

降水における酸性成分の動態に関する調査研究 (第1報)

大江 慎¹・渡邊 政彦¹
古賀 公泰²・篠塚 正義¹

A Study of Movement of Acid Composition in Rainfall (Part I)

Makoto OHE, Masahiko WATANABE
Kimiyasu KOGA and Masayoshi SHINOZUKA

要 旨

日本で広く使われているろ過式採取装置と、世界標準となりつつある自動採取装置（湿性降水物のみ）による測定結果を比較検討した。その結果ろ過式と自動式とにおいて、雨水の採水量に関しては捕集に差がほとんどないことがわかり、pHに関してはろ過式の方が若干高くなる傾向が見られた。また、各イオン成分については、各々ろ過式と自動式との間で高い相関が得られた。

さらに、各種指標値を用いて平成4年度～8年度の5年間について経年変化を検討したところ、特にNO₃/nss-SO₄の上昇傾向が明確であった。

Key Words : 酸性雨 Acid rain, 湿性沈着物 Wet deposition, 乾性沈着物 Dry deposition
ろ過式採取装置 Rainwater sampler with filtration unit
自動採取装置 Automatic lid opening rainwater sampler

I はじめに

平成8年度に福岡市衛生試験所において、従来から設置していたろ過式採取装置（図1）（以下ろ過式とする）に加え、湿性沈着物のみを採取する自動採取装置（図2）（以下自動式とする）を設置した。ろ過式は日本で比較的良好に用いられており、福岡市においても平成2年より設置している。この方式はいくつかの欠点もあるが、電源なしで設置でき、採水も容易であり、またこの方式による全国のデータが膨大にあり、これらのデータとの比較が可能なことからも有効な方式であるといえる。

しかし、今日の酸性雨調査は自動式を用いて湿性沈着物を採取する方法が実質的に世界標準となりつつあり、地球環境という観点から国内のみならず諸外国のデータとの比較を考える上で、ろ過式と自動式との測定データを比較しておくことは是非とも必要である。そこで平成8年度の上記の2つの方式による測定データを比較検討した。

また、平成4年度からろ過式により、福岡市衛生試験所と国民宿舎千石荘の2地点において調査を行っており、平成4、5年度のデータを用いて、全国規模からみた福岡市における酸性雨の特徴を各種指標値を用いて検討しており¹⁾、その後の経年変化をあわせて報告する。

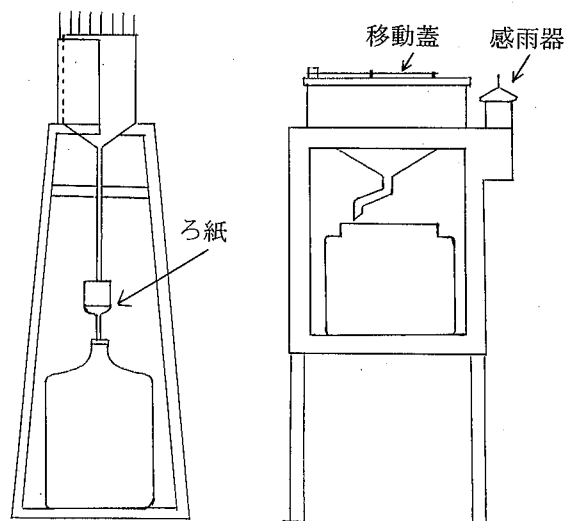


図1 ろ過式採取装置

図2 自動採取装置

1. 福岡市衛生試験所 理化学課

2. 福岡市衛生試験所 理化学課

(現所属：福岡地区水道企業団水質センター)

II 調査方法

調査期間は、平成8年4月1日から平成9年3月31日である。ただし、各種指標値を用いた検討に関しては、平成4～7年度の調査結果も追加した。

調査地点は、福岡市衛生試験所（博多区吉塚、以下衛試とする）は、商店・住宅の中の住居地域にあり、国民宿舎千石荘（早良区石釜、以下千石荘とする）は背振・雷山県立自然公園の中にあり、全般的に清浄な地域にある。

調査試料の採取は1週間単位でろ過式および湿性沈着物のみを採取する自動式で行った。ろ過式は湿性沈着物（以下Wetとする）と乾性沈着物（以下Dryとする）の両者（総沈着物、Wet + Dry）を同時に採取し、自動式は湿性沈着物（Wet）のみを採取する。

測定項目はpH、EC（導電率）と、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} のイオン成分および降水量とした。各項目の測定・分析方法は酸性雨等調査マニュアルに基づいて行った。

III 調査結果及び考察

1. ろ過式（Wet+Dry）と自動式（Wet）との比較

1) 採水量の比較

採水した雨量（mm）についてろ過式と自動式とによる比較を行った（図3）。

両方式において捕集および保存の性能に差異がなければ両方式による雨量の相関は傾き1が得られるはずであるが、得られた傾きは0.94であった（相関係数0.9867）。両方式の捕集効率を変動させる要因としては、装置の基本構造、捕集部の口径、設置する高さ、蒸発損失あるいは自動式における感雨器の感度等が考えられる。捕集部の口径、設置する高さ、捕集部の形状、風の影響について玉置らによって検討され、一雨全量採取程度では捕集効率は概して等しいと結論づけられている²⁾。今回の採取は1週間単位であったが、これらの要因については同

様に両方式による捕集効率に差異はないと思われる。装置の基本構造については、ろ過式の場合捕集部であるロートと、保存容器がチューブでつながれており、さらにろ紙があるため多くの部分が密閉されており、玉置らによっても検討²⁾されているが、1週間単位の採取においても蒸発による損失は少ない（図1）。それに比べ自動式はロートと保存容器とはチューブ等でつながれておらず開放部分が多い（保存容器の口径直径9.5 cm）ため蒸発による損失がろ過式より多いと考えられる（図2）。

以上より、両方式による相関の傾き0.94であることから、ろ過式に比べ自動式は採水量として約6%程度の損失であり、捕集にほとんど差がなかったと考えられる。

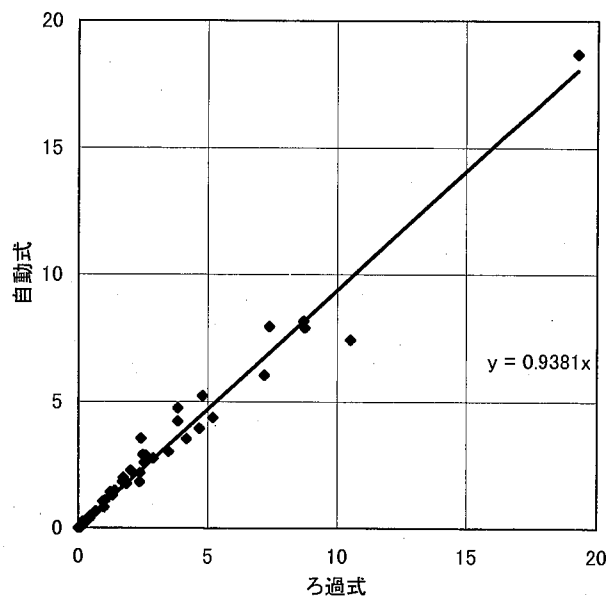


図3 雨量の比較 (mm)

2) pHの比較

pHについてろ過式と自動式とによる比較を行った（図4）。ろ過式の方が自動式に比べ高めであった。酸性雨調査法中での指摘と同様に、これは自動式がWetだけを採取しているのに対し、ろ過式がWetのみならずDryも採取しているためであると考えられる³⁾。

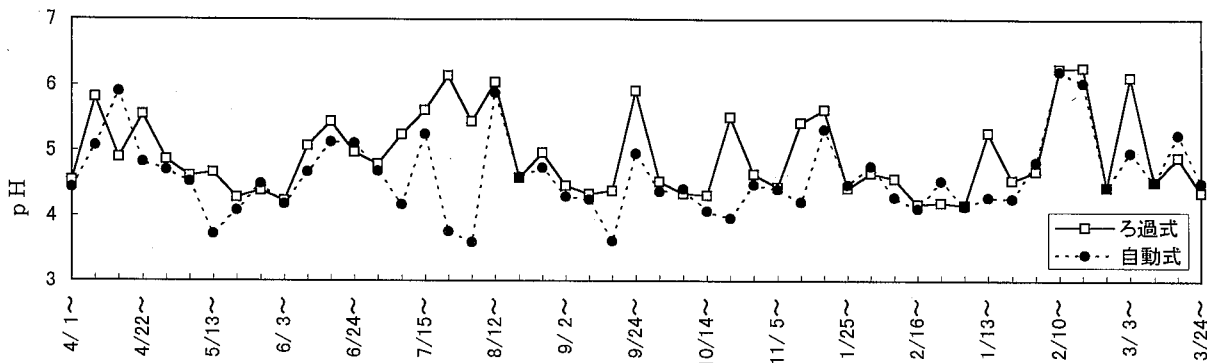


図4 pHの比較

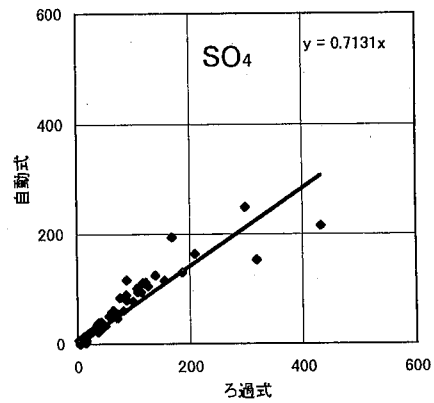
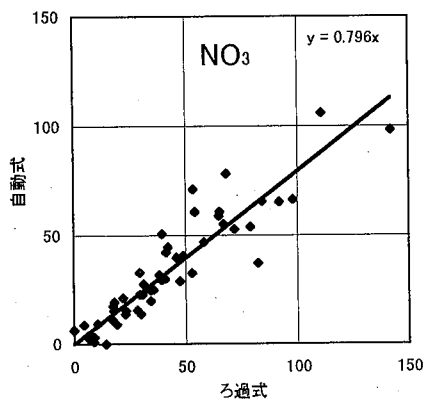
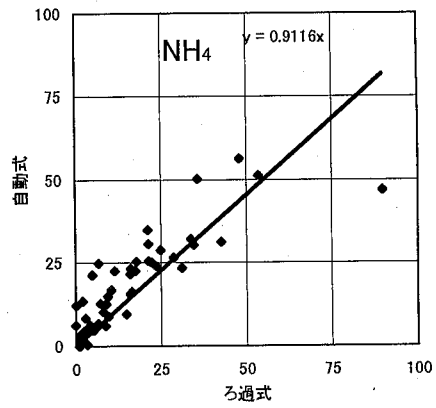
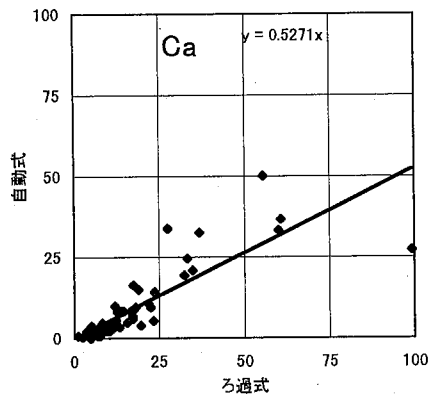
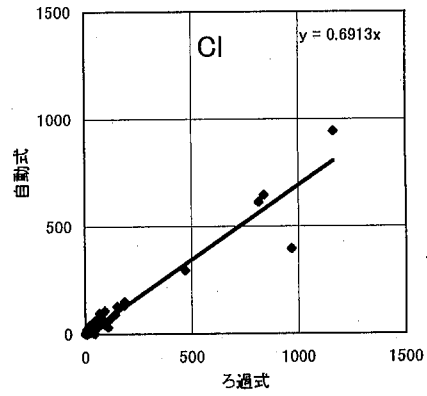
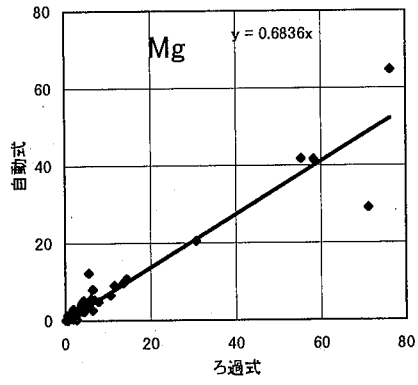
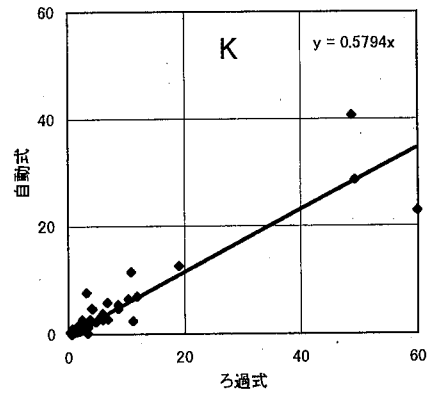
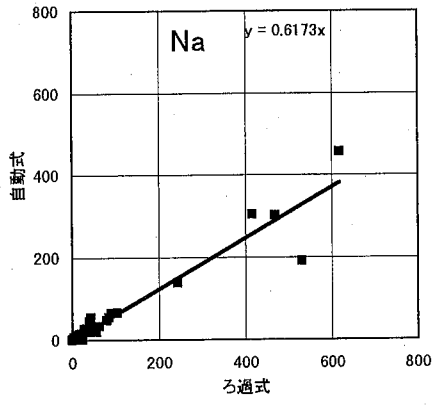


図5 各イオンの比較 (mg/m²)

3) イオン成分の比較

各イオン成分の沈着量 (mg/m²) についてろ過式と自動式とによる比較を行い (図5), あわせて原点を通る1次式 $y = ax$ で回帰した結果を表1に示した. 各イオンについてよい相関が得られた.

表1 ろ過式と自動式による沈着量の比較

イオン	傾き a	相関係数
Na	0.6173	0.9614
NH ₄	0.9116	0.7799
K	0.5794	0.9235
Mg	0.6836	0.9538
Ca	0.5271	0.8249
Cl	0.6913	0.9642
NO ₃	0.7960	0.9185
SO ₄	0.7131	0.9021

自動式はWetのみを採取しているのに対し, ろ過式は総沈着物 (Wet + Dry) を採取していることから, 両方式による回帰直線の傾きにより特徴を検討した.

NH₄: 傾きが0.91とかなり高めである. これは総沈着量に対してWetの寄与が大きいことを示しており, アンモニアの水への溶解度 (20℃: 520g/L) から当然の結果と思われる. また, ろ過式において気体状物質を吸収している可能性も考えられる³⁾.

Ca: 傾きが0.53と低めである. これは総沈着量に対してDryの寄与が大きいことを示している. Mg, CaについてはDryの寄与が都市部ほど高くなる傾向が報告されている³⁾.

NO₃: 傾きが0.80と若干高めである. これはNH₄と同様にWetの寄与が大きく, またろ過式において気体状物質の吸収が考えられる.

SO₄: 傾きが0.71とNO₃に比べ若干低めである. これはNO₃と比べdryの寄与が大きく粒子状物質としての存在が考えられる.

Na, K, Mg, Cl: 傾きが0.6前後であり, 上記の成分を含め, ろ過式に占めるdryの寄与が3~4割程度であることがわかる.

2. 平成4年度から平成8年度までの経年変化 (各種指標値を用いた検討)

各イオン成分の当量濃度等から指標値を求め, 経年変化を検討し, 表2に示した¹⁾.

1) NO₃/nss-SO₄

衛試, 千石荘ともに5年間で明らかな上昇傾向が見られる. その原因として一つには, 自動車排ガス等由来によるNO_xが増加したこと, また逆に燃料由来によるSO_xが減少したことの2点が考えられる. 特にSO₄の減少に関しては本市における使用燃料中の硫黄分削減の指導によるSO_xの減少にも一致している⁴⁾.

2) NH₄+nss-Ca

5年間を通じて, 衛試に比べ千石荘の値がかなり低くなっている. この指標は酸の中和に関わる成分であるので, 低いと酸の残る量が多くなり, 実際, pHが衛試に比べ千石荘の方が低くなっている.

3) H/(NO₃+nss-SO₄)

この値は小さいほど多くの酸が中和されていることを示すが, 千石荘は衛試に比べ5年間通じてかなり高い値になっている. 2)の値が低いことが, この値にも表れている.

IV ま と め

1. ろ過式と自動式との比較

採水量に関して, 自動式とろ過式と捕集に差がないこ

表2 各種指標値

(μeq/L)

	pH	nss-Ca	nss-SO ₄	NH ₄	NO ₃	NO ₃ +nss-SO ₄	NH ₄ +nss-Ca	-log (nS+N+nC)	H	(A)-(N)	Ca	Cl
		Ca	SO ₄	nss-Ca	nss-SO ₄	(A)	(N)	(*注)	NO ₃ +nss-SO ₄	D値	NO ₃ +nss-SO ₄	Na
衛試												
4年度	4.8	0.91	0.86	0.98	0.36	66.60	53.00	4.10	0.23	13.60	0.44	1.34
5年度	4.9	0.93	0.89	1.20	0.40	41.30	37.80	4.30	0.29	3.50	0.45	1.45
6年度	4.8	0.93	0.84	0.53	0.54	64.31	55.50	4.13	0.24	8.81	0.61	1.29
7年度	4.8	0.92	0.88	0.95	0.45	61.81	45.57	4.17	0.26	16.24	0.41	1.18
8年度	4.7	0.86	0.79	1.10	0.50	75.33	61.17	4.09	0.28	14.16	0.45	1.21
8年度(wet)	4.6	0.83	0.84	2.42	0.48	66.24	54.44	4.07	0.39	11.79	0.29	1.41
千石荘												
4年度	4.6	0.79	0.85	1.42	0.32	41.30	17.40	4.31	0.57	23.90	0.23	1.33
5年度	4.9	0.87	0.81	0.66	0.38	25.20	16.60	4.46	0.56	8.60	0.46	1.42
6年度	4.7	0.80	0.75	0.64	0.49	45.86	24.85	4.24	0.44	21.02	0.41	1.27
7年度	4.7	0.86	0.85	1.08	0.46	49.23	27.02	4.28	0.41	22.21	0.31	1.14
8年度	4.6	0.81	0.82	1.26	0.50	47.90	25.65	4.29	0.49	22.25	0.29	1.16

(*注) -log (nss-SO₄+NO₃+nss-Cl)

とがわかった。pHに関して、ろ過式の方が若干高くなる傾向が見られた。

各イオン成分に関して、ろ過式で採取した全成分に占めるdryの割合は3～4割程度であることが推測された。

ろ過式と自動式との比較検討は両方式の捕集効率に差がないという前提に基づき行ったが、ろ過式(Wet + Dry)の結果は自動式によるWet + Dryとは完全には一致せず、自動式によるWetの結果に近い性質を持つと報告されている³⁾。その原因はろ過式によるWetの捕集は各成分ともほぼ90%以上で効率がよいが、それに対してDryの捕集が70～80%程度で十分に捕集していない(Dryの再飛散等が考えられる)ことによるとされている³⁾。

しかし、ろ過式は種々の問題点も指摘されながらも装置の簡便さから経済的、労力的にも理想的な装置の一つであり、今後しばらく使われると考えられる一方、世界的には自動式が標準となりつつある。そのため、本市の酸性雨データを継続して把握し活用していくためには、自動式とろ過式とを比較検討しておく必要があり、今後WetとDryを分別採取する自動採取装置により、今回採取を行わなかったDryの結果をあわせてろ過式との比較を行っていく必要があると思われる。

2. 各種指標値を用いた経年変化の検討

各種指標値を用いて5年間の経年変化を見たところ、特にNO₃/nss-SO₄値の上昇傾向が見られ、NO₃の増加、及びSO₄の減少が明らかになり、自動車排ガスの増加や燃料中の硫黄分の減少が考えられた。また、衛試に比べ、千石荘のpHが低い傾向についても指標値を用いることにより、イオン成分からも検討できた。各種指標値を用いて平成6年度に報告が行われた¹⁾が今後も検査だけでなく解析を加えた調査を行っていくことが重要であり、さらに今回は行わなかったが、酸性雨に関する調査は広域的な問題であり、国内およびアジア諸都市のデータとの比較も重要である。

文 献

- 1) 古賀公泰他：全国規模から見た福岡市における酸性雨の特徴について、福岡市衛生試験所報，20，177～182，1995。
- 2) 玉置元則，平木隆年，渡辺弘：雨水採取装置の捕集効率，大気汚染学会誌21，132～137，1986。
- 3) 環境庁大気保全局大気規制課監修：酸性雨調査法，3～177，ぎょうせい，1993
- 4) 篠塚正義他：福岡市の燃料規制による二酸化硫黄濃度の低減効果，第38回大気環境学会講演