

(3) 酸性降雨の実態調査 (第2報)

大気課 武田裕二

はじめに

第一報では採取した全ての試料について考察を行ったが、酸性降雨の実態調査という観点から解析対象を更にしぼる必要があると思われる。そこで雨水に炭酸イオンが飽和した時の $\text{pH} = \text{約} 5.5$ 以下の試料について昭和50年10月以降のデータも加え回帰分析を行い、雨水の pH に影響を及ぼすイオンについて検討を行った。

1. 分析項目及び方法

pH ; ガラス電極法

SO_4^{2-} ; 比濁法

NO_3^- ; 2, 4-キシレノール法

Cl^- ; チオシアン酸第二水銀法

2. 採取方法及び採取地点

デポジットゲージのロートを利用した一雨ごとの採取で公害センター屋上で採取した。

3. 分析結果

分析結果を表1に示す。

表1 S504 ~ S527

| 項目 | 全試料 n=228 | $\text{pH} 5.5$ 以下の試料 n=126 |
|--------------------|---------------|-----------------------------|
| pH | 3.70 ~ 7.58 | — |
| SO_4^{2-} | ND ~ 595 ppm | 0.4 ~ 373 ppm |
| NO_3^- | ND ~ 1450 ppm | 0.05 ~ 12.60 ppm |
| Cl^- | ND ~ 8950 ppm | 0.10 ~ 48.40 ppm |

ND; $\text{SO}_4^{2-} = 0.4 \text{ ppm}$ $\text{NO}_3^- = 0.05 \text{ ppm}$

$\text{Cl}^- = 0.10 \text{ ppm}$ 未満

4. 解析

pH は水素イオンのモル濃度の逆数の対数であるため解析に際して分析結果は全て対数変換を行った。

a) 単回帰分析

pH , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- の相関を表2に示す。

表2

| | pH | SO_4^{2-} | NO_3^- | Cl^- |
|--------------------|-------------|--------------------|-----------------|---------------|
| pH | | | | |
| SO_4^{2-} | -0.516 | | | |
| NO_3^- | -0.257 | 0.689 | | |
| Cl^- | 0.020 | 0.755 | 0.598 | |

pH - SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- の相関図を図1~図3に示す。

図-1 pH - SO_4^{2-}

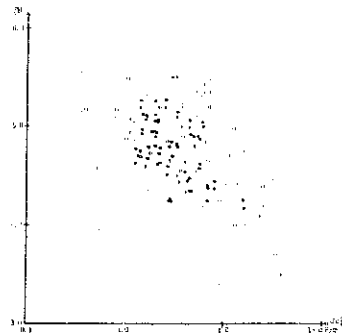


図-2 pH - Cl^-

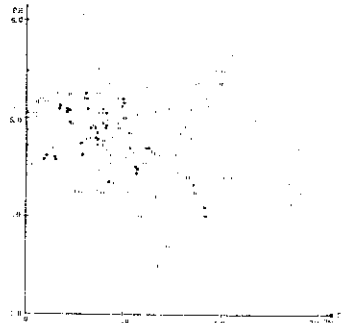
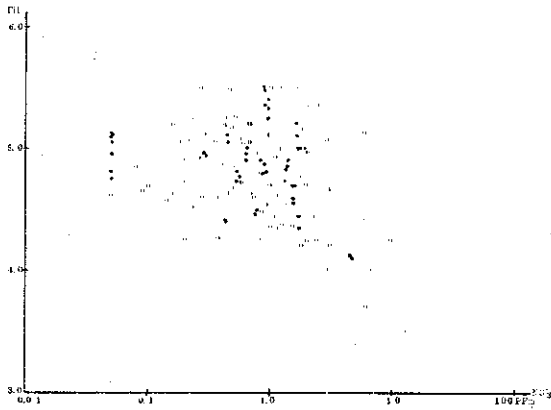


図3 PH-NO₃⁻



SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻の間には有意水準1%で相関が認められたが、PHと各イオンの間にはSO₄²⁻のみ有意水準1%で相関が認められた。そこで、SO₄²⁻に関するPHの単回帰式を求めると、

$y = -0.54x + 5.12$ (y; PH, x; SO₄²⁻)
であった。

しかしながら寄与率は $r^2 = 0.266$ 、自由度調整ずみの寄与率も $r^{*2} = 0.260$ と低く、説明変数として硫酸イオンのみでは不十分と思われる。

b) 重回帰分析

説明変数として硫酸イオンのみでは不十分であるため更に硝酸イオン及び塩素イオンを説明変数として追加し重回帰分析を行った。

① PH-硫酸イオン、硝酸イオン

硫酸イオンについてPHとの相関が高い硝酸イオン ($r = -0.257$) を説明変数として追加し、重回帰分析を行った。

回帰式は

$$y = -0.72x_1 + 0.18x_2 + 5.25$$

(y; PH, x₁; SO₄²⁻, x₂; NO₃⁻)

であった。重相関係数は $R = 0.540$ で寄与率は $R^2 = 0.292$ で、自由度調整ずみの寄与率も $R^{*2} = 0.275$ と低く、硫酸イオンのみの単回帰の寄与率よりもあまり増加していない。

② PH-硫酸イオン、塩素イオン

硝酸イオンを説明変数として追加しても寄与率はさほど増加しないため、かわりに塩素イオンを追加して重回帰分析を行ったところ

回帰式は

$$y = -130x_1 + 0.66x_2 + 5.55$$

(y; PH, x₁; SO₄²⁻, x₂; Cl⁻)

で、重相関係数 $R = 0.813$ 、寄与率 $R^2 = 0.661$ 、自由度調整ずみ寄与率 $R^{*2} = 0.655$ と大きく増加した。

③ PH-硝酸イオン、塩素イオン

更に、硝酸イオン及び塩素イオンの2つを説明変数として重回帰分析を行ったところ、回帰式は

$$y = -0.37x_2 - 0.18x_3 + 4.86$$

(y; PH, x₂; 硝酸イオン, x₃; 塩素イオン)

で、重相関係数 $R = 0.357$ 、寄与率 $R^2 = 0.128$ であった。

④ PH-硫酸イオン、硝酸イオン、塩素イオン

説明変数として、硫酸イオン、硝酸イオン、塩素イオンを用いた結果、回帰式は

$$(y; PH, x_1; 硫酸イオン, x_2; 硝酸イオン, x_3; 塩素イオン)$$

$$y = -134x_1 + 0.04x_2 + 0.65x_3 + 5.57$$

で、重相関係数 $R = 0.814$ 、寄与率 $R^2 = 0.664$ 、自由度調整ずみ寄与率 $R^{*2} = 0.656$ であった。

5. 考 察

解析の項で算出した回帰式に標準化を施したものを表3に示す。

表 3

| 説明変数 | 回帰式 | 標準化した回帰式 |
|--|---|--|
| 硫酸イオン(x ₁)、硝酸イオン(x ₂) | $y = -0.72x_1 + 0.18x_2 + 5.25$ | $y' = -0.69x'_1 + 0.23x'_2$ |
| “、塩素イオン(x ₃) | $y = -1.30x_1 + 0.66x_3 + 5.55$ | $y' = -1.24x'_1 + 0.96x'_3$ |
| 硝酸イオン(x ₂)、 “ | $y = -0.37x_2 - 0.18x_3 + 4.86$ | $y' = -0.49x'_2 - 0.26x'_3$ |
| 硫酸イオン(x ₁)、硝酸イオン(x ₂)、 塩素イオン(x ₃) | $y = -1.34x_1 + 0.04x_2 + 0.65x_3 + 5.57$ | $y' = -1.28x'_1 + 0.06x'_2 + 0.95x'_3$ |

雨水のP^Hに対する各イオンの単相関の絶対値は、硫酸イオン、硝酸イオン、塩素イオンの順に高いが、説明変数として3種のイオンを使用した場合と硫酸イオン-塩素イオンを使用した場合はほぼ同じ程度の高い寄与率をもつため、雨水のP^Hは硫酸イオンと塩素イオンでかなりの部分が説明できると思われる。雨水のP^Hに対する各イオンの影響の度合は、表3の標準化した偏相関係数から硫酸イオンと塩素イオンが大きく、硫酸イオンはP^Hを低くし、塩素イオンは高くする傾向があ

る。これは、硫酸イオンが燃料使用に伴って発生する二酸化硫黄や硫酸ミスト等に起因しているためにP^Hを低くし、塩素イオンが海塩粒子による影響の指標で、雨水のP^Hが低い場合に海塩が何らかの緩衝作用をもつためP^Hを高くするものと思われる。硝酸イオンは、絶対量も少ないのでP^Hとの単相関の符号は負であるが硫酸イオンの影響の中にとりこまれていると思われる。