

山梨大学大学院 学生員 熱田洋一  
 山梨大学工学部 西田 繼  
 山梨大学工学部 正会員 坂本 康

### 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ているが、その酸性雨生成のメカニズムの解明には多くの課題が残されている。そこで本研究では、酸性雨の水質の特徴を調べるために、相関係数、多変量解析などを用いて酸性雨のイオン組成について検討した。

### 2. 実験方法

雨水は、山梨大学内環境棟屋上にて、図1の装置を用いて1時間毎に分取した。測定項目は、降雨強度、pH、EC(電気伝導度)、陰イオン( $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ )濃度、陽イオン( $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ )濃度で、測定期間はH9.9.23～H9.12.17およびH10.9.18～H10.10.28であり、計21回の降雨を観測した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 酸性雨の現状

平成9、10年測定分の1雨ごとにおける平均pHの出現回数を図1に示した。甲府盆地では、pH4.3～4.9の雨が多く降っていた。降水量が少ない(10mm以下)雨ではpHの範囲が広い。酸性が強い雨では特に降水量が少ない傾向がある。

#### 3.2 各測定項目の相関係数

一回の雨ごとの相関係数をもとめ、その値が0.85を超えた回数を表1に示す。ECと $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 濃度との相関が強いことが分かる。このことより、ECはこの2つのイオンの影響を大きく受け変化しているといえる。また、 $\text{Na}^+$ と $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Na}^+$ と $\text{Mg}^{2+}$ の相関が強い。これは、海塩の影響を受けて、3つのイオン濃度の変化の相関が大きくなつたと考えられる。

#### 3.3 多変量解析によるグループ分けを用いた検討

##### 1) グループ分けの方法

グループ分けには、各雨ごとのイオン組成割合(各イオン当量濃度の全陰・陽イオン当量濃度に対する%)を用いた。全降雨のイオン組成割合に対し主成分分析を行い、その主成分得点を用いたクラスター分析により、降雨を4つのグループに分けた。

キーワード 酸性雨、多変量解析

連絡先 〒400-8511 甲府市武田4-3-11 TEL 055-220-8591 FAX 055-220-8770

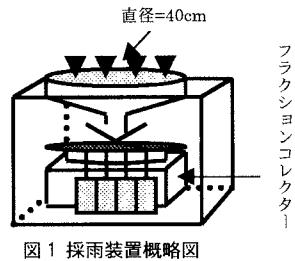


図1 採雨装置概略図

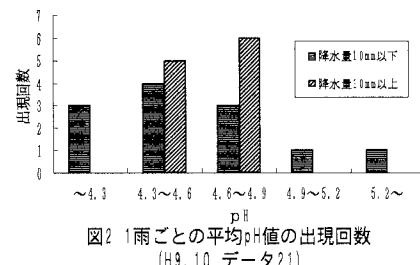


表1 各雨ごとの相関係数が0.85をこえた回数(15回中)

降雨累積pH 強度 雨量	EC	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{NH}_4^+$	$\text{Na}^+$	K	$\text{Ca}^{2+}$
pH	0 0							
EC	1 1 2							
$\text{SO}_4^{2-}$	0 0 3 11							
$\text{NO}_3^-$	0 1 2 10 8							
$\text{Cl}^-$	2 0 2 8 8 8							
$\text{NH}_4^+$	1 0 0 5 6 5 5							
$\text{Na}^+$	1 1 0 5 6 7 11 3							
K	0 0 0 6 6 7 5 7							
$\text{Ca}^{2+}$	0 0 1 5 5 5 4 6							
$\text{Mg}^{2+}$	0 0 0 6 6 5 8 8							

## 2)各グループのイオン組成割合

上記の方法で分けられた4つのグループのイオン組成割合を図3～6に示す。グループ1(個数11/21,平均降水量3.5mm)では他のグループに比べ、 $\text{Ca}^{2+}$ の割合が高い。このグループにはイオン当量濃度が高く(他のグループの3～10倍),降水量が少ない雨が含まれた。このことから、 $\text{Ca}^{2+}$ は他の陽イオンより雨に採り込まれやすいと考えられる。グループ2(個数4/21,平均降水量25mm),グループ3(個数4/21,平均降水量34mm)には降水量の多い雨が含まれた。この2つのグループの差は、 $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ の割合が高い(グループ2)か,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ の割合が高い(グループ3)か, 時期が9月～10月(グループ2)か11月～12月(グループ3)かの差であった。これより, 時期により降水中のイオン濃度は違う傾向を示すと思われる。グループ4(個数2/21,平均降水量21mm)は, 台風のとき(2回)の雨で,  $\text{Cl}^-$ の割合が他の日より高かった。

## 3)グループごとの相関係数

各グループごと(グループ4以外)に1時間ごとのイオン濃度の相関係数を表2～4に示す。グループ1では, 3.2で述べた通り  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ それぞれの相関が高くなかった。グループ2では, ECと3種の陰イオンそれぞれの相関が高く, ECの変化はこれらのイオンの影響を大きく受けている。グループ3では, 全体的に各項目間の相関が高く, 降雨中のイオン組成が降りはじめから降り終わりまで大きく変化していないと推測される。また, グループ1でのpHと他の項目との相関係数がグループ2, 3よりも小さい。これは, 降水量の少ない雨のpH変化には, いろいろな要因が影響しているためと思われるが, その詳細は今後の検討課題である。

## 4まとめ

甲府盆地の酸性雨水質について以下が観測された。

- 1)ECの変化には $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ の影響が大きい。
- 2) $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ は互いに大きな相関をもって変化している。(海塩の影響)
- 3)降水量の少ないときは,  $\text{Ca}^{2+}$ の割合が高く, 降水量の多いときは,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ の割合が高いときと,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ の割合が高いときに分かれることがわかった。
- 4)多変量解析を用いたグループ分けをした結果, 各グループの相関係数の特徴に差が出た。

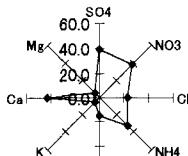


図3 グループ1のイオン当量濃度割合(%)

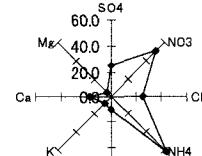


図4 グループ2のイオン当量濃度割合(%)

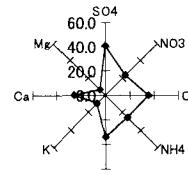


図5 グループ3のイオン当量濃度割合(%)

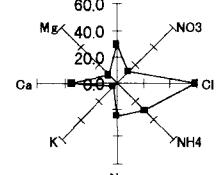


図6 グループ4のイオン当量濃度割合(%)

表2 1時間ごとのデータを用いたグループ1における各イオンの相関係数

	pH	EC	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{NH}_4^+$	Na	K	$\text{Ca}^{2+}$
EC	-0.31								
$\text{SO}_4^{2-}$	-0.03	0.70							
$\text{NO}_3^-$	-0.21	0.78	0.63						
$\text{Cl}^-$	0.15	0.55	0.66	0.44					
$\text{NH}_4^+$	-0.05	0.72	0.66	0.53	0.76				
Na	0.08	0.66	0.49	0.50	0.87	0.81			
K	0.06	0.65	0.65	0.63	0.69	0.74	0.66		
$\text{Ca}^{2+}$	0.42	0.34	0.51	0.34	0.38	0.26	0.35	0.41	
$\text{Mg}^{2+}$	0.12	0.68	0.72	0.63	0.82	0.76	0.86	0.78	0.57

表3 1時間ごとのデータを用いたグループ2における各イオンの相関係数

	pH	EC	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{NH}_4^+$	Na	K	$\text{Ca}^{2+}$
EC	-0.68								
$\text{SO}_4^{2-}$	-0.60	0.95							
$\text{NO}_3^-$	-0.74	0.94	0.88						
$\text{Cl}^-$	-0.49	0.92	0.94	0.83					
$\text{NH}_4^+$	-0.32	0.60	0.47	0.44	0.35				
Na	-0.48	0.70	0.72	0.75	0.75	0.31			
K	-0.39	0.60	0.65	0.62	0.59	0.45	0.68		
$\text{Ca}^{2+}$	-0.47	0.78	0.82	0.79	0.84	0.38	0.80	0.73	
$\text{Mg}^{2+}$	-0.33	0.58	0.63	0.61	0.60	0.47	0.71	0.82	0.79

表4 1時間ごとのデータを用いたグループ3における各イオンの相関係数

	pH	EC	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{NH}_4^+$	Na	K	$\text{Ca}^{2+}$
EC	-0.63								
$\text{SO}_4^{2-}$	-0.62	0.94							
$\text{NO}_3^-$	-0.55	0.94	0.82						
$\text{Cl}^-$	-0.46	0.94	0.92	0.86					
$\text{NH}_4^+$	-0.51	0.88	0.87	0.80	0.84				
Na	-0.49	0.87	0.87	0.82	0.88	0.83			
K	-0.40	0.77	0.78	0.76	0.72	0.85	0.85		
$\text{Ca}^{2+}$	-0.41	0.90	0.87	0.87	0.87	0.88	0.87	0.86	
$\text{Mg}^{2+}$	-0.46	0.95	0.92	0.89	0.87	0.85	0.88	0.75	0.81