

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—

小林 賢¹・満崎 純²・松尾太郎³・正木智美³・山下栄次⁴

Measurement of acid rain with raingoround method at the Botanical Garden III —2000 May to 2006 July—

Ken KOBAYASHI¹, Jun MITSUZAKI², Taro MATSUO³,
Tomomi MASAKI³ and Eiji YAMASHITA⁴

I はじめに

岡山理科大学植物園は、技術科学研究所との共同研究で、都市に近い森林地帯である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と森林による降雨成分の変化を把握する目的で、2000年から継続してモニタリングを行っている。

酸性雨調査法(酸性雨調査法研究会, 1993)によると、森林内における降雨測定には種々方法があげられているが、筆者等は、次の方法でモニタリングを行った。

森林内における酸性雨の実態を把握するために、2000年5月から、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」と考えられる場所、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測点にレインゴーランドを設置して、降雨を採取し、分析を継続して行っている。

既報(小林ほか, 2004)では、pHとECの分析精度向上実験を行い、現在の分析における測定値の精度を確認した。次に、レインゴーランド法を用いての実態把握調査として、2000年5月から2004年5月のpHとECの分析及び、2004年2月から2004年4月の降雨成分分析結果を報告した。

今回は、3測点における2000年5月から2006年7月の間のpH、ECの解析結果についてと、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する。

II 方法

1. 測定場所

レインゴーランド法の測定場所は、岡山理科大学生態システム園内に2箇所、岡山理科大学構内に1箇所の計3ヶ所である。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」の場所をSta. 1、生態システム園内で「森林内」と考えられる場所を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。測定場所の詳細は、既報(小林ほか, 2003; 小林ほか, 2004)に示してある。

2. 降雨採取方法, 分析機器, データ解析期間

降雨採取方法は、堀場製作所製、レインゴーランドII(以下RGと記す)を用いて降雨を採取した。RGは、1降雨の初期降雨8mmを、1mm毎に採取す

1) 岡山理科大学大学院理学研究科, (現) 神戸大学大学院海事科学研究科

2) 岡山理科大学工学部応用化学科

3) 加計学園自然植物園

4) 岡山理科大学技術科学研究所



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」。

ることができ、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装置である。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; 小林ほか, 2004)に示してある。

降水を1mm毎に採取し、水素イオン指数(pH)、電気伝導度(EC, μ S/cm)、陰イオン(Anion)と陽イオン(Cation)を分析した。

pHとECの分析は、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を用いた。2004年12月以後は島津製作所製pH/cond meter D-54, pH glass electrode 9669-10D, EC glass electrode 3574-10Cを用いた。

また、2004年2月から2005年1月までの1年間のSta. 3(岡山理科大学10号館「屋上」)の降水試料を、イオンクロマトグラフ法(武藤・及川, 1983; 厚生省生活衛生局水道環境部, 1993; 岡田ほか, 2002)を用いて分析を行った。使用した分析器は、堀場製作所

製パーソナルアナライザPIA-1000とDIONEX社製DX-320である。測定したイオンは、陰イオン(Anion)が $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$, F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , 陽イオン(Cation)が Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} である。

3. データ解析期間・降雨採取回数

データを解析した期間は、2000年5月～2006年7月まで、6年間である。その間に採取した降水数は、Sta.1が273雨1781検体、Sta.2が273雨1541検体、Sta.3が272雨1507検体である。表1にSta. 3(岡山理科大学10号館「屋上」)における年別・月別降雨採取回数を示した。

年別の降雨採取回数を比較すると、2005年が最も少なく採取回数は31回で、2003年は56回と最も多かった。月別の降雨採取回数を比較すると、8月が最も少なく採取回数は2.3回/月で、7月が最も多く5.2回/月であった。年別と月別の降雨採取回数は、降雨量とは必ずしも一致していない。

III 測定結果

1. 降水中のpHとECの変化

RG法は、1降雨の初期降雨8mm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。そこで、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7月までの全てのデータを、ボトル毎に平均値を求めた。ボトル番号1は降り始め0～1mmの降水である。以後、ボトル番号2は降り始めから1～2mmの降水である。ボトル番号8は、7mm～降り終りの降水を集めた試料で、8mm以後の降雨の平均pHとECを推定できる値である。

表2, 3に降水中のpHとECの集計値を測定場所毎に示し、図2, 3に降水中のpHとECの平均値の変化を示した。

岡山における降水の、降り始めから7mmまでの平均値は、すべての測定場所でpHが5.0以下であり、酸性雨の目安であるpH5以下であった。

降水中のpHの位相は、各測定場所とは良く似ており、各測定場所においてボトル番号1から7までの

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		14
9	2	3	4	4	4	2		19
10	5	4	2	2	4	1		18
11	3	3	3	5	3	2		19
12	2	2	5	3	3	0		15
年別回数	25	44	45	56	48	31	23	272

表2 測定場所別降雨中のpH変化集計, 値は, 2000年6月～2006年5月の各bottleの平均値.

Bottle	Sta.1	Sta.2	Sta.3
1	4.10	4.31	4.23
2	4.26	4.42	4.18
3	4.31	4.43	4.31
4	4.40	4.56	4.29
5	4.43	4.55	4.37
6	4.45	4.59	4.43
7	4.47	4.62	4.41
8	4.38	4.50	4.31

 表3 測定場所別降雨中のEC変化集計. 値は, 2000年6月～2006年5月の各bottleの平均値. 単位: $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Bottle	Sta.1	Sta.2	Sta.3
1	83.0	50.1	62.2
2	47.6	34.1	44.1
3	42.0	24.6	33.4
4	33.2	22.5	30.0
5	29.7	20.0	30.1
6	27.5	19.4	25.5
7	25.9	18.8	25.5
8	25.5	21.0	25.5

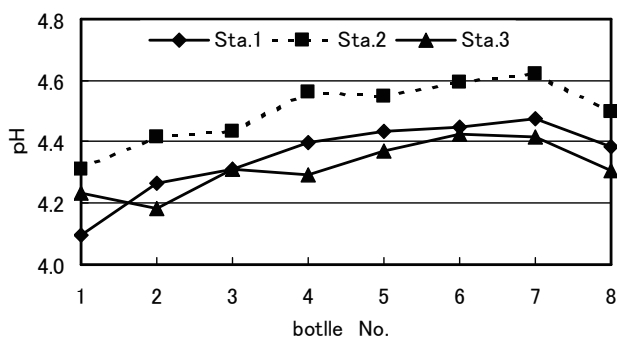
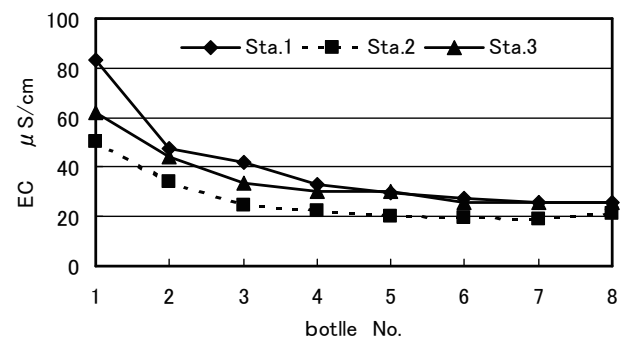


図2 測定場所別降雨中のpH変化. 集計期間: 2000年6月～2006年5月.


 図3 測定場所別降雨中のEC変化. 集計期間: 2000年6月～2006年5月. 単位: $\mu\text{S}/\text{cm}$.

pHは, 徐々に中性側へ変化していた. すなわち, 岡山における降水中のpHは, 降り始めから徐々に中性側へ変化していることを示している. また, 次に, Sta.1とSta.3のpHとSta.2のpHを比較すると, ボトル番号1から8までのSta.2のpHの値が, Sta.1とSta.3のpHに比べていずれも中性側にあり, その差は0.1～0.3であった. この現象は, 降水採取場所の環境が大きく関わっていると考えられる. Sta.2は森林内で, 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. すなわ

ち, 森林の葉により降雨が洗浄された効果が考えられ, この洗浄効果は, 降り始めから降り終わりまで継続して効果を発揮していたと考えられる.

降水中のECの位相は, 各測定場所とも良く似ていた. 各測定場所において, ボトル番号1が最高値を示し, ボトル番号の増加に従い徐々に値が減少し, ボトル番号7か8で最低値を示した. ECの減少率は, ボトル番号1～2が最も大きく, ボトル番号7～8で最も少ない. ECの, 6 mm以降は, どの測定場所も20～30 $\mu\text{S}/\text{cm}$ の一定の値になった.

表4 測定場所別のpH年変化集計。値は、各年の1から12月の平均値。

Year	Sta.1	Sta.2	Sta.3
2001	4.21	4.38	4.18
2002	4.30	4.46	4.40
2003	4.29	4.27	4.16
2004	4.37	4.76	4.46
2005	4.78	4.94	4.65
Max.	4.78	4.94	4.65
Min.	4.21	4.27	4.16
Average	4.39	4.56	4.37
sd	0.22	0.28	0.20
cv %	5.09	6.12	4.69

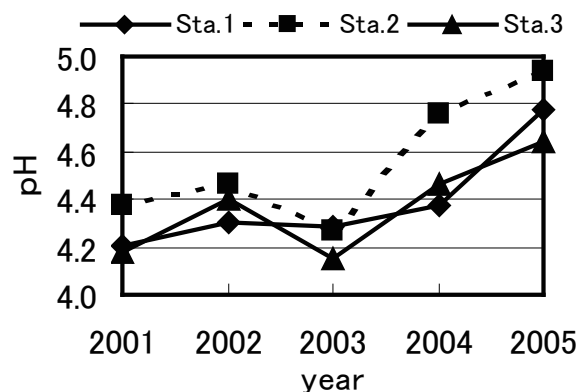


図4 測定場所別のEC年変化。値は、各年の1から12月の平均値。

Sta.1, Sta.2, Sta.3のECを比較すると、ボトル番号1から4までは、Sta.1>Sta.3>Sta.2の順にECの値が高く、ボトル番号5から8までは、Sta.1=Sta.3>Sta.2であった。

ボトル番号1から4までの間、Sta.1(森林内の「空き地」)>Sta.3(大学10号館「屋上」)である理由は、Sta.1において、周辺樹木の葉等に付着したEC成分が降雨成分として採取され、Sta.3においては樹木の葉等が無いことによると考えられる。

Sta.1(森林内の「空き地」)とSta.2(森林内)を比較すると、ボトル番号1から8までの全てのボトルでSta.1のECがSta.3のECと比較して高い値を示し、この現象は、森林による酸性雨洗浄効果を示していると考えられ、この洗浄効果は、降り始めから降り終わりまで継続していたと考えられる。

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、通年のデータのある2001, 2002, 2003, 2004, 2005年

表5 測定場所別のEC年変化集計。値は、各年の1から12月の平均値。単位: $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

Year	Sta.1	Sta.2	Sta.3
2001	41.2	31.9	39.2
2002	42.6	31.3	35.8
2003	45.6	30.6	34.7
2004	41.2	28.7	26.7
2005	44.0	40.1	51.9
Max.	45.6	40.1	51.9
Min.	41.2	28.7	26.7
Average	42.9	32.5	37.7
sd	1.92	4.41	9.15
cv %	4.5	13.6	24.3

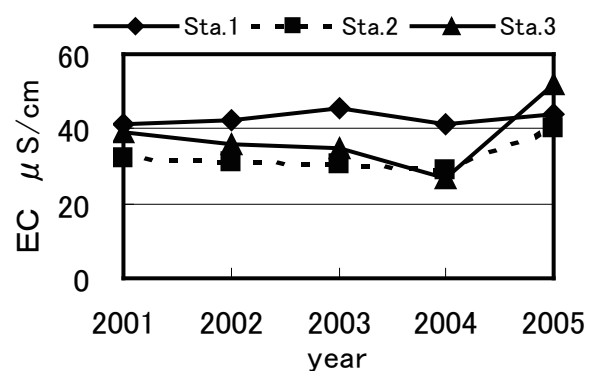


図5 測定場所別のEC年変化。値は、各年の1から12月の平均値。単位: $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

について、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, 1993; 玉置, 2000), 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した。

表4, 5にpHとECの測定場所別年変化の集計値を示し、図4, 5にpHとECの年平均値の変化を示した。

表4のpHの年変化集計から読み取ると、2001, 2002, 2003, 2004, 2005年の5ヵ年pH平均値は、Sta.1は4.39, Sta.2は4.56, Sta.3は4.37で、Sta.2>Sta.1>Sta.3であった。すなわち、「森林内」>森林内の「空き地」>岡山理科大学10号館「屋上」の順で中性側であった。

Sta.2(森林内)のpHは、森林効果により、他の測定場所に比較して降水のpHが中性側になったと考察できる。

2001, 2002, 2003, 2004, 2005年の5ヵ年でのSta.1におけるpHの最大値は、2005年の4.78で、最小値は、2001年の4.21となった。Sta.2におけるpHの最大値

は、2005年の4.94で、最小値は、2003年の4.27となった。Sta.3におけるpHの最大値は、2005年の4.68で、最小値は、2003年の4.16となった。

図4のpHの年平均値変化図から、年間平均値を概観すると、多少の大小はあるが、いずれの測定場所も2001、2002、2003年の3ヵ年に比べ2004、2005年の2ヵ年は、中性側になっており、これは、森林による効果ではなく、大きな気象要素の変化や汚染源対策による効果と考察できる。

表5のECの年変化集計から読み取ると、2001、2002、2003、2004、2005年の5ヵ年のEC平均値は、Sta.1は $45.6 \mu\text{S/cm}$ 、Sta.2は $40.1 \mu\text{S/cm}$ 、Sta.3は $51.9 \mu\text{S/cm}$ で、Sta.3>Sta.1>Sta.2であった。すなわち、岡山理科大学10号館「屋上」>森林内の「空き地」>「森林内」の順であった。Sta.2(森林内)は、森林効果により、他の測定場所に比較して降水のECの値が低い値を示していた。

2001、2002、2003、2004、2005年の5ヵ年でのSta.1におけるECの最大値は、2003年の $45.6 \mu\text{S/cm}$ で、最小値は、2001年と2004年の $41.2 \mu\text{S/cm}$ となった。Sta.2におけるECの最大値は、2005年の $40.1 \mu\text{S/cm}$ で、最小値は2004年の $28.7 \mu\text{S/cm}$ となった。Sta.3におけるECの最大値は2005年の $51.9 \mu\text{S/cm}$ で、最小値は、2004年の $26.7 \mu\text{S/cm}$ であった。

図5のECの年平均値変化図から、測定場所別に年間平均値を概観すると、Sta.1において他の測定場所に比べ安定した値を示し、ほぼ横ばいの値を示し、年による値の差は、 $5.4 \mu\text{S/cm}$ であった。しかし、Sta.2においては、2005年に2004年より $11.4 \mu\text{S/cm}$ 高値であり、Sta.3においては、2005年に2004年より $25.2 \mu\text{S/cm}$ 高値であった。このようなSta.2とSta.3における2005年での急激なECの上昇の原因は、降り始めの1mm目に $100 \mu\text{S/cm}$ を越える値が数多く測定されたことによる。Sta.1には見られず、Sta.2とSta.3だけに2005年にこのような現象が見られたのは、近傍の汚染などの原因も考えられ、気象条件や他都市の観測データとの比較なども加味した詳細な解析が必要である。

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季節変化を示した。

表6、7にpHとECの測定場所別の月変化集計値を示し、図6、7にpHとECの測定場所別の月変化を示した。

表6のpHの月変化集計から読み取ると、pHの12ヶ月平均値の大小関係は、年平均値と同じく、Sta.2>Sta.1>Sta.3であった。すなわち、岡山理科大学10号館「屋上」>森林内の「空き地」>「森林内」の順であった。

Sta.1においてpHの最大値は、11月の4.63で最小値は6月の4.10であった。Sta.2において最大値は2月の4.67で、最小値は4月の4.19であった。Sta.3において最大値は3月の4.56で、最小値は2月の4.05であった。

図6のpHの月平均値変化図から季節平均を概観すると、Sta.1とSta.3の季節変化の位相は良く似ており、Sta.2は違った位相であった。Sta.1とSta.3においては、2月、6、7、8月(夏季)に他の月に比べ酸性側を示し、1、3、4、11月に他の月に比べ中性側を示した。Sta.2においては、Sta.1やSta.3の季節変化の位相は異なり、4、9、10月に他の月に比べ酸性側を示し、2、7、8、9月に他の月に比べ中性側を示した。

すなわち、夏季(6、7、8月)と2月には、「森林内」>森林内の「空き地」=岡山理科大学10号館「屋上」の順で中性側であった。森林内の「空き地」と岡山理科大学10号館「屋上」は良く似たpH値で季節変化をしており、これは、Sta.1とSta.3共に周りに樹木がないという類似した条件がもたらした結果ではないかと考えられる。Sta.2の森林内のpHは、森林効果により、他の測定場所に比較して降水のpHが中性側になったと考察できる。

表7のECの月変化集計から読み取ると、Sta.1におけるECの最大値は、8月に $59.4 \mu\text{S/cm}$ 、最小値は、12月に $22.1 \mu\text{S/cm}$ であった。Sta.2における最大値は、8月に $52.2 \mu\text{S/cm}$ 、最小値は、11月に $19.9 \mu\text{S/cm}$ であった。Sta.3における最大値は、8月に $51.1 \mu\text{S/cm}$ 、

表6 測定場所別のpH月変化集計。値は、2000から2006年の各月の平均値。

Month	Sta.1	Sta.2	Sta.3
1	4.53	4.57	4.40
2	4.15	4.67	4.05
3	4.53	4.36	4.56
4	4.64	4.19	4.44
5	4.28	4.36	4.24
6	4.10	4.45	4.31
7	4.25	4.56	4.17
8	4.21	4.54	4.21
9	4.36	4.34	4.33
10	4.38	4.40	4.33
11	4.63	4.63	4.46
12	4.31	4.62	4.41
Max.	4.64	4.67	4.56
Min.	4.10	4.19	4.05
Average	4.37	4.47	4.33
sd	0.18	0.15	0.14
cv %	4.17	3.29	3.29

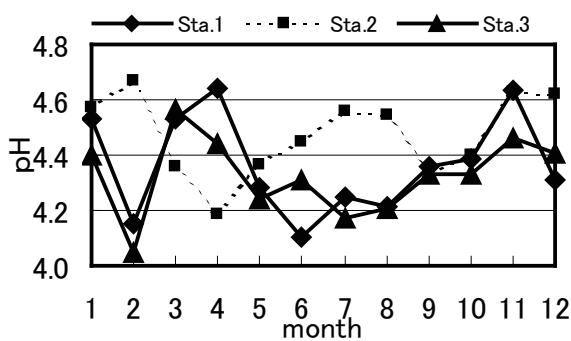


図6 測定場所別のpH月変化。値は、2000から2006年の各月の平均値。

最小値は、12月に23.0 μ S/cmであった。

図7のECの年平均値変化図から測定場所別に年間平均値を概観すると、各測定場所のEC値の季節変化の位相は良く似ており、一年を通して8月に最大値を示していた。測定場所のEC値の大小関係は、冬季(1, 2, 3月)には、Sta.1>Sta.2=Sta.3を示し、秋季(10, 11, 12月)にはSta.1=Sta.3>Sta.2を示していた。すなわち、冬季は、森林内の「空き地」>岡山理科大学10号館「屋上」=「森林内」の順で、秋季は、森林内の「空き地」=岡山理科大学10号館「屋上」>「森林内」であった。季節変化の特徴は、冬季(1, 2, 3月)に森林内の「空き地」において他の測定場所と比べ高い値を示し、秋季(10, 11, 12月)に森林内において測定場所と比べ低い値を示すことであった。これらの季節変化の特徴は、森林による効果が

表7 測定場所別のpH月変化集計。値は、2000から2006年の各月の平均値。単位： μ S/cm。

Month	Sta.1	Sta.2	Sta.3
1	37.2	26.1	23.1
2	48.9	28.6	29.7
3	31.7	27.4	27.1
4	34.3	26.3	37.4
5	32.0	26.9	34.7
6	37.3	29.4	36.2
7	37.2	31.7	40.6
8	59.4	52.2	51.1
9	33.3	21.8	42.0
10	43.7	24.9	36.4
11	36.0	19.9	32.7
12	22.1	23.0	23.0
Max.	59.4	52.2	51.1
Min.	22.1	19.9	23.0
Average	37.7	28.2	34.5
sd	9.43	8.25	8.12
cv %	25.0	29.3	23.5

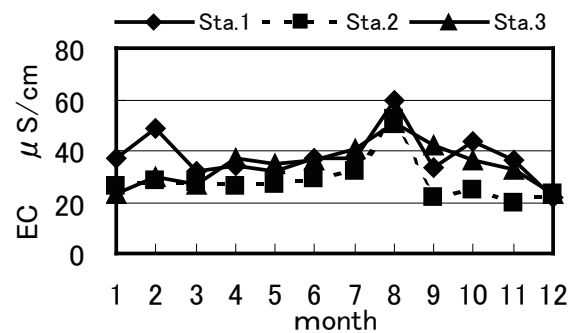


図7 測定場所別のpH月変化。値は、2000から2006年の各月の平均値。単位： μ S/cm。

関係しているのではないかと考察され、気象条件や降水中のイオン組成も考慮してその成因について検討の必要がある。

4. Sta.3における降水のイオン

Sta.3における、2004年2月22日から2005年1月19日までの約一年間の降水について、イオンクロマトグラフィーを用いて、イオン分析を行った。測定したイオンは、陰イオン(Anion)が $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$, F⁻, Cl⁻, NO₂⁻, Br⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻の7項目、陽イオン(Cation)がLi⁺, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺の6項目、計13項目である。月毎に各イオンの平均値を求め、月平均を集計して季節変化を示した。

表8にSta.3における陰イオン、表9にSta.3における陽イオンの季節変化集計を示した。

表8 Sta. 3における陰イオンの季節変化集計. 測定期間は2004年2月から2005年1月.

	H ₂ PO ₄ ⁻	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
F-04	2.47	0.19	0.94	0.09	0.00	1.40	2.12
M-04	0.58	0.06	1.05	0.07	0.00	1.73	2.00
A-04	0.04	0.01	2.02	0.09	0.00	2.21	1.93
M-04	0.03	0.01	0.70	0.04	0.00	2.15	2.08
J-04	0.11	0.01	0.87	0.10	0.00	4.02	2.91
J-04	0.00	0.00	0.73	0.00	0.00	3.48	3.93
A-04	0.00	0.00	0.39	0.00	0.00	0.81	1.17
S-04	0.00	0.01	0.99	0.00	0.00	3.12	2.90
O-04	0.01	0.00	0.59	0.00	0.00	1.24	1.03
N-04	0.00	0.00	2.58	0.00	0.00	1.38	1.34
D-04	0.00	0.00	0.92	0.02	0.00	2.02	1.36
J-05	0.00	0.01	1.38	0.02	0.00	2.06	1.42
max.	2.47	0.19	2.58	0.10	0.00	4.02	3.93
min.	0.00	0.00	0.39	0.00	0.00	0.81	1.03
R	2.47	0.19	2.19	0.10	0.00	3.21	2.90
average	0.27	0.02	1.09	0.04	0.00	2.14	2.02
sd	0.71	0.06	0.63	0.04	0.00	0.96	0.86
cv %	264	222	57	113		45	43

表9 Sta. 3における陽イオンの季節変化集計. 測定期間は2004年2月から2005年1月.

	Li ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
F-04	0.00	0.55	0.71	0.38	0.66	0.65
M-04	0.00	0.71	0.73	0.42	0.53	1.16
A-04	0.00	1.15	1.52	0.34	0.16	1.29
M-04	0.00	0.38	1.35	0.19	0.08	1.15
J-04	0.00	0.49	1.77	0.19	0.25	2.43
J-04	0.00	0.36	0.94	0.12	0.11	1.87
A-04	0.00	0.22	0.33	0.02	0.03	0.82
S-04	0.00	0.54	0.80	0.09	0.12	1.54
O-04	0.00	0.40	0.27	0.07	0.05	0.70
N-04	0.00	1.51	0.27	0.08	0.15	0.28
D-04	0.00	0.55	0.40	0.04	0.08	0.37
J-05	0.00	0.87	0.42	0.12	0.09	0.36
max.	0.00	1.51	1.77	0.42	0.66	2.43
min.	0.00	0.22	0.27	0.02	0.03	0.28
R	0.00	1.30	1.50	0.39	0.63	2.15
average	0.00	0.64	0.79	0.17	0.19	1.05
sd	0.00	0.37	0.51	0.14	0.20	0.66
cv %		58	65	79	103	63

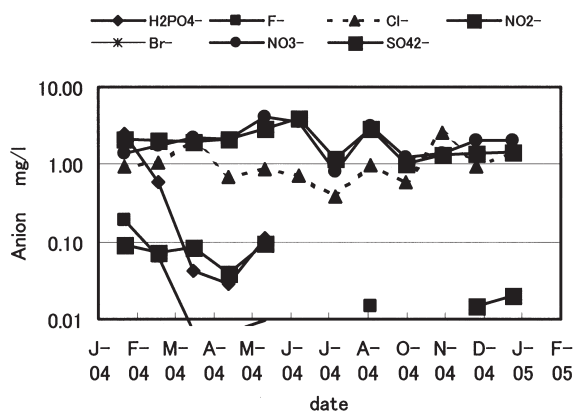


図8 Sta. 3における陰イオンの季節変化. 測定期間は2004年2月から2005年1月.

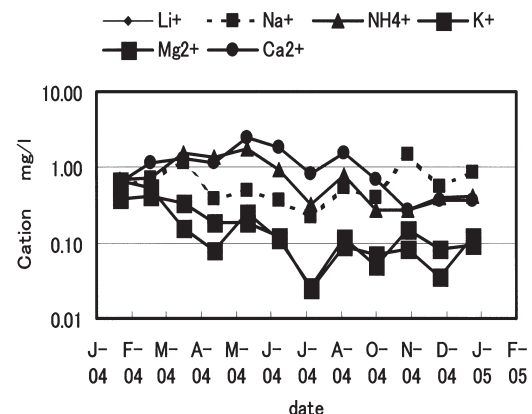


図9 Sta. 3における陽イオンの季節変化. 測定期間は2004年2月から2005年1月.

イオン分析の2004年2月から2005年1月における1年間の、陰イオンの年平均値は、 $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ が 0.27mg/l 、 F^- が 0.02mg/l 、 Cl^- が 1.09mg/l 、 NO_2^- が 0.04mg/l 、 Br^- が 0.00mg/l 、 NO_3^- が 3.21mg/l 、 SO_4^{2-} が 2.90mg/l であった。陽イオンの年平均値は、 Li^+ が 0.00mg/l 、 Na^+ が 0.64mg/l 、 NH_4^+ が 0.79mg/l 、 K^+ が 0.17mg/l 、 Mg^{2+} が 0.19mg/l 、 Ca^{2+} が 1.05mg/l であった。

陰イオンの大小関係は、 $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{H}_2\text{PO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_2^- > \text{F}^-$ で、 Br^- は年間を通じて 0.00mg/l であった。また、 NO_2^- と F^- は 0.00mg/l の月もあった。降水中の主要陰イオンは、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ 、 Cl^- の4項目であった。陽イオンの大小関係は、 $\text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ で、 Li^+ は年間を通じて 0.00mg/l であった。

表8にSta. 3における陰イオンの季節変化を示し、表9にSta. 3における陽イオンの季節変化を示した。

表8のSta. 3における陰イオンの季節変化図から概観すると、主要陰イオンの NO_3^- 、 SO_4^{2-} は、良く似た位相で季節変化をしており、8、10月に低値を示し、6月、9月に高値を示した。一方、 Cl^- は、5、6、7、8、9、10、月に低値を示し、11月高値を示した。 NO_2^- と F^- は、年の前半(1～6月)に約 0.10mg/l の値を示し、後半(7～12月)は、 0.01mg/l から 0.00mg/l であった。

表9のSta. 3における陽イオンの季節変化図から概観すると、8月の低値を示しかつ10月に高値を示す季節変化をする項目と、8月の低値を示しかつ10月に高値を示さない項目とに分けることができる。前者は、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} など海塩由来と考えられる項目であり、後者は、 Ca^{2+} と NH_4^+ であった。

これら、降水中のイオン組成についていても、気象条件、汚染源など含め、今後さらに解析を進める必要がある。

表10にSta. 3におけるイオン間の相関関係を示した。

降水中に存在するイオンの発生源は、海洋由来と陸上由来が考えられる。海洋由来のイオンは、風により海洋表面から微細粒子として大気中に供給される「海塩粒子」中のイオンである。

海洋由来のイオンは、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} などが考えられる。陸上由来のイオンの第1は、土壌や植物から大気中に供給される「自然発生粒子」があげられる。 F^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 Mg^{2+} などが考えられる。陸上由来のイオンの第2は、化石燃料などの燃焼や工業原材料の粉碎などの人間活動により大気中に供給される「人為的発生粒子」である。 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} などが考えられる。

降雨中には、これら発生源の異なる粒子中のイオンが混在しており分離定量されていない。

しかし、相関係数が1に近いイオンの間には、発生源が同じか、化学形が一定であると考察できる。例えば、 Cl^- と Na^+ の相関係数は、0.98と他のイオン間の相関係数に比べ高い。この場合、 Na^+ の大気への供給源は「海塩粒子」と考えられているから、化学形が NaCl で、 Cl^- の供給源も「海塩粒子」と考察できる。また、 NO_2^- と Cl^- の相関係数は0.03で、 NO_2^- と NH_4^+ の相関係数は0.30で、差が認められる。燃焼機関による高温が主要発生原因である NO_2^- の降水中濃度は、海塩粒子由来の Cl^- の降水中濃度とは無関係に近い。しかし、同じ「陸上由来のイオン」である NH_4^+ の降水中濃度との関係は、「海塩粒子」由来のイオンとの関係に比べ相関係数が高い傾向がある。今後、イオン分析を進め、詳細な解析を行いたい。

IV まとめ

森林内における酸性雨の実態を把握するために、2000年5月から2006年7月の間、レインゴーランドを用いて降水を採取し分析を行った。

降水採取場所は、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」の場所、生態システム園内で「森林内」と考えられる場所、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。

3測点における2000年5月から2006年7月の間のpH、ECの測定データから、降水中のpHとECの変化、pHとECの年変化、季節変化について解析した。

表10 Sta. 3におけるイオンの相関関係を示した。測定期間は2004年2月から2005年1月。

	H2PO4 ⁻	F ⁻	Cl ⁻	NO2 ⁻	NO3 ⁻	SO4 ²⁻	Na ⁺	NH4 ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
H2PO4 ⁻	1.00										
F ⁻	0.37	1.00									
Cl ⁻	0.05	0.12	1.00								
NO2 ⁻	0.28	0.20	0.03	1.00							
NO3 ⁻	-0.08	0.23	0.43	-0.03	1.00						
SO4 ²⁻	-0.04	0.30	0.44	-0.02	0.84	1.00					
Na ⁺	0.01	0.12	0.98	0.04	0.42	0.46	1.00				
NH4 ⁺	-0.01	0.19	0.37	0.30	0.73	0.65	0.35	1.00			
K ⁺	0.30	0.41	0.51	0.28	0.45	0.43	0.52	0.62	1.00		
Mg ²⁺	0.34	0.65	0.43	0.37	0.38	0.45	0.45	0.34	0.68	1.00	
Ca ²⁺	-0.08	0.21	0.37	0.25	0.80	0.82	0.38	0.70	0.45	0.44	1.00

また、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を分析した。分析したイオンは、陰イオン(Anion)が $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$, F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} の7項目、陽イオン(Cation)が Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} の6項目、計13項目である。結果データから、岡山理科大学10号館「屋上」におけるイオンの季節変化、イオン間の相関関係について解析した。

玉置元則(2000)日本の酸性雨調査研究の現状と今後の課題。大気環境学会誌, 35, No.1 : A1-A11.
武藤義一・及川紀久雄(1983)「イオンクロマトグラフィー」 : 9-77. 講談社.

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, 137-141, 144-148. エヌ・ティー・エス株式会社.
- 厚生省生活衛生局水道環境部(1993)上水試験方法, 35-40. 日本水道協会.
- 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, 8 : 32-39.
- 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-. *Naturalistae*, 9 : 55-62.
- 酸性雨調査法研究会(1993)酸性雨調査法, 221-220. 株式会社ぎょうせい.
- 玉置元則・平木隆年(1993)雨水採取法と成分濃度との関係(一雨全体と分取との比較). 兵庫県公害研究所報告, 17 : 62-63.

(2007年1月19日受理)