

酸性雨採取法別の測定結果からみた一考察

渡 辺 琢 美 古 明 地 哲 人 鎌 滝 裕 輝

要 旨

当研究所では酸性雨の採取を、湿性降下物と乾性降下物を同時に採取するBulk方法（簡易採取器）及び自動的に降水を感雨し湿性降下物（降水）のみを採取する方法（自動採取機）で実施している。これらの試料の分析結果から、降水中の成分をできる限り変化させることなく採取する最適な方法等について考察した。

簡易採取器（2種）の比較では、ガラス製はポリエチレン製の採取器に比較して NH_4^+ 、 NO_3^- 濃度が春から秋にかけて低く、藻類による分解が測定された。自動採取機と簡易採取器の比較では、土壌由来成分（ Ca^{2+} 等）はもとより乾性降下物によるイオンの溶出がないため各成分は一般に低濃度である。その結果、試料の採取と保存に当たっては藻の発生を極力少なくするために遮光することと、藻の付着が生じにくい構造とすることが必要である。また、降水中の組成のみに着目した場合には、湿性と乾性降下物を分けて試料を採取する自動採取機が最適である。更に、分析結果のイオンバランス等から、全体的に+イオンの量が多いため-イオンの分析項目の増加等を検討する必要があると考える。

A Study Based on the Measurement Results by Different Methods of Acid Rain Sampling

Takumi Watanabe, Tetsuhito Komeiji and Hiroki Kamataki

Summary

In this institute, the acid rain sampling is carried out by two methods, one by both wet and dry deposition collection using two kinds of simple sampling vessels made of polyethylene and glass and the other by wet deposition (rainfall) collection only, by automatic rain sensitive sampling instrument. The most useful sampling method that would not change the original condition of sampling as far as possible, was investigated, based on the results of the analysis of the components in the collected samples.

Considering the two simple methods of sampling (using polyethylene and glass), the results showed that the concentration of NH_4^+ and NO_3^- components were lower, possibly due to algae decomposition, in the samples collected using the glass vessel compared to that of polyethylene, from spring to autumn at the same sampling point. Both the automatic and two simple sampling methods gave generally low concentrations not only for components from soil source (such as Ca^{2+}) but also for dissolved ions from dry deposition.

From the above, it is suggested that the sample collection and preservation need to be protected from light so as to reduce the growth of algae and, the vessel to be made of material that is free from algae growth. In addition, it would be best to have an automatic sampling method that would separately col-

lect both dry and wet deposition. Moreover, considering the ion balance and so forth in the analytical results, the total cations were higher than the total anions on the whole. As such, the examination of the anions separately is considered to be necessary.

1 はじめに

降水を採取するに当たっては各種降水採取法がある。その方法を2つに分類すると、湿性降水物 (Wet 雨、雪) と乾性降水物 (Dry) の両方を同時 (Bulk) に採取する方法と、降水 (湿性降水物) のみを主体に採取する方法に分けられる。

東京都の酸性雨の測定は、1974年に開始され降水を採取し pH、EC、各種イオンを手分析している。また、1992年からは、一部に自動酸性雨測定機を導入し主に pH、ECの自動分析 (手分析用の湿性降水物の試料の分取と乾性降水物の試料の採取も行っている。) を行っている。

このように、湿性と乾性降水物の同時採取と、湿性降水物だけの採取という各種採取方法が行われてきているが、採取方法による測定結果の比較については報告されていない。

そこで、1994年度に測定した結果を基に、採取法別の特徴及び現採取機の改良すべき点等について考察した。

2 現採取法の概要と測定地点等

(1) 現採取法の概要等

ア ガラス製簡易採取器 (ロート及びろ過部 図1) ロート部はガラス製、貯水部はポリエチレン製 (以下「ポリ製」と言う。) 10ℓ タンクで、接続管はシリコンチューブを使用している。

直径47mmの pore size 0.8 μ m の milliporeろ紙でろ過して降水を採取しているBulk型である。

遮光は、ロート及びろ過機構部をステンレス製カバー、貯水タンクはワグナーポット内に入れて行っている。また、全採取機器とも、鳥よけにステンレス針金で被っている (図2)。

鳥よけについては、強力な磁石を設置場所周辺に数個置くことも試みており、現在までは被害を防げている (約6カ月経過)。

使用時における欠点としては、チューブ等に藻の発生が多く、洗浄に時間を要することで、測定結果に影響する場合が多い。

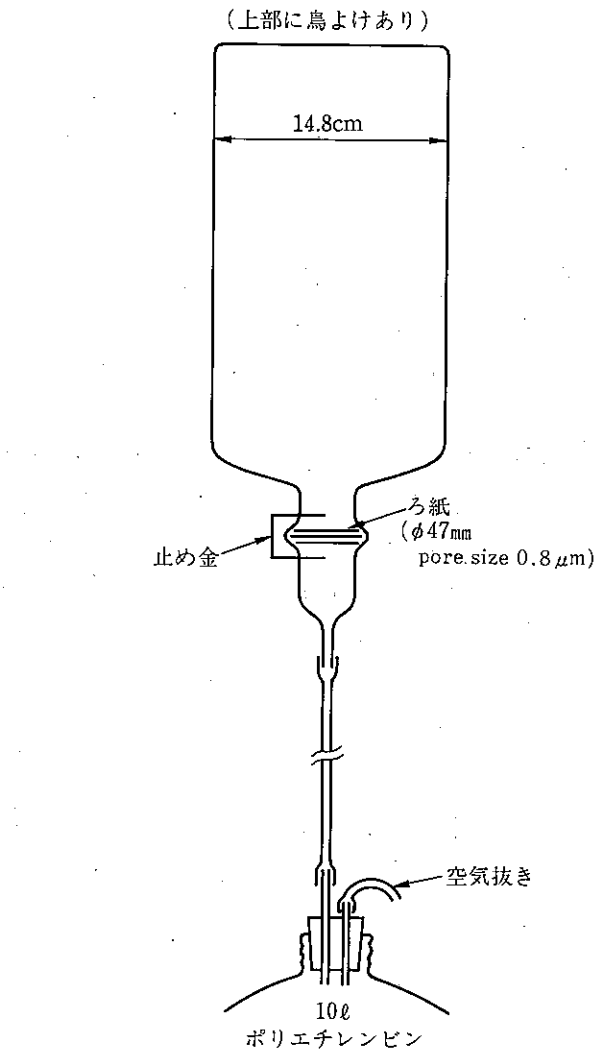


図1 ガラス製簡易採取器

イ ポリエチレン製簡易採取器 (図2)

ロート部、貯水部を一体型とし、その中間に直径約20 mmの pore size 0.8 μ m の milliporeろ紙でろ過して降水を採取しているBulk型である。

遮光は当初貯水部をアルミ箔で覆っていたが、現在は貯水部全体をアルミ蒸着のビニールで覆い、容器交換時における簡便さと汚れが見やすいよう工夫している。

ウ 自動ろ過式採取機

1990年度に購入したS社製のものである。

感雨器による蓋の開閉で降水と乾性降水物を分別する方法である。

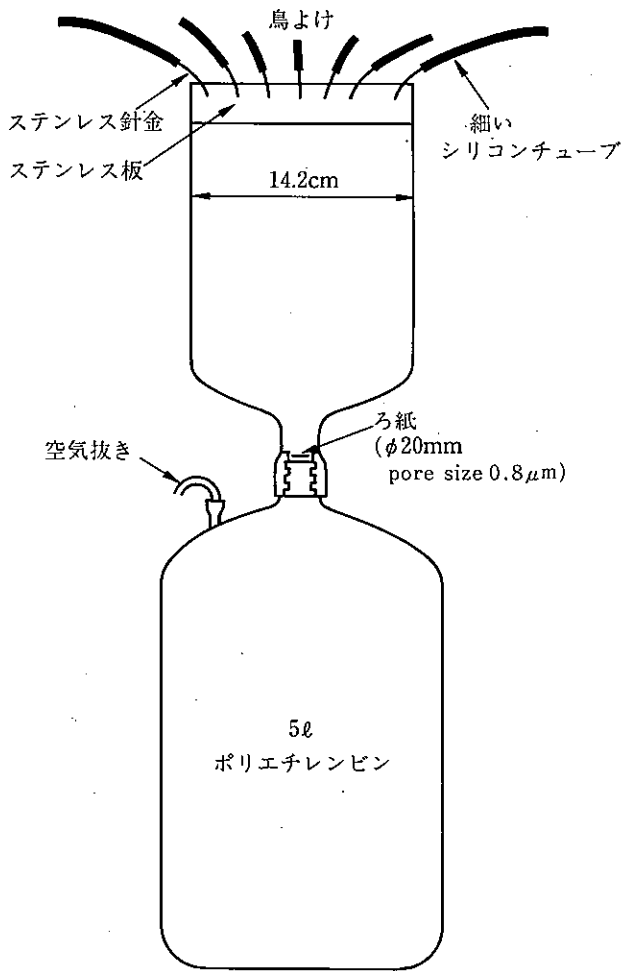


図2 ポリエチレン製採取器

使用時における欠点は、ガラス製採取器と同様にシリコンチューブ等接続部に藻の発生が多く、洗浄に時間を要する。また、貯水部は褐色ビンを使用しているが藻の発生が多く洗浄しにくい構造となっているので、小型の電子クーラーを設置し接続部等を含め構造を簡単にするよう工夫する必要がある。

エ 自動採取機

これは、1974年当時から使用していた、1mm毎に5mmまでの降水を採取でき、感雨器により蓋を開閉する自動採取機を、全降水を採取できるように改良したものである。なお、ろ過機構を追加している。

(2) 測定地点と採取機器設置状況

日比谷 (千代田区)	ガラス製簡易採取器 ポリ製簡易採取器 自動ろ過式採取機
研究所 (江東区)	ガラス製簡易採取器

奥多摩 (奥多摩町)	ポリ製簡易採取器 自動ろ過式採取機 ガラス製簡易採取器 ポリ製簡易採取器 自動採取機
落合 (山梨県塩山市)	ガラス製簡易採取器 ポリ製簡易採取器 自動採取機
一之瀬 (山梨県塩山市)	ガラス製簡易採取器 ポリ製簡易採取器

(3) 分析項目

降水量測定のために、次の10項目を分析している。

pH、EC、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+}

分析方法は、pHは JIS Z 8802 ガラス電極pH計、ECはJIS K 8802電気伝導度計、その他イオンはイオンクロマトグラフ法である。

3 降水量の比較と採取機器の特徴等

測定地点には、約5㎡の面積に1～2m間隔で1か所当たり2又は3個の採取機器が設置されている。

降水採取量から降水量を計算し比較すると、通常その差は1割以内である。

しかし、ポリ製簡易採取器ではろ紙が入っている接続部が強風等によりゆるみができ、試料が漏れる場合がある。また、その他の採取機器では配管チューブ接続部及びろ紙挿入部にゆるみが生じやすいので注意する必要がある。

試料の採取は、1ヵ月に1回行い月単位のデータとして降下(沈着)量を求めることとしている。このため、1ヵ月間降水が無かった場合の取り扱い、300mlの純水で洗浄することとしている(降水の無かった場合に次の月までそのままとする方法も考えられるが、1ヵ月毎のデータの確保はできないことになる。)

ポリ製簡易採取器については、採取器を交換して持ち帰った後に洗浄を行っているので作業効率が良い。しかし、ガラス製簡易採取器については作業に時間を要するので、この洗浄は行わずに、現地でロートの洗浄とろ紙の交換のみを行っているため、1ヵ月毎の試料採取の目的を達成することができていない。

また、持ち帰ったポリ製簡易採取器は、ロート部を採

取した降水で洗浄し、乾性降下物を溶出させている。この場合にはハケなどで強く擦り落とさないこととしている。

4 分析結果等からの考察

(1) 年間平均濃度の比較

1994年度の測定地点別、採取機別の降水中の年間平均成分濃度を表1に示す。

全項目でみると、山梨県塩山市一之瀬萩原山上の濃度が低く、都心の千代田区日比谷図書館屋上の濃度が高いという傾向はこれまでの報告と一致している。

測定地点別にみた採取機器別濃度は、必ずしも一致していない。これは、分析精度にもよるが採取機器の違いによる試料の保存性にも起因していると考えられる。

全体的傾向としては、湿性と乾性降下物を分けて採取している自動ろ過式採取機と自動採取機（以下この両方を指す場合「自動採取機」と言う。）と、ガラス製採取器とポリ製採取器（以下この両方を指す場合「簡易採取器」と言う。）の濃度に差がみられる。

pHについては、「簡易採取器」に比べ「自動採取機」の値が低い傾向にある。

陰イオンについても、「簡易採取器」に比べ「自動採取

表1 測定地点別年間測定結果

地点	種別	pH	EC	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	n
日比谷	ガラス製採取器	4.75	32.8	2.76	2.39	1.79	0.95	0.83	0.08	1.34	0.16	11
	ポリ製採取器	4.67	31.4	3.27	2.65	2.09	0.98	0.96	0.08	1.68	0.21	12
	自動ろ過式採取機	4.52	33.5	3.20	2.72	1.95	1.04	0.92	0.07	1.04	0.19	10
研究所	ガラス製採取器	5.12	29.2	2.99	2.71	1.88	0.66	0.86	0.08	3.29	0.25	9
	ポリ製採取器	4.66	23.6	2.60	2.09	1.50	0.69	0.69	0.06	1.75	0.18	9
	自動ろ過式採取機	4.67	25.6	2.65	2.16	1.78	0.65	0.77	0.05	1.46	0.18	9
奥多摩	ガラス製採取器	4.50	20.7	1.31	2.15	0.64	0.33	0.22	0.06	0.45	0.04	9
	ポリ製採取器	4.70	18.7	1.34	1.86	0.50	0.50	0.18	0.13	0.60	0.06	12
	自動採取機	4.69	15.4	1.09	1.32	0.65	0.47	0.17	0.03	0.27	0.08	8
落合	ガラス製採取器	4.63	15.1	1.07	1.15	0.51	0.19	0.18	0.16	0.54	0.06	10
	ポリ製採取器	4.73	13.5	1.04	1.33	0.25	0.25	0.15	0.05	0.49	0.04	10
	自動採取機	4.73	13.7	0.97	1.31	0.43	0.43	0.14	0.02	0.30	0.03	9
一之瀬	ガラス製採取器	4.75	12.1	0.91	0.80	0.35	0.15	0.12	0.04	0.34	0.05	12
	ポリ製採取器	4.79	13.2	0.97	1.19	0.35	0.30	0.12	0.07	0.37	0.06	12

注) 単位: 導電率(EC) - $\mu S/cm$ 、イオン - $\mu g/l$

表2 イオンバランス及び極限当量イオン導電率比

	イオンバランス			極限当量イオン導電率比			n
	0.8 以下	0.8~1.2	1.2以上	0.8 以下	0.8~1.2	1.2以上	
ガラス製採取器	0(0.0)	22(43.1)	29(56.9)	3(5.9)	43(84.4)	5(9.8)	51
ポリ製採取器	3(5.5)	22(40.0)	30(54.5)	3(5.5)	44(80.0)	8(14.5)	55
小計	3(2.8)	44(41.5)	59(55.7)	6(5.7)	87(82.0)	13(12.3)	106
自動ろ過式採取機	0(0.0)	12(63.2)	7(36.8)	0(0.0)	16(84.2)	3(15.8)	19
自動採取機	0(0.0)	5(27.8)	13(72.2)	1(5.6)	16(88.8)	1(5.6)	18
小計	0(0.0)	17(45.9)	20(54.1)	1(2.7)	32(86.5)	4(10.8)	37
合計	3(2.1)	51(35.7)	69(48.2)	7(4.9)	119(83.2)	17(11.9)	143

注) 括弧内は割合(%)

取機」の値が低い傾向にある。

陽イオンについては、土壌由来の Ca^{2+} 等は「簡易採取器」に比べ「自動採取機」の値が低い。逆に NH_4^+ は「自動採取機」の方が高い傾向にあり、「簡易採取器」の中では、ポリ製簡易採取器の方が濃度は高い。

(2) イオンバランスと極限当量イオン導電率比からの考察

イオンバランス（陽イオン/陰イオン）は、年平均値ベースでガラス製簡易採取器1.08~1.60、ポリ製簡易採取器1.13~1.47、「自動採取機」1.20~1.38である。極限当量イオン導電率（計算値）/実測導電率比（以下「極限当量イオン導電率比」と言う。）は、年平均値ベースでガラス製簡易採取器0.85~1.18、ポリ製簡易採取器0.92~1.11、「自動採取機」1.00~1.10である。

極限当量イオン導電率比は比較的1に近いが、イオンバランスは全般的に1より大きい。

一般的にこれらの各比は、±2割程度までが妥当と言われている。

イオンバランスと極限当量イオン導電率比から、採取機器別の特徴を詳細にみるため月別データをまとめた結果を表2に示す。

表2から、イオンバランスでは、全測定値の平均で1.2以上が約50%、0.8以下が3件2%である。全数の比はほぼ1以上であり、採取機器別の特徴はみられない。月別の最高値は、ガラス製簡易採取器では1994年11月落合の3.80、次いで1994年11月一之瀬の2.88であり、ポリ製簡易採取器では1994年11月一之瀬の4.44次いで、同月の落合の3.49と、2種の採取器とも同じ月に出現している。これは K^+ の濃度が高くなったもので、異常値とはいえない。このようにイオンバランスの値が高いのは、一部陽イオンが高い場合も考えられるが、炭酸イオン等の陰イオンの項目が分析されていないことも一因と考えられる。

これに対し極限当量イオン導電率比をみると、全測定値の平均で0.8~1.2が約85%とほとんどを占める。

イオンバランスの高かった落合と一之瀬について、当該月の極限当量イオン導電率比をみると、ガラス製簡易採取器は落合の0.87（イオンバランス3.80）と一之瀬の1.30（イオンバランス2.88）、ポリ製簡易採取器は一之瀬の1.44（イオンバランス4.44）と落合の1.77（イオンバランス1.77）であり、ガラス製簡易採取器の落合のイ

オンバランス3.80に対する0.87以外は、極限当量イオン導電率比とも高い値を示している。

このことは、分析精度以外に降水成分の違いにも要因があることを示唆するもので、陽イオンが多いこと、あるいは陰イオンの項目の少ないことが考えられる。

5 分析結果に基づく採取機器別の相関等による考察

表3に、採取機器別分析項目別の相関係数等を示す。採取機器が異なっても、分析結果は同じになるということ的前提にすると、相関係数は0.90以上、X係数1、Y切片が0となるはずである。

表3から相関係数0.90以上のものが比較的多いのは、ガラス製採取器とポリ製採取器との関係である。また、これらはX係数も比較的1に近く、Y切片も0に近い。次いで良いのは「自動採取機」とポリ製採取器である。相関がやや悪いのは「自動採取機」とガラス製採取器との関係である。

次に、分析項目別に検討をしてみる。

「 H^+ 」は、研究所では各採取機器間の相関が良いものの、他の測定点では相関は良くない。pHの測定は検液を攪拌してはならない等、テクニックを要し降水成分も全般的に低濃度のため安定しにくいのも一因と考えられる。

ECも降水成分が低濃度が多いため、安定しにくいのか比較的相関が良くない。

陰イオンは、研究所の自動ろ過式採取機とガラス製採取器の SO_4^{2-} 、 NO_3^- を除き比較的相関は良い。

陽イオンは、 NH_4^+ が殆どのケースで相関が良くなく、濃度でみると、「自動採取機」の濃度に高い傾向がみられる。逆に Ca^{2+} 等の土壌由来の成分では、「自動採取機」の濃度が低い。また、 K^+ 濃度は全般に低濃度であり一部相関が良いものもみられるが、落合のように極端に相関が悪い場合もある。

図3、4に、一之瀬の NO_3^- 及び NH_4^+ 濃度の月変化を示す。 NO_3^- と NH_4^+ については、ポリ製採取機とガラス製採取機の濃度差が春から秋にかけてみられる。これは、2つのイオンの保存中に発生した藻類等によるN分の硝化が考えられる（冬季には2成分の濃度差は殆どみられない。）。また、図5、6は一之瀬の K^+ 濃度とイオンバランスの月変化であり、11月のイオンバランスの急激な変化の原因は、 K^+ 濃度変化が原因と考えられ

表3 採取機器別分析項目別の相関係数等

X / Y	[H ⁺]	EC	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
日比谷 ガラス/ポリ製採取器	1.17	0.57	1.32	1.13	1.15	0.72	1.27	1.16	1.36	1.33
	0.83	0.62	0.96	0.97	0.88	0.25	0.95	0.99	0.83	0.96
	-1.1	13.3	-0.4	-0.2	-0.2	0.4	-0.1	-0.1	0.0	0.0
自動ろ過式/ガス製採取器	0.54	0.60	0.78	0.90	0.87	0.33	1.55	0.83	0.81	0.92
	0.85	0.62	0.93	0.91	0.94	0.54	0.67	0.98	0.83	0.91
	-3.0	12.9	0.5	0.3	0.4	0.6	0.3	0.2	0.0	0.0
自動ろ過式/ポリ製採取器	0.58	0.87	1.12	1.08	1.06	0.23	2.04	1.00	0.82	1.22
	0.67	0.95	0.97	0.94	0.98	0.14	0.66	0.99	0.53	0.53
	-3.5	3.8	0.0	0.0	0.2	1.0	0.1	0.1	0.1	0.0
研究所 ガラス/ポリ製採取器	1.64	0.55	0.95	0.90	1.01	0.59	1.00	0.54	0.48	0.96
	0.93	0.26	0.99	0.99	0.99	0.45	0.98	0.85	0.47	0.90
	3.1	10.9	0.2	0.2	-0.1	0.4	0.0	0.0	0.5	0.0
自動ろ過式/ガス製採取器	0.69	1.48	1.15	5.80	1.05	0.89	0.96	1.51	2.12	1.08
	0.97	0.37	0.67	0.33	0.94	0.32	0.91	0.78	0.88	0.83
	-6.1	-2.2	0.2	-0.3	0.0	0.3	0.0	0.0	0.1	0.0
自動ろ過式/ポリ製採取器	1.28	0.88	1.10	1.20	1.09	0.65	1.08	1.20	1.67	1.60
	0.84	0.79	0.91	0.94	0.89	0.55	0.91	0.68	0.91	0.96
	-6.8	3.3	0.0	-0.1	-0.1	0.3	0.0	0.0	-0.5	-0.1
奥多摩 ガラス/ポリ製採取器	1.41	1.27	1.12	1.04	0.97	0.60	1.07	0.57	0.70	0.57
	0.82	0.92	0.96	0.94	0.97	0.58	0.93	0.69	0.85	0.82
	-15	0.8	-0.1	-0.3	0.0	0.1	0.0	0.0	0.2	0.0
自動/ガス製採取器	0.57	0.84	0.94	1.05	1.00	0.55	1.40	1.01	1.32	0.32
	0.61	0.76	0.89	0.94	0.71	0.69	0.96	0.55	0.78	0.44
	18.9	7.7	0.3	-0.3	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
自動式/ポリ製採取器	0.73	1.06	0.88	0.91	1.07	0.18	1.46	0.84	1.13	0.33
	0.69	0.87	0.85	0.81	0.78	0.26	0.92	0.40	0.71	0.50
	9.5	2.4	0.3	0.6	-0.1	0.2	0.0	0.0	0.1	0.0
落合 ガラス/ポリ製採取器	1.00	1.23	1.15	0.82	0.90	0.98	0.90	0.03	1.02	0.26
	0.90	0.97	0.98	0.89	0.93	0.85	0.95	0.37	0.53	0.84
	-1.9	-4.5	0.0	0.7	0.0	0.1	0.0	0.1	0.1	0.0
自動/ガス製採取器	0.76	1.01	0.99	1.25	0.69	0.15	0.80	-0.4	0.30	-0.4
	0.51	0.80	0.87	0.87	0.53	0.13	0.82	0.02	0.59	0.10
	4.6	-0.4	0.0	-0.8	0.2	0.1	0.0	0.2	0.3	0.1
自動式/ポリ製採取器	0.87	1.06	1.29	1.15	0.94	0.24	1.01	0.64	0.62	0.42
	0.76	0.90	0.88	0.94	0.80	0.17	0.79	0.37	0.21	0.29
	0.2	-2.0	-0.2	-0.3	0.0	0.2	0.0	0.0	0.6	0.0
一之瀬 ガラス/ポリ製採取器	0.96	0.91	1.02	0.73	1.01	0.74	0.97	1.28	1.29	1.71
	0.83	0.84	0.98	0.88	0.90	0.85	0.99	0.99	0.97	0.98
	0.4	2.6	0.1	0.7	0.0	0.2	0.0	0.0	-0.1	0.0

注) 中間の数字: 相関係数 (網かけは0.90以上) 右上小数字: X係数 右下小数字: Y切片

る。

図7は、日比谷のCa²⁺採取機器別の濃度を示す。自動ろ過式採取機の濃度が低いのに対し「簡易採取器」の濃度は高く、採取機器間の違いが顕著に現れている。これは、「簡易採取器」がBulkの測定であり乾性降下物の溶解で説明される。

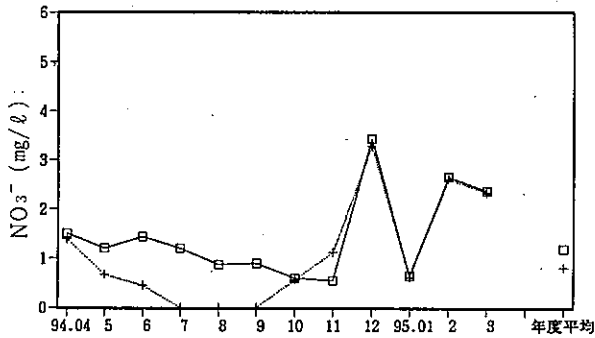
この様に、採取機器間でばらばらな相関を示すのは、分析に関しての一つには分析の精度や測定されていない成分の存在、更には降水そのものの成分の特徴に起因するのか、他にもいくつかの原因が考えられる。これらの原因の一因として考えられるものを例示すると次のよう

なこともあげられる。

- ・虫が混入し、長期間の場合には腐敗する場合があること (その量が多い場合には、欠測としている。)
- ・鳥の糞が混入している場合があること (この場合には、欠測としている。)
- ・芝等の上に設置されている場合には、芝焼きが行われる場合があること。
- ・落ち葉の混入等があること。

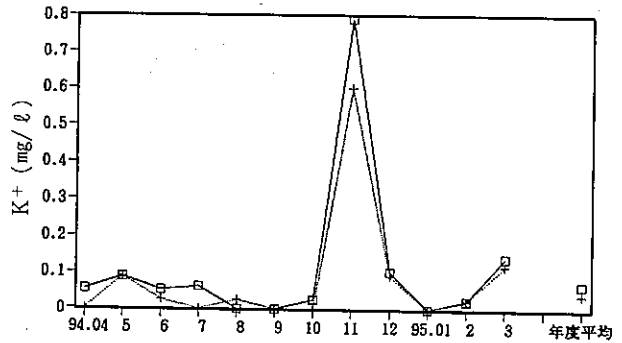
6 おわりに

降水の採取法として、湿性と乾性降下物を同時に採取



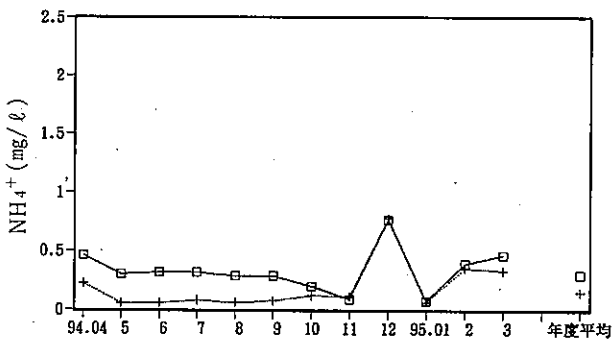
(凡例) □ポリエチレン製 +ロート部ガラス製

図3 一之瀬 (山梨県塩山市) における NO₃⁻ の測定結果



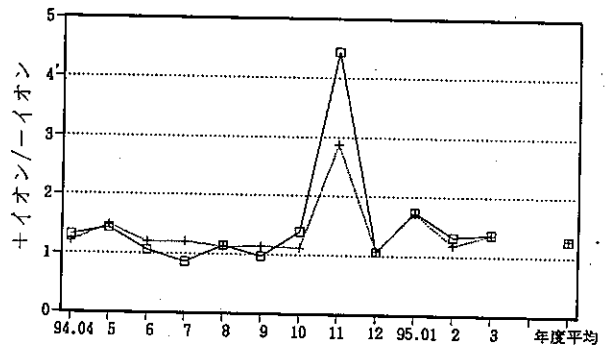
(凡例) □ポリエチレン製 +ロート部ガラス製

図5 一之瀬 (山梨県塩山市) における K⁺ の測定結果



(凡例) □ポリエチレン製 +ロート部ガラス製

図4 一之瀬 (山梨県塩山市) における NH₄⁺ の測定結果



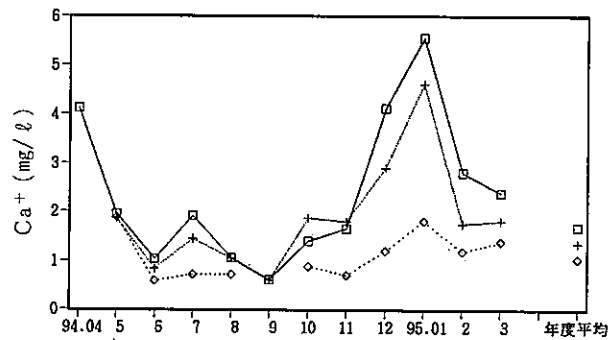
(凡例) □ポリエチレン製 +ロート部ガラス製

図6 一之瀬 (山梨県塩山市) におけるイオンバランス (陽イオン合計/陰イオン合計)

するいわゆるBulkによる採取は、東京都では過去15年にわたり行ってきた。また、簡易採取法として日本では全国的に広く利用され²⁾、分析結果の比較等が行われており、経年比較等各種データ解析も実施されている。

このような経過から、今後もこの採取法は継続して行うことが大切である。簡易採取器としての取り扱いの簡便さを考慮すると現採取器では「ポリ製簡易採取器」のような構造の単純なものが最適と考えられる。なお、この方法についても、月毎の降水量(沈着量)データの確保のための全国的統一は必要である。

また、世界的趨勢となっている降水のみに着目し湿性降水物を取り採る方法については、試料保存として電子クーラの設置が望まれる。現在では、電源がない場所での採取は困難であるので、太陽電池等を利用した電池式の採取機の開発が望まれる。なお、すべての採取機器の乾性降水物の取り扱いについては、その採取方法の統一が今後の課題といえる。



(凡例)

□ポリエチレン製 +ロート部ガラス製 ◇自動ろ過式採取機

図7 日比谷 (千代田区) における Ca²⁺ の測定結果

引用文献

- 1) 東京都環境科学研究所：酸性雨に関する調査研究報告書，平成8年3月。
- 2) 環境庁大気保全局大気規制課監修：酸性雨調査法，ぎょうせい，平成5年6月。