

降水及び乾性降下物採取のための簡易サンプラーの評価

皆巳幸也[†], 林 和彦, 土器屋由紀子*, 別所進一**

(1989年5月30日受理)

全国的な範囲で統一した方法により同時に降下物試料（降水及び乾性降下物）を採取し、各化学成分降下量の地域特性を調べるための簡易採水法について検討した。その結果、あらかじめ蒸留水を添加すれば、その添加量や設置する高さには左右されずに目的の採水ができることが分かった。特にナトリウムイオン、塩化物イオン、硫酸イオンでは、従来の放射性降下物用採水器での測定値とも十分比較できた。今回的方法を用いて日本各地の22地点で1か月間の全降下物を採取した結果、非海塩硫酸イオン(NSS-SO_4^{2-})の降下量は人口の過密な地域と火山の近くで多かった。

1 はじめに

近年、降水や乾性降下物の酸性化が国境を越えた環境問題として注目されている。降水のpHや化学成分については、環境に対する影響を評価するために多くの調査研究が行われてきており、日本でも地方自治体を中心とした観測が多く報告されている。従来、我国における酸性雨の評価は、主として降水のpHによりなされ、又化学成分についても降水初期の濃度の把握が中心であったが、最近になって降下量に対する認識が高まり、環境庁を中心として、汎用式採水器によるモニタリングが行われて始めている¹⁾。この汎用式採水器は、直徑180mmの開放型で、漏斗の採水口にフィルターを付け、下部の容器に一定期間の試料がたまるようになっている²⁾。しかし、この採水器による試料の採取も、自治体ごとに個別に行われており、全国的な規模で同時に試料を採取した例は少ない。本研究では、日本列島及びその周辺における降下物の化学組成を評価するための試料採取に用いる簡易サンプラーの検討を行った。

2 実験方法

2・1 試料の採取

試料の採取は各地の気象官署に依頼するため、設置・回収などの操作はなるべく簡単であることが望ましい。そこで、以下の方法による採水を試みた。

採水器は、TERAOKA製、口径117mm、高さ154mmのポリプロピレン製円筒形容器を用いた。この容器の大きさは、市販の大量生産容器として入手できるものとしては最大で、採水面積は108cm²である。この採水器を、それより口径がやや大きく、くいや木枠などの地物に針金で固定したポリエチレン製容器内に設置して採水した。なお、太田ら³⁾は、開放型採水器で測定した降下量は、汎用式採水器での結果よりも若干大きくなると報告している。

2・2 試料の分析

採取した試料は、回収後、できるだけ速やかにミリポアフィルター(0.45μm)で汎用し、その汎液中の各成分を以下の方法により定量した。

Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} は、日立170-30型原子吸光/炎光分光光度計を用いて標準条件で測定した。標準溶液は、関東化学製原子吸光用標準溶液(1000ppm)より測定ごとに希釈・混合して調製した。

NH_4^+ は、電気化学計器製イオンメーター、モデルIOC-10を用いてイオン電極法で定量した。標準溶液は、同社製標準溶液(1000ppm)より測定ごとに希釈・調製した。

Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} は、DIONEX製QIC Analyzer及びIC-10、横河電機IC-500を用いてイオンクロマトグラフィーで定量した。溶離液は4mM NaHCO_3 、4mM Na_2CO_3 混合溶液、除去液には0.5M H_2SO_4 溶液を用いた。標準溶液は、 KCl 、 KNO_3 、 Na_2SO_4 をそれぞれ純水に溶解して対象イオンが1000ppmの水溶液を別々に作り、それを隨時希釈・混合して調製した。

* 気象大学校：277 千葉県柏市旭町7-4-81

** 気象庁気象研究所：305 茨城県つくば市長峰1-1

† 現在 名古屋大学水圈科学研究所：464-01 愛知県名古屋市千種区不老町

3 結果及び考察

3・1 1か月間の降下物についての採取条件の検討

降下物の化学組成に関する各地の地域特性を調べることを目的として、その地域の平均的なデータを得るために、1か月間の全降下物の採取を依頼することにした。その予備実験として、茨城県つくば市の気象研究所及び千葉県柏市の気象大学校露場で採取期間、採取面積（採水器の大きさ）などについて調べた。

降水のほかにドライフォールアウトも同時に採取するため、ここでは容器にあらかじめ蒸留水を一定量添加し、水面が常に存在する状態で採取する方法を採用した。全降下物の採取では、この方法が一般的であるが、その場合は気体状物質 (NH_3 , SO_2 など) の吸収が考えられる。一方、容器に水がない場合は、風による損失が無視できない。そこで、最初に添加しておく蒸留水の

量について、まず検討した。Table 1 に気象研究所屋上で調べた結果を示す。この採取期間はほとんど晴天で、少量の降雪が1~2回認められた。測定の結果、 K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} では、蒸留水を添加しない場合のほうが、添加した場合に比べて明らかに降下量が少なかった。しかし、100 ml 以上蒸留水を添加したものについては、どの成分でも蒸留水の添加量の影響はほとんど認められなかった。この結果は古明地らの東京における観測とも一致している¹⁾。

次に、採取期間について、気象大学校露場で 1987 年 11 月に検討した結果を Table 2 に示す。これは、1 か月（30 日）間を 5 日ごと 6 期間に分け、その期間ごとに採取し積算した降下量と、1 か月間を通して採取した結果とを比較したものである。表より、 Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} では、両者は 10% 以内で一致し、1 か月間の連続採取による測定値は実際の降下

Table 1 Relationship between amount of pure water previously added and that of chemical deposition (Jan. ~ Feb., 1986; Tsukuba)

Water added/ml	Chemical deposition/mg m ⁻²							
	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	NH_4^+	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
(Jan. 31 ~ Feb. 7)								
0	5.9	0.42	6.7	1.1	4.2	15.1	12.6	14.1
100	6.5	0.84	11.8	1.7	7.8	15.1	16.8	39.9
200	4.3	0.70	11.2	1.6	9.6	15.0	14.4	35.8
300	5.3	0.61	12.7	1.4	8.6	14.7	16.4	29.3
500	6.8	0.80	13.6	1.6	6.8	14.8	16.0	37.9
Av. [†]	5.7	0.74	12.3	1.6	8.2	14.9	15.9	35.7
(Feb. 7 ~ 14)								
0	1.9	0.63	6.1	0.8	3.8	8.2	18.9	10.5
100	3.3	1.3	13.9	2.0	7.1	9.5	23.2	24.3
200	2.9	1.5	17.1	2.0	7.6	9.1	16.4	30.0
300	4.1	1.1	13.3	1.3	6.8	9.5	17.0	28.4
500	2.6	1.3	14.2	1.3	7.3	9.0	21.5	30.1
Av. [†]	3.2	1.3	14.6	1.7	7.2	9.3	19.5	28.2

† Without "0"

Table 2 Relationship between sampling period and amount of chemical deposition (Nov., 1987; Kashiwa)

	Chemical deposition (mg/m ² /month)							
	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	NH_4^+	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
A	60.0	7.6	63.0	14.5	83.8	134.5	209.7	349.6
B	66.1	42.0	59.0	14.1	229.6	130.1	198.4	347.7
A/B	0.91	0.18	1.07	1.03	0.37	1.03	1.06	1.01

A : continued for one month ; B : changing every 5 days

Table 3 Relationship between sampler size and amount of chemical deposition (Jun., 1987; Osaka)

	Chemical deposition (mg/m ² /month)							
	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
A	48.6	35.0	228.7	19.1	90.7	188.0	251.0	627.9
B	51.9	61.1	173.1	15.4	36.2	193.2	94.4	553.5
A/B	0.94	0.57	1.32	1.24	2.51	0.97	2.66	1.13

A : 798 mm dia.; B : 117 mm dia.

Table 4 Relationship between sampler height and amount of chemical deposition (Jan.~Feb., 1986; Tsukuba)

	Chemical deposition (mg/m ² /month)							
	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
A	9.2	1.0	13.7	2.3	6.9	15.9	15.8	38.3
B	9.1	1.0	11.5	2.0	6.6	15.2	15.2	36.7
A/B	1.01	1.00	1.19	1.15	1.05	1.05	1.04	1.04

A : on grass; B : 1 m high

量を示すことが分かった。しかし、K⁺, NH₄⁺では、両者にかなり大きな差が現れた。これは、NH₄⁺については主に微生物による試料の化学変化が原因と思われる⁵⁾。

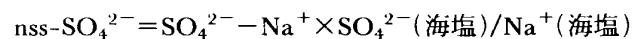
次いで、採水器の大きさについて検討した。竹内ら⁶⁾は降水量を測定するための採水器の大きさは、口径が141 mm以上のものが望ましく、最小でも100 mmにとどめるべきとしている。ここで用いた117 mmのものは、市販の大量生産容器としては最大のものであるが、できればより大きいものが望ましい。Table 3に、1987年6月に大阪管区気象台露場で0.5 m²(口径798 mm)のステンレススチール製のものと比較した結果を示す。この容器は従来、放射性降下物の測定に用いられているもので、その一部を用いたデータについては既に報告した⁷⁾。表に示すように、Na⁺, Cl⁻, SO₄²⁻については、15%以内の一一致をみたが、Ca²⁺, Mg²⁺, NH₄⁺, NO₃⁻については口径の大きい容器のほうが降下量が多く出る傾向が認められた。

又、採水器を設置する高さについて検討した結果をTable 4に示す。Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻についてはほとんど差がなかったが、Ca²⁺, Mg²⁺では若干の差が認められた。

3・2 日本の21気象官署における測定例

Table 5に1987年6月及び10月に採取した全降下物中のNa⁺, Cl⁻, SO₄²⁻の測定値を示す⁸⁾。又これら

の値から、Na⁺はすべて海塩に由来すると仮定して、



を用いてnss-SO₄²⁻降下量を計算した結果をFig. 1に示す。図より、東京・大阪・札幌など、大都市でその量が多くそこから離れるに従って減少する傾向が見られる。又鹿児島でも大きい値を示し、それと同時にCl⁻にも非海塩起源と思われるものの降下量が多かった。鎌田ら⁹⁾によれば、わが国における火山噴出物にはSO₂のほかHClもかなり多く含まれている。又、大津ら¹⁰⁾は最近の桜島の火山活動によるCl⁻の降下量が無視できないことを報告している。Na⁺についても火山起源のものもあり、細かに検討する場合には、海塩由来のものと区別する必要があるが、概略的には、Na⁺降下量から計算したnss-Cl⁻とnss-SO₄²⁻が同時に大量に存在する場合は火山噴出物の指標となると考えられる。この時期、桜島の活動が盛んであった¹¹⁾ことも考え合わせると、今回の鹿児島におけるnss-SO₄²⁻には火山噴出物の寄与が大きいと思われる。

以上、全国的に統一した方法で全降下物を採取するために簡易採水器を用いることを試みた。その結果、あらかじめ蒸留水を添加しておけば、その添加量や設置する高さには左右されず、1か月間の降下物中の各成分量を評価できることが分かった。特にNa⁺, Cl⁻, SO₄²⁻では従来の放射性降下物のための採水器とも十分比較で

Table 5 Deposition amounts of Na^+ , Cl^- and SO_4^{2-}

	Deposition (mg/m ² /month)		
	Na^+	Cl^-	SO_4^{2-}
(a) Jun., 1987			
Wakkai	224	1090	125
Sapporo	130	207	656
Hakodate [†]	21	40	163
Akita	92	140	351
Morioka [†]	13	40	185
Sendai	82	195	338
Fukushima [†]	18	47	214
Niigata [†]	33	78	254
Utsunomiya [†]	22	85	307
Kashiwa [†]	34	107	221
Tokyo	119	268	758
Wajima	117	251	200
Maizuru [†]	112	203	442
Osaka [†]	52	193	554
Yonago	68	170	378
Takamatsu [†]	34	74	366
Fukuoka	49	191	451
Kagoshima [†]	181	1430	669
Naze [†]	217	619	285
Ishigakijima	424	1770	700
(b) Oct., 1987			
Wakkai	1280	2840	804
Kushiro	1080	1240	1680
Asahikawa [†]	199	389	555
Sapporo	150	305	277
Hakodate [†]	193	416	417
Akita	560	1554	488
Morioka [†]	82	186	197
Sendai	53	118	259
Fukushima [†]	25	63	223
Niigata [†]	499	1050	518
Utsunomiya [†]	23	61	173
Kashiwa [†]	72	242	422
Tokyo	208	428	1052
Wajima	575	1190	375
Maizuru [†]	192	363	631
Osaka [†]	79	210	367
Yonago	845	1670	476
Takamatsu [†]	340	692	338
Fukuoka	276	565	353
Kagoshima [†]	337	1810	3220
Naze [†]	842	1610	673
Ishigakijima	261	497	139

きる。という結果を得た。

この採水器を用いて日本各地で降下物試料を採取・測定した結果、 nss-SO_4^{2-} 降下量は人口過密地域で多く、そこから離れるに従って少なくなる傾向が見られた。

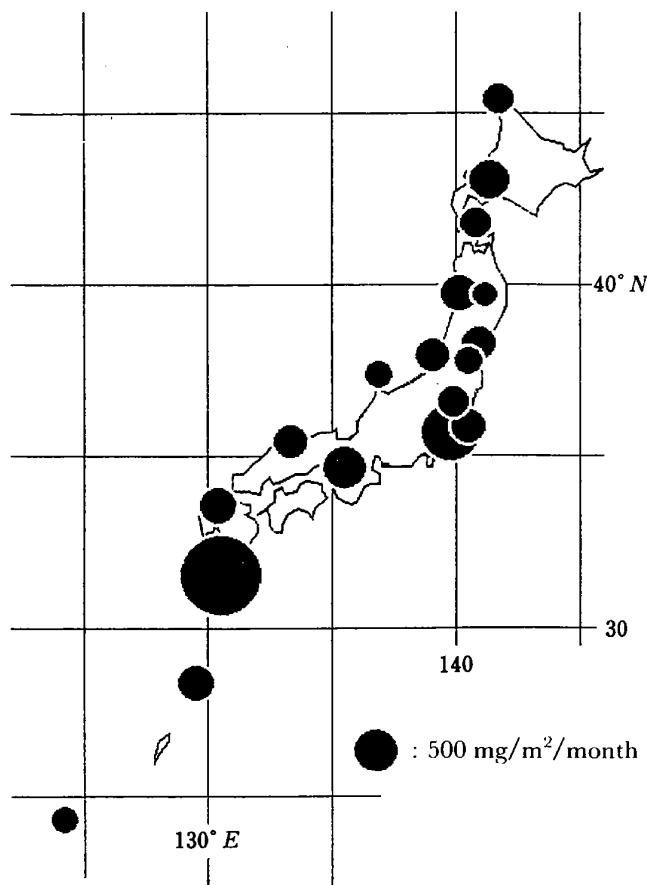


Fig. 1 Deposition amounts of nss-SO_4^{2-} (excess) at 22 sites throughout Japan (average of Jun. and Oct., 1987)

試料の採取に協力してくださった気象研究所並びに各気象官署の方々に心より感謝致します。

文 献

- 1) 玉置元則: 環境技術, **17**, 11, 1 (1988).
- 2) 環境庁酸性雨対策検討会大気分科会: 酸性雨対策調査中間報告書, 昭和62年3月 (1987).
- 3) 太田幸雄, 村尾直人: 第28回大気汚染学会講演要旨集, p. 345 (1987).
- 4) 古明地哲人, 小山 功, 門井守夫: 第29回大気汚染学会講演要旨集, p. 307 (1988).
- 5) 竹内俊雄, 江川太朗: 土木研究所報告, **109**, 1 (1961).
- 6) Y. Dokiya, M. Aoyama, Y. Katsuragi, E. Yoshimura, S. Toda: ACS Symp. Ser., **349**, 258 (1987).
- 7) Y. Dokiya, S. Bessho: Anal. Sci., **2**, 187 (1986).
- 8) Y. Minami, K. Hayashi, Y. Dokiya, J. Ohyama, K. Fushimi: 投稿中.
- 9) 鎌田政明, 小沢竹二郎, 村上悠紀雄, 吉田 稔編: “地熱流体の化学”, p. 5 (1985), (東京大学出版会).
- 10) 大津睦雄, 宝来俊一, 柳川民夫: 鹿児島県環境セ

- ンター所報, 4, 59 (1988).
 11) 日本気象協会編：“気象”, 31 (8), 30 (1987); 同上, 31 (12), 26 (1987).

☆

A simple method for the determination of chemical deposition. Yukiya MINAMI[†], Kazuhiko HAYASHI, Yukiko DOKIYA^{*} and Shin-ichi BESSH^{**} (* Meteorological College, 7-4-81, Asahicho, Kashiwa-shi, Chiba 277; ** Meteorological Research Institute, 1-1, Nagamine, Tsukuba-shi, Ibaraki 305; [†]Present address: Water Research Institute, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi 464-01)

Since acid rain is a very serious problem in air chemistry, simultaneous sample collections over a wide area or remote sites is often necessary. For this purpose, simple and less expensive samplers are preferable. In this study, a polypropylene cylinder of 117 mm dia. was used to examine for the samplers of total chemical deposition (wet and dry deposition) for one month and in regard to

the following: 1) size of sampler, 2) amount of water previously added, 3) height of sampler, 4) sampling period and others. It was concluded that this sampler could be satisfactorily used for the field determination of sodium, chloride and sulfate ions. A comparison was made for 22 sites throughout Japan, using this sampler in the observation fields of meteorological observatories, in June and October, 1987. The amount of nss-sulfate $\{\text{SO}_4^{2-} - \text{Na}^+ \times \text{SO}_4^{2-} (\text{seasalt}) / \text{Na}^+ (\text{seasalt})\}$ was calculated for each site. It was found high in industrialized areas of the Pacific side of Honshu I, and at Kagoshima, where amounts of nss-chloride are also high, possibly indicating the effect of volcanic debris from Mt. Sakurajima.

(Received May 30, 1989)

Keyword phrases

simple sampler; deposition of sodium, chloride and sulfate; meteorological observatories.