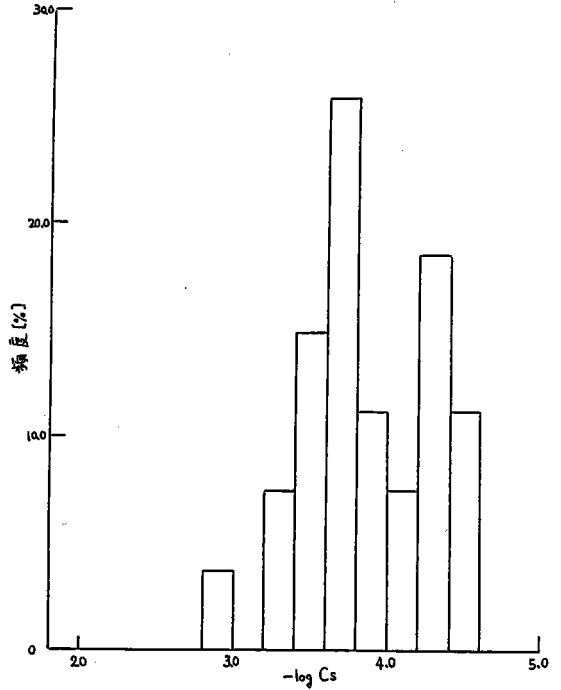


図30 トータル陽イオン濃度の頻度
(神田, 6 [mm]以上降水試料)

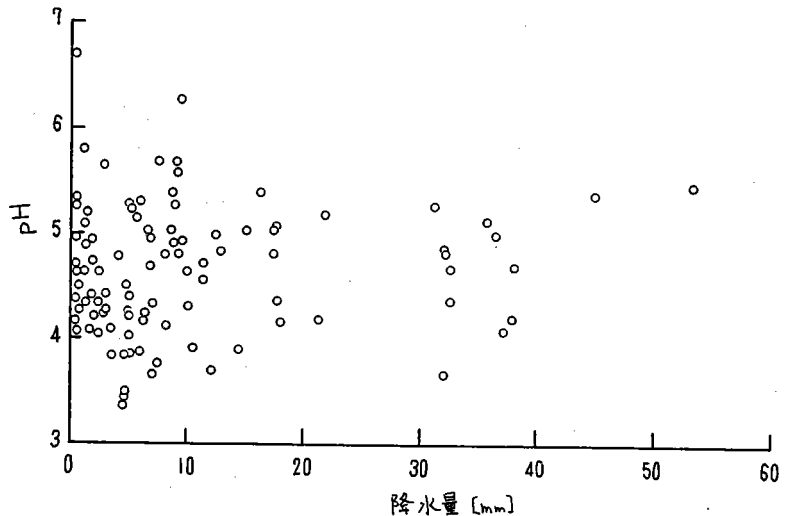


図31 降水量による pH の変化
(神田, 時間別降水試料)

5.4で頻度が酸性側において高くなる。そして6(mm)以上になるとpH4.6~5.6で頻度が高く、やや酸性度が弱まる。トータル陽イオン濃度についてみると、初期の雨0~2(mm)では2.6~3.2の高濃度で頻度が高く、2~4(mm)では3.4~4.2の範囲で、4~6(mm)では3.6~4.2、6(mm)以上では3.6~4.4の範囲で頻度が高くなっている。この変化は、明らかに、時間経過にともない大気の清浄化が進むことを示している。またpHの変化とあわせて考えると、都心部では酸性分を中和する塩基成分の排出が存在し、そのため初期の雨では酸性度が弱められ、トータル陽イオン濃度は高い。次第に中和する成分が降下し減少すると酸性度が高くなり、さらに降雨によって清浄化が進み、酸性度が弱まり、トータル陽イオン濃度も減少するものと考えられる。

6-4-3 降水量とpHの関係

降水量とpHの関係を図31に示した。降水量が増加するにつれ、pHが5.4付近に収束していくことがわかる。

6-5 神田, 多摩, 奥多摩における雨の比較

地域別試料について、pHとトータル陽イオン濃度を比較した。3地点におけるpHおよびトータル陽イオン濃度の測定結果を図32と図33に示した。都心にある神田では、全期間を通じて一般的にむしろpHは高く、トータル陽イオン濃度はもっとも高い傾向にある。郊外の多摩では神田での測定結果よりpHは、やや低く、トータル陽イオン濃度は類似の範囲にあるといえる。清浄地域であると思われる奥多摩では、神田、

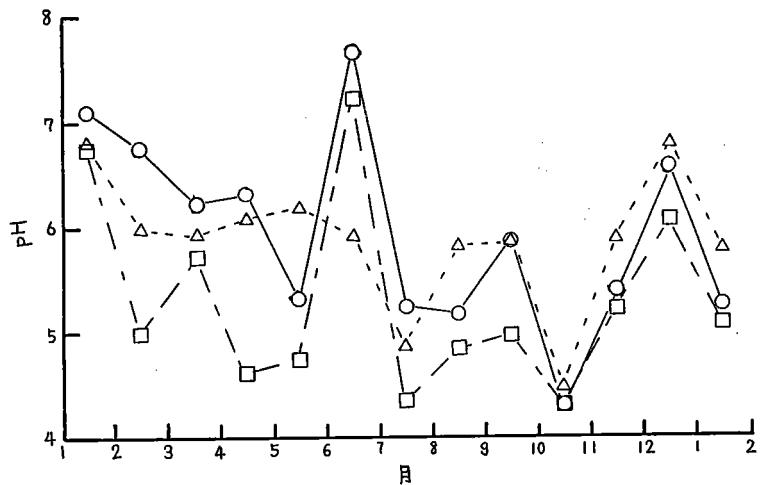


図32 地域別 pHの経月変化 ○神田 △多摩 □奥多摩

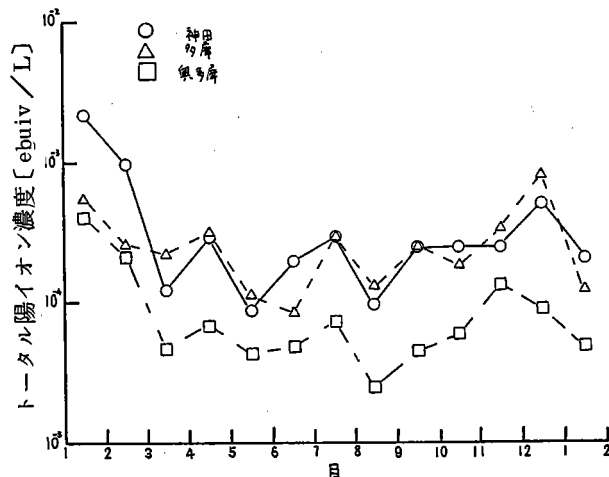


図33 地域別雨水中トータル陽イオン濃度の経月変化

多摩より酸性度が高いにもかかわらず、トータル陽イオン濃度が、はっきりと低いという特徴が表われている。これは、都心部に近いほど、酸性成分を中和する塩基成分の排出が存在することと、酸性成分の生成には、ある程度の移流時間を要することを示しているものと考えられる。

6-6 イオン交換処理法の検討

本研究では、Stairs⁽¹⁾の報告にもとづき、塩基成分の当量伝導度 $A_s = 0.144 \pm 0.007$ ($S \cdot cm^2/mequiv$)を用いて計算を行った。しかし、この値はカナダの雨から予測されたもので神田の雨に最適であるとは限らない。

そこでpHより求めたトータル陽イオン濃度 C_a (pH)を使って A_s を逆算し、比較検討を行った。さらに電気伝導度の変化より求めた酸性成分の当量伝導度 C_a よりイオン交換前のpHを計算し、比較検討を行った。

6-6-1 A_s の逆算

トータル陽イオン濃度は、pHの変化から求めても、ほぼ等しくなると考えられるので

$$C_s(E.C) = (K_2 - K_1) / (A_a - A_s) \div C_s(pH)$$

となり $A_s = (K_1 - K_2) / C_s(pH) + A_a$

となる。この式を用いて時間別試料から逆算し、その頻度を示したものが図34である。神田の雨は A_s が0.100~0.160の範囲で頻度の高いことがわかり、平均値は0.127となった。このことから、神田における最適値はStairsらの値より小さくなるものと考えるが、 $A_s = 0.144$ としても大きな違いはなく用いることができると考えられる。

6-6-2 pHの

計算

酸性成分の当量濃度 C_a は次のように表わされる。

$$C_a = (K_1 A_a - K_2 A_s) / A_a (A_a - A_s)$$

さらに対数をとって $-\log C_a$ とすれば、イオン交換前のpHと等しくなると考えられる。

図35は、時間別試料についてイオン交換前のpHと $-\log C_a$ を比較

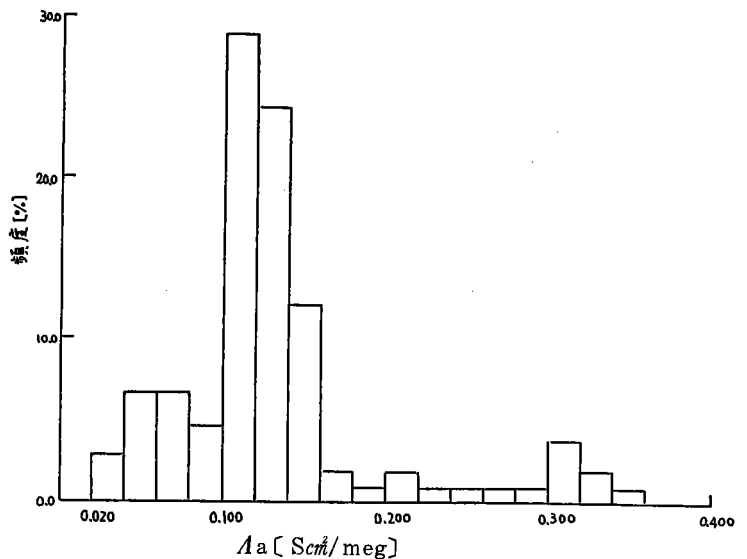


図34 A_s の頻度 (神田, 時間別降水試料)

したものである。あまり強い傾向にはないが、直線関係がみられ両方が、ほぼ等しくなることがわかる。バラつきのあるデータは測の際の希釈の原因によるものと、計算による誤差の為と考えられる。

以上のことから、伝導度の変化からpHを、ほぼ正しく求めることができるものと考えられる。また、イオン交換処理による方法の信頼性を実用上も高いと評価できる。

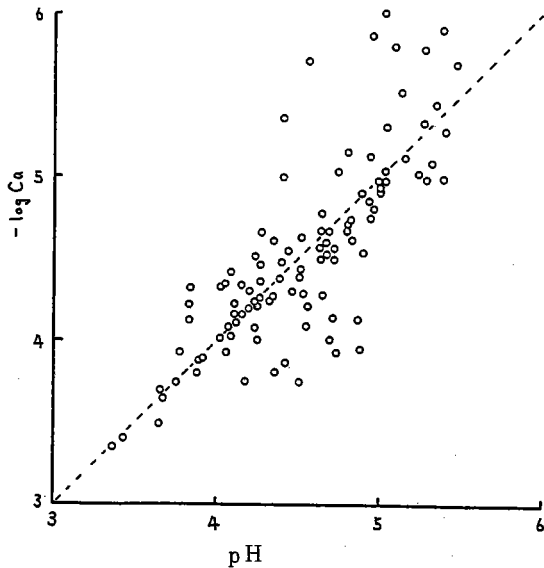


図35 pHと $-\log Ca$ の比較

7 総括

本研究は、「多摩川流域における雨水および大気環境中の酸性物質の挙動」のテーマで行ったものである。

これについて、Stairsらの報告にもとづき、イオン交換樹脂処理による雨水中トータル陽イオン濃度を測定する方法を検討するとともに、この測定法による雨水の実態調査を行った。塩化カリウム溶液KClでの実験よりトータル陽イオン濃度測定が可能であることを確認し、実際の雨水についても、この測定法の信頼性は実用上も高いことがわかった。イオン交換処理法による調査の結果、神田での降雨は、トータル陽イオン濃度指数($-\log Cs$)は3.0~4.2でpHは4.2~4.4であった。

都心部の神田と、清浄と思われる奥多摩におけるトータル陽イオン濃度は神田における測定値が常に奥多摩を上回っており、トータル陽イオン濃度が総合的環境指標として有用性のあることも示された。

本研究にあたり、東京都環境科学研究所、芳住邦雄工学博士の親愛なる御協力に対し、心から謝辞を申し上げます。

参考文献

1. Robert A. Stairs and Jaleh Semmer
Estimatiru of Aciditg in Rainfall by Electrical Conductivity
Anal Chem 1985 Vol 57. №3
2. 指宿堯嗣; 酸性の雨が降る 化学 1986, 11.
3. 指宿堯嗣; 酸性雨の生成機構 ぶんせき 1986, 1.
4. 古明地哲人; 酸性雨はどんなとき降るか 現代化学 1983, 12.
5. 福山 刀; 大気中での SO_2 および NO_x の酸化過程
環境技術 1983, №12