

資料

四日市地域における酸性雨の状況について(平成15年度調査)

西山亨, 佐来栄治, 塚田進

Acid Deposition Survey in Yokkaichi area of Mie Prefecture (2003 fiscal year)

Tooru NISHIYAMA, Eiji SARAI and Susumu TSUKADA

平成15年4月～16年3月まで,四日市市内の2地点(新正及び桜町)において2種の降水捕集方法(ろ過式(常時開放型捕集装置), W.O.法(降水時開放型捕集装置))による湿式調査とN式パッシブ簡易測定法による乾式調査を行った。その結果, 湿式調査において年平均のpH値は, 両地点に差は認められなかった。pH経年変化は系列相関検定により上昇傾向が示された。イオン濃度(年平均, ろ過式)は新正の方が高かったが, 沈着量は桜町の方が多かった。海塩粒子の影響は, 風が南寄りの場合に北寄りの時に比べ約2倍程度であった。また, 風向別にイオン成分を整理して, 両地点で $\text{pH} \cdot \text{NH}_4 \cdot \text{NO}_3$ の傾向が異なることを示した。N式パッシブ簡易測定法による乾式調査では, オゾン以外は新正の方が桜町よりも捕集量が多く, 湿式調査に比べ地点間の違いが明確に示される可能性が示唆された。

キーワード: 酸性雨, イオンバランス, N式パッシブ簡易測定法, 気象要因

はじめに

当研究部では平成13年度までの県内6地点調査¹⁾⁻¹²⁾を終え, 平成14年度から四日市市内の2地点において酸性雨調査¹³⁾を実施している。この調査は全国環境研協議会の酸性雨調査研究部会による第4次酸性雨全国調査(平成15～平成17年度)として約50の環境系公設研究機関が連携し実施している調査である。また, 平成15年度からは同協議会東海・近畿・北陸支部の連携調査として, 新たにN式パッシブ簡易測定法¹⁴⁾による乾式調査を開始した。本測定法は, 平成14年度に既に同支部で累積捕集性の実験¹⁵⁾が行われた。

湿式及び乾式調査を同時に実施する意義は, 酸性雨を単に降雨時の問題として捉えるだけでなく, 大気汚染としての沈着をより広く乾性と湿性の両面から捉えるところにある。

乾式沈着物の調査にはアクティブ法とパッシブ法の2種類があるが, 電源等の設備が不要でメンテナンスの少ないパッシブ法は, 場所を選ばずに設置できるメリットがあるばかりか, より少額経費で数多く設置することもできることから, 発展途上国などでは経済面で有利な方法として注目されている。

四日市市内2地点(工業地域近傍とその郊外)において, 湿性沈着調査を平成14年度に引き続き, またパッシブ簡易法による乾性沈着調査を平成15年度新たに開始したので,

今回はその結果を中心に報告する。

調査方法

1. 調査内容

1.1 調査地点及び調査期間

調査は, 既報¹³⁾と同様, 2地点(四日市市新正: 準工業地域及び四日市市桜町: 原野)で, 平成15年4月から平成16年3月までの1年間実施した。

1.2 調査方法

調査は, 各々の地点で湿式調査(ろ過式, W.O.法)と乾式調査(N式パッシブ簡易測定法調査)を行った。

湿式沈着調査では, 既報¹³⁾と同様に採取した試料を貯水量の計量後, 測定・分析した。測定項目と測定方法(表1)については, 「酸性雨調査法」¹⁶⁾「湿性沈着モニタリング手引き書」¹⁷⁾に従った。降水量は貯水量を捕集面積で割って算出(単位mm)した。データは表2に従って, 予め定められた期間(4週又は5週分)をまとめて月データとした。

N式パッシブ簡易測定法調査については, ポリアミドろ紙とセルロースろ紙3種類(亜硝酸ナトリウム含浸, リン酸含浸, トリエタノールアミン含浸)の計4種類の濾紙を多孔質性シートで包み込んだものをパッシブサンプラーとして百葉箱(写真1)の中に設置して一定期間(表2)

暴露した(写真2)。その後、20mlの超純水で抽出を行い、イオンクロマトグラフで各イオン成分を分析した。測定項目は、表3のとおりで、N式パッシブ簡易測定法は既存の

O式パッシブ法に比較して多種のガス等成分を捕集することができる¹⁴⁾¹⁵⁾¹⁸⁾⁻²⁰⁾というメリットがある。

表 1 測定項目と測定方法

項目	測定方法	
降水量		
雨水成分	pH	ガラス電極法
	EC	電気伝導率計
	SO ₄ ²⁻	イオンクロマトグラフィー(IC)
	NO ₃ ⁻	イオンクロマトグラフィー(IC)
	Cl ⁻	イオンクロマトグラフィー(IC)
	NH ₄ ⁺	イオンクロマトグラフィー(IC)
	Na ⁺	イオンクロマトグラフィー(IC)
	K ⁺	イオンクロマトグラフィー(IC)
	Ca ²⁺	原子吸光光度法
	Mg ²⁺	原子吸光光度法

表 2 調査期間

月	期間(平成15年度)
4月	3月31日(月)～4月28日(月)
5月	4月28日(月)～6月2日(月)
6月	6月2日(月)～6月30日(月)
7月	6月30日(月)～8月4日(月)
8月	8月4日(月)～9月1日(月)
9月	9月1日(月)～9月29日(月)
10月	9月29日(月)～11月4日(火)
11月	11月4日(火)～12月1日(月)
12月	12月1日(月)～1月5日(月)
1月	1月5日(月)～2月2日(月)
2月	2月2日(月)～3月1日(月)
3月	3月1日(月)～3月29日(月)

表 3 測定項目と測定イオン成分

	測定項目	測定イオン成分	パッシブO式
ポリアミドろ紙	(HCl), HNO ₃ , SO ₂ , NH ₃	Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺	×
NaNO ₂ 含浸ろ紙	HCl, O ₃ , SO ₂	Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻	O ₃
H ₃ PO ₄ 含浸ろ紙	NH ₃	NH ₄ ⁺	NH ₃
TEA含浸ろ紙	HNO ₃ , SO ₂	NO ₂ ⁻ , SO ₄ ²⁻	HNO ₃ , SO ₂



写真1 パッシブ簡易測定法で用いた暴露シェルター(百葉箱)



写真2 N式パッシブサンプラーの設置状況

結果及び考察

1. データの精度及び測定項目間の関連

1.1 イオンバランス(R1)及び電気伝導率バランス(R2)
表4に示す方法²⁰⁾で測定値の信頼性を評価した。R1, R2の基準値は、一般的に測定精度が低下する低濃度域では許容範囲を大きめにとり、高濃度になるに従って厳

格な基準となるように濃度範囲によって3段階の値を定められている。試料の採取及び分析を週単位で行っているため、R1, R2は個々の試料ごとに評価すべきであるが、ここでは月単位の加重平均値により評価した。

R1の分布を図1, 図2に示した。新正のろ過式で適合率は58%, 新正のW.O.法で適合率は100%であった。一方、

桜町のろ過式で適合率は75%、桜町のW.O.法で適合率は100%であった。全環研第3次酸性雨全国調査(W.O.法)²¹の85%~91%と比べ本調査のW.O.法は良好であった。

電気伝導率についてR2の分布を図3、図4に示した。新正のろ過式で適合率92%、W.O.法で適合率100%であった。一方、桜町ではろ過式、W.O.法共に適合率は100%であった。全環研第3次酸性雨全国調査(W.O.法)の92%~95%と比べて両方式ともに良好な高い精度であった。

1.2 イオン成分の濃度間の関連

降水成分間には一定の関係が認められることが多く、両方式とも、図5、図6に示すように新正、桜町ともナトリウムイオンと塩化物イオンの間には高い相関が認められた。この関係は全環研第3次酸性雨全国調査(W.O.法)での全国のデータ比較しても偏差はほとんど認められなかった。ただし、海に近い新正の方が海水中のイオン比率(Cl⁻/Na⁺)である1.18(塩分34.5‰のとき、モル比)²²により近く、海から離れた桜町では、海水中の比率に比べて塩化物イオンが少なかった。

表4 R1及びR2の許容範囲*

$\sum Ci + \sum Ai$ ($\mu eq/l$)	R1(%)= $[(\sum Ci - \sum Ai) / (\sum Ci + \sum Ai)] \times 100$	$\Lambda meas$ (mS/m)	R2(%)= $[(\Lambda calc - \Lambda meas) / (\Lambda calc + \Lambda meas)] \times 100$
<50	±30	<0.5	±20
50-100	±15	0.5-3.0	±13
>100	±8	>3.0	±9

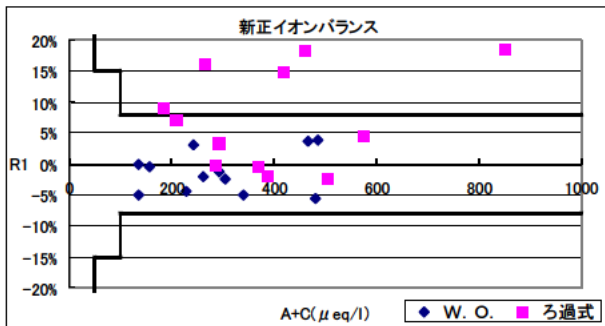


図1 イオンバランス(新正, 月別)

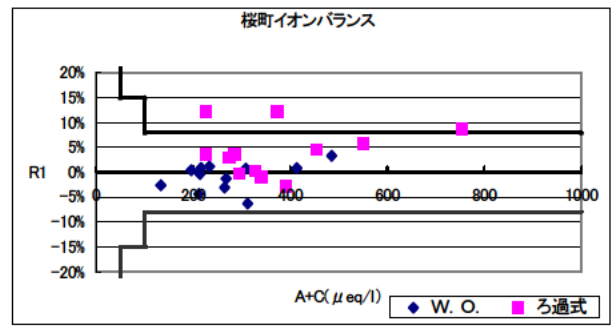


図2 イオンバランス(桜町, 月別)

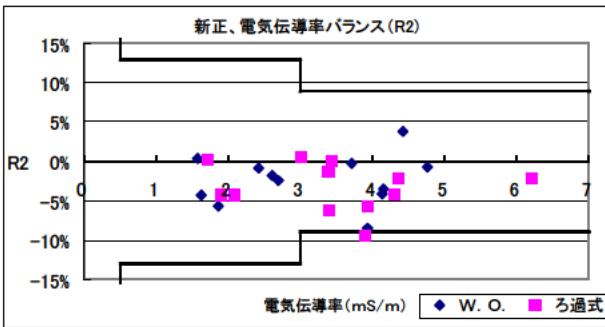


図3 電気伝導率による検定(新正, 月別)

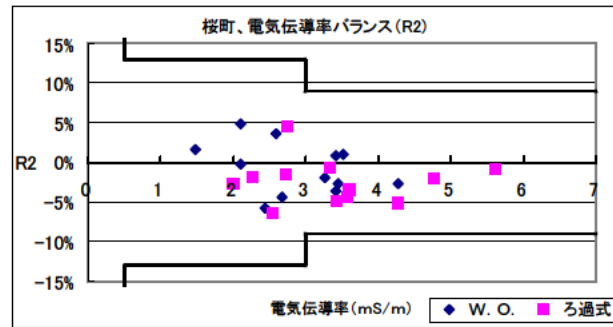


図4 電気伝導率による検定(桜町, 月別)

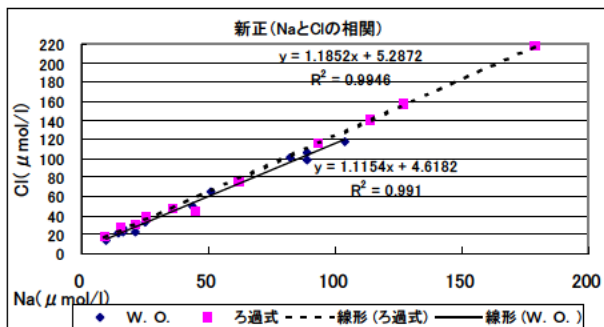


図5 塩化物イオンとナトリウムイオンの関係(新正, 週別)

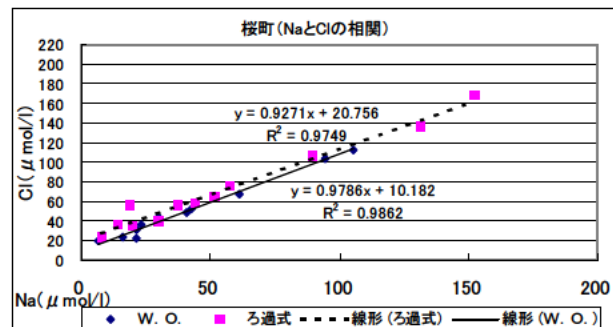


図6 塩化物イオンとナトリウムの関係(桜町, 週別)

(注) * $\sum Ci$:陽イオンの合計当量濃度, $\sum Ai$:陰イオンの合計当量濃度, $\Lambda meas$:電気伝導率の実測値, $\Lambda calc$:実測した陽イオンと陰イオンから計算された電気伝導率。グラフ中のA+Cは $\sum Ci + \sum Ai$ と同じ。

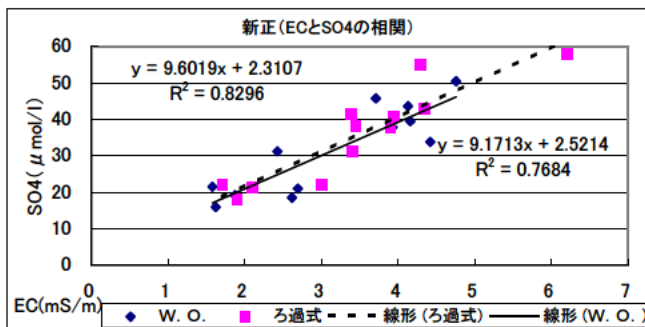


図7 硫酸イオン濃度と電気伝導率の関係(新正, 月別)

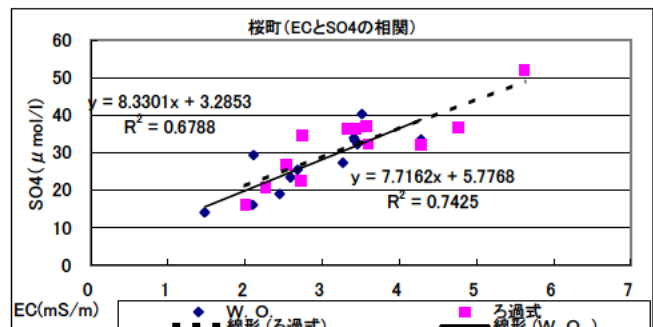


図8 硫酸イオン濃度と電気伝導率の関係(桜町, 月別)

同様に、電気伝導率と硫酸イオン濃度との関係では、図7、図8に示すように地点ごとに一定の関係が認められた。全環研第3次酸性雨全国調査では、都市部の方が電気伝導率に対する硫酸イオン濃度の比率が大きい傾向があると

報告されているが、新正と桜町でも同じ傾向がみられた。また、平成15年度は平成14年度の三重県の値や、平成13年度の全環研の値と比較すると傾きが低く、電気伝導率上昇に寄与する硫酸イオンの割合が低かった。

2. pH, EC及びイオン成分濃度

両地点の降水量と主要成分項目等についてその年加重平均濃度を表5に示す。また、幾つかの項目について月毎の変化を図9～図18に示す。(表や図中のnss-は、非海洋起源を表す)

降水量は1870～2619mmであり、両地点とも年度前半に雨が多く降り、桜町の方がより降水量が多かった。

年平均pH値は、4.44～4.63であり、捕集方法別には両地点とも(ろ過式>W.O.法)、地点間で差は殆ど見られなかった。年間変化については、横ばい乃至やや上昇傾向であった。

年平均電気伝導率の範囲は2.81～3.19mS/mであり、全体的に新正の方が高い傾向であった。経月的な変動傾向は、両捕集方法とも秋頃低かった。全環研第3次酸性雨全国調査(W.O.法)での太平洋側の地域と比較すると夏に高く、秋に低下後、冬にまた高くなるという傾向は類似している。

年平均nss-SO₄²⁻濃度の範囲は24.0～29.0μmol/lであり、捕集方法別には両地点とも(ろ過式>W.O.法)、地点別には両捕集方法とも(新正>桜町)であった。この傾向は去年と同じで、新正の方が非海洋起源のものが多く、また、降水時以外にも沈着が起こっていると考えられる。月変化については、ECと似た傾向を示した。

年平均NO₃濃度の範囲は26.1～38.2μmol/lであり、両方式共に地点差は大きくなかったが、わずかに桜町の方が高かった。捕集方法別には両地点とも(ろ過式>W.O.法)であり、降水時以外でもNO₃成分が沈着していると考え

られる。

NO₃⁻/nss-SO₄²⁻(当量濃度比)の月別傾向(図13、図14)を比較すると、W.O.法の12月、1月以外は、いずれの方式においても新正での比の値が小さかった。全環研第3次酸性雨全国調査(W.O.法)との比較では、新正は全国平均に近く、桜町は高い方になる。(全環研平成13年度全国年平均は、0.49で、最小が0.29(福井)、最大が0.71(埼玉県))であった。)

年平均Cl⁻濃度の範囲は44.1～63.4μmol/lであり、捕集方法別には両地点とも(ろ過式>W.O.法)、地点別には両方式とも(新正>桜町)であった。

年平均Na⁺濃度の範囲は33.5～47.2μmol/lであり、捕集方法別には両地点とも(ろ過式>W.O.法)、地点別には両捕集方法とも(新正>桜町)の傾向で、Cl⁻に類似していた。

年平均NH₄⁺は31.4～75.2μmol/lであり、両地点とも、ろ過式がW.O.法の2倍程度で捕集方法毎に地点間の差は小さかった。

年平均nss-Ca²⁺濃度の範囲は1.9～3.7μmol/lであり、両地点とも(ろ過式>W.O.法)、地点間に殆ど差はなかった。月変化では、2月が極端に高く、続いて3月が高い。これは、冬～春季の黄砂による影響と考えられる²³⁾が、年度始めの春季が高くなかったのは、平成15年には黄砂観測日数が平成14年の約7分の1であることから、例年より春季に黄砂の飛来が少なかったためと考えられる²⁴⁾。

表 5 年間降水量と主要測定項目の年平均濃度

	新正		桜町	
	W.O.法.	ろ過式	W.O.法.	ろ過式
降水量(mm)	1922	1870	2400	2619
pH	4.44	4.63	4.44	4.62
EC(mS/m)	3.14	3.19	2.81	3.06
nss-SO ₄ ²⁻ (μmol/l)	27.2	29.0	24.0	27.7
NO ₃ ⁻ (μmol/l)	26.1	35.2	27.7	38.2
NO ₃ ⁻ /nss-SO ₄ ²⁻ (μeq/l)	0.48	0.61	0.58	0.69
Cl ⁻ (μmol/l)	55.4	63.4	44.1	55.6
Na ⁺ (μmol/l)	43.9	47.2	33.5	37.9
NH ₄ ⁺ (μmol/l)	34.1	75.2	31.4	70.9
nss-Ca ²⁺ (μmol/l)	1.9	3.7	1.9	3.5

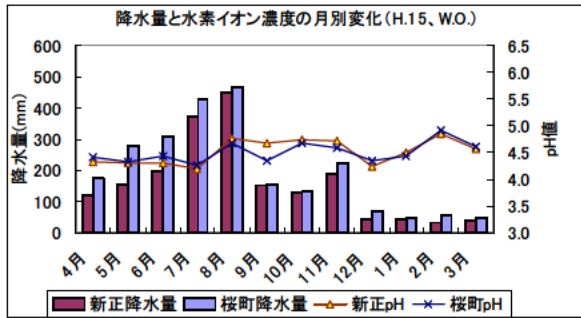


図9 降水量と水素イオン濃度(W.O.法)

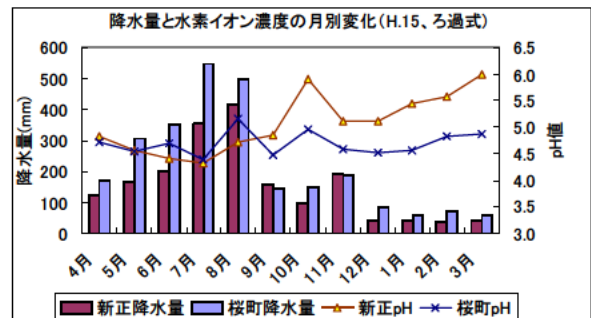


図10 降水量と水素イオン濃度(ろ過式)

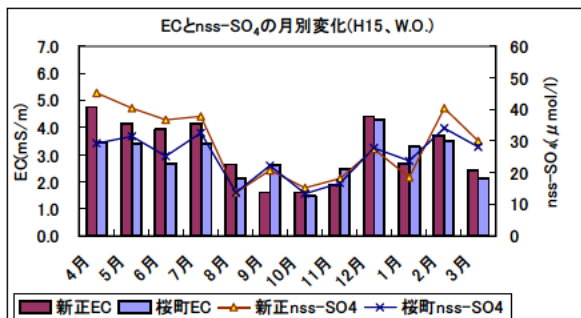


図11 電気伝導率と非海洋起源硫酸イオン濃度(W.O.法)

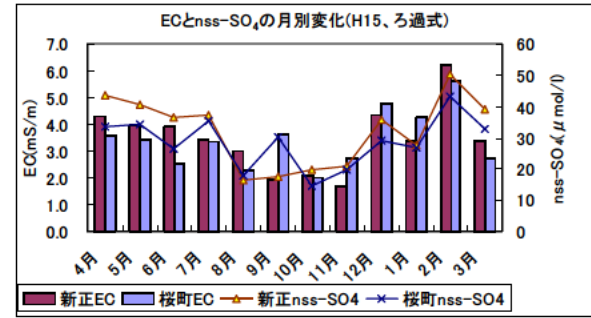


図12 電気伝導率と非海洋起源硫酸イオン濃度(ろ過式)

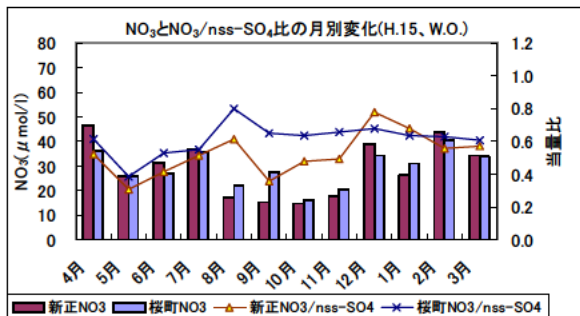


図13 硝酸イオン濃度と非海洋起源硫酸イオンとの比(W.O.法)

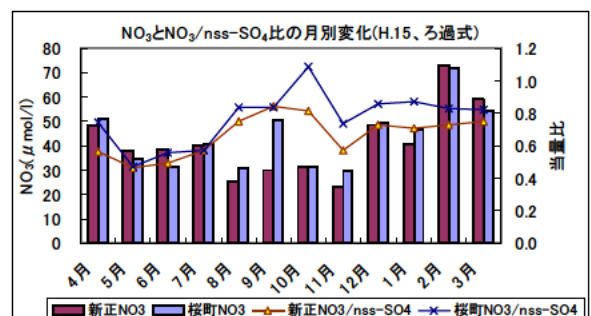


図14 硝酸イオン濃度と非海洋起源硫酸イオンとの比(ろ過式)

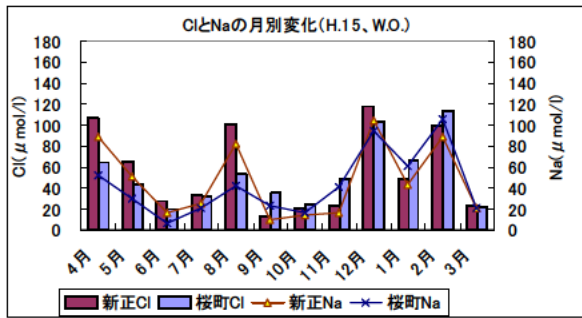


図 15 塩素イオン濃度とナトリウムイオン濃度 (W.O.法)

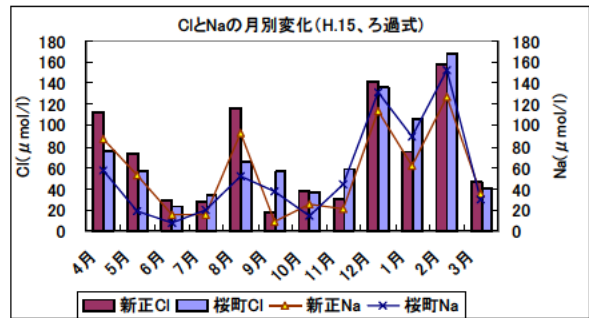


図 16 塩素イオン濃度とナトリウムイオン濃度 (ろ過式)

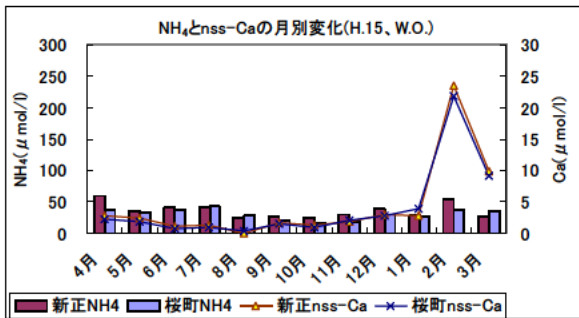


図 17 アンモニウムイオン濃度と
非海洋起源のカルシウムイオン濃度 (W.O.法)

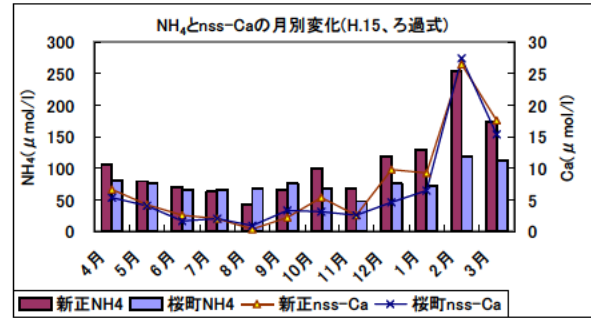


図 18 アンモニウムイオン濃度と
非海洋起源のカルシウムイオン濃度 (ろ過式)

3. イオン組成比較と沈着量

両地点の降水について主要測定項目の年間沈着量を表 6 に示す。このうち、特に NH_4^+ と nss-Ca^{2+} はろ過式で高いことから、降雨時以外にも降雨時と同量程度が沈着していることになる。このように非降雨時の沈着が全体の沈着量やイオン濃度に大きく影響しているため、測定データの利用にあたっては、両方式の特徴を明確に認識しておく必要がある。

イオン組成 (年平均濃度) は、図 19 のとおりであり、各イオン対ともイオンバランスは R1 が 8%以内とよくと

れている。合計イオン濃度はろ過式、W.O.法とも新正の方が桜町よりも高い。また、両地点とも (ろ過式 > W.O.法) であった。

年間沈着量は図 20 のとおりであり、桜町は降水量が多い分、新正よりも沈着量が大きく、両地点とも (ろ過式 > W.O.法) であった。さらに、 H^+ を除いた陽イオンと陰イオンの差については、両地点とも (ろ過式 < W.O.法)、また両捕集方法とも (新正 < 桜町) であった。

表 6 主要測定項目の年間沈着量

	新正		桜町	
	W.O.法	ろ過式	W.O.法	ろ過式
$\text{H}^+(\text{meq}/\text{m}^2/\text{y})$	73.1	47.0	93.4	67.3
$\text{nss-SO}_4^{2-}(\text{meq}/\text{m}^2/\text{y})$	104.6	108.5	115.2	145.1
$\text{NO}_3^-(\text{meq}/\text{m}^2/\text{y})$	50.2	65.8	66.5	100.0
$\text{Cl}^-(\text{meq}/\text{m}^2/\text{y})$	106.5	118.6	105.8	145.6
$\text{NH}_4^+(\text{meq}/\text{m}^2/\text{y})$	65.5	140.6	75.4	185.7
$\text{Na}^+(\text{meq}/\text{m}^2/\text{y})$	84.4	88.3	80.4	99.3
$\text{nss-Ca}^{2+}(\text{meq}/\text{m}^2/\text{y})$	7.3	13.8	9.1	18.3

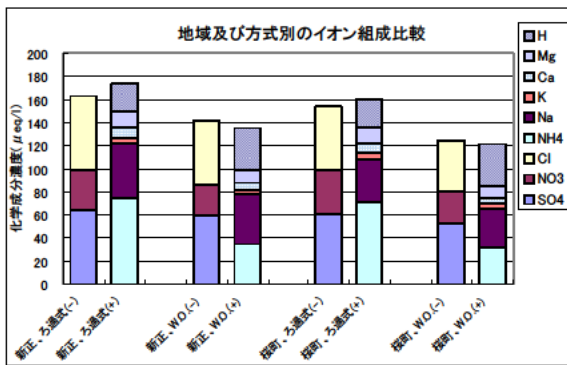


図 19 イオン組成比較(年平均濃度)

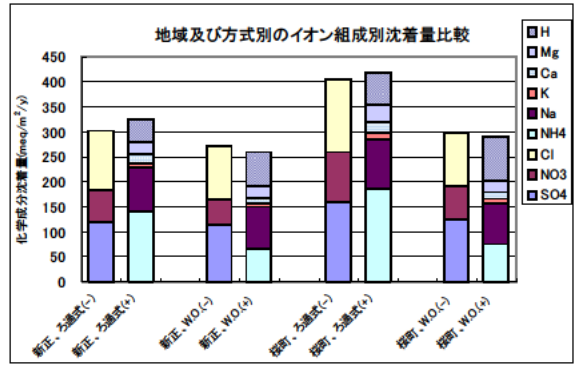


図 20 沈着量のイオン組成比較(年間沈着量)

4. 乾式調査 (N式パッシブ簡易測定法) 結果

乾式調査による結果を図 21～図 24 に、また測定項目間の相関を表 9 に示した。

図 21 はポリアミドろ紙による捕集量の推移である。NH₃ は両地点とも夏季を中心に捕集量が多く、新正では桜町の約 2 倍であった。SO₂ も同様、夏季を中心に捕集量が多く、年度前半の捕集量は NH₃ と同様に新正が桜町より多く約 2 倍の差があるが、年度後半には、殆ど差が見られなかった。HNO₃ も SO₂ と同様の傾向を示した。HCl は新正では夏季を中心に捕集量がやや多いが、桜町では年間を通じてあまり変化がなく、新正の年度後半と同程度であった。

図 22 は NaNO₂ 含浸ろ紙による捕集量の推移である。O₃

は春～夏季にかけて捕集量が多く、両地点を比較すると僅差ではあるが、桜町の捕集量が多かった。また、SO₂、HCl は年度前半に捕集量がやや多く、また地点間では新正の方が 2 倍程度であった。

図 23 は H₃PO₄ 含浸ろ紙による NH₄ の捕集量の推移である。両地点を比較すると、年度前半では殆ど差がなかったが、年度後半では、桜町の捕集量が減少した。

図 24 は TEA 含浸ろ紙による捕集量の推移である。両地点を比較すると、NO₂、SO₂ 共に、新正の方が桜町より 3 倍程度捕集量が多かった。また、両地点間の項目別相関では NO₂ の方が SO₂ より高かった。(表 9)

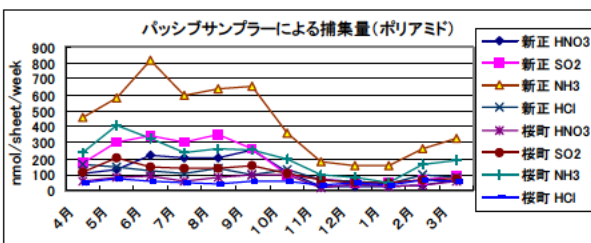


図 21 ポリアミドろ紙による捕集量の月変化

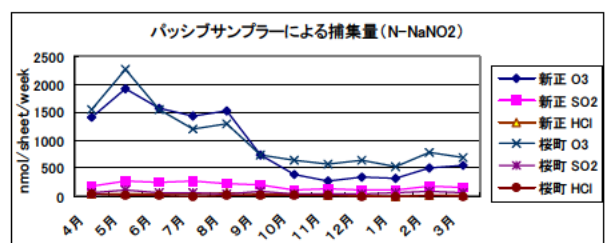


図 22 NaNO₂ 含浸ろ紙による捕集量の月変化

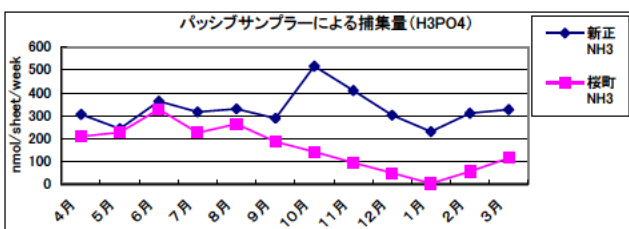


図 23 H₃PO₄ 含浸ろ紙による捕集量の月変化

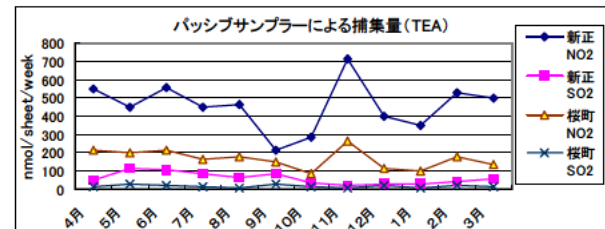


図 24 TEA 含浸ろ紙による捕集量の月変化

5. 経年変化について

平成元年度から15年度までの、四日市市新正におけるろ過式採取法によるpH測定結果を図25に示す。図からpH値は最小値に比べ最大値の変動が大きく、平均値は平成元年度～11年度において横ばい若しくはやや上昇傾向で、特に平成8年度～11年度はその傾向にあったが、三宅島火山噴火が始まった平成12年度には大きく下がった。変動傾向は明確ではないものの、平成14年度にはやや上昇して、噴火前の値に近づいたが、15年度に再び少し低下した。

また、経年変化の傾向を調べるために、原因が三宅島火山噴火と考えられている平成12年度、13年度を除いた、平成元年度から15年度までの13個の平均値に対して、無作為性の検定を目的とした系列相関検定²⁵⁾を行った。その結果、

$$Z=2.70$$

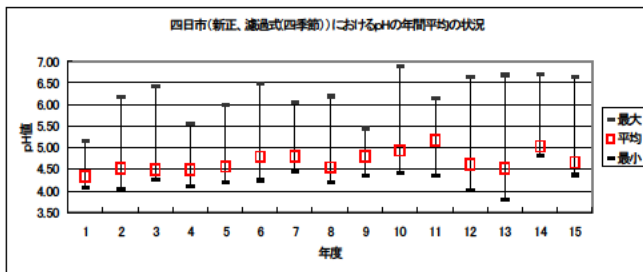


図25 平成元年度から平成15年度までのpHの変化
(新正のろ過式)

となり、正規分布の両袖部分の棄却域は、

$$P\{|Z|>2.70\}=0.007$$

から、有意水準1%で無作為性がなく、pHは上昇傾向にあると考えられる。

平成12年度から開始したW.O.法による結果をろ過式とともに図26に示した。

平成11年度からの四季毎に集計したpH、NO₃、SO₄を図27に示す。NO₃、SO₄は共に1年周期で夏季に高くなる傾向があるが、平成12年度は三宅島の噴火の影響によりSO₄が特に高かった。

年間の沈着量(図28)については、水素イオンは平成14年度に少し減少したが、平成15年度にはまた増加した。NO₃、SO₄は、平成15年度において少し減少したが、SO₄については噴火前の平成11年度と比較すると高い値であった。

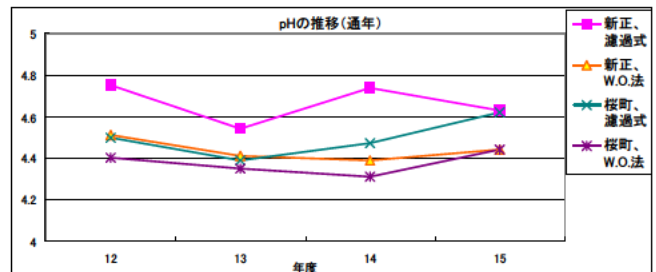


図26 平成12年度から平成15年度までのpHの変化

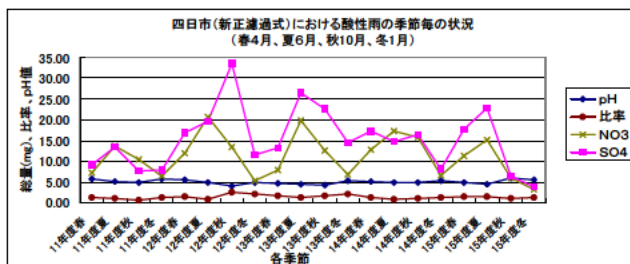


図27 四日市市新正における酸性雨の季節毎の状況
(春4月、夏6月、秋10月、冬1月)

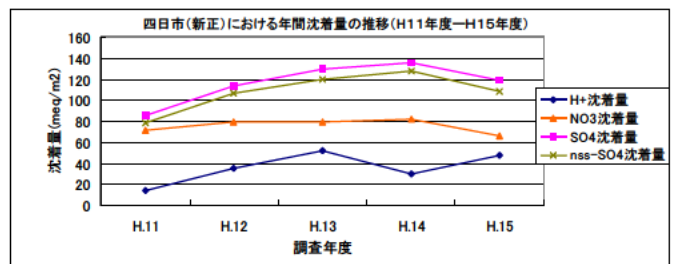


図28 四日市(新正)における年間沈着量の推移
(H11年度—H15年度)

6. 風向による影響について

図29、図30風向別のpH分布を示す。横軸数字の1はNNE(北北東)の風を表し、16方位で右回りに番号を付したもので、16がN(真北)になる。

図29から新正ではNNW(北北西)の風と、SSE(南南東)の風が多く、また図30から桜町ではNW(北西)の風とSE(南東)の風が多かったが、桜町に於いて南寄りの風が卓越しているときには、pHが高くなることがなかった。

また、図31、図32で北寄りの風の時と、南寄りの風の時に分けて、主要イオン成分を比較した。両地点共に、南寄りの風の時にナトリウムが北寄りの風の時に比べて約2倍の濃度があった。これは南寄りの風の時に海塩粒子が多く飛来してくるためと考えられる。また、NO₃については新正では、風向きに関わらず、殆ど同じであったが、桜町では、北寄りの風の時に高かった。また、NH₄については桜町では北寄りの風の時、逆に低くなった。nss-SO₄に関しては、風向きによる差は余りなく、地点間の差が大

きかった。

また、図 33～図 36 でイオン別沈着量の割合を風向別に比較すると、両地点とも、南寄りの風の時に、Na, Cl の割合が高く、北寄りの風の時は、NO₃, SO₄, NH₄, Ca, K の割合が高く、中でも Ca の割合が高くなった。

次に年間各週を南寄りの風が卓越した週と、北寄りの風が卓越した週とに分けて、一週間当たりの沈着量平均で比較する（図 37, 図 38）と両地点とも南寄りの風の時に北

寄りの風の時の約 2.5 倍の沈着量があり、特に Na, Cl の差が顕著であった。これは南寄りの風が卓越した 8 月 4 日～11 日の一週間に年間沈着量の半分以上の沈着があり、この週に紀伊半島に上陸した台風の影響で、多量の雨と海塩粒子がもたらされたためと考えられる。また、一週間平均の沈着量は、南寄りの風の時も北寄りの風の時も、桜町が多いが、桜町は南寄りの風の頻度が少ないので、両地点での年間沈着量の差は、前述の図 20 のとおりである。

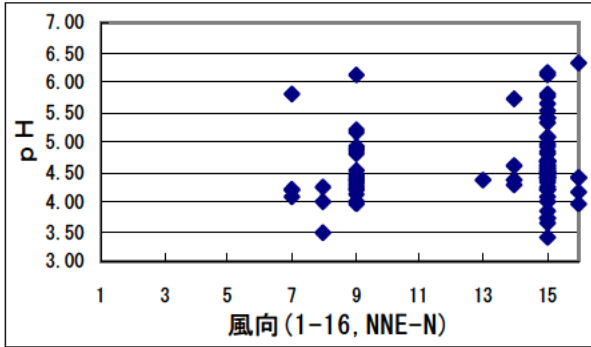


図 29 新正風向別 pH 分布

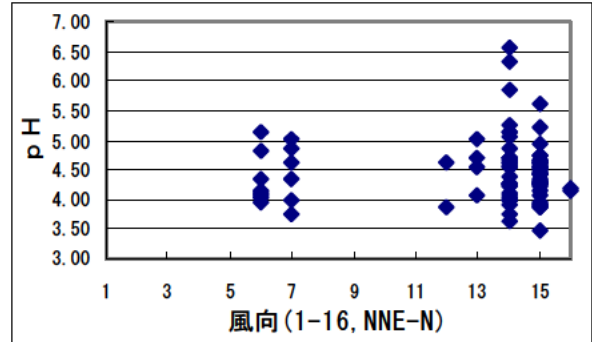


図 30 桜町風向別 pH 分布

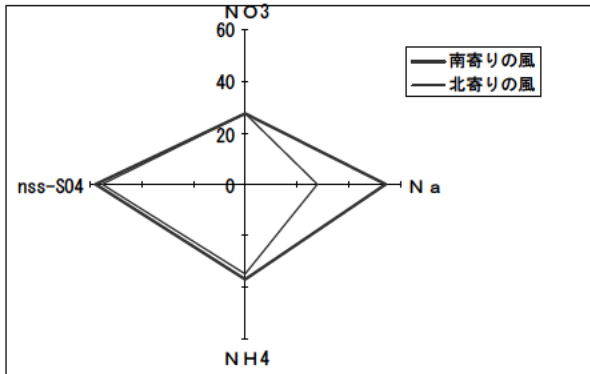


図 31 新正風向き別イオン濃度比較

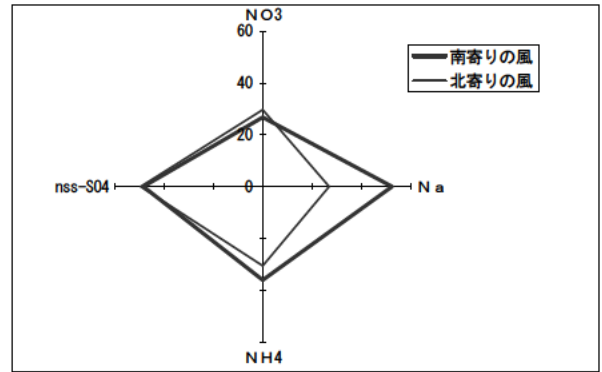


図 32 桜町風向き別イオン濃度比較

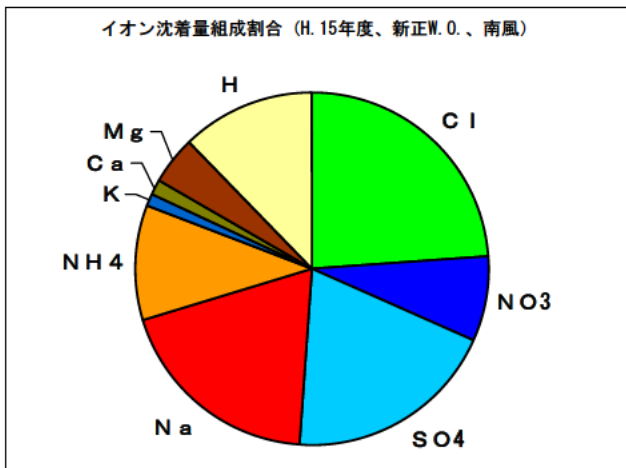


図 33 新正イオン沈着量組成割合(南寄りの風)

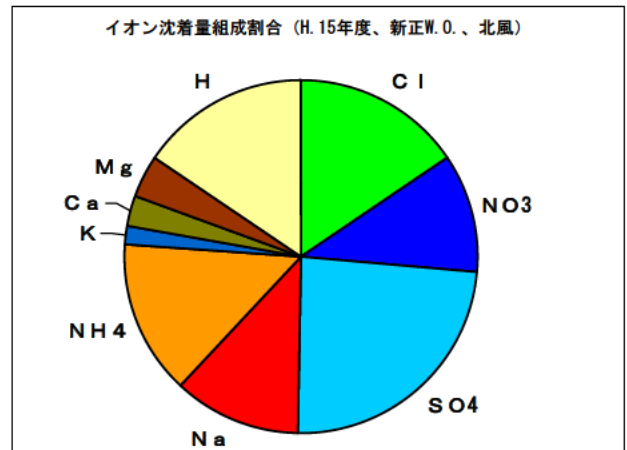


図 34 新正イオン沈着量組成割合(北寄りの風)

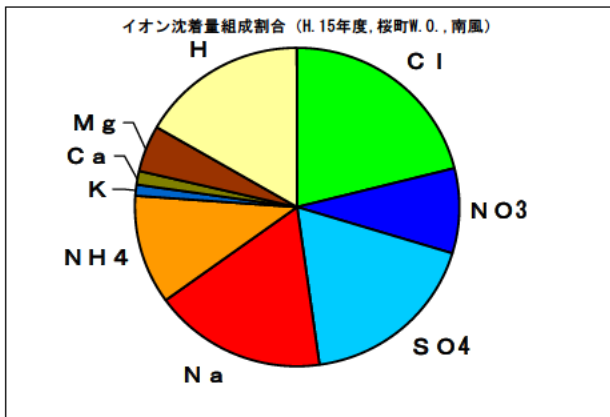


図 35 桜町イオン沈着量組成割合(南寄りの風)

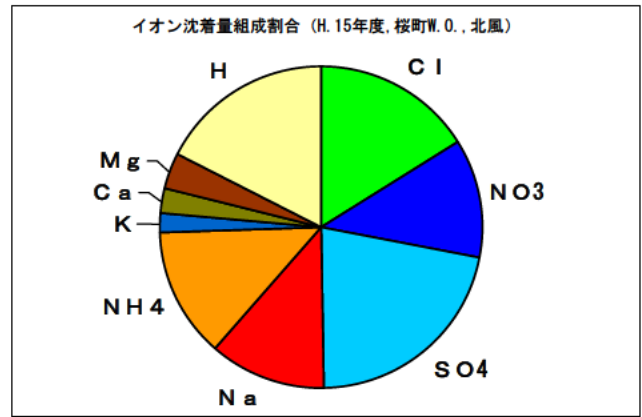


図 36 桜町イオン沈着量組成割合(北寄りの風)

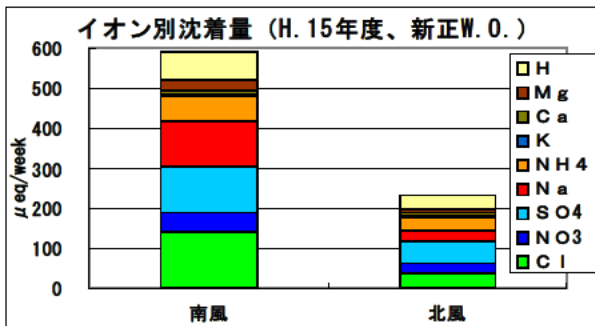


図 37 新正風向き別イオン沈着量比較

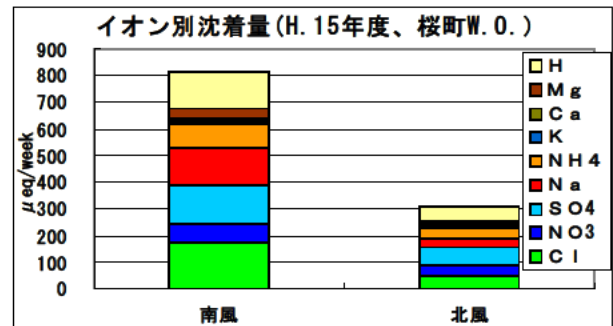


図 38 桜町風向き別イオン沈着量比較

7. 測定項目の相関について

W.O.法の各種イオン成分濃度間の相関係数を表7, 8に示す. 新正で相関係数が 0.9 を超えているのは, Na-Cl, Mg-Cl, NO₃-SO₄, NH₄-NO₃, NH₄-SO₄, K-SO₄, Na-Mg, NH₄-K の 8 種類である. また, 桜町では, Na-Cl, Mg-Cl, NH₄-NO₃, Na-Mg の 4 種類が相関係数 0.9 を超えている. 桜町で相関係数が高い関係は, 新正でも高く, 新正だけで相関係数が 0.9 を超えているのは, SO₄ が関与している関係が多い. また, 降雨量との相関係数は一様に負の値を示し, 新正の NO₃, NH₄ と桜町の NO₃, SO₄, NH₄ 以外は有意な相関ではなかった.

表 11~表 14 に, 風向き別の相関係数を示す. 水素イオンと硝酸イオン, 硫酸イオンに着目すると, 両地点とも北寄りの風の時は南寄りの風の時よりも相関係数は高いが, 新正では, 両風向とも有意な相関があるのに対して, 桜町では南寄りの風の時には殆ど相関がない. また, これら以

外の項目についても両地点共に北寄りの風の時に南寄りの風の時と比べて相関係数が高い関係が多い. 北寄りの風の時のほうがイオン成分の比率が比較的安定しているといえる.

表 9, 10 に N 式パッシブ簡易測定法の相関係数を示す. 地点間の相関 (表 9) については, ポリアミドろ紙では HCl ガス以外は高い相関があり, 亜硝酸ナトリウム含浸ろ紙では, オゾンだけ高い相関があった. リン酸含浸ろ紙による NH₃ ガスはあまり相関がなく, トリエタノールアミン含浸ろ紙は, NO₂ が高い相関があり, SO₂ には余り相関がなかった. また, ポリアミドろ紙で捕集可能な項目について, ろ紙間の相関 (表 10) をみると, 各々の地点で高い相関が散見されるものの, 両地点共通に高い相関を示す項目はなかった. こうした現象の原因は明らかではなく, 今後検討する必要がある.

表7 新正 W.O.法の相関係数(n=49)

	降雨量	H	Cl	NO ₃	SO ₄	Na	NH ₄	K	Ca	Mg
降雨量	1.000	[]	[]	[*]	[]	[]	[*]	[]	[*]	[]
H	-0.231	1.000	[*]	[**]	[**]	[**]	[**]	[**]	[*]	[]
Cl	-0.173	0.353	1.000	[**]	[**]	[**]	[**]	[**]	[**]	[**]
NO ₃	-0.351	0.737	0.633	1.000	[**]	[**]	[**]	[**]	[**]	[**]
SO ₄	-0.277	0.713	0.743	0.937	1.000	[**]	[**]	[**]	[**]	[**]
Na	-0.192	0.374	0.998	0.662	0.769	1.000	[**]	[**]	[**]	[**]
NH ₄	-0.297	0.697	0.681	0.953	0.979	0.711	1.000	[**]	[**]	[**]
K	-0.214	0.673	0.789	0.877	0.930	0.808	0.908	1.000	[**]	[**]
Ca	-0.343	0.282	0.749	0.708	0.698	0.753	0.644	0.733	1.000	[**]
Mg	-0.247	0.233	0.910	0.509	0.575	0.900	0.484	0.663	0.854	1.000

表8 桜町 W.O.法の相関係数(n=50)

	降雨量	H	Cl	NO ₃	SO ₄	Na	NH ₄	K	Ca	Mg
降雨量	1.000	[]	[]	[**]	[*]	[]	[*]	[]	[*]	[]
H	-0.193	1.000	[]	[**]	[**]	[]	[**]	[]	[]	[]
Cl	-0.171	0.245	1.000	[**]	[**]	[**]	[**]	[**]	[**]	[**]
NO ₃	-0.370	0.629	0.425	1.000	[**]	[**]	[**]	[**]	[**]	[**]
SO ₄	-0.337	0.649	0.696	0.861	1.000	[**]	[**]	[**]	[**]	[**]
Na	-0.206	0.234	0.995	0.459	0.713	1.000	[**]	[**]	[**]	[**]
NH ₄	-0.314	0.499	0.378	0.952	0.824	0.411	1.000	[**]	[**]	[**]
K	-0.116	0.113	0.544	0.543	0.587	0.573	0.587	1.000	[**]	[**]
Ca	-0.306	-0.067	0.687	0.526	0.647	0.720	0.505	0.633	1.000	[**]
Mg	-0.260	0.077	0.919	0.523	0.716	0.938	0.524	0.666	0.865	1.000

表9 パッシブ簡易測定法2地点間相関

捕集ろ紙	項目	相関係数	検定
Polyamide	HNO ₃	0.832	[**]
	SO ₂	0.892	[**]
	NH ₃	0.864	[**]
	HCl	0.498	[]
NaNO ₂	O ₃	0.944	[**]
	SO ₂	0.407	[]
	HCl	0.502	[]
H ₃ PO ₄	NH ₃	0.110	[]
TEA	NO ₂	0.805	[**]
	SO ₂	0.498	[]

表10 Polyamideろ紙との相関

捕集ろ紙	項目	相関係数と検定			
		新正		桜町	
NaNO ₂	SO ₂	0.929	[**]	0.487	[]
	HCl	0.832	[**]	0.495	[]
H ₃ PO ₄	NH ₃	-0.030	[]	0.858	[**]
TEA	SO ₂	0.844	[**]	0.356	[]

表11 南寄りの風の時の相関係数(新正)(n=15)

	H	Cl	NO ₃	SO ₄	Na	NH ₄	K	Ca	Mg
H	1.000	[]	[**]	[**]	[]	[**]	[]	[]	[]
Cl	-0.094	1.000	[]	[]	[**]	[]	[**]	[**]	[**]
NO ₃	0.927	0.004	1.000	[**]	[]	[**]	[]	[]	[]
SO ₄	0.843	0.407	0.845	1.000	[]	[**]	[*]	[*]	[]
Na	-0.111	0.999	-0.019	0.388	1.000	[]	[**]	[**]	[**]
NH ₄	0.858	0.182	0.952	0.910	0.158	1.000	[*]	[]	[]
K	0.180	0.817	0.367	0.622	0.805	0.559	1.000	[**]	[**]
Ca	0.055	0.931	0.149	0.537	0.925	0.325	0.801	1.000	[**]
Mg	-0.073	0.999	0.029	0.430	0.998	0.206	0.826	0.931	1.000

表中の[]は有意水準5% , [**]は有意水準1%を表す.

表 12 北寄りの風の時の相関係数 (新正) (n=34)

	H	Cl	NO ₃	SO ₄	Na	NH ₄	K	Ca	Mg
H	1.000	[**]	[**]	[**]	[**]	[**]	[**]	[]	[**]
Cl	0.698	1.000	[**]	[**]	[**]	[**]	[*]	[**]	[**]
NO ₃	0.940	0.671	1.000	[**]	[**]	[**]	[**]	[**]	[**]
SO ₄	0.947	0.786	0.928	1.000	[**]	[**]	[**]	[**]	[**]
Na	0.605	0.984	0.597	0.707	1.000	[**]	[]	[**]	[**]
NH ₄	0.879	0.671	0.949	0.940	0.592	1.000	[**]	[**]	[**]
K	0.654	0.415	0.602	0.659	0.303	0.615	1.000	[]	[]
Ca	0.332	0.464	0.473	0.478	0.475	0.468	0.169	1.000	[**]
Mg	0.623	0.966	0.640	0.725	0.974	0.619	0.305	0.593	1.000

表 13 南寄りの風の時の相関係数 (桜町) (n=7)

	H	Cl	NO ₃	SO ₄	Na	NH ₄	K	Ca	Mg
H	1.000	[]	[]	[]	[]	[]	[]	[]	[]
Cl	-0.032	1.000	[*]	[]	[**]	[**]	[*]	[**]	[**]
NO ₃	-0.035	0.758	1.000	[]	[*]	[*]	[]	[]	[*]
SO ₄	0.747	0.614	0.550	1.000	[]	[]	[]	[*]	[*]
Na	-0.110	0.995	0.784	0.557	1.000	[**]	[**]	[*]	[**]
NH ₄	-0.220	0.961	0.846	0.481	0.980	1.000	[**]	[*]	[**]
K	-0.502	0.864	0.649	0.170	0.902	0.927	1.000	[]	[*]
Ca	0.375	0.881	0.670	0.838	0.853	0.767	0.580	1.000	[**]
Mg	0.161	0.978	0.761	0.756	0.960	0.913	0.763	0.933	1.000

表 14 北寄りの風の時の相関係数 (桜町) (n=43)

	H	Cl	NO ₃	SO ₄	Na	NH ₄	K	Ca	Mg
H	1.000	[**]	[**]	[**]	[]	[**]	[**]	[]	[]
Cl	0.399	1.000	[**]	[**]	[**]	[**]	[*]	[**]	[**]
NO ₃	0.892	0.472	1.000	[**]	[]	[**]	[**]	[]	[**]
SO ₄	0.923	0.586	0.938	1.000	[*]	[**]	[**]	[*]	[**]
Na	0.184	0.950	0.236	0.374	1.000	[]	[]	[**]	[**]
NH ₄	0.864	0.439	0.968	0.939	0.189	1.000	[**]	[]	[*]
K	0.508	0.354	0.630	0.642	0.127	0.720	1.000	[]	[]
Ca	0.090	0.645	0.247	0.329	0.656	0.220	0.191	1.000	[**]
Mg	0.300	0.954	0.406	0.527	0.939	0.375	0.291	0.797	1.000

まとめ

平成 15 年度に四日市市内の 2 地点で実施した酸性雨調査のデータについて若干の解析を加えたところ、以下のことがわかった。

- 1) 年平均の pH 値はろ過式で 4.63 (新正), 4.62 (桜町), W.O.法で 4.44 (新正), 4.44 (桜町)であった。
- 2) イオンバランスや電気伝導率の適合率は W.O.法では 100%であり適正な分析精度であった。
- 3) 平成 15 年春季は、黄砂観測日数も少なく、雨水中のカルシウムイオン濃度も余り高くなかったが、平成 16 年の 2 月からは雨水濃度が両地点共に突出して高かった。
- 4) 酸性化に大きく影響を及ぼす陰イオン濃度の合計は、新正の方が桜町よりも多かったが、陽イオン濃度の合

計も多く、結果的に両地点の pH は殆ど同じになった。(ろ過式、年平均)

- 5) ろ過式において、新正の方が桜町よりも沈着量の合計が少なく、昨年度とは逆になった。
- 6) N 式バツシブ簡易測定法によれば、ほとんどの項目について新正の方が桜町よりもガス捕集量が多かった。
- 7) pH の経年変化傾向について、三宅島の噴火による影響時を除いて、系列相関検定を行ったところ、上昇の傾向が示された。
- 8) 桜町で南寄りの風が吹く時に pH が高くなることが無かった。また、両地点とも南寄りの風の時に、海塩粒子の割合が大きくなり、また、NO₃ や NH₄ イオンは風向きが異なると地点間に差があった。

文 献

- 1) 塚田進, 内田郁夫, 渡辺將隆, 中川喜明, 山本晃道, 松井孝悦, 広部宏, 上田俊夫:(資料) 県内の酸性降雨の現況について(第1報), 三重県環境科学センター研究報告, No.7, 57-61(1987).
- 2) 塚田進, 山本晃道, 渡辺將隆, 岩崎誠二, 高橋正昭, 長井喜久:(研究報告) 県内の酸性雨について(第2報), 三重県環境科学センター研究報告, No.9, 21-33(1989).
- 3) 塚田進, 岩崎誠二, 吉岡理, 仲邦熙, 長井喜久, 山本晃道, 地主昭博, 松井孝悦, 高橋正昭:(資料) 県内の酸性雨の現状について(第3報), 三重県環境科学センター研究報告, No.10, 57-62(1990).
- 4) 小山善丸, 稲垣卓次, 松井孝悦, 市岡高男, 加藤進, 吉岡理, 辻静夫:(研究報告) 県内の酸性雨の現状について, 三重県環境科学センター研究報告, No.13, 25-33(1993).
- 5) 加藤進, 松岡行利, 永楽通宝, 藤田修造, 河口直樹, 小山善丸, 金丸豪:(研究報告) 環境の酸性化に関する研究 - 付着珪藻からみた三重県湖沼の現状 -, 三重県環境科学センター研究報告, No.14, 1-9(1994).
- 6) 小山善丸, 加藤進, 永楽通宝, 辻静夫, 稲垣卓次:(ノート) 県内の酸性雨の現状について, 三重県環境科学センター研究報告, No.14, 33-43(1994).
- 7) 小山善丸, 永楽通宝, 吉岡理, 加藤進:(ノート) 三重県下におけるコンクリートつららの化学組成および構造について: No.15, 99-105(1995)
- 8) 小山善丸, 前田雅也, 藤田修造, 永楽通宝, 菅瀬宗博, 田中久郎:(ノート) 三重県における酸性雨の実態について, 三重県環境科学センター研究報告, No.16, 63-80(1996).
- 9) 鳥居成幸, 永楽通宝:(研究報告) 統計的手法を用いた降水特性の検討, 三重県環境科学センター研究報告, No.17, 35-47(1997).
- 10) 鳥居成幸, 永楽通宝, 奥田哲也, 高橋康三, 橋倉清和:(研究報告) 大理石板の大気暴露調査結果について(第1報) - 暴露による大理石の光沢度, 重量変化 -, 三重県環境科学センター研究報告, No.18, 29-35(1998).
- 11) 高桑三明, 岩崎誠二, 地主昭博, 松井孝悦, 山下晃, 吉岡理, 宮田守, 伊東友夫:(ノート) 県内の酸性雨の現状について, 三重県保健環境研究所年報(環境部門), No.1, 71-90(1999).
- 12) 川上正純, 佐来栄治:(ノート) 三重県の酸性雨の状況について, 三重県科学技術振興センター保健環境研究部年報, No.4, 129-139(2002)
- 13) 西山亨, 佐来栄治, 塚田進, 川上正純:(ノート) 四日市地域における酸性雨の状況について(平成14年度調査), 三重県科学技術振興センター保健環境研究部年報, No.5, 116-125(2003)
- 14) 西川嘉範, 田口圭介, 井上香織, 吉村健一郎: 大気中ガス成分のパッシブ簡易測定法の検討, 環境化学, Vol.10, No.2, pp.281-289(2000)
- 15) 全環研東海・近畿・北陸支部: 季刊全国環境研会誌, Vol.29, No.1, 25-35(2004)
- 16) 酸性雨調査法研究会編: 酸性雨調査法, 株式会社ぎょうせい, (1993).
- 17) 環境庁大気規制課: 湿性沈着モニタリング手引き書(1998)
- 18) 玉置元則, 平木隆年, 藍川昌秀, 西川嘉範, 田口圭介, 松本光弘: 乾性沈着モニタリングにおける4段濾紙法の技術的評価, 大気環境学会誌, Vol.36, No.5, pp.308-317(2001)
- 19) 松本光弘, 植田直隆, 青山善幸, 都築英明, 西川嘉範, 田口圭介, 玉置元則, 平木隆年, 正賀充, 酒井哲男, 北瀬勝: インファレンシャル法による東海・近畿・北陸地域における乾性沈着量の評価 - 平成9年度全公研東海・近畿・北陸支部共同調査(乾性沈着量) -, 全公研会誌, Vol.24, pp.190-198(1999)
- 20) 全国環境研協議会・酸性雨調査研究部会: 第4次酸性雨共同調査実施要領
- 21) 全国環境研協議会・酸性雨調査研究部会事務局: 季刊全国環境研会誌, Vol.28, No.3, 2-72(2003).
- 22) 日本気象協会: 海洋観測指針, p.145(1978)
- 23) 名古屋大学水圏科学研究所編: 大気水圏の科学 黄砂, p.124(1991)
- 24) 気象庁報道発表資料 平成15年11月20日発表資料
- 25) P.G.ホーエル: 入門数理統計学, 培風館

