

原著論文

レインゴーランド法による生態システム園の酸性雨測定IV
—2000年5月～2006年11月—満崎 純¹・小林 賢²・山下栄次³・松尾太郎⁴・正木智美⁴Measurement of Acid rain in the Botanical Garden with Raingoround method IV
—From May, 2000 to November, 2006—Jun MITUZAKI¹, Ken KOBAYASHI², Eiji YAMASHIYA³,
Taro MATSUO⁴ and Tomomi MASAKI⁴

I はじめに

加計学園自然植物園は、技術科学研究所と共同研究で、岡山理科大学生態システム園を選び、森林における酸性雨の実態を把握する目的で、2000年から継続して降雨のモニタリングを行ってきた。降雨採取方法は、レインゴーランドⅡである。降水採取場所は、①生態システム園内で周りに樹木が少ない森林内の「空き地」の場所、②生態システム園内で「森林内」の場所、③岡山理科大学10号館「屋上」で森林と比較するために設定した場所の3測点である。

モニタリング結果は、2003年に小林ほか(2003)が、2000年5月から2002年12月の水素イオン濃度指数(pH)と電気伝導度(EC)の解析結果を報告し、2004年には、小林ほか(2004)が、pH、ECの分析精度向上実験結果と2000年5月から2004年5月のpH、ECの解析結果、2004年2月から2004年4月の降雨中イオン成分分析結果を報告した。さらに、2007年には小林ほか(2007)は、2000年5月から2006年5月の間のpH、ECの解析結果、岡山理科大学10号館「屋上」における

2004年2月から2005年1月までの1年間の降水中のイオン分析結果について報告している。

今回は、2004年4月～2007年6月のpH、ECの精度管理、2000年5月から2007年11月の間のpH、ECの解析結果、生態システム園内の「森林内」における2004年2月から2006年2月までの降水中のイオン分析結果について報告する。

II 方法

1. 測定場所

測定場所は、岡山理科大学生態システム園内に2ヶ所、岡山理科大学構内に1ヶ所の計3ヶ所である。測定場所の番号は、生態システム園内で周りに樹木が少ない森林内の「空き地」をSta. 1、生態システム園内で「森林内」をSta. 2、岡山理科大学10号館「屋上」で森林と比較するために設定した場所をSta. 3と示した。

測定場所の位置関係などの概念図を図1に示した。測定個所の詳細は、既報(小林ほか, 2003; 小林ほか, 2004; 小林ほか, 2007)に示した。

1) 岡山理科大学工学部応用化学科, (現)㈱アイ・アイ・シー

2) 岡山理科大学大学院理学研究科, (現)神戸大学大学院

3) 岡山理科大学技術科学研究所

4) 加計学園自然植物園

2. 降雨採取方法・試料保管方法、分析機器、データ解析期間

降雨の採取は、堀場製作所製「レインゴーランドⅡ(以下RGと記す)」を用いて初期降雨1mmから8mmを採取した。RG法は初期降雨を1mm毎に採取でき、降水量が8mmを超えると、8mm以降の降水をまとめて水受けボトルに溜める構造になっている。この装置は取り扱いが簡単で降水の採取に電源を必要としない採取器である。また、専用の自動フタ開け装置を付けることで乾性降下物の影響の少ない降水を採取できる装置である。レインゴーランドⅡに関する詳細は既報(小林ほか, 2003)に示した。

降雨の採取は、原則として1雨毎に測定場所に行き、降水を1mm毎にサンプル瓶に採取した。

測定項目は、水素イオン濃度指数(以下pHと記す)、電気伝導度(以下ECと記す)と陽イオン、陰イオンである。

pHとECの分析は、原則として採取当日に行った。イオンの分析はサンプル瓶を冷蔵保存して分析した。イオンの分析項目は、陰イオンとして(以下アニオン, Anionと記す。) $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$, F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} の7項目を、陽イオンとして(以下カチオン, Cationと記す。) Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} の6項目を

表1 Sta. 3における年別・月別降雨採取回数.

Year	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	月別採水回数
Month								
1		6	4	4	0	4	2	20
2		5	0	7	4	4	1	21
3		3	5	6	5	4	6	29
4		1	5	6	6	3	3	24
5	2	4	5	5	6	3	4	29
6	5	5	5	4	4	2	4	29
7	5	5	5	8	4	5	3	35
8	1	3	2	2	5	1	2	16
9	2	3	4	4	4	2	4	23
10	5	4	2	2	4	1	2	20
11	3	3	3	5	3	2	5	24
12	2	2	5	3	3	0		15
年別回数	25	44	45	56	48	31	36	285

分析した。

pHとECの分析機器は、2000年5月から2004年11月までは堀場製作所製Twin pH分析器 B-212とTwin Cond導電率分析器 B-173を用い、それ以後は、堀場製作所製pH/cond meter D-54, pH glass electrode 9669-10D, EC glass electrode 3574-10Cである。

イオンの分析は、イオンクロマトグラフ法(武藤・及川, 1993; 厚生省生活衛生局水道環境部, 1993; 酸性雨調査法研究会, 1993; 片岡・竹内, 1998; 岡田等, 2002; 矢部, 2004)を使用した。機器は、堀場製作所製 パーソナルアナライザ PIA-1000である。

単位は、ECは $\mu\text{S}/\text{cm}$ で、イオンは mg/l である。

pH, EC, イオンの統計処理方法の詳細は既報(小林等, 2003)に示した。

3. 降雨採取回数、データ解析期間

表1にSta. 3(岡山理科大学10号館「屋上」)における年別・月別採取降雨回数を示した。

年別採取降雨回数は、2003年の56回が最大で2005年の31回が最小回数であった。通年採取した2001年から2005年の平均年別降雨採取回数は、44.8回であった。2005年と2006年の降雨採取回数は他の年に比較して少なかった。

平均月降雨別採取回数は、多い順に7月の5.0回/月, 3月の4.8回/月, 5月と6月の4.1回/月であった。平均月別採取降雨回数の少ない月は、8月が最も少なく2.3回/月, 続いて、12月の2.5回/月, 10月の2.9回/月であった。

pHとECのデータ解析期間は、Sta. 1, Sta. 2, Sta. 3の2000年5月~2006年11月まで約7年間である。その間に採取した試料数は、Sta. 1が1822検



図1 測定場所の位置概念図。

Sta. 1は森林内の「空き地」、Sta. 2は「森林内」
Sta. 3は岡山理科大学10号館「屋上」

表 2 精度管理集計.

測定期間は2004年4月から2007年6月. averageは平均値, sdは標準偏差, cv%は $sd / average \times 100$, Nは測定回数, Ta (°C)は試料の水温, pH=7 Std. Sol. はpH 7 標準溶液, pH=4 Std. Sol. はpH 4 標準溶液, EC ($\mu S/cm$)はECの測定値, EC Ta補正 ($\mu S/cm$)はECの測定値を水温で補正した値を示す.

	Ta (°C)	pH=7 Std. Sol.	pH=4 Std. Sol.	EC ($\mu S/cm$)	EC Ta補正 ($\mu S/cm$)
average	22.0	6.87	4.00	1264	1265
sd		0.07	0.03	115	54
CV%		1.1	0.8	9.1	4.3
N	100	100	100	100	100

体, Sta. 2 が1575検体, Sta. 3 が1570検体である.

イオンデータ解析は, Sta. 2 (生態システム園内「森林内」)の2004年2月22日から2006年2月14日までの約2年間で, その間の試料数は406検体の分析値である.

III pHとECの精度管理

pHとECの長期モニタリングの精度管理のため, pHとEC測定時に, 試料水温, pH7標準溶液(以下pH=7 Std. Sol. と図表に記す), pH4標準溶液(以下pH=4 Std. Sol. と図表に記す), EC標準溶液を測定した.

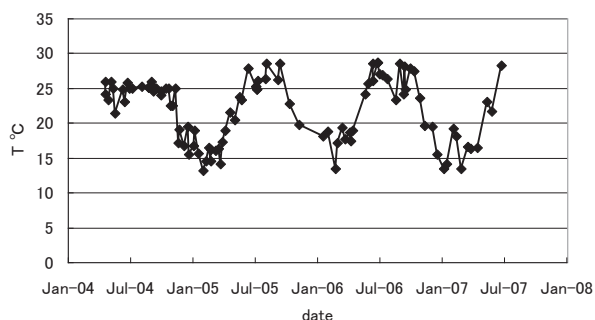


図 2 試料水温の測定結果.

測定期間は2004年4月から2007年6月. T: 試料水温, °C

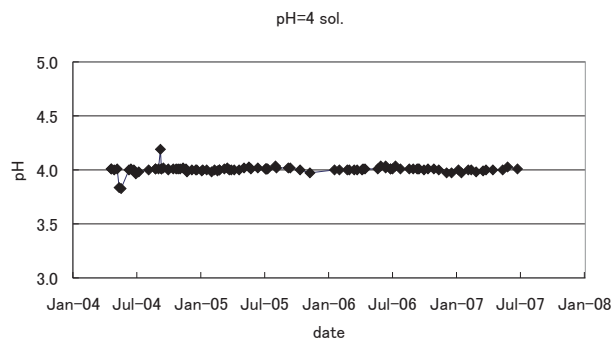


図4 pH4標準溶液の測定結果.

測定期間は2004年4月から2007年6月.

測定期間は, 2004年4月~2007年6月である.

表 2 に精度管理測定の集計結果を示した.

図 2, 3, 4, 5 に試料水温, pH7標準溶液, pH4標準溶液, EC標準溶液, EC標準溶液を水温で補正した値の測定結果を示した.

試料水温は, 13.2°Cから28.7°C変化しており, その差は15.5°Cあった. pH7標準溶液は, 6.58から7.18の値の変化があった. しかし, 平均値6.87から ± 0.2 以上離れた値を示した例は2例のみで, それを除くと標準偏差は0.07であった. pH4標準溶液は, 3.83から4.19の値の変化があった. しかし, 平均値4.00から ± 0.15 以上離れた値を示した例は2例

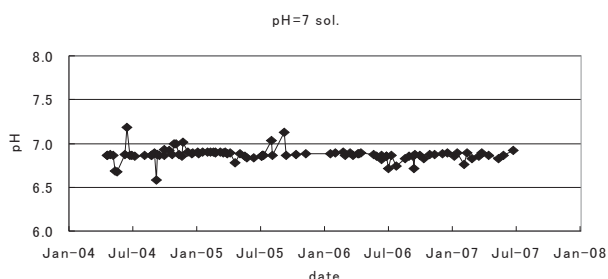


図 3 pH7標準溶液の測定結果.

測定期間は2004年4月から2007年6月.

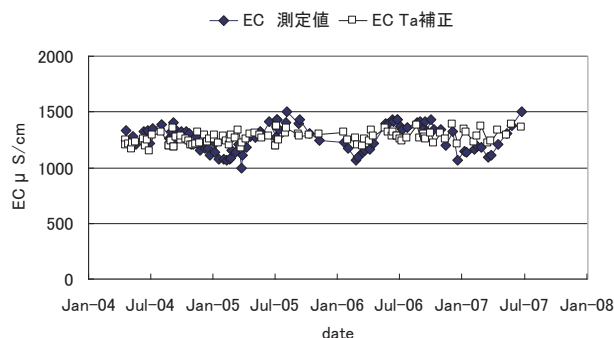


図 5 EC測定値とECを試料水温で補正した値の測定結果.

測定期間は2004年4月から2007年6月. EC Ta補正: ECを試料水温で補正した値

のみで、それを除くと標準偏差は0.03であった。
pH7標準溶液とpH4標準溶液の測定結果から、試料のpHは、水温の影響は少なく精度良く測定されていたと考察できた。

EC標準溶液の変化は、EC標準溶液が水温の変化に依存しているので、水温で補正した値を算出して示した。CV% (=標準偏差/平均値×100)はEC標準溶液が9.1%で、EC標準溶液を水温で補正した値は4.3%であった。

pH7標準溶液、pH4標準溶液、EC標準溶液の測定値の時系列変化は大変少なく標準液測定時の異常値の出現頻度は、2%程度と大変少なかった。以上より、本モニタリングでpHは、水温の影響は少なく、CV%は0.8から1.1%であった。ECもCV%が4.3%で精度良く管理されており、試料の測定値のpHとECの値は長期環境評価に使用できると考察された。

IV pHとECのモニタリング結果

1. 降水中のpHとECの変化

降水中のpHとECの変化を考察するために、2000年5月から2006年11月までの285回の降雨データの内、4mm以上の226降雨を選び測定場所別、ボトル毎に7年間の平均値を求め、1mmから8mmまでを比較検討した。

表3に測定場所別・降雨中のpH変化集計を示した。

Sta. 1における降雨中のpHの変化は、1mmが4.21で最も酸性であり、徐々に中性になり、7mmで最も中性

表3 測定場所別の降雨中のpH変化集計。
測定期間は2000年2月から2006年11月。

Bottle No.	Sta.1pH	Sta.2pH	Sta.3pH
1	4.21	4.33	4.20
2	4.27	4.45	4.17
3	4.32	4.50	4.31
4	4.42	4.60	4.30
5	4.44	4.60	4.39
6	4.45	4.59	4.43
7	4.49	4.61	4.43
8	4.41	4.51	4.32

となり8mmで4.14となった。Sta. 2におけるpHは、Sta. 1と良く似た変化をしており、1mmが4.33で最も酸性であり、徐々に中性になり、7mmで最も中性となり8mmで4.61となった。Sta. 3におけるpHは、1mmが4.20で、2mmが4.17と最も酸性であり、徐々に中性になり、6mmと7mmで4.43と最も中性となり8mmで4.32となった。

降り始めの1mmのpHは、Sta. 2が4.33で、Sta. 1とSta. 3の4.21、4.20より中性であった。2mmから7mmのpHも、1mmと同じくSta. 2>Sta. 1=Sta. 3の傾向であった。

降り始めから7mmまでのpHの差は、Sta. 2が0.28で最も大きく、Sta. 1は0.24、Sta. 3は0.26であった。これらの差は、Sta. 2が「森林内」で、周りを約10mの樹木が取り囲んでいる場所であり、Sta. 1とSta. 3は周りに樹木の少ない空き地であるため、Sta. 2は樹木の葉による影響があったと考察できる。

8mmのpHはSta. 1、Sta. 2、Sta. 3全ての測定場所で、7mmより酸性側になっていた。レインゴーランド

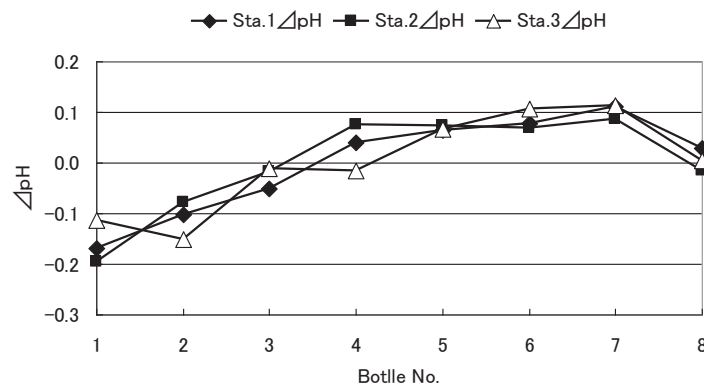


図6 降雨中のΔpHの変化。
ΔpH=各BottleのpH値-全BottleのpH平均値

IIでは8mm以降の降水をまとめて水受けボトルに溜める構造になっているので採取方法による試料の汚染などが考察できる。

Sta. 3の2mmと4mmの酸性化する原因は明らかでは無いが、市街地近くかつ学校構内である測定場所であるため、近傍の汚染空気塊がウォッシュアウトとして試料中に混入した可能性について今後検討したい。

図6に測定場所別・降雨中の Δ pH変化を図示した。 Δ pHは各BottleのpH値から全BottleのpH平均値を引いた値で、降水中のpH変化の特徴を示す。すべての測定場所の Δ pHは、 -0.2 から $+0.1$ まで変化しており、3mmの Δ pH値は、ゼロとなっていた。詳細に見ると、Sta. 1とSta. 2におけるpH上昇は4mmまで続き、5mmから7mmまでは変化が少ないのに比べ、Sta. 3は1mmより2mmが酸性を示し、3mmと4mmが同じ値で、5mmから7mmまでの変化はSta. 1とSta. 2と似た位相で変化していた。1mmから4mmまでのpHの上昇率は、Sta. 1は、 0.067pH/mm 、Sta. 2は 0.087pH/mm で「森林内」の上昇率が「空き地」より大きかった。「森林内」の上昇率が「空き地」より大きいのは、樹木の影響である可能性がある。Sta. 3の1mmから4mmまでのpHの上昇率は 0.043pH/mm で測定場所の中では最も小さい。これは、Sta. 3は2mmで1mmと3mmに比較して酸性を示したためである。

表4に測定場所別・降雨中のEC変化集計を示した。

Sta. 1における降雨中のECは、1mmが $54.1\mu\text{S/cm}$ で、徐々に値が小さくなり、7mmで最小の $23.1\mu\text{S/cm}$ となり8mmで $23.5\mu\text{S/cm}$ となった。Sta. 2における降雨中のECは、1mmが $45.3\mu\text{S/cm}$ で、徐々に値が

小さくなり、6mmと8mmで最小の $18.8\mu\text{S/cm}$ となり7mmでは $18.9\mu\text{S/cm}$ となった。Sta. 3における降雨中のECは、1mmが $52.6\mu\text{S/cm}$ で、徐々に値が小さくなり、7mmと8mmで最小の $24.6\mu\text{S/cm}$ となった。

Sta. 1とSta. 3の降雨中ECは、降り始めから7mmまで下降を続けた。Sta. 2は、降り始めから5mmまで下降したが、6mmから8mmまで一定値を示し変化しなかった。

降り始めの1mmのECは、Sta. 1が $54.1\mu\text{S/cm}$ 、Sta. 2が $45.3\mu\text{S/cm}$ 、Sta. 3が $52.6\mu\text{S/cm}$ となり、「森林内」のSta. 2が最小の値を示した。Sta. 1とSta. 2の差は $8.8\mu\text{S/cm}$ あり、この値は有意の差と考察できる。2mmから8mmのECも、1mmと同じくSta. 1 = Sta. 3 > Sta. 2であった。降り始めから7mmまでのECの差は、Sta. 1が $31.0\mu\text{S/cm}$ と最も大きく、Sta. 2の $26.5\mu\text{S/cm}$ が最小で、Sta. 3は $28.0\mu\text{S/cm}$ であった。

Sta. 2の6mmから8mmのEC値が一致する原因は明らかでは無い。今後検討したい。

図7に測定場所別・降雨中の Δ EC変化を図示した。 Δ ECは各BottleのEC値から全BottleのEC平均値を引いた値で、降水中のEC変化の特徴を示す。すべての測定場所の1mmから5mmの Δ ECの変化は、良く似た位相で変化し、 $20\mu\text{S/cm}$ 付近から $-4\mu\text{S/cm}$ まで減少し、減衰線は2次回帰線にのっていた。 Δ EC値のゼロは、 Δ pHのゼロと同じく3mmであった。今後、1雨降雨の Δ EC平均を求め解析をする場合、3mm目の降雨の値が目安の値として使用できる可能性がある。

表4 測定場所別の降雨中の Δ EC変化集計。

測定期間は2000年2月から2006年11月。単位： $\mu\text{S/cm}$

Bottle No.	Sta.1EC	Sta.2EC	Sta.3EC
1	54.1	45.3	52.6
2	39.4	30.8	42.9
3	32.9	24.4	32.8
4	29.0	22.3	29.3
5	28.4	19.9	28.5
6	24.4	18.8	25.4
7	23.1	18.9	24.6
8	23.5	18.8	24.6

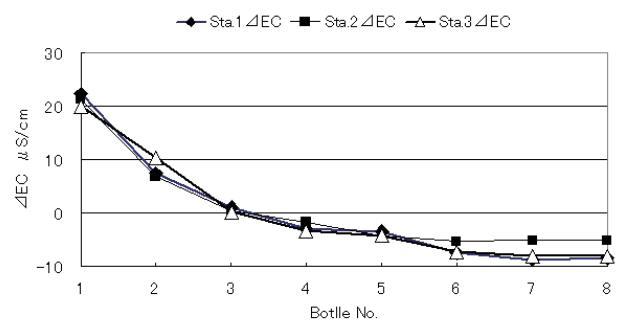


図7 降雨中の Δ ECの変化。

Δ EC = 各BottleのEC値 - 全BottleのEC平均値

表5 測定場所別年平均pHとEC集計.

*の2000年は通年データが無いので参考値.

yyymm	Sta.1pH	Sta.2pH	Sta.3pH	Sta.1EC	Sta.2EC	Sta.3EC
2000年	*4.04	*4.28	*4.07	*59.5	*36.3	*57.6
2001年	4.25	4.38	4.21	32.6	25.6	37.0
2002年	4.26	4.58	4.32	31.0	31.0	31.5
2003年	4.39	4.45	4.39	32.9	24.8	29.9
2004年	4.60	4.78	4.47	31.3	23.8	27.0
2005年	4.71	4.96	4.62	38.6	28.0	36.7
2006年	4.63	4.69	4.64	28.5	27.8	26.1
N	6	6	6	6	6	6
min.	4.25	4.38	4.21	28.5	23.8	26.1
max	4.71	4.96	4.64	38.6	31.0	37.0
R	0.46	0.58	0.44	10.1	7.2	10.9
average	4.47	4.64	4.44	32.5	26.9	31.4
sd	0.24	0.24	0.21	10.7	4.3	10.8
cv%	5.5	5.1	4.7	32.8	16.1	34.4

図7を詳細に見ると, Sta. 1とSta. 3の Δ ECは1mmから8mmまで似た位相で変化し, 値もほぼ一致していた. Sta. 2の Δ ECは, 1mmから5mmまではSta. 1とSta. 3と似た位相で変化していた. しかし, Sta. 2の Δ ECは, 6mmから8mmまではSta. 1とSta. 3と比較して高い値を示していた.

2. pHとECの年変化

測定場所別の年変化について考察するために, 2000, 2001, 2002, 2004, 2005, 2006年にRG法で採取した1降雨の初期降雨1から8mmの平均値を1降雨の値とみなし(玉置・平木, 1983), 1降雨の月平均値を求め, それをさらに年平均値に計算し比較検討した.

表5に測定場所別年平均pHとECの集計を示した.

Sta. 1のpHの最大値は2005年の4.71で, 最小値

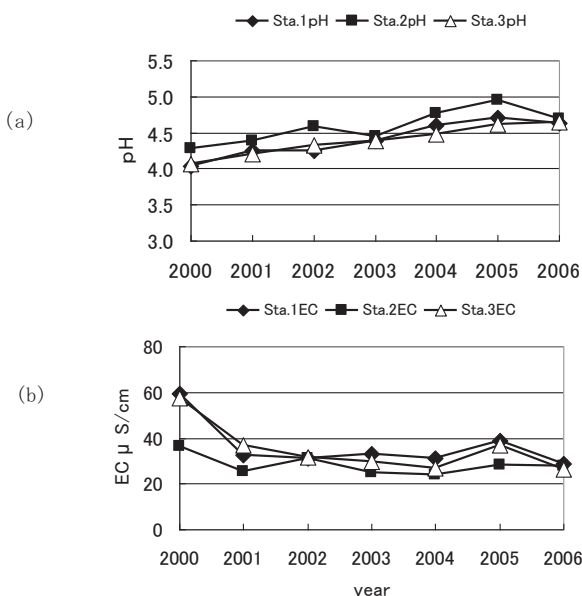


図8 測定場所別pHとECの年変化.

表6 測定場所別pHとEC月平均値集計.

month	Sta.1pH	Sta.2pH	Sta.3pH	Sta.1EC	Sta.2EC	Sta.3EC
1	4.57	4.52	4.43	32.7	22.8	27.6
2	4.25	4.06	4.16	41.2	28.8	30.8
3	4.59	4.55	4.56	26.9	25.8	24.1
4	4.65	4.40	4.39	33.3	28.8	38.3
5	4.24	4.67	4.29	37.6	29.9	33.2
6	4.27	4.51	4.35	37.6	31.5	34.4
7	4.26	4.54	4.19	36.4	29.3	40.3
8	4.19	4.37	4.18	54.2	41.0	50.9
9	4.39	4.70	4.47	33.4	21.0	35.1
10	4.35	4.68	4.41	34.8	28.7	32.0
11	4.59	4.71	4.49	29.1	18.7	31.1
12	4.40	4.65	4.46	20.8	24.9	20.8
Max	4.65	4.71	4.56	54.2	41.0	50.9
Min.	4.19	4.06	4.16	20.8	18.7	20.8
R	0.45	0.65	0.40	33.4	22.2	30.1
average	4.37	4.49	4.35	34.8	27.6	33.2
sd	0.16	0.19	0.13	8.19	5.73	7.83
cv%	3.7	4.2	3.1	23.5	20.8	23.6

は2001年の4.25であった. Sta. 2のpHの最大値は2005年の4.96で, 最小値は2001年の4.38, Sta. 3のpHの最大値は2005年の4.64で, 最小値は2001年の4.21であった.

Sta. 1のECの最大値は2005年の38.6 $\mu\text{S/cm}$ で最小値は2006年の28.5 $\mu\text{S/cm}$ であった. Sta. 2のECの最大値は2002年の36.3 $\mu\text{S/cm}$ で, 最小値は2004年の23.8 $\mu\text{S/cm}$, Sta. 3のECの最大値は2001年の37.0 $\mu\text{S/cm}$ で最小値は2006年の26.1 $\mu\text{S/cm}$ であった.

図8に測定場所別に年平均pHとECの値を示した. 図8の(a)はpHの年平均値を, (b)はECの年平均値を示した.

pHの年平均値は, 全ての測定場所で徐々に中性になっていた. pHの2001年から2005年までの年平均pH上昇率は, Sta. 1, Sta. 2, Sta. 3で0.10pH/年, 0.09pH/年, 0.09pH/年でほぼ同じ上昇率であった. pHの年平均値を測定場所に比較すると, Sta. 2 > Sta. 1 = Sta. 3を示していた.

ECの年平均値の経年変化は, 明らかではなかった. 測定場所比較では, Sta. 1 > Sta. 3 > Sta. 2の傾向があった.

3. pHとECの季節変化

測定場所別に季節変化を考察するために, RG法で採取した1降雨の初期降雨8mmの平均値を1降雨の値とみなして月平均値を求め比較検討した.

表6に測定場所別pHとEC月平均値集計を示した.

Sta. 1におけるpHの月平均値の最大値は4月に4.65, 月平均値の最小値は8月に4.19であった.

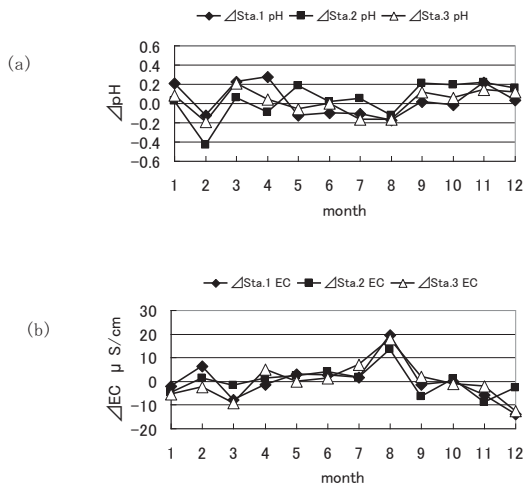


図9 測定場所毎の季節変化の特徴。

ΔpH =各月のpH - pH年平均値, ΔEC =各月のEC - EC年平均値

Sta. 2におけるpHの最大値は11月に7.96, 最小値は2月に4.06, Sta. 3におけるpHの最大値は3月に4.56, 最小値は2月に4.16であった。pHの年間較差は, Sta. 1, Sta. 2, Sta. 3 各々, 0.45, 0.65, 0.40であり, Sta. 2 > Sta. 1 > Sta. 3 であった。

Sta. 1におけるECの最大値は8月に54.2 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 最小値は12月に20.8 $\mu\text{S}/\text{cm}$ であった。Sta. 2のECの最大値は8月に41.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 最小値は11月に18.7 $\mu\text{S}/\text{cm}$, Sta. 3におけるECの最大値は8月に50.9 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 最小値は12月に20.8 $\mu\text{S}/\text{cm}$ であった。ECの年間較差は, Sta. 1, Sta. 2, Sta. 3 で33.4 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 22.2 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 30.1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ であり, Sta. 2 < Sta. 1 < Sta. 3 であった。

図9にpHの測定場所毎の季節変化の特徴を明らかにするために, 測定場所別 ΔpH と ΔEC の値を示した。 ΔpH は, 年平均pHから各月のpHを引いた値である。 ΔEC もpHと同じく, 年平均ECから各月のECを引いた値である。図9の(a)は ΔpH を, (b)は ΔEC の月平均値の季節変化を示している。

Sta. 1, Sta. 2, Sta. 3における ΔpH の年較差は, 各々0.45, 0.65, 0.40であった。 ΔpH の年較差は, Sta. 2 > Sta. 1 > Sta. 3 となり, 森林内 > 空地 > 屋上であり, 森林内のpH季節変化が他の測定場所に比較して大きかった。 ΔpH の最大値と最小値の値が見られた月と値は, Sta. 1では最小値は8月の-0.18で, 最大値は4月の0.28であった。Sta. 2で

Bottle No.	Data数
1(0-1mm)	73
2(1-2mm)	64
3(2-3mm)	58
4(3-4mm)	55
5(4-5mm)	46
6(5-6mm)	42
7(6-7mm)	36
8(7-8mm)	32

表7 各ボトルのデータ数(Sta. 2)。

は最小値は2月の-0.43で, 最大値は11月の0.22であった。Sta. 3では最小値は2月の-0.19で, 最大値は3月の0.21であった。Sta. 1とSta. 3の ΔpH 推移は良く似た推移を示し, Sta. 3が, 他の測定場所に比べ2月にpHが低く, 7, 9, 10月に高い値であったのが特徴的で, これらの月は比較的降雨回数が少なく, 降雨量も少ない月である。

森林の樹木の葉による影響は, 降雨の振り型や降雨量と関係があることが推察できる。

しかし, 年間の ΔpH 推移を概観すると, 全ての測定場所でpHの低い月は, 2月と8月であり, pHの高い月は, 11月, 12月であった。また, pH季節変化の測定場所による違いは, 森林の影響と考察できる。

Sta. 1, Sta. 2, Sta. 3における ΔEC の年較差は, 各々33.4, 22.2, 30.1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ であった。 ΔEC の年較差は, Sta. 2 > Sta. 1 > Sta. 3 となり, 空地 > 屋上 > 森林内 > であり, 森林内のEC季節変化が他の測定場所に比較して季節変化が小さかった。

ΔEC の最大値が見られた月と値は, Sta. 1, Sta. 2, Sta. 3で8月に19.4, 13.4, 17.7 $\mu\text{S}/\text{cm}$ であった。 ΔEC の最小値が見られた月と値は, Sta. 1, Sta. 3で12月に-14.0, -12.4 $\mu\text{S}/\text{cm}$, Sta. 2で11月に-8.9 $\mu\text{S}/\text{cm}$ であった。

Sta. 1, Sta. 2, Sta. 3の ΔEC 推移は良く似た推移を示しており, ECは冬季の11, 12月に他の季節に比較してECが低く, 夏季特に8月に高い値であるのが特徴的である。

これらの月は比較的降雨回数が少なく, 降雨量も少ない月である。

表8 ボトル毎の各イオン濃度(Sta. 2)。

Bottle No.	H ₂ PO ₄ ⁻ (mg/l)	F ⁻ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	NO ₂ ⁻ (mg/l)	Br ⁻ (mg/l)	NO ₃ ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	nss-[SO ₄ ²⁻] (mg/l)	Li ⁺ (mg/l)	Na ⁺ (mg/l)	NH ₄ ⁺ (mg/l)	K ⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	nss-[Ca ²⁺] (mg/l)
1(0-1mm)	0.36	0.01	4.56	0.00	0.03	8.12	10.71	9.99	0.01	2.87	3.22	4.49	0.65	2.18	2.10
2(1-2mm)	0.08	0.01	2.73	0.20	0.03	6.44	8.60	8.14	0.00	1.85	1.53	1.52	0.36	1.29	1.35
3(2-3mm)	0.09	0.01	2.62	0.17	0.03	5.90	7.75	7.43	0.00	1.25	1.33	0.90	0.13	0.62	0.67
4(3-4mm)	0.09	0.03	2.82	0.00	0.03	5.64	7.48	7.19	0.00	1.14	0.80	0.76	0.14	0.79	0.86
5(4-5mm)	0.00	0.10	2.63	0.11	0.03	5.41	7.25	7.06	0.00	0.77	0.79	0.41	0.07	0.53	0.57
6(5-6mm)	0.00	0.03	2.14	0.24	0.04	5.12	6.87	6.75	0.00	0.49	0.69	0.33	0.03	0.38	0.54
7(6-7mm)	0.00	0.03	1.91	0.20	0.05	5.25	7.13	7.02	0.00	0.44	0.76	0.36	0.01	0.29	0.36
8(7-8mm)	0.31	0.01	2.11	0.24	0.10	4.44	7.75	7.53	0.00	0.90	2.21	0.74	0.40	1.12	1.34
Max.	0.36	0.10	4.56	0.24	0.10	8.12	10.71	9.99	0.01	2.87	3.22	4.49	0.65	2.18	2.10
Min.	0.00	0.01	1.91	0.00	0.03	4.44	6.87	6.75	0.00	0.44	0.69	0.33	0.01	0.29	0.36
Average	0.12	0.03	2.69	0.14	0.04	5.79	7.94	7.64	0.00	1.21	1.42	1.19	0.22	0.90	0.97
sd	0.14	0.03	0.83	0.10	0.03	1.11	1.23	1.04	0.00	0.81	0.90	1.39	0.22	0.62	0.58
cv%	121.33	107.57	30.69	68.25	65.43	19.11	15.54	13.59	228.34	66.63	63.37	117.04	100.93	69.19	59.91

V イオン分析測定結果

イオン分析結果の報告は、既報(小林等, 2007)で Sta. 3 (岡山理科大学10号館「屋上」)におけるデータ解析結果を報告している。今回は、Sta. 2 (森林内)において2004年2月22日から2006年2月14日までに得られた73降雨406検体のデータについて報告する。

1. 降雨中のイオンの変化

表7にSta. 2 (森林内)における73降雨406検体のボトル毎のデータ数を示した。採取した降雨の降雨量は、1mmから7mmまで各々、9回、6回、3回、9回、4回、6回、4回で、8mm以上の降雨量は32回であった。

分析したイオンの項目は、陰イオンは(以下アニオン, Anionと記す。)H₂PO₄²⁻, F⁻, Cl⁻, NO₂⁻, Br⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻の7項目で、陽イオンとして(以下カチオン, Cationと記す。)Li⁺, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺の6項目である。

表8にSta. 2 (森林内)における降雨中のイオンの変化の統計値を示した。

Sta. 2の降雨中のイオン濃度は全てのイオンで降り始めが最も高く徐々に減少していた。アニオンのH₂PO₄²⁻は0.36mg/lから0.00mg/lへ、F⁻は0.10mg/lから0.01mg/lへ、Cl⁻は4.56mg/lから1.91mg/lへ、NO₂⁻は0.24mg/lから0.00mg/lへ、Br⁻は0.10mg/lから0.03mg/lへ、NO₃⁻は8.12mg/lから4.44mg/lへ、SO₄²⁻は10.71mg/lから6.87mg/lへ減少していた。カチオン、のLi⁺は0.01mg/lから0.00mg/lへ、Na⁺は2.87mg/lか

ら0.44mg/lへ、NH₄⁺は3.22mg/lから0.69mg/lへ、K⁺は4.49mg/lから0.33mg/lへ、Mg²⁺は0.65mg/lから0.01mg/lへ、Ca²⁺は2.18mg/lから0.29mg/lへ減少していた。

平均値が1mg/lを超えるアニオンは、高い順に、SO₄²⁻>NO₃⁻>Cl⁻の3イオンであり、1mg/l以下のアニオンは、H₂PO₄²⁻, F⁻, NO₂⁻, Br⁻の4イオンであった。平均値が1mg/lを超えるカチオンは、高い順に、NH₄⁺>Na⁺>K⁺の3イオンであり、1mg/l以下のカチオンは、Li⁺, Mg²⁺, Ca²⁺の3イオンであった。

図10にSta. 2における一雨中のイオン濃度の変化を示した。また、図11にSta. 2における降雨中のイオン重量濃度比の変化を示した。

図10より、Sta. 2の降雨中のイオン濃度は全ての

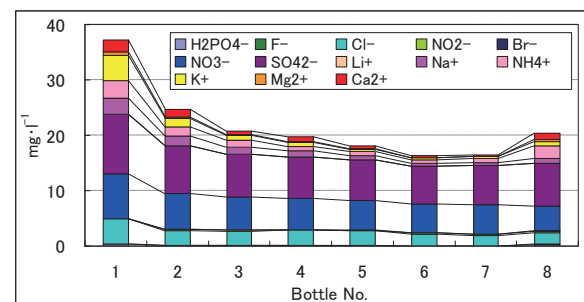


図10 Sta. 2における降雨中のイオン濃度変化。

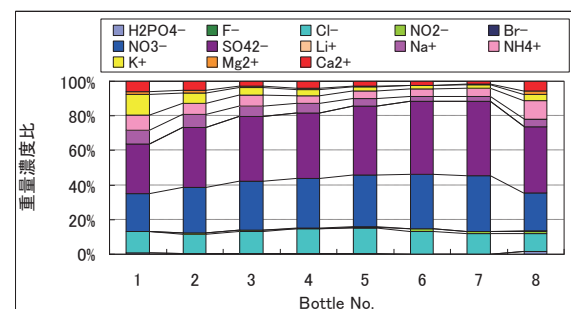


図11 Sta. 2における降雨中のイオン重量濃度比の変化。

イオンで降り始めが最も高く徐々に減少していた。図11より、Sta. 2では降雨の降り始めから降り終わりまでイオン重量濃度比で約70%のアニオンが含まれていた。 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- の含まれる割合は、降雨の降り始めから降り終わりまでほぼ一定であった。また、カチオンの割合は降り始めから徐々に減少しており、イオン濃度の減少には、カチオンの減少が大きく影響していると考えられる。

2 イオンの季節変化

表9に各月の各イオン濃度の集計を、図12にイオンの季節変化を示した。

Sta. 2におけるカチオンの最大値、最小値は、 Li^+ の最大値は8月の0.01mg/l、最小値は0.00mg/l、 Na^+ の最大値は8月の3.94mg/l、最小値は10月の0.55mg/l、 NH_4^+ の最大値は7月の2.47mg/l、最小値は10月の0.59mg/l、 K^+ の最大値は6月の4.16mg/l、最小値は2月の0.31mg/l、 Mg^{2+} の最大値は8月の0.92mg/l、

1、最小値は10月の0.05mg/l、 Ca^{2+} の最大値は4月の2.13mg/l、最小値は12月の0.28mg/l、 $\text{nss-}[\text{Ca}^{2+}]$ の最大値は4月の2.06mg/l、最小値は12月の0.23mg/lであった。

Sta. 2におけるアニオンの最大値、最小値は、 H_2PO_4^- の最大値は3月の0.29mg/l、最小値は0.00mg/l、 F^- の最大値は2月の0.15mg/l、最小値は0.00mg/l、 Cl^- の最大値は8月の4.11mg/l、最小値は5月2.13mg/l、 NO_2^- の最大値は3月の0.22mg/l、最小値は0.00、 Br^- の最大値は8月の0.14mg/l、最小値は0.00mg/l、 NO_3^- の最大値は4月の8.08mg/l、最小値は6月の4.41mg/l、 SO_4^{2-} の最大値は4月の10.39mg/l、最小値は10月の6.63mg/l、 $\text{nss-}[\text{SO}_4^{2-}]$ の最大値は4月の9.94mg/l、最小値は10月の6.49mg/lであった。

しかし、Sta. 2における各イオンの年間の推移は、6月と7月の K^+ と8月の Na^+ 除くとよく似た位相で変化していた。

そして、カチオンの季節変化の特徴は、6月と

表9 各月の各イオン濃度(Sta. 2)。

(a) Cation (b) Anion

(a) Cation

Month	Li^+ (mg/l)	Na^+ (mg/l)	NH_4^+ (mg/l)	K^+ (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)	Ca^{2+} (mg/l)	$\text{nss-}[\text{Ca}^{2+}]$ (mg/l)
Jan	0.00	1.45	1.62	0.61	0.39	1.33	1.27
Feb	0.00	0.96	1.00	0.31	0.08	0.74	0.71
Mar	0.00	1.65	1.56	0.76	0.18	1.05	0.99
Apr	0.00	1.79	2.10	1.62	0.22	2.13	2.06
May	0.00	0.59	1.42	0.93	0.12	0.83	0.81
Jun	0.00	1.29	0.83	4.16	0.41	1.41	1.36
Jul	0.00	0.92	2.47	3.64	0.22	1.17	1.14
Aug	0.01	3.94	1.91	0.88	0.92	1.68	1.53
Sep	0.00	1.74	0.94	0.54	0.20	1.15	1.09
Oct	0.00	0.55	0.59	0.39	0.05	0.79	0.77
Nov	0.00	1.25	0.73	0.54	0.14	0.83	0.78
Dec	0.00	1.11	0.66	0.66	0.12	0.28	0.23
Max.	0.01	3.94	2.47	4.16	0.92	2.13	2.06
Min.	0.00	0.55	0.59	0.31	0.05	0.28	0.23
Average	0.00	1.44	1.32	1.25	0.25	1.12	1.06
sd	0.00	0.89	0.62	1.28	0.24	0.49	0.47
cv%	224.21	61.75	46.95	102.51	93.99	43.54	44.04

(b) Anion

Month	H_2PO_4^- (mg/l)	F^- (mg/l)	Cl^- (mg/l)	NO_2^- (mg/l)	Br^- (mg/l)	NO_3^- (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	$\text{nss-}[\text{SO}_4^{2-}]$ (mg/l)
Jan	0.00	0.00	3.70	0.00	0.00	5.73	7.49	7.03
Feb	0.00	0.15	2.59	0.20	0.00	6.02	7.65	7.40
Mar	0.29	0.02	3.17	0.22	0.11	7.10	8.72	8.30
Apr	0.15	0.02	2.94	0.08	0.00	8.08	10.39	9.94
May	0.10	0.00	2.13	0.09	0.00	5.65	7.96	7.82
Jun	0.00	0.00	3.05	0.00	0.04	4.41	8.27	7.95
Jul	0.17	0.00	3.23	0.21	0.00	6.90	9.77	9.54
Aug	0.09	0.04	4.11	0.11	0.14	6.49	9.29	8.30
Sep	0.21	0.00	3.08	0.00	0.00	5.88	7.58	7.15
Oct	0.00	0.00	2.25	0.06	0.00	5.39	6.63	6.49
Nov	0.00	0.00	2.45	0.00	0.00	7.47	7.46	7.15
Dec	0.00	0.00	2.89	0.00	0.00	5.45	6.94	6.67
Max.	0.29	0.15	4.11	0.22	0.14	8.08	10.39	9.94
Min.	0.00	0.00	2.13	0.00	0.00	4.41	6.63	6.49
Average	0.09	0.02	2.97	0.08	0.02	6.21	8.18	7.81
sd	0.10	0.04	0.57	0.09	0.05	1.03	1.15	1.08
cv%	120.45	223.06	19.29	109.41	201.45	16.54	14.07	13.78

7月の K^+ と8月の Na^+ 高い値が特長的である。アニオンの季節変化の特徴は、4月、7月、8月に平均値が 1mg/l を超える SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- の3イオンが高い値を示していた。

イオン濃度は、降雨量の比較的少ない月に高い値を示しているようである。今後検討したい。

VI まとめ

2004年4月～2007年6月のpH, ECの精度管理のため試料測定時に、pH7標準溶液、pH4標準溶液、EC標準溶液の測定をおこなった。標準液の測定値の時系列変化は大変少ない。また、標準液測定時の異常値の出現頻度は、2%程度と大変少なかった。以上より、本モニタリングでpHは、水温の影響は少なく、CV%は0.8から1.1%で、ECもCV%が4.3%で精度良く管理されており、試料の測定値のpHとECの値は長期環境評価に使用できると考察された。

2000年5月から2007年11月の間のpH, ECを解析し、年変化を検討したところ、pHの年平均値は、全ての測定場所で徐々に中性になっていた。pHの2001年から2005年までの年平均pH上昇率は、Sta. 1, Sta. 2,

Sta. 3で 0.10pH/年 , 0.09pH/年 , 0.09pH/年 でほぼ同じ上昇率であった。pHの年平均値を測定場所に比較すると、Sta. 2>Sta. 1=Sta. 3を示していた。しかし、ECの年平均値の経年変化は、明らかな減少傾向はなかった。測定場所比較では、Sta. 1>Sta. 3>Sta. 2の傾向があった。

2000年5月から2007年11月の間のpH, ECの解析し、季節変化を検討したところ、pHは顕著な季節変化は見られなかった。しかし、冬季(11～1月)はpHが高い傾向であった。ECは、夏季に値が高く、冬季は低い。

イオン分析結果から、一雨中の変化については、イオン濃度は降り始めが最も高く、徐々に減少していくことが明らかになった。イオン濃度を重量濃度比で見ることにより、 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- は常にほぼ一定量降雨に含まれていた。

イオンの季節変化は、夏季(4, 7, 8月)に陰イオン(アニオン)濃度が高く、冬季は低いことが明らかになった。

測定場所の特徴を考察すると、pHはSta. 2での値が他の2地点よりもより中性側であり、ECは他の2地点よりもより低い値を示していた。このことより、Sta. 2(森林内)は森林の樹木の影響を受けていると考えられた。

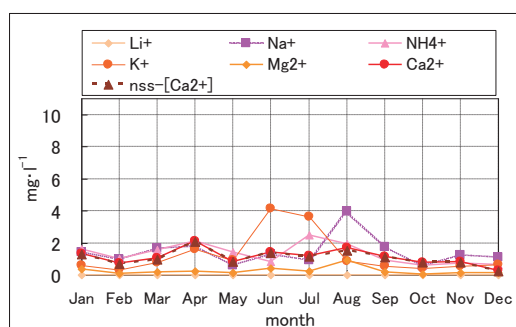
イオンについて一雨中での変化を検討すると、降り始めの1mmのイオン濃度が高く徐々に減少していた。

カチオンの季節変化の特徴は、6月と7月の K^+ と8月の Na^+ 高い値があることである。アニオンの季節変化の特徴は、4月、7月、8月に平均値が 1mg/l を超える SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- の3イオンが高い値を示していた。

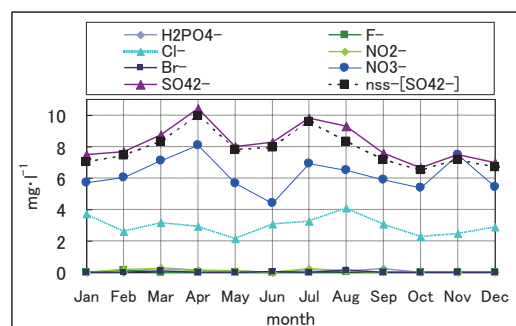
引用文献

岡田哲男・山本敦・井上嘉則, 2002: 研究者・技術者のための手引書 クロマトグラフィーによるイオン性化学種の分離分析, エヌ・ティー・エス株式会社, pp137-141, 144-148.

片岡正光・竹内浩士, 1998: 地球環境サイエンスシ



(a)



(b)

図12 Sta. 2のイオンの季節変化。

(a) Cation (b) Anion

- リーズ4 酸性雨と大気汚染, 三共出版(株), 41.
厚生省生活衛生局水道環境部, 1993: 上水試験方法,
日本水道協会, pp35-40.
- 小林賢・松尾太郎・山下栄次, 2003: レインゴー
ランド法による生態システム園の酸性雨測定-
2000年5月~2002年12月-, 岡山理科大学自然植
物園研究報告 第8号, 39.
- 小林賢・矢部智恒・松尾太郎・山下栄次, 2004: レ
インゴーランド法による生態システム園の酸性
雨測定Ⅱ-2000年5月~2004年5月-, 岡山理科大
学自然植物園, Naturalistae No. 9, 57-58.
- 小林賢・満崎純・松尾太郎・正木智美・山下栄次,
2007: レインゴーランド法による生態システム
園の酸性雨測定Ⅲ-2000年5月~2006年7月-, 岡
山理科大学自然植物園, Naturalistae No. 11,
96-100.
- 酸性雨調査法研究会, 1993: 酸性雨調査法-試料採
取, 成分分析とデータ整理の手引き-, (株)ぎょ
うせい, 11-12.
- 玉置元則・平木隆年, 1983: 雨水採取法と成分濃度
との関係(一雨全取と分取との比較), 兵庫県公
害研究所研究報告, No. 17, 62-63.
- 矢部智恒, 2004: レインゴーランド法を用いた降雨
中の無機イオン組成に関する研究-岡山理科大
学生態システム園及び大学構内-, 岡山理科大
学卒業論文, 1-2.
- 武藤義一・及川紀久雄, 1983: イオンクロマトグラ
フィー, 講談社, pp9-77.

(2008年1月21日受理)

