

イオン当量濃度割合の多変量解析と変動特性解析による降水水質の検討

A STUDY ON WATER QUALITIES OF ACID RAIN BASED ON MULTIVARIATE ANALYSIS AND TEMPORAL CHANGE ANALYSIS FOR ION CONCENTRATION RATIO

熱田洋一¹・坂本康²・西田継³

Yoichi ATSUTA, Yasushi SAKAMOTO and Kei NISHIDA

¹学生員 山梨大学大学院 工学研究科 (〒400-8511 山梨県甲府市武田4-3-11)

²正会員 工博 山梨大学助教授 工学部土木環境工学科 (〒400-8511 山梨県甲府市武田4-3-11)

³博 (工) 山梨大学講師 工学部土木環境工学科 (〒400-8511 山梨県甲府市武田4-3-11)

Water qualities of acid rain were investigated on the basis of multivariate analyses and temporal change analysis for the percentage of major ion constituent. Results showed that rain in the rainy season (early summer) had higher NO_3^- and NH_4^+ percentages than those in other seasons, and that the range of seasonal change of those ions was wider than other ions. Furthermore, the ratio of $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ was examined for its relationship with the amount of rainfall and rainfall intensity. Results showed that the ratio was high when the amount and the intensity were small. These results suggested that NO_3^- concentration was sensitive to the effect of rainfall characteristics because it was strongly influenced by washout process.

Key Words: acid rain, multivariate analysis, variation of ion concentration, scavenging mechanism

1. はじめに

大気汚染が雨の酸性化に与える影響は大きいと考えられる。雨の酸性化物質の代表としては、硫酸イオンや硝酸イオンがあり、これらは自動車や工場の排気ガスなどの人為的な活動と生物活動や火山活動に由来すると考えられている。これにより酸性化した雨が、森林や建造物に与えた被害に関する調査結果が報告され、その影響が心配されている^{1), 2)}。そこで、酸性雨生成メカニズムの解明が必要となっている。降水の水質決定要因は数多くある。季節によるイオン濃度の差³⁾、大気中の汚染物質が雨滴に取り込まれる過程の違い(レインアウト、ウォッシュアウト)、大気中での汚染物質の状態(エアロゾル、ガス)の違いによる濃度変動特性の違い、土地利用などの違いなどが水質決定要因として考えられるが^{4), 5), 6), 7)}、まだ不明な点が多く残されている。

本研究では、酸性雨生成メカニズム解明のために、まず水質決定要因の基本的な情報を検討することを目的と

した。そのために、1雨ごとのイオン当量濃度割合を用いた多変量解析により雨をグループに分類し、グループごとの特徴を見ることで水質の決定要因を検討した。さらに、各グループの降水水質の雨の降り始めからの変化を検討し、その変動特性を明らかにした。

2. 採水方法および実験方法

採水は、甲府盆地北部に位置する山梨大学工学部構内の5階建て建物の屋上で行った。採水は、図-1の装置を用い1時間ごとに雨を分取した。分析項目は、降雨強度、pH(ガラス電極pHメーター)、EC(電気伝導度計測器)、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- (イオンクロマトグラフ法)、 NH_4^+ (インドフェノール法)、 Na^+ 、 K^+ (フレイム光度法)、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} (原子吸光光度法)である。採水は、秋時期を中心に初冬、さらに1999年は梅雨時期(1996年、1997年、1998年は9月～12月、1999年は6～7月、9～11月、2000年は4月の期間中の40回)において採水を行った。

3. 結果

(1) 採雨時期の降水量と EC

まず、基本的な情報として採水時期の降水量と EC を図-2 に示す。この図の降水量は、甲府における 1 時間ごとのアメダスデータ⁸⁾の合計降水量で、EC は採水した雨の平均値である。採水期間の 1 ヶ月の降水量の最大は 98 年の 9 月であり最低は 97 年の 10 月であった。降水は、3 つの期間 (6~7 月, 9~10 月上旬, 10 月下旬~11 月) にだいたい集中して観測された。

(2) 各測定項目の相関係数

1 時間ごとの各測定イオンにおける全データの測定項目間の相関係数を表-1 に示す。表によると Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} 相互の相関が大きくなっている。全データでの相関係数が高いことから、この 3 つのイオンはどんな状況でも 1 つの大きな要因により変化しているといえる。これは、海塩の影響であると考えられる。

(3) 多変量解析によるグループ分け

a) グループ分けの方法

まず、1 雨ごとの各イオン種の平均イオン当量濃度割合 (全陰イオン、 H^+ を除く全陽イオンのそれぞれの合計を 100% としたときの各イオン種の百分率) の値について主成分分析をおこなった。これによって導かれた固有値 1 以上の主成分得点を用いてクラスター分析を行い、その結果により 5 つのグループに分けた。そのときのクラスター分析の結果を図-3 に示す。図-3 の○数字はグループの番号である。グループ 5 の雨はグループ内の 3 つの雨それぞれの類似度が低く、グループの性格が把握できないため以後の検討の対象からは除いた。ここで割合の値を用いたのは、降水水質の濃度の値では各雨ごとの降水量などに大きく左右され、それ以外の水質決定要因の検討には不適切であり、相対的に判断のできる割合の値の方が適すると考えたからである。

b) 各グループのイオン組成の検討

図-4~7 に各グループの平均イオン当量濃度割合を示す。また、表-2 に各グループの特徴を示す。まず、表-2 の平均降水量を見てみると、グループ 4 が少ないことがわかる。平均降雨強度も小さい値を示している。また、図-7 よりこのグループは、他のグループに比べ Ca^{2+} の割合が大きいことがわかる。このことより、降水量、降雨強度が小さいときは Ca^{2+} が降水に多く含まれると推測できる。次に降雨時期を見てみると、グループ 2 に梅雨の雨がすべて含まれていることがわかる。図-5 を見ると NO_3^- , NH_4^+ の割合が大きくなっていることから、梅雨の雨ではこの 2 つのイオンが相対的に多く含まれていると考えることができる。表-2 でグループ 1 とグループ 3 を比較すると、グループ 1 のほうが平均陰全イオン

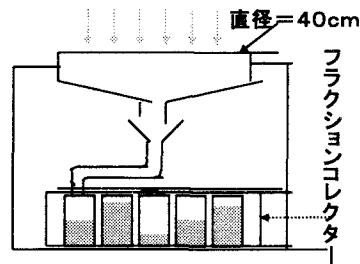


図-1 採雨装置図

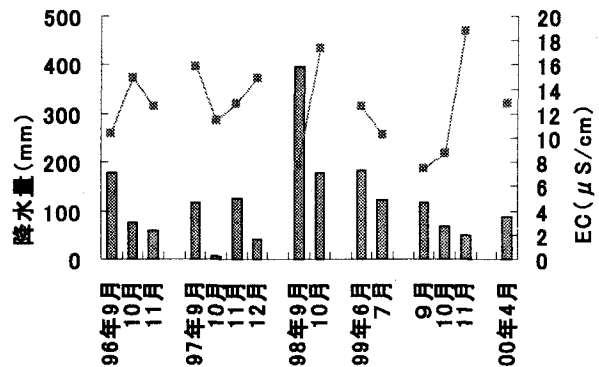


図-2 採水期間中の月ごとの降水量と平均 EC の値

表-1 各測定イオンの相関係数 (1 時間ごとのデータ数: 480)

	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	NH_4^+	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
SO_4^{2-}	1.00							
NO_3^-	0.73	1.00						
Cl^-	0.68	0.55	1.00					
NH_4^+	0.51	0.58	0.39	1.00				
Na^+	0.52	0.47	0.87	0.38	1.00			
K^+	0.47	0.48	0.48	0.34	0.51	1.00		
Ca^{2+}	0.58	0.43	0.49	0.31	0.45	0.42	1.00	
Mg^{2+}	0.67	0.59	0.89	0.40	0.84	0.52	0.60	1.00

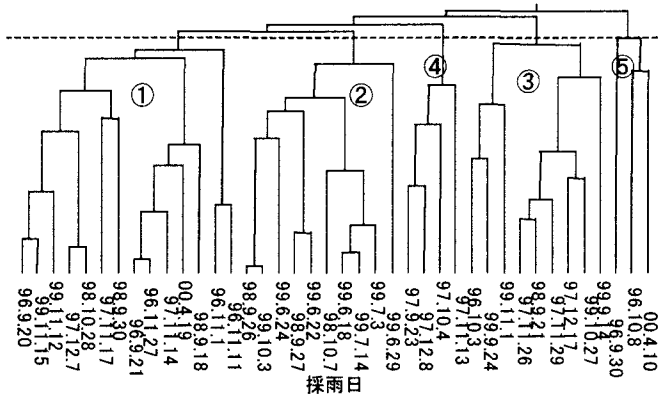


図-3 クラスター分析樹形図

表-2 各グループの特徴

	グループ1	グループ2	グループ3	グループ4
個数	14/40	10/40	9/40	4/40
平均降水量 (mm)	13.2	22.0	26.8	6.7
平均降雨強度 (mm/h)	1.2	1.6	1.8	0.8
降雨時期(月)	4.9~12	6~7, 9	9~11	9~12
pH	4.6	4.8	4.8	4.4
気温 (°C)	16	21	16	13
平均全陰イオン濃度 (meq/l)	0.064	0.038	0.036	0.070

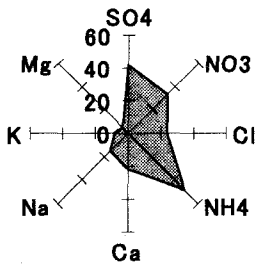


図-4 グループ 1 の平均イオン当量濃度割合 (%)

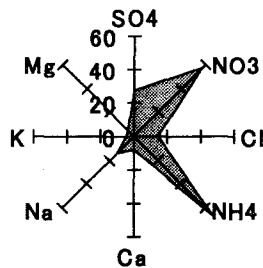


図-5 グループ 2 の平均イオン当量濃度割合 (%)

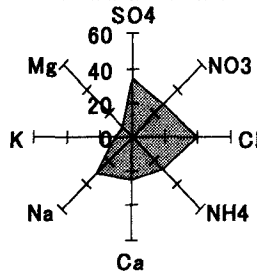


図-6 グループ 3 の平均イオン当量濃度割合 (%)

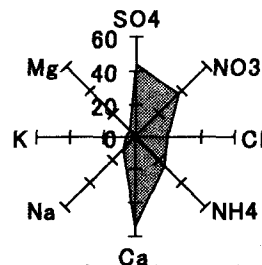


図-7 グループ 4 の平均イオン当量濃度割合 (%)

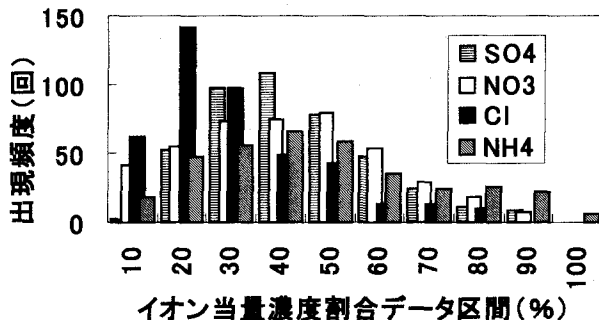


図-8 各イオン当量濃度割合の出現頻度

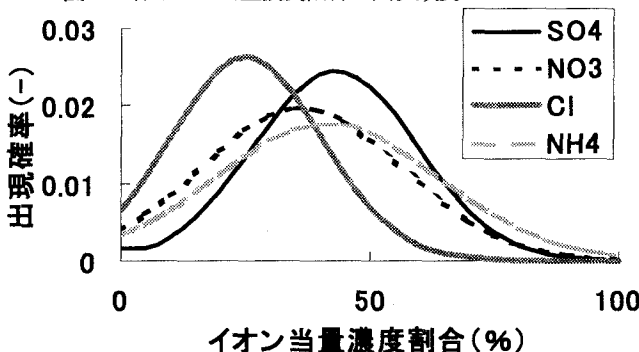


図-9 各イオン当量濃度割合の出現確率が正規分布に従うとしたときの出現確率

表-3 各イオン当量濃度割合の平均と標準偏差

	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	NH_4^+
平均	38.2	36.5	25.3	41.8
標準偏差	16.3	20.3	15.2	22.6

濃度が大きく、平均降水量が少ない。図-4, 6 もあわせて考えると、甲府盆地の秋の雨で、降水量が少ないときは SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ が他のイオンより比較的多く含まれる雨が降っている。以上より、イオン組成は降雨強度、降水量、季節に大きな影響を受けているといえる。なお、

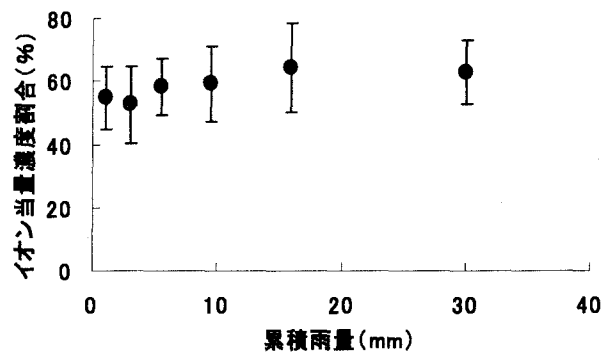


図-10 グループ 2 における累積雨量ごとの NO_3^- 当量濃度割合の平均値

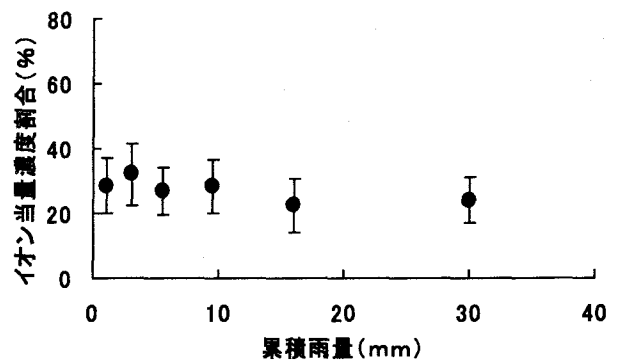


図-11 グループ 2 における累積雨量ごとの SO_4^{2-} 当量濃度割合の平均値

以後の検討では、降雨特性のほぼ似通ったグループ 2 と 3 を主な検討対象とする。

(4) イオン当量濃度割合の変化特性

a) データ全体のイオン当量濃度割合の変化特性

1 時間ごとのイオン濃度データを (3) と同様にイオン当量濃度割合に変換した値をここでは用いる。図-8 に各イオン当量濃度割合の出現頻度を示す。この図より SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 NH_4^+ の当量濃度割合の出現確率を数値的に比較するために、正規分布の適用を試みた。図-9 にそのときの推定した確率密度を示す。さらに、この 4 つのイオン当量濃度割合の平均と標準偏差を表-3 に示す。

表-3 の各イオン当量濃度割合の平均を見てわかるように、雨の酸性化の主な原因物質である SO_4^{2-} 、 NO_3^- の割合の平均が近い値となっており、この 2 つのイオンが甲府盆地での雨の酸性化に同程度関与しているといえる。また、 NH_4^+ の平均値が約 4 割であることから、このイオンは主な中和物質（陽イオン）であるということがわかる。標準偏差を見てみると NO_3^- 、 NH_4^+ の値が大きくなっている。このことよりこの 2 つのイオンは、降雨特性、季節変動の影響を他のイオンに比べ受けやすいためにイオン当量濃度割合の変動幅が大きくなったと考えられる。

b) グループごとのイオン当量濃度割合の変化特性

図-10 にグループ 2 における NO_3^- 当量濃度割合の累積

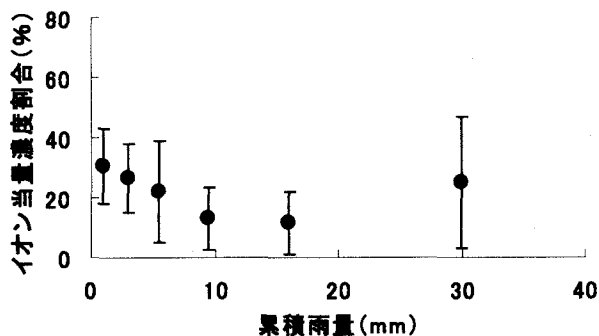


図-12 グループ3における累積雨量ごとの NO_3^- 当量濃度割合の平均値

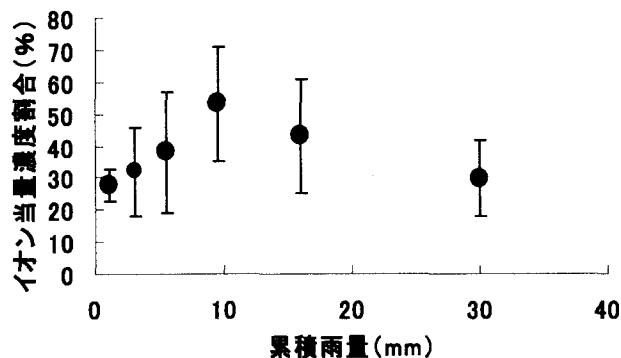


図-13 グループ3における累積雨量ごとの SO_4^{2-} 当量濃度割合の平均値

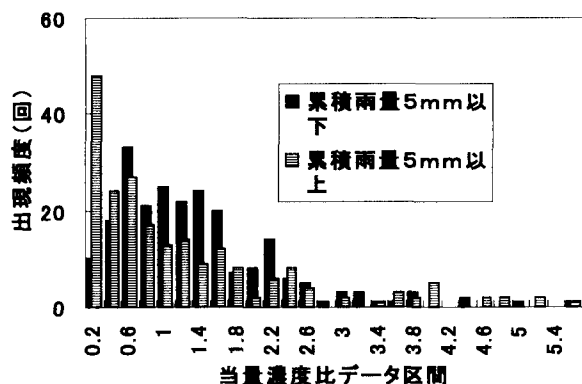


図-14 $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 当量濃度比の出現頻度

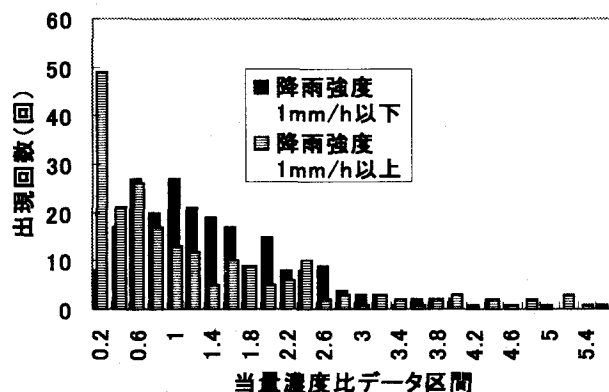


図-15 $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 当量濃度比の出現頻度

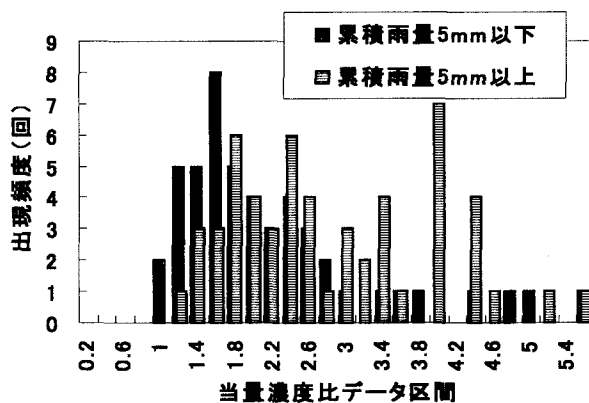


図-16 グループ2の $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 当量濃度比の出現頻度

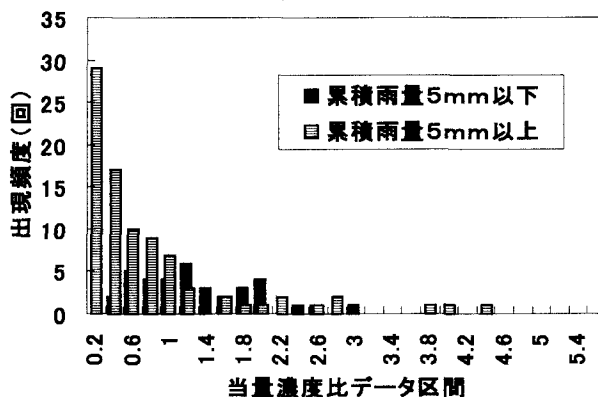


図-17 グループ3の $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 当量濃度比の出現頻度

雨量の各段階（0～2，2～4，4～7，7～12，12～20，20～40mm）での平均値を示す。この論文で示す累積雨量とは、1 降雨の降り始めから採雨時刻までの雨量の合計である。各点で上下に線で示している範囲は標準偏差の大きさを示している。同様に、図-11にグループ2の SO_4^{2-} 、図-12にグループ3の NO_3^- 、図-13にグループ3の SO_4^{2-} について示す。なお、グループ4は正規分布の曲線から大きくはずれており、データ数も少ないためここでの解析からはずした。また、陽イオンでは当量濃度割合の低いところでは出現頻度が高くなることが多く、正規分布から大きくはずれるため、解析からはずしてある。グループ2の陰イオンにおいては、図-10，11のように累積雨

量が増えても NO_3^- ， SO_4^{2-} 割合の変化はあまり見られなかった。図-12，13のグループ3の NO_3^- と SO_4^{2-} は、他に比べ大きな変化を示している。 NO_3^- は減少傾向を、 SO_4^{2-} は全く逆の傾向を示した。グループ1も同じ傾向を示した。この NO_3^- ， SO_4^{2-} の関係について、次の（5）でさらに $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 当量濃度比により検討する。

（5） $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 当量濃度比の検討

a) 降雨特性による検討

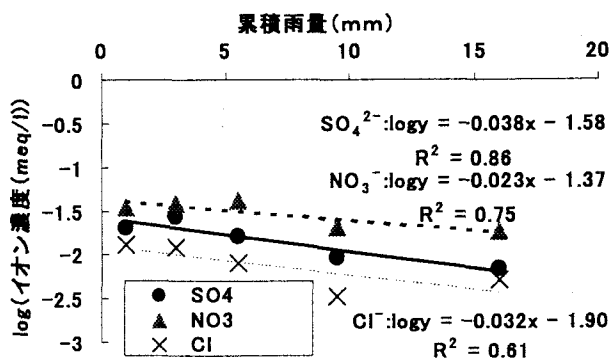


図-18 グループ 2 における累積雨量ごとの陰イオン濃度平均値

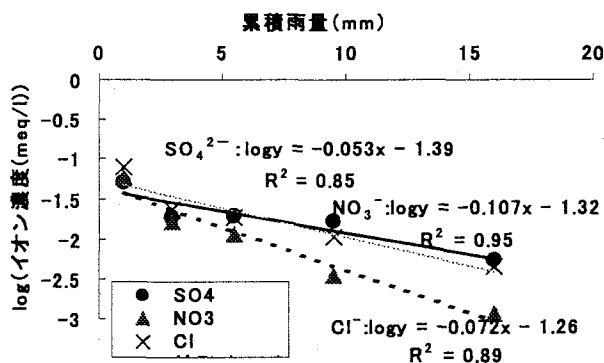


図-19 グループ 3 における累積雨量ごとの陰イオン濃度平均値

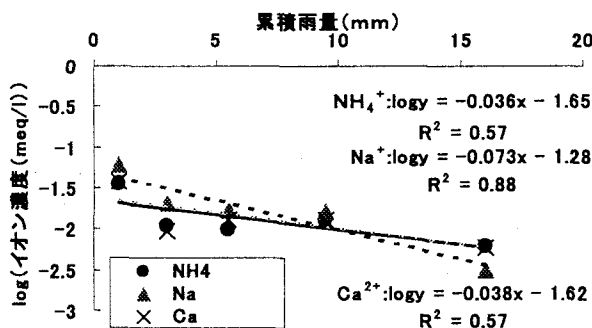


図-20 グループ 3 における累積雨量ごとの陽イオン濃度平均値

次に、雨の酸性化の主な原因物質である NO_3^- と nss-SO_4^{2-} の当量濃度比について降雨特性との関係を検討した。図-14 に全 1 時間データを通しての累積雨量 5mm 以下の時と 5mm 以上のときの $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 当量濃度比の出現頻度、図-15 に降雨強度 1mm/h 以下と 1mm/h 以上のときの $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 当量濃度比の出現頻度を示す。累積雨量 5mm 以下、降雨強度 1mm/h 以下のときにこの当量濃度比が 1 前後またはそれ以上のところで出現頻度が高くなっているのに対し、累積雨量 5mm 以上、降雨強度 1mm/h 以上のときは、当量濃度比 0.2 以下のときに出現頻度が高くなっている。つまり、累積

雨量が少ないとき、降雨強度が小さいときには、 nss-SO_4^{2-} に比べて NO_3^- が相対的に多く含まれていることが多いと推測できる。

b) グループごとの検討

a) と同様に $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 当量濃度比の出現頻度をグループごとに検討してみた。図-16 にグループ 2 の累積雨量 5mm 以下の時と 5mm 以上のときの $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 当量濃度比の出現頻度、図-17 に同じくグループ 3 の $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 当量濃度比の出現頻度を示す。図-16 のグループ 2 では a) のときのように累積雨量によって $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 当量濃度比の出現頻度のパターンが異なるという傾向は見られなかった。グループ 1, 3 では a) と同様な傾向が見られた。

(6) イオン当量濃度の変化特性

図-18 にグループ 2 における陰イオン当量濃度の累積雨量の各段階 (0~2, 2~4, 4~7, 7~12, 12~20mm) での平均値 (15 個以上、平均 21 個のデータの平均値) と累積雨量の関係を示した。同様に図-19 にグループ 3 の陰イオン、図-20 にグループ 3 の陽イオン (K^+ , Mg^{2+} を除く) についての関係を示した。図-18 ではすべてのイオンが同じように累積雨量の増加とともにイオン濃度が減少するという傾向 (直線の傾きが同程度) を示しているのに対し、図-19 のグループ 3 では NO_3^- が他のイオンに比べ減少の速度が大きくなっている。グループ 1, 4 も同様な傾向を示した。グループ 2 は、陰イオンすべてについて初期濃度が他のグループに比べ低くなっており、初期濃度が低いと減少の速度が小さくなる傾向があるといえる。同様の傾向は図-20 の陽イオンについても見られた。

4. 各イオン種の特性的考察

ここでは、これまでの結果をもとに各イオン種の変動特性をまとめる。

(1) SO_4^{2-} , NO_3^-

SO_4^{2-} , NO_3^- は、雨の酸性化の主な原因物質である。降水の酸性化する過程を考えると、(ア) 上空で汚染粒子などを核として雲粒が形成される過程 (レインアウト)、(イ) 同じく上空で雲粒に解けた SO_2 などのガス状の汚染物質が液相中で酸化され雨を酸性化する、または酸性物質が直接溶け込む過程 (レインアウト)、(ウ) 汚染された雲粒が上空で雨滴に捕捉されるまたは雨滴が地上に降下するときに大気中の汚染物質を取り込む過程 (ウォッシュアウト) が主なものとして考えられる。また、レインアウトの影響が強いときは、ウォッシュアウトの過程の影響が強いときより、濃度減少の速度が遅いという例が報告さ

れている⁹⁾。また、 SO_4^{2-} については、液相の酸化過程を有するため、この(イ)が重要な過程と考えられている⁹⁾。

これらのことより 3 章の結果に対する仮説を以下のよう⁹⁾に考えた。まず気相での酸化過程は NO_2 の方が SO_2 より速い(NO_2 と OH ラジカルの酸化反応速度定数は、 SO_2 と OH ラジカルの酸化反応速度定数の約 10 倍大きい⁹⁾)といわれている。そのため、 SO_4^{2-} に比べ雲底下で多くの NO_3^- が生成され、(ウ)の過程で雨滴に取り込まれる。一方、 SO_2 ガスは NO_2 ガスに比べ、雲底下で酸化されにくい⁹⁾ために比較的多くの SO_2 ガスが雲中に達する。そして、(イ)の過程により雲滴中に SO_4^{2-} が生成される。このことから、図-19 のようにウォッシュアウトの影響が強い NO_3^- の減少速度が、レインアウトの影響が強い SO_4^{2-} の減少速度より大きくなったと考えられる。また、 NO_3^- ではウォッシュアウトの影響が大きいため、図-14, 15 のように降雨強度、累積雨量が大きいために $\text{NO}_3^-/\text{nss}-\text{SO}_4^{2-}$ が小さい傾向があらわれたと考えられる。ただし、梅雨時期は異なる傾向を示した。この時期は雨が多く、雨滴に取り込まれやすいエアロゾルの量が少なくなっている。そのために(ウ)の影響が小さくなる。一方、夏季晴天時の硝酸生成速度は約 $34\% \cdot \text{h}^{-1}$ 、冬季晴天時では約 $18\% \cdot \text{h}^{-1}$ と推定されている⁹⁾。このため気温の高い梅雨時期は、 NO_3^- の生成量が多く、他の時期に比べ雲中に硝酸ガスが多く達し、(イ)により雨滴に取り込まれる量も多くなると予想されるため、図-16, 18 のように他の時期に比べ SO_4^{2-} に対する NO_3^- 濃度比率が大きくなり濃度の減少速度が遅くなったと考えられる。

(2) Cl^- , Na^+ , Mg^{2+}

3 の (2) の結果よりこの 3 つの元素は海塩由来と考えられる。今回あまり詳しくふれなかったが、季節による濃度変動は他のイオンに比べ小さかった。その変動要因は現在のところ不明である。

(3) NH_4^+

この元素の変動要因は不明な点が多かった。図-9 に示したように、変動は、他の陽イオンに比べ大きい。濃度も他の陽イオンに比べ高く、甲府盆地の主な中和物質であると推測される。

(4) Ca^{2+}

3 の (3) の結果より降雨強度と累積雨量がともに低いときに濃度割合が大きくなった。 Ca^{2+} は CaCO_3 などの粗大粒子に由来することが多く、弱い雨でも他のイオンに比べ大気中から速く取り除かれると考えられる。

5. 結論

甲府盆地の降水水質に対して以下のような解析結果が得られた。

- 1) 降雨特性の異なるすべてのデータにおいて Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} 間の濃度の相関が高かった。このことから、この 3 つのイオンは海塩の影響を大きく受け濃度変動していると考えられる。
- 2) 降水量、平均降雨強度の両方が低い雨では Ca^{2+} が他の陽イオンに比べ多く含まれている。また、梅雨の雨では他の時期の雨に比べ、 NO_3^- , NH_4^+ が他のイオンに比べ多く含まれていた。また、この 2 つのイオン割合の季節変動は他のイオンに比べ大きい。
- 3) $\text{NO}_3^-/\text{nss}-\text{SO}_4^{2-}$ は、梅雨時期以外において降雨強度、採雨時刻までの累積雨量が大きいために小さくなる傾向がみられた。また、梅雨時期は採雨時刻までの累積雨量と NO_3^- 濃度との関係も他の時期と異なっていた。

本研究により、甲府盆地の降水のイオン濃度割合について季節差などが明らかになった。しかし、イオン種ごとの要因、さらに詳しい降雨特性(雨滴の大きさなど)との関係については、今後検討が必要と考えられる。

謝辞: この論文作成にあたり、山梨大学工学部土木環境工学科平成 8 年度卒業生森田晃弘氏、平成 9 年度卒業生今村慎氏に重要なデータの提供を受け、この場を借りて厚く御礼申し上げたい。

参考文献

- 1) 村野健太郎: 酸性雨と酸性霧, 裳華房, 1993.
- 2) 環境庁地球環境部監修: 酸性雨, 中央法規, 1997.
- 3) Hiroaki Minoura, Shiho Mizawa: Seasonal change of major cations and anions in precipitations in urban Nagoya, Japan, Journal of Meteorological Society of Japan, Vol. 76, No. 1, pp. 13-27, 1998.
- 4) C. SAMARA, R. TSITOURIDOU: Fine and coarse ionic aerosol components in relation to wet and dry deposition, Water, Air and Soil Pollution, 120, pp. 71-88, 2000.
- 5) 桑川高德, 長谷部正彦, 栗山徹也: 栃木県内における酸性降水物の分布特性, 水工学論文集, 43, pp. 1137-1142, 1999.
- 6) 福崎紀夫, 大泉毅: 湿性沈着の降水量依存性から見た除去過程, 環境科学誌 8(4), pp. 425-430, 1995.
- 7) 佐藤信俊, 中村栄一, 榎野光永, 加賀谷秀樹, 高橋克壽: 洗浄係数を用いた酸性雨解析, 宮城県保健環境センター年報, 第 15 号, pp. 82-85, 1997.
- 8) 気象庁監修: 平成 7~11 年度 AMeDAS 観測年報, 気象業務支援センター
- 9) 日本化学会編: 大気の化学, 学術出版センター, 1990.

(2000. 10. 2 受付)