ノート

降水試料捕集法の違いによる酸性雨調査結果の比較

青山 善幸・石田 幸洋

Comparison of Acid Deposition by Difference of Sampling Methods

Yoshiyuki AOYAMA, Yukihiro ISHIDA

1 はじめに

化石燃料の燃焼に伴って二酸化硫黄や窒素酸化物が発生し、大気中に放出される。これらの汚染物質は大気中で硫酸や硝酸に変換され、大気を酸性化する[1]。

大気中で粒子状またはガス状で存在する硫酸や硝酸は、降水（降雪を含む。以下同じ。）に取り込まれ湿性沈着として、あるいは粒子状またはガス状のまま乾性沈着として地上に沈着する[2]。

降水試料の捕集法には、感雨計が接続された捕集装置で、降水時のみ捕集部が開放されて、降水時に降下してくる湿性沈着のみを捕集するWet Only式（以下「Wet式」という。）と捕集部が降水時、非降水時を問わず常時開放されていて降下してくるすべてのものを捕集する濾過式がある。

濾過式は昭和58年度から5年間実施された環境庁の第1次酸性雨対策調査で採用され、全国的に普及した方式である。実験室にある器具で容易に組み立てられ、融雪の必要がなければ電源も不要といったメリットがあるが、欧米で一般に採用されているWet式とはイオン成分等に差があることを認識しておく必要がある[3]。

本県における酸性雨の現状を把握するため、福井ではWet式および濾過式、勝山と敦賀では濾過式による酸性雨モニタリング調査[4]を実施している。

平成元年度から10年間の福井における両方式による調査結果を基に、濾過式とWet式にどのような関係があるのか、降水中のイオン成分等について比較したので報告する。

2 調査方法

2.1 調査地点、地点概要および調査期間

調査地点：福井市原目町　福井県環境科学センター

地点概要：市街地東部郊外の水田地域、大気汚染中央監視局屋上にあり、近傍に大規模の大気汚染発生源はない。海岸まで約20kmであるが、冬期はもちろん、それ以外の時でも北西風が強い時には海塩の影響を受けることがある。

調査期間：平成元年5月～平成11年3月

2.2 試料採取および前処理

Wet式および濾過式とも、試料捕集部は口径200㎜のロート型で、冬期の降雪に対応するため融雪用ヒータが巻いてある。捕集された試料は、原則として毎月曜日に1週間降水として採取した。

なお、Wet式は試料を採取後、虫などの不純物を除くためセルロース濾紙（孔径：1.0μm）で濾過したものを、また、濾過式は粉塵の混入による変質を防止するため、試料捕集容器に濾過器を取り付けポリカーボネート濾紙（孔径：0.8μm）により捕集段階で濾過されたものを採取し分析に供した。

3 調査結果

Wet式および濾過式により採取した降水試料の非海塩性硫酸イオン（nss-SO_4^{2-}）、硝酸イオン（NO_3^-）の酸性成分およびアンモニウムイオン（NH_4^+）、非海塩性カルシウムイオン（nss-Ca^{2+}）の塩基性成分等について相関、経年変化および経月変化の比較を行った。

3.1 Wet式と濾過式の相関

元年5月～11年3月までの各月平均値（n=119）について、濾過式の値をX、Wet式の値をYとして、Y= aX + bの直線回帰による相関を求めた。各項目の決定係数R^2、傾きaおよび切片bを表1、相関散布を図1～6に示す。なお、相関分析を行った項目全てにおいて有意水準1%の相関が認められた。

降水量は、R^2が0.92と高く、散布図からも高い相関が認められた。また、a=0.97、b=8.25と両方式による差は小さかった。

酸性成分（nss-SO_4^{2-}、NO_3^-）濃度は、R^2が0.83および0.73と高く、散布図からも高い相関が認められたが、塩基性成分（NH_4^+、nss-Ca^{2+}）濃度については、R^2が0.44および0.68と低く、散布図からも酸性成分と比較して相関は低かった。また、酸性成分はa=0.89および0.92、b=0.36および0.17と両方式による濃度差は小さかったが、塩基性成分はa=0.61および0.58、b=5.75および2.12と濃度差は大きかった。

pH（n=107　黄砂等により乾性沈着の影響が特に大きかった月は除外した。）は、R^2が0.80と高く、散布図からも高い相関（範囲：4.2<X<5.0）が認められた。

表1　Wet式と濾過式による降水成分等の相関

Y=aX+b	降水量 (mm)	nss-SO_4^{2-} (μeq/ℓ)	NO_3^- (μeq/ℓ)	NH_4^+ (μeq/ℓ)	nss-Ca^{2+} (μeq/ℓ)	pH
決定係数(R^2)	0.92	0.83	0.73	0.44	0.68	0.80
傾　き (a)	0.97	0.89	0.92	0.61	0.58	0.73
切　片 (b)	8.25	0.36	0.17	5.75	2.12	1.16

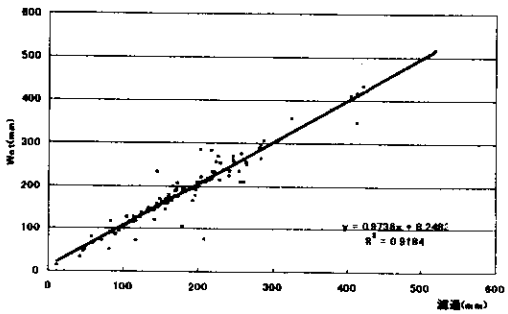

図1　月間降水量の相関散布（濾過－Wet）

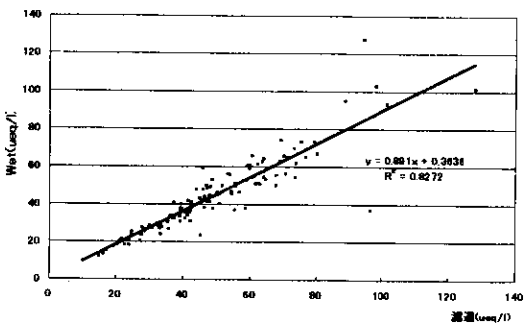

図2　nssSO_4イオンの相関散布（濾過－Wet）

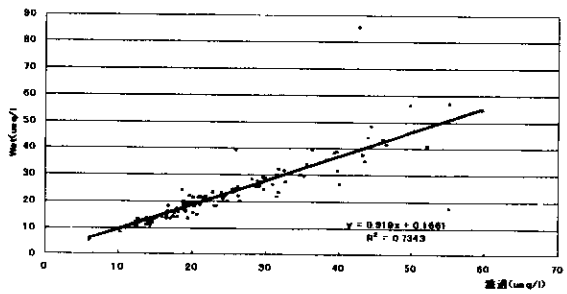

図3　NO_3イオンの相関散布（濾過－Wet）

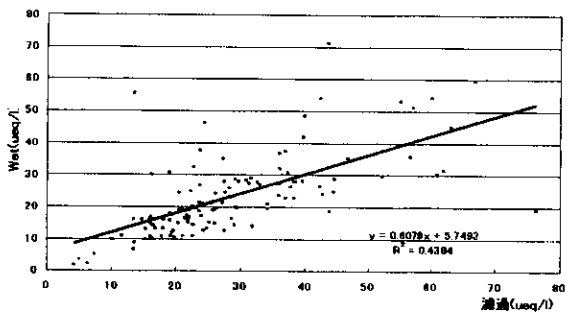

図4　NH_4イオンの相関散布（濾過－Wet）

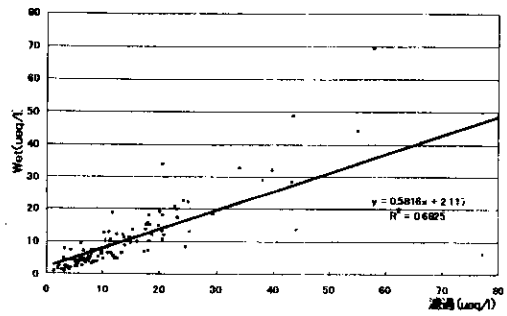

図5　nssCaイオンの相関散布（濾過－Wet）

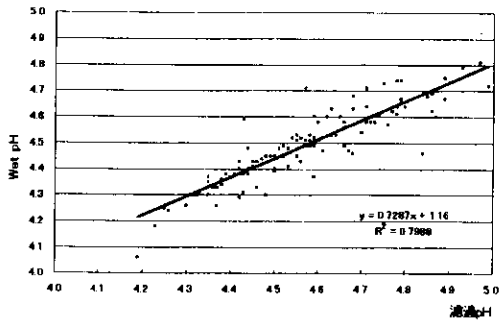

図6　pHの相関散布（濾過－Wet）

3.2　経年変化の比較

Wet式および濾過式により採取した週降水の平成元年度から10年間の平均値、年平均値の範囲および（濾過－Wet)/Wet%を表2、経年変化を図7～12に示す。

年間降水量は、各年度とも両方式による差は小さく、10年間平均値では濾過式がWet式の－2.6%とわずかに少なかった。

酸性成分濃度は、各年度とも濾過式がWet式より高く、10年間平均値では濾過式がWet式の＋10%程度とやや高かった。

NH_4^+濃度は、平成6、9年度を除き濾過式がWet式より高く、10年間平均値では濾過式がWet式の＋20%と高かった。

nss-Ca^{2+}濃度は、各年度とも濾過式がWet式より高く、10年間平均値では濾過式がWet式の＋38%とかなり高かった。

pHは、各年度とも濾過式がWet式より高く、10年間平均値では濾過式がWet式より0.06高かった。H^+濃度としては濾過式がWet式の－13%と低かった。

表２　週降水の年平均値の比較（平成元～10年度）

	年間降水量（㎜）		$nss\text{-}SO_4^{2-}$（μeq/ℓ）		NO_3^-（μeq/ℓ）	
	平均値	年平均値の範囲	平均値	年平均値の範囲	平均値	年平均値の範囲
Wet式	2216	1769～2535	40.4	34.8～47.9	20.0	14.8～24.5
濾過式	2160	1724～2589	44.8	38.1～54.7	21.9	14.8～27.8
(濾-W)/W(%)	-2.6	-8.9～2.1	10.9	4.0～27.2	9.5	0.0～14.1

	NH_4^+（μeq/ℓ）		$nss\text{-}Ca^{2+}$（μeq/ℓ）		pH(%はH^+濃度として)	
	平均値	年平均値の範囲	平均値	年平均値の範囲	平均値	年平均値の範囲
Wet式	21.2	14.4～34.2	9.3	6.2～14.5	4.51	4.42～4.57
濾過式	25.4	17.5～33.0	12.8	7.6～24.0	4.57	4.46～4.66
(濾-W)/W(%)	19.8	-6.1～38.2	37.6	10.1～65.5	-12.9	-20.6～-6.7

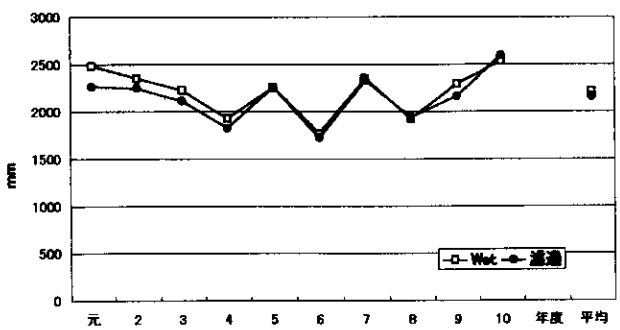

図７　年間降水量の経年変化

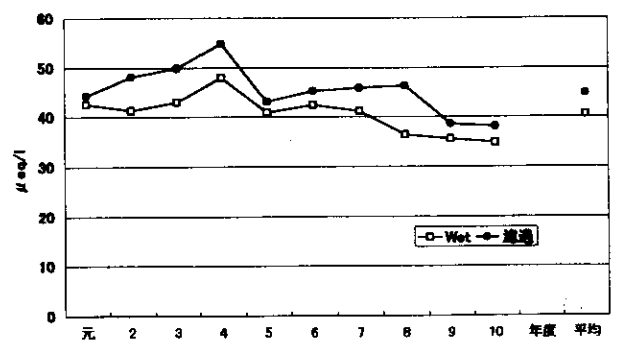

図８　$nssSO_4$イオン年平均濃度

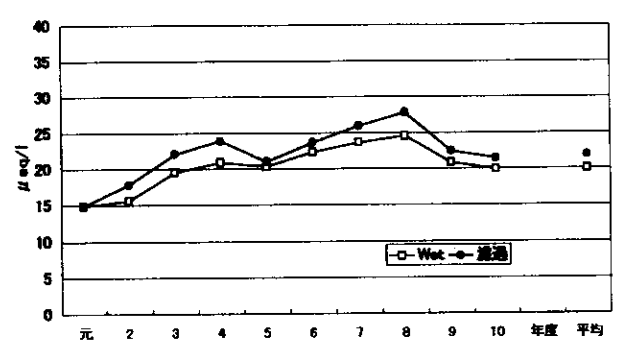

図９　NO_3イオン年平均濃度

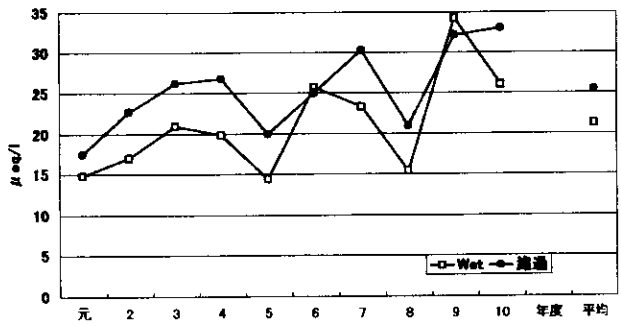

図10　NH_4イオン年平均濃度

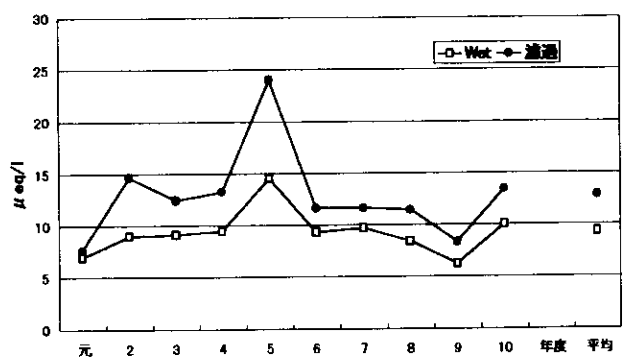

図11　nssCaイオン年平均濃度

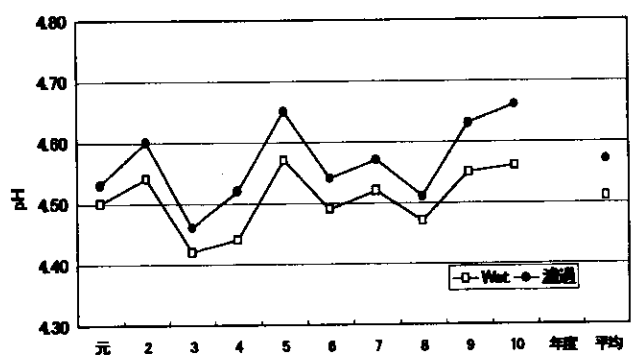

図12　年平均pHの経年変化

3.3 経月変化の比較

Wet式および濾過式により採取した降水の平成元年度から10年間の各月平均値を図13～18に示す。

降水量は各月とも両方式でほとんど差はないが、6、8および11月は、他の月と比較して濾過式とWet式の差がわずかに大きかった。両方式による各月の差は-10.1～2.8%で、ばらつきは小さかった。

酸性成分濃度は、各月ともほぼ一定の幅で濾過式がWet式より高かった。両方式による各月の差は$nss\text{-}SO_4^{2-}$が6.1～17.2%、NO_3^-が3.3～16.0%とばらつきは小さかった。

NH_4^+濃度は、冬期に濾過式とWet式が同程度となるが、その他の月は濾過式がWet式より高く、両方式による各月の差は-9.1～51.0%とばらつきが大きかった。特に、4～6月は差が10 $\mu eq/\ell$ 超と大きかった。

$nss\text{-}Ca^{2+}$濃度は、各月とも濾過式がWet式より高く、両方式による各月の差は18.2～97.6%とばらつきがかなり大きかった。

pHは、各月とも濾過式がWet式より高く、両方式による各月の差は0.02～0.16とばらつきが大きかった。特に、4～6月は両方式の差が0.13超と大きかった。

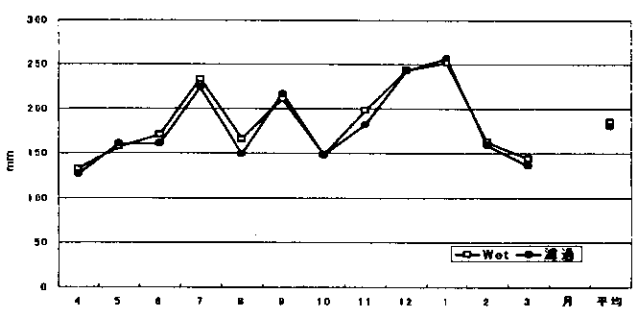

図13 月間降水量 (H1～10)

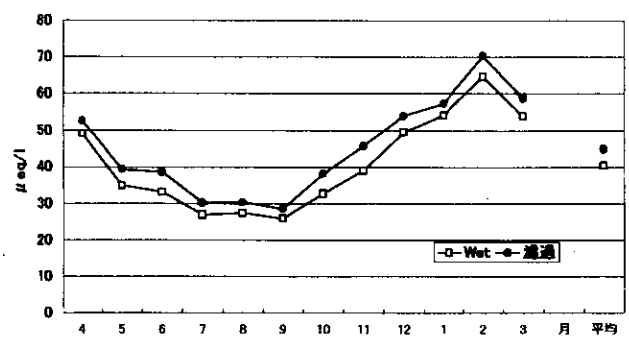

図14 $nssSO_4$イオン月平均濃度 (H1～10)

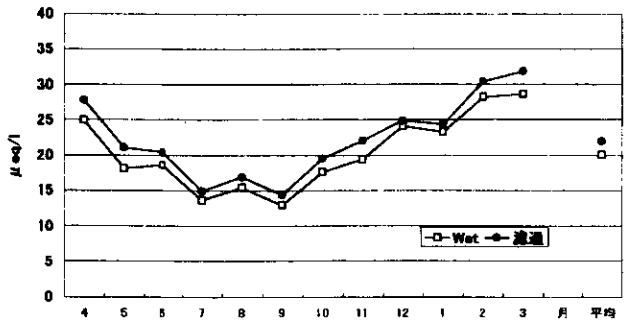

図15 NO_3イオン月平均濃度 (H1～10)

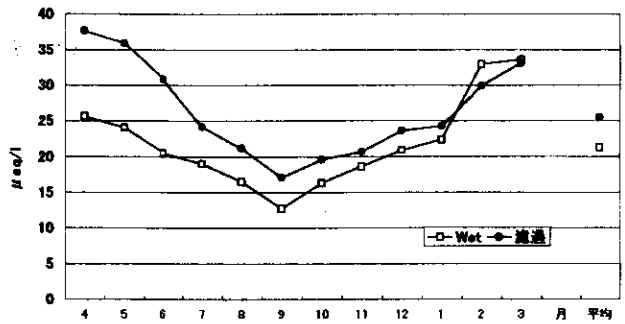

図16 NH_4イオン月平均濃度 (H1～10)

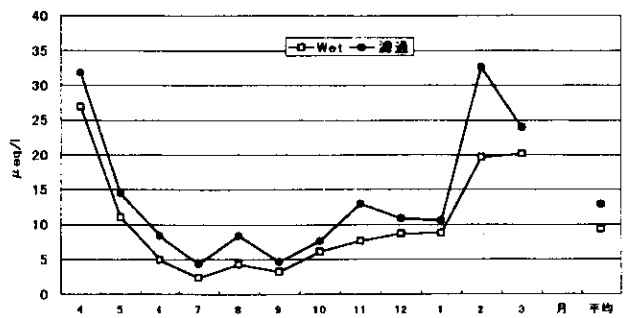

図17 nssCaイオン月平均濃度 (H1～10)

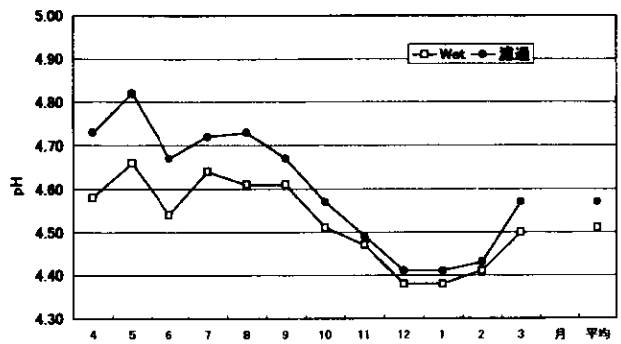

図18 月平均pH (H1～10)

4　まとめ

平成元年度から10年間の福井（福井市原目町）におけるWet式および濾過式による調査結果から、両方式間に次の関係が認められた。

(1) 降水量

年間降水量および各月間降水量とも、両方式間の差は小さく、各月の差のばらつきも小さかった。

両方式間に高い相関が認められ、Y= 0.97X＋8.25（X:濾過式の値　Y:Wet式の値。以下同じ。）の回帰式が得られた。

(2) 酸性成分（nss-SO_4^{2-}、NO_3^-）濃度

湿性沈着に乾性沈着部分を含む濾過式が、各年度ともWet式よりやや高く、各月別でもほぼ一定の幅で濾過式が高かった。しかし、両方式による濃度差は小さく、各月の差のばらつきも小さかった。

両方式間に高い相関が認められ、nss-SO_4^{2-}はY= 0.89X＋0.36、NO_3^-はY= 0.92X＋0.17の回帰式が得られた。

(3) 塩基性成分（NH_4^+、nss-Ca^{2+}）濃度

両方式間で有意水準1%の相関が認められたが、酸性成分と比較して、両方式による濃度差および各月の差のばらつきは大きく、相関も低かった。

NH_4^+の主な発生源として肥料や家畜糞、nss-Ca^{2+}では道路粉塵や黄砂があり、これらは乾性沈着として沈着する割合が大きいことから、酸性成分以上に乾性沈着の影響を受けたためと考えられる。

特に、NH_4^+は4～6月に両方式の濃度差が大きかったが、施肥時期と重なることから、農業による影響が考えられる。

(4) pH

各年度および各月別とも濾過式がWet式より高かった。

両方式による各月の差は、春期～夏期は大きく、冬期は小さいといった特徴が見られた。この特徴は、NH_4^+の経月変化と同様であり、他の成分については年間を通して両方式の差がほぼ一定であることから、NH_4^+の濃度差が現われていると考えられる。

季節的に濃度差のばらつきが見られるものの、両方式間には高い相関が認められ、Y= 0.73X+1.16（範囲：4.2＜X＜5.0）の回帰式が得られた。

参考文献

1) 溝口次夫他：酸性雨の科学と対策，pp129-145，1994
2) (財)日本環境衛生センター 酸性雨研究センター：環境保全活動のための酸性雨ハンドブック，p5，1999年2月
3) 溝口次夫他：酸性雨の科学と対策，p172，1994
4) 青山善幸：福井県環境科学センター年報，28，pp23-35，1998