

## 原著論文

岡山市におけるろ過式採取法による降水の観測  
-ろ過式採取法の並行測定-渡邊恵三<sup>1</sup>・松尾太郎<sup>2</sup>・正木智美<sup>2</sup>・山下栄次<sup>3</sup>Measurement of precipitation by a filtration type sampling method in Okayama City  
-Parallel measurement by filtration sampling -Keizo WATANABE<sup>1</sup>, Taro MATSUO<sup>2</sup>, Tomomi MASAKI<sup>2</sup> and Eiji YAMASHITA<sup>3</sup>

## 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における酸性雨の実態を把握する目的で、森林空地、森林内、岡山理科大学10号館屋上で、2000年5月から2006年11月まで、継続してモニタリングを行ってきた(小林ほか, 2003, 2004, 2007; 満崎ほか, 2008)降雨採取装置は、レインゴードIIである。レインゴードは、1雨を1mm毎に8mmまで採取する装置で、初期降雨のモニタリングに適しており、採取箇所間の差等の短期変動を測定するには適した装置であった。しかし、8mm以上の降雨の採取は出来ないので、9mm以降の降水の成分については計算による推定を行い、大気からの湿性沈着量を算定するしかなかった。

そこで、大気からの湿性沈着量を把握し、森林における降雨の長期影響を研究する一環として、降雨を一括採取できるろ過式採取法を用い降水の測定を行うことにした。

今回は、ろ過式採取法を森林空地、森林内、岡山理科大学10号館屋上に配置する前の基礎実験として

3台の装置を岡山理科大学構内に設置して行った並行測定結果を報告する。

## II. 方法

## 1. 酸性雨ろ過式採取装置

図1に酸性雨ろ過式採取装置(以下ろ過式と記す)の概要を示した。

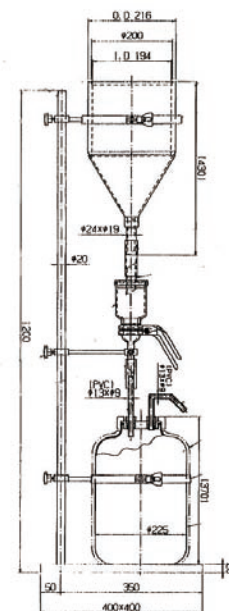


図1. ろ過式概要.

1. 岡山理科大学工学部応用化学科, (現)エクセルパック・カバヤ(株)  
2. 加計学園自然植物園  
3. 岡山理科大学技術科学研究所

装置は、ADVANTEC社製、酸性雨採取装置ACDR-047型である。この装置は、開口直径200mmのポリプロピレン製ロート、硬質ガラス製ろ紙装着用フィルターホルダー、ポリエチレン製遮光ろ液受けタンクから構成され、パイプ類はシリコン及びPVCを使用しているため、溶出物は殆どない。ろ紙は雑菌や花粉の混入を防ぐため、ADVANTEC社製 メンブレンフィルター A080A047A 孔径0.80 $\mu$ mを使用した。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。1降雨から1ヵ月単位の採取が行える。また、湿性沈着物と乾性沈着物を合わせた総沈着物の採取を目的としたものである。

## 2. 並行測定場所、並行測定方法及び期間

並行測定場所は、岡山理科大学10号館非常階段である。並行測定方法は、3台のろ過式を水平距離2m以内に設置して、同時に降水を2週間毎に採取する方法で行った。

測定期間は2006年3月16日～2006年7月7日である。この間に、16回の降水を採取した。

## 3. 並行測定項目及び方法

並行測定項目は、降水採取量(ml)、雨量(mm)、水素イオン濃度指数(pH)、電気伝導度(EC,  $\mu$ S/cm)、陽イオン(Cation)と陰イオン(Anion)である。また、雨量(mm)については、最も近いアメダス(岡山地方気象台)のデータと比較した。

降水採取量(ml)はメスシリンダーを用いて計量した。

pHとECの測定には、堀場製作所製、pH/cond meter D-54, pH glass electrode 9669-10D, EC glass electrode 3574-10Cを用いた。

陽イオンと陰イオンの分析は、イオンクロマトグラフ法を用いた。使用した分析器は、島津製作所製パーソナルイオンアナライザPIA-1000で、分析カラムは陽イオンがSHIMADZU, Shim-pack IC-C3(S)、陰イオンがSHIMADZU, Shim-pack IC-A3(S)である。測定したイオンは、陽イオンがLi<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>、陰イオンはH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>,

表1. 標準液成分濃度.

Ion	mg/l
Li <sup>+</sup>	0.5
Na <sup>+</sup>	2.0
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2.0
K <sup>+</sup>	5.0
Mg <sup>2+</sup>	5.0
Ca <sup>2+</sup>	5.0
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	30.0
F <sup>-</sup>	5.0
Cl <sup>-</sup>	10.0
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	15.0
Br <sup>-</sup>	10.0
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	30.0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	40.0

NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>である。

イオンの定性及び定量は、関東化学株式会社製、陽イオン標準液IIと陰イオン標準液IVを標準原液として用い、検量線作成して行った。表1に標準液の成分濃度を示した。

PIA-1000の繰返し精度実験は、標準原液、標準原液を約10倍に薄めた希釈標準液と酸性雨試料(3月16日に採取した試料)の3サンプルを使用して行った。

繰返し精度実験の結果は、Ⅲ. 3-1. の測定結果及び考察に記した。

上記の、繰返し精度実験の結果を基に、検量線法を用いて2006年3月16日から2006年7月7日に採取した降雨48検体を定性、定量した。

## 4. データ処理方法及び解析方法

雨量(mm)は降水採取量(ml)から次式より求めた。単位はmmである。

$$\text{雨量(mm)} = \text{降水採取量(ml)} / \text{開口面積(cm}^2\text{)} \times 10$$

ただし、開口面積は、10×10×3.14cm<sup>2</sup>である。

pHの平均値は、各々のpH値を[Hi<sup>+</sup>]に変換した後、[Hi<sup>+</sup>]から[Hn<sup>+</sup>]までの合計を求め、試料数で除した値([H<sup>+</sup>]mean)を求めた後、pH値に戻す方法で求めた。

次式で平均値を用いた。

$$pH_i = -\log_{10} [H_i^+]$$

$$10^{-pH_i} = [H_i^+]$$

$$[H^+]_{mean} = \frac{[H_1^+] + [H_2^+] + [H_3^+] + \dots + [H_n^+]}{n}$$

$$[H^+]_{mean} = 10^{-pH_{mean}}$$

$$pH_{mean} = -\log_{10} [H^+]_{mean}$$

ただし  $pH_i$  : 水素イオン濃度指数,  $[H_i^+]$  : 各試料の水素イオン濃度,  $n$  : 試料数,  $[H^+]_{mean}$  : 水素イオン濃度の平均値,  $pH_{mean}$  : 水素イオン濃度指数 (pH) の平均値である。

ECの平均値は、以下の式で求めた。

$$EC_{mean} = \frac{[EC_1] + [EC_2] + [EC_3] + \dots + [EC_n]}{n}$$

ただし  $EC_{mean}$  : 伝導率の平均値,  $[EC_i]$  : 各試料の電気伝導度,  $n$  : 試料数, ECの単位は,  $\mu S/cm$ である。

陽イオンと陰イオンの平均値は、ECと同様に算術平均値を求めた。単位は、 $mg/l$ である。

### III. 測定結果及び考察

並行測定は、3台の装置を用いたので、装置を区別するため、装置にF1, F2, F3の番号を付してデータ解析を行った。

#### 1. 雨量及びアメダスとの比較

表2に3台の装置の雨量測定結果集計を示した。

測定期間中の16回の雨量は、最高80.6mm、最低2.9mm、最高と最低の差は0.2から10.8mm、差の平均は1.7mm、平均降水量は33.5mm、標準偏差の平均値は0.9mm、変動係数は、0.8から11.3%で、平均は3.1%であった。

次に、図2に雨量のF1とF2の相関図を示した。回帰式は $y=0.96x+0.33$  ( $x$ はF1,  $y$ はF2)で、相関係数は $R=1.00$ であった。また、F1とF3は、 $y=0.96x+0.20$  ( $x$ はF1,  $y$ はF3),  $R=0.99$ となった。

並行測定で雨量の変動係数が高いのは4/6-4/12の11.3%と5/19-5/24の10.4%であった。

変動係数が高い原因は、4/6-4/12については明らかではない。5/19-5/24の変動係数が高いのは、雨量が3.3mm程度であり雨量の最高と最低の差は、0.7mmであるにも関わらず、変動係数が高く計算された為である。

その他の採取期間における雨量の変動係数は、0.83から4.95%で、雨量の最高と最低の差は、4/6-4/12を除くと、0.2から3.3mmである。雨量のF1, F2, F3の相関は、 $R=1.00$  (F1-F2),  $R=0.99$  (F1-F3)と相関関係は高かった。

以上より、3台の装置を配置して環境測定に使用できると考察できた。

さらに、岡山理科大学(岡山市理大町)で測定した雨量がどの程度の範囲の地域代表性を持つか検討するために、岡山理科大学におけるろ過式の雨量とアメダス(岡山地方気象台, 岡山市桑田町)のデータの比較をした。岡山理科大学と岡山地方気象

表2. 雨量測定結果集計。

採取期間		試料数	最高	最低	差	平均	標準偏差	変動係数	
始め	終わり								
3/16	3/16	3	14.8	14.6	0.3	14.6	0.1	0.9	
3/16	3/22	3	21.0	20.2	0.8	20.6	0.4	1.9	
3/22	4/6	3	35.8	34.5	1.3	35.0	0.7	2.1	
4/6	4/12	3	60.5	49.7	10.8	53.6	6.0	11.3	
4/12	4/17	3	17.7	17.5	0.3	17.6	0.1	0.8	
4/17	4/28	3	7.5	7.0	0.5	7.2	0.3	3.8	
4/28	5/12	3	37.3	33.9	3.3	35.3	1.7	4.9	
5/12	5/19	3	49.6	47.8	1.8	48.6	0.9	1.9	
5/19	5/24	3	3.6	2.9	0.7	3.3	0.3	10.4	
5/24	5/31	3	16.9	15.9	1.0	16.4	0.5	2.9	
5/31	6/9	3	27.1	25.5	1.6	26.2	0.8	3.1	
6/9	6/16	3	47.5	46.5	1.0	47.0	0.5	1.0	
6/16	6/23	3	80.6	79.0	1.6	79.6	0.8	1.1	
6/23	6/28	3	79.6	78.0	1.6	78.7	0.8	1.1	
6/28	7/4	3	41.4	40.1	1.3	40.8	0.6	1.6	
7/4	7/7	3	11.1	11.0	0.2	11.1	0.1	0.8	
平均						1.7	33.5	0.9	3.1

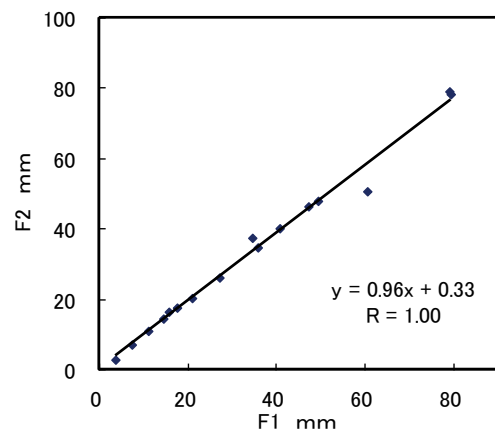


図2. 雨量のF1-F2相関図。

台は、直線距離で南へ約4 Kmあり、高低差は70m程度である。

図3にアメダス(岡山地方気象台)のデータと装置(F1)の比較図を示した。回帰式は、 $y=0.83x+3.26$ (xはアメダス, yはF1)で、相関係数は $R=0.95$ であった。雨量の差は最大で22.9mmであった。

以上より、仙台郊外の例(近藤, 1994)と比較すると少なく、岡山理科大学におけるろ過式の雨量と岡山地方気象台におけるアメダスの差は少ないと考察できた。

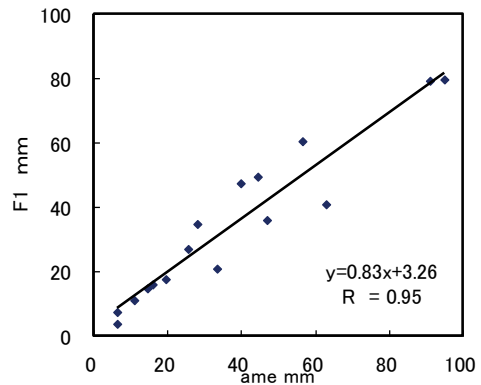


図3. アメダスと雨量(F1)の相関図.

## 2. pH, EC

表3にpHの集計を示した。pHは、最高6.30、最低4.58、平均値は4.93であった。平均値は、酸性雨の目安である $pH=5.0$ 以下であった。最高と最低の差は0.04から0.47、差の平均は0.15だった。標準偏差の平均値は0.08で、変動係数の平均値は1.53%であった。

図4にpHのF1とF2の相関図を示した。回帰式は $y=0.99x+0.06$ ,  $R=0.93$ (xはF1, yはF2)であった。また、F1とF3のpHの回帰式は、 $y=1.13x-0.61$ ,  $R=0.811$ (xはF1, yはF3)であった。

以上より、3台の装置間でのpHの誤差は少ないと考察できた。

表4にECの集計を示した。ECは、最高 $56.7 \mu S/cm$ 、最低 $8.0 \mu S/cm$ 、平均 $22.3 \mu S/cm$ であり、最高と最低の差は11.3から $0.6 \mu S/cm$ 、差の平均は $2.9 \mu S/cm$ だった。標準偏差の平均値は $1.6 \mu S/cm$ 、変動係数の平均値は7.0%であった。

図5にECのF1とF2の相関図を示した。回帰式は $y=1.01x+0.55$ ,  $R=0.97$ (xはF1, yはF2)であった。また、F1とF3の回帰式は、 $y=1.03x+0.47$ ,  $R=0.93$ (xはF1, yはF3)であった。

ECの変動係数の平均値は、雨量、pHの変動係数の平均値より高くばらつきは大きいですが、変動係数の平均値は7.0%で3台の装置を配置して環境測定に使用できると考察できた。

表3. pH測定結果集計.

採取期間		試料数	最高	最低	差	平均	標準偏差	変動係数
始め	終わり							
3/16	3/16	3	5.13	5.09	0.04	5.11	0.02	0.4
3/16	3/22	3	4.86	4.8	0.06	4.83	0.03	0.6
3/22	4/6	3	4.99	4.79	0.2	4.87	0.10	2.1
4/6	4/12	3	5.26	5.15	0.11	5.20	0.06	1.1
4/12	4/17	3	5.38	5.34	0.04	5.36	0.02	0.4
4/17	4/28	3	5.92	5.42	0.5	5.65	0.25	4.5
4/28	5/12	3	6.3	5.83	0.47	5.99	0.24	4.1
5/12	5/19	3	4.68	4.58	0.1	4.63	0.05	1.1
5/19	5/24	3	4.68	4.6	0.08	4.63	0.04	0.9
5/24	5/31	3	5.47	5.07	0.4	5.17	0.23	4.4
5/31	6/9	3	4.72	4.67	0.05	4.69	0.03	0.6
6/9	6/16	3	5.27	5.18	0.09	5.23	0.05	0.9
6/16	6/23	3	4.97	4.91	0.06	4.95	0.03	0.6
6/23	6/28	3	5.05	4.94	0.11	4.98	0.06	1.2
6/28	7/4	3	4.82	4.73	0.09	4.78	0.05	1.0
7/4	7/7	3	4.74	4.68	0.06	4.71	0.03	0.6
平均					0.15	4.93	0.08	1.5

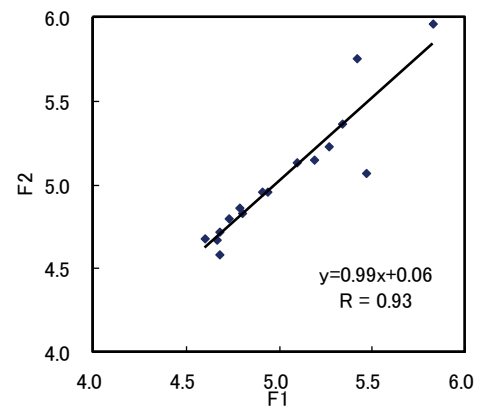


図4. pHのF1-F2相関図.

表4. EC測定結果集計.

採取期間		試料数	最高	最低	差	平均	標準偏差	変動係数
始め	終わり							
3/16	3/16	3	16.7	14.2	2.5	15.5	1.3	8.1
3/16	3/22	3	22.5	21.6	0.9	21.9	0.5	2.4
3/22	4/6	3	25.8	23.2	2.6	24.2	1.4	5.8
4/6	4/12	3	18.1	15.7	2.4	17.0	1.2	7.2
4/12	4/17	3	17.3	16.4	0.9	16.8	0.5	2.8
4/17	4/28	3	56.7	52.3	4.4	54.9	2.3	4.2
4/28	5/12	3	28.2	16.9	11.3	20.7	6.5	31.4
5/12	5/19	3	20.8	18.7	2.1	19.4	1.2	6.1
5/19	5/24	3	40.3	33.5	6.8	38.0	3.9	10.2
5/24	5/31	3	30.1	23.9	6.2	27.7	3.3	12.0
5/31	6/9	3	28.8	27.8	1.0	28.2	0.5	1.8
6/9	6/16	3	8.7	8.0	0.7	8.3	0.4	4.3
6/16	6/23	3	17.7	15.2	2.5	16.1	1.4	8.8
6/23	6/28	3	10.4	9.8	0.6	10.2	0.3	3.2
6/28	7/4	3	19.2	18.6	0.6	19.0	0.3	1.7
7/4	7/7	3	19.4	18.8	0.6	19.2	0.3	1.7
平均					2.9	22.3	1.6	7.0

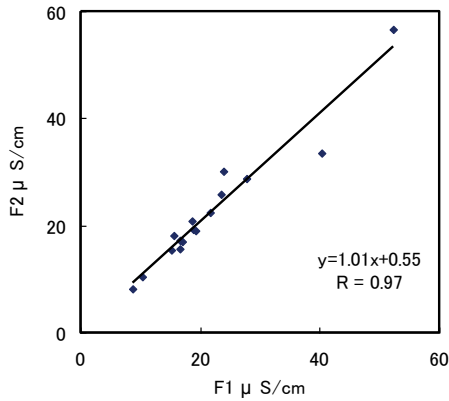


図5. ECのF1-F2相関図.

### 3. 陽イオン, 陰イオン

#### 3-1. 陽イオン, 陰イオンの繰返し精度実験

表5にPIA-1000の繰返し精度実験結果を示す.

表5より, 陽イオンのLi<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>の標準原液の変動係数は, 0.2%から1.4%であった. 希釈標準液の変動係数は, Li<sup>+</sup>が15.0%と特に高いが, 他のイオンは2.8%から5.1%であった. 酸性雨試料は, K<sup>+</sup>とMg<sup>2+</sup>は検出されなかった. Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>の変動係数は, 各々8.3%, 2.9%, 11.6%, 105.7%であり, Ca<sup>2+</sup>の変動係数が大変高い値であった.

陰イオンのH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の標準原液の変動係数は, 0.8%から4.4%であった. 希釈標準液の変動係数は, 0.9%から9.7%であった. 酸性雨試料は, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>は検出されなかった. Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の変動係数は, 各々7.6%, 1.0%, 0.9%あった.

標準原液の変動係数は, 陽イオンと陰イオンをまとめて, 0.2%から4.4%であり, 標準原液の濃度付近での繰返し精度は, 環境測定に使用できると考察できた.

表5. 繰返し精度実験結果. (a)はCation, (b)はAnion, 単位はmg/l.

(a)Cation								
イオン	試料	試料数	最高	最低	差	平均	標準偏差	変動係数
Li <sup>+</sup>	標準原液	3	0.50	0.50	0.00	0.50	0.00	0.2
	希釈標準液	3	0.07	0.05	0.02	0.06	0.01	15.0
	酸性雨試料	4	0.10	0.08	0.02	0.09	0.01	8.3
Na <sup>+</sup>	標準原液	3	2.01	1.99	0.01	2.00	0.01	0.4
	希釈標準液	3	0.22	0.20	0.02	0.21	0.01	5.1
	酸性雨試料	4	0.34	0.32	0.02	0.33	0.01	2.9
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	標準原液	3	2.03	1.97	0.05	2.00	0.03	1.4
	希釈標準液	3	0.22	0.20	0.02	0.21	0.01	4.3
	酸性雨試料	4	0.11	0.08	0.03	0.09	0.01	11.6
K <sup>+</sup>	標準原液	3	5.04	4.97	0.07	5.00	0.03	0.7
	希釈標準液	3	0.51	0.50	0.01	0.50	0.00	0.9
	酸性雨試料	4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0
Mg <sup>2+</sup>	標準原液	3	5.06	4.98	0.08	5.01	0.04	0.8
	希釈標準液	3	0.51	0.50	0.01	0.51	0.00	0.9
	酸性雨試料	4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0
Ca <sup>2+</sup>	標準原液	3	5.10	5.00	0.10	5.05	0.05	1.0
	希釈標準液	3	0.53	0.50	0.03	0.51	0.01	2.8
	酸性雨試料	4	0.31	0.00	0.31	0.15	0.15	105.7

(b)Anion								
イオン	試料	試料数	最高	最低	差	平均	標準偏差	変動係数
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	標準原液	3	30.00	29.57	0.43	29.73	0.24	0.8
	希釈標準液	3	3.30	3.00	0.30	3.20	0.17	5.5
	酸性雨試料	3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0
F <sup>-</sup>	標準原液	3	5.00	4.59	0.41	4.77	0.21	4.4
	希釈標準液	3	0.59	0.50	0.09	0.56	0.05	9.7
	酸性雨試料	3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0
Cl <sup>-</sup>	標準原液	3	10.00	9.79	0.21	9.87	0.11	1.1
	希釈標準液	3	1.00	0.98	0.02	0.99	0.01	1.1
	酸性雨試料	3	2.19	1.88	0.30	2.02	0.15	7.6
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	標準原液	3	15.00	14.71	0.29	14.81	0.17	1.1
	希釈標準液	3	1.50	1.47	0.03	1.48	0.02	1.0
	酸性雨試料	3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0
Br <sup>-</sup>	標準原液	3	10.00	9.83	0.17	9.91	0.08	0.8
	希釈標準液	3	1.02	1.00	0.02	1.01	0.01	0.9
	酸性雨試料	3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	標準原液	3	30.00	29.50	0.50	29.67	0.28	1.0
	希釈標準液	3	3.00	2.94	0.06	2.96	0.03	1.1
	酸性雨試料	3	1.52	1.49	0.03	1.50	0.02	1.0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	標準原液	3	40.00	38.73	1.27	39.23	0.68	1.7
	希釈標準液	3	4.00	3.92	0.08	3.95	0.05	1.1
	酸性雨試料	3	2.27	2.23	0.04	2.25	0.02	0.9

希釈標準液の変動係数は、陽イオンと陰イオンをまとめて、0.9%から9.7%であり、Li<sup>+</sup>を除くと希釈標準液の濃度付近での繰返し精度は、環境測定に使用できると考察できた。

酸性雨試料でCa<sup>2+</sup>の変動係数が105.9%と高いのは、希釈標準液よりも低濃度であり、また、クロマトグラムのピークをPIA-1000が自動解析する際、1つのピークを2つや3つに分割して解析している為である。しかし、極端なピークは、目視やデータ解析時に注意を払えば判断できるので問題ないと考えられる。その他検出された陽イオン、陰イオンともに変動係数はどれも10%以内に収まっているので、PIA-1000は十分に酸性雨イオンの分析に使用できると考察できる。

### 3-2. 陽イオン、陰イオンの並行測定

2006年3月16日から2006年7月7日に採取した降雨を分析した。採取・分析した検体数は48検体である。結果は、試料中に含まれていたイオンの最高値は、Li<sup>+</sup>が0.5mg/l、Na<sup>+</sup>が3.3mg/l、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>が0.5mg/l、K<sup>+</sup>が0.9mg/l、Mg<sup>2+</sup>が1.2mg/l、Ca<sup>2+</sup>が6.4mg/lで、H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>が1.6mg/l、F<sup>-</sup>が0.3mg/l、Cl<sup>-</sup>が6.0mg/l、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>が0.4mg/l、Br<sup>-</sup>が0mg/l、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>が6.0mg/l、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が5.4mg/lであった。最低値は、Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>、F<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>が0.0mg/l、Cl<sup>-</sup>が0.1mg/l、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が0.9mg/lであった。K<sup>+</sup>、H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>、F<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>が検出された試料数は、48検体中に2から5試料であったので、この5種については、データが少ないため相互比較を行うことができないと判断し、比較の対象から外した。

表6にLi<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>のF1とF2、F1とF3、F2とF3の回帰式と相関係数を示した。

F1とF2、F1とF3、F2とF3の回帰式の傾き(a)は、1.10から0.27の範囲で、Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の回帰式の傾きは、0.80から1.10であった。

F1とF2、F1とF3、F2とF3の回帰式のy切片(b)は、-0.01から0.45の範囲で、Na<sup>+</sup>の0.27、Ca<sup>2+</sup>の

0.28、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>が0.45となり他のイオンに比べ高い値だった。Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>を除いたLi<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の回帰式のy切片は、-0.05から0.06であった。

F1とF2、F1とF3、F2とF3の相関係数の最高値は1.00で、最低値は0.53であった。Na<sup>+</sup>の0.53と0.55、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>の0.72と0.75の相関係数は、Li<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の相関係数より低い値であった。

また、酸性雨に寄与する代表的なイオンであるCa<sup>2+</sup>のF1とF2の相関図を図6に、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>のF2とF3の相関図を図7に、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>のF1とF2の相関図を図8に示した。

Ca<sup>2+</sup>は、回帰式がy=0.99x+0.11 R=0.93(xはF1, yはF2)で、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>はy=0.99x+0.02 R=1.00(xはF2, yはF3)で、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>はy=0.98x+0.06 R=1.00(xはF1, yはF2)である。

F1とF2、F1とF3、F2とF3の回帰式の傾き(a)は、Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は1に近く、F1とF2、F1とF3、F2とF3の分析値が近いと考察できた。

F1とF2、F1とF3、F2とF3の回帰式のy切片(b)は、Li<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は0に近く、F1とF2、F1とF3、F2とF3の分析値が近いと考察できた。

表6. イオンの相関の集計表.

イオン	対照機	y=ax±b	R
Li <sup>+</sup>	F1-F2	y=0.92x+0.03	0.81
	F1-F3	y=0.91x+0.04	0.81
	F2-F3	y=0.98x+0.01	1.00
Na <sup>+</sup>	F1-F2	y=1.07x-0.07	0.84
	F1-F3	y=0.98x+0.15	0.53
	F2-F3	y=0.80x+0.27	0.55
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	F1-F2	y=0.95x-0.01	0.92
	F1-F3	y=0.94x+0.03	0.72
	F2-F3	y=0.95x+0.03	0.75
Mg <sup>2+</sup>	F1-F2	y=1.10x+0.02	0.94
	F1-F3	y=1.08x+0.03	0.93
	F2-F3	y=0.98x+0.01	0.99
Ca <sup>2+</sup>	F1-F2	y=0.99x+0.11	0.93
	F1-F3	y=1.00x+0.28	0.92
	F2-F3	y=1.00x+0.18	0.98
Cl <sup>-</sup>	F1-F2	y=0.94x-0.05	0.99
	F1-F3	y=0.94x+0.01	0.97
	F2-F3	y=1.00x+0.05	0.99
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	F1-F2	y=0.81x+0.45	0.92
	F1-F3	y=0.99x+0.02	0.92
	F2-F3	y=0.99x+0.02	1.00
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	F1-F2	y=0.98x+0.06	1.00
	F1-F3	y=1.00x+0.05	1.00
	F2-F3	y=1.02x-0.01	1.00

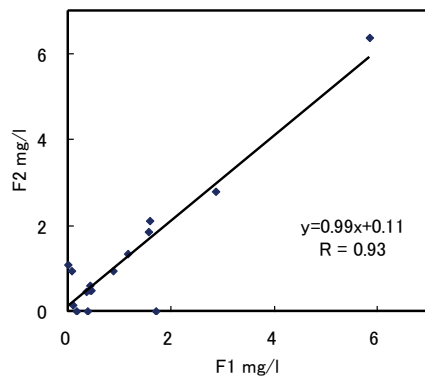


図6. カルシウムイオンのF1-F2相関図.

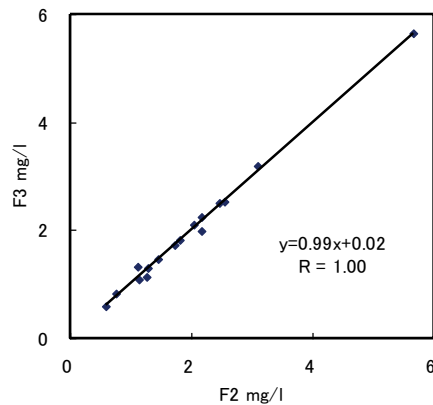


図7. 硝酸イオンのF1-F2相関図.

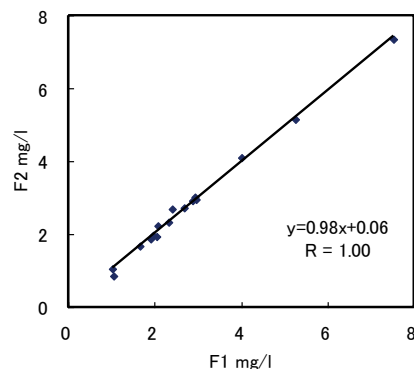


図8. 硫酸イオンのF1-F2相関図.

相関係数は、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ が1に近く、F1とF2、F1とF3、F2とF3の分析値は近い。 $\text{NH}_4^+$ は0.7という相関係数がF1とF3、F2とF3で見られた。 $\text{NH}_4^+$ の低い理由は、4/28-5/12のF1のサンプルが、pHが5.80、ECが $17.0 \mu\text{S/cm}$ 、 $\text{Na}^+$ が $0.7 \text{mg/l}$ 、 $\text{NH}_4^+$ が $0.18 \text{mg/l}$ に比べ、F3のサンプルは、pHが6.30、ECが $28.2 \mu\text{S/cm}$ 、 $\text{Na}^+$ が $3.3 \text{mg/l}$ 、 $\text{NH}_4^+$ が $0.53 \text{mg/l}$ とpHが高く、EC、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ が高値で、その他のイオンも高値であったためである。4/28-5/12のF3のサンプルを除いた $\text{NH}_4^+$ のF1とF3、F2とF3の相関係数は各々0.88と0.94となった。

#### IV. まとめ

本研究は、ろ過式3台で並行測定を行い、採取精度と機器別の値の誤差を把握し、森林空地、森林内、岡山理科大学10号館屋上に配置する前の基礎実験を行った。その結果、雨量、pH、EC、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ において、3台の装置間での大きな差は見られない。

以上により、ろ過式は機器誤差の少ない降水採取法であり、ろ過式を数台使用して環境測定を行えば測定場所の特徴を把握できることが明らかとなった。

#### 謝辞

イオンクロマトグラフィーにおいて、分析に協力いただいた技術科学研究所山下ゼミ、笹野倫弘、海野雅人、久保斉彬、阪本健太郎の皆さんに深謝します。

#### 引用文献

- 小林 賢・松尾太郎・正木智美・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 8:31-45.
- 小林 賢・矢部智恒・松尾太郎・正木智美・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* 9:55-62.
- 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* 11:95-103.
- 近藤純正(1994). 水環境の気象学-地表面の水収支・熱収支-. 朝倉書店, pp 51.
- 満崎 純・小林 賢・松尾太郎・正木智美・山下栄次(2008). 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-, 岡山理科大学自然植物園, *Naturalistae* 12: 9-19.

(2008年12月8日受理)