

市街地と後背地における酸性雨及びその降水成分に関する調査研究

兎玉 仁 井島 辰也 成田 理 久米 均

1 はじめに

市街地とその後背地での酸性雨の性状の差は、昭和59年からの調査で確認されており、pHは市街地に対し後背地で低くなるとされている¹⁾。その要因としては、夏期及び冬期においても、主にpHを低くする成分はNO₃⁻、高くする成分はCa²⁺であることを確認している¹⁻²⁾。市街地での降水は地表付近の浮遊粉塵の影響を強く受け、Ca²⁺の濃度比率が高くなることで、pHの低下が抑制されている³⁻⁴⁾。本年度は、これらの調査結果をふまえ、人為的に発生する浮遊粉塵の影響の少ない測定地点を追加して、酸性雨の機構を明らかにするために調査を実施した。そして、市街地と人為的影響の少ない地点での特徴を明らかにするとともに、その成分の取り込み方について若干の解析を試みたので報告する。

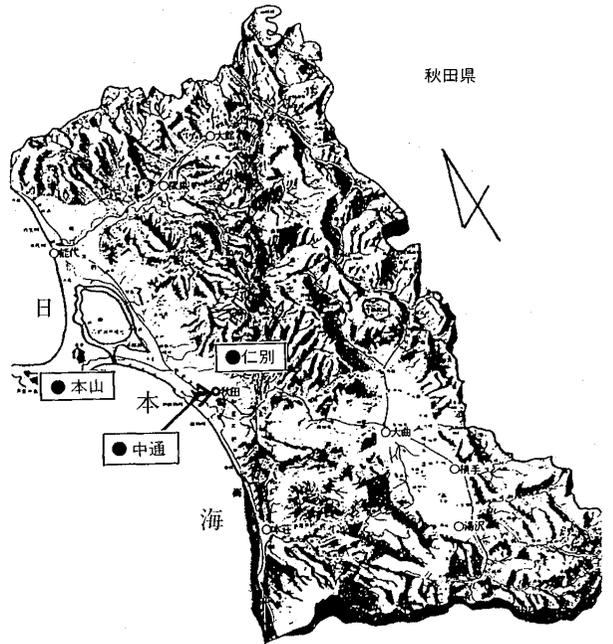


図1 調査地点

2 調査方法

2.1 調査地点

表1及び図1に、調査地点を示した。

表1 調査地点

地点名	設置場所	調査地点の特徴
中通	秋田市 秋田保健所屋上	海岸から約5kmの市街地、標高46m。
仁別	秋田市 旭川ダム管理事務所屋上	中通より北東へ約12kmの近山間部、海岸からの水平距離約20km、標高約115m。
本山	男鹿市 NTT本山無線中継所敷地内	中通より北西へ約40kmの山頂。海岸からの水平距離約3km、標高約650m。

2.2 調査期間

平成3年4月から平成4年3月の52週を対象とした。(なお、本山は冬期間の試料採取が困難なことから、平成3年5月から平成3年12月第2週までとした。)

2.3 採取方法

原則として月曜日14時から次週月曜日14時までの7日間を1検体とした。採取装置を図2に示した。降雨期(4月1週目から12月2週目)は図のろ過式採取器を用いた。また降雪期(12月3週目から3月最終週)は採雪器を用いて採取した試料を0.8 μ mのメンブランフィルターでろ過したものを検体とした。

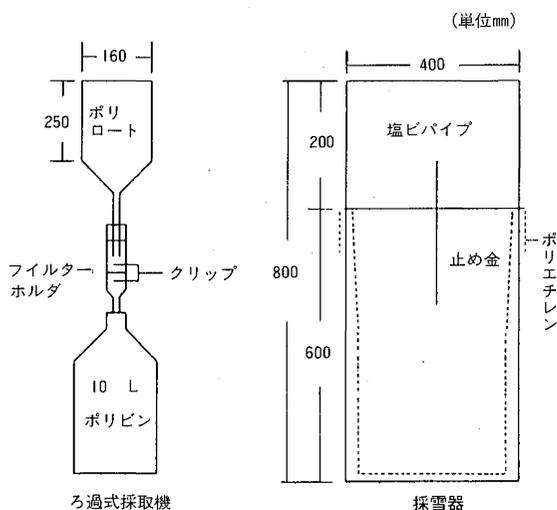


図2 採取装置

2.4 調査項目

降水量、pH、電気伝導率(EC)、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NH_4^+ の8項目のイオン成分量を調査した。

2.5 分析方法

分析方法を表2に示す。

表2 降水の分析方法

分析項目	分析方法
pH	JIS K 0102.12.1
EC	JIS K 0102.13
SO_4^{2-}	イオンクロマト法
NO_3^-	〃
Cl^-	〃
Na^+	原子吸光法
Ca^{2+}	〃
Mg^{2+}	〃
NH_4^+	インドフェノール吸光光度法

3 調査結果及び考察

降水量で重みづけをした平均成分濃度(以下、単に『平均濃度』という)を表3に示した。

3.1 降水量

月別の降水量を図3.1に示した。地点別には降水量に多少の差はあるが、月別推移は概ね似通ったパターンを示した。検体毎でも、地点間には降水量に多少の差があるが、週毎の変動は概ね似通った傾向を示した。

3.2 pH

図3.2に、月別の平均pHを示した。月別では、最高は、中通的6.65(3月)で最低は仁別の4.33(2月)だった。各測定地点とも4月から11月までは、pH5.0~5.5前後の値で推移したが、12月以降仁別でpHが4.5前後まで低下し、市街地である中通との差がおおきくなった。地点別のpHでは、4月を除き調査期間を通じて仁別が低い値を示した。本山では8月、9月に中通よりも高いpHを示したが、概ね中通と仁別の中間程度のpHを示した。全試料の平均pHは、中通が5.08、仁別4.68、本山4.88だった。

表3 平均成分濃度

地点	観測月	降水量 mm	pH	EC $\mu\text{S}/\text{cm}$	SO_4^{2-} mg/l	NO_3^- mg/l	Cl^- mg/l	Na^+ mg/l	K^+ mg/l	Ca^{2+} mg/l	Mg^{2+} mg/l	NH_4^+ mg/l
中通	91/4	101.3	5.13	21.11	2.63	0.86	1.47	0.99	0.06	0.48	0.11	0.54
	5	122.0	5.46	28.16	4.07	1.51	2.20	1.44	0.12	0.83	0.24	0.93
	6	239.0	4.94	19.04	3.12	0.88	0.59	0.36	0.05	0.21	0.06	0.99
	7	314.5	4.99	17.53	2.36	0.65	1.19	0.68	0.07	0.13	0.11	0.59
	8	252.0	5.18	10.69	1.90	0.58	0.27	0.19	0.05	0.21	0.03	0.59
	9	127.3	5.06	10.50	1.41	0.61	0.62	0.32	0.01	0.16	0.03	0.23
	10	209.1	5.16	25.32	2.07	0.54	3.32	1.92	0.08	0.28	0.24	0.40
	11	265.6	4.76	55.02	4.63	1.06	7.86	4.62	0.23	0.74	0.56	0.62
	12	165.5	5.22	115.15	6.72	1.30	20.37	11.63	0.42	1.89	1.45	0.64
	92/1	170.6	5.33	129.18	7.09	1.25	24.14	13.39	0.54	2.53	1.62	0.61
	2	127.2	5.34	81.45	6.30	1.75	14.72	8.30	0.43	2.14	0.89	0.85
	3	86.6	6.65	44.32	4.46	1.51	4.10	2.25	0.24	2.80	0.42	0.69
	平均	2180.6	5.08	43.51	3.71	0.96	6.23	3.55	0.18	0.84	0.44	0.64
	仁別	91/4	113.5	5.79	12.01	1.44	0.74	0.92	0.66	0.01	0.63	0.08
5		170.2	5.14	23.31	2.67	1.43	1.81	1.20	0.09	0.68	0.19	0.61
6		363.1	4.69	16.56	2.27	0.90	0.46	0.27	0.04	0.11	0.05	0.54
7		409.2	4.82	18.48	2.28	0.72	1.22	0.70	0.07	0.09	0.10	0.38
8		291.3	4.82	11.84	1.86	0.70	0.30	0.18	0.03	0.08	0.03	0.40
9		113.4	4.90	9.07	1.13	0.58	0.32	0.14	0.01	0.04	0.01	0.15
10		229.2	5.12	20.90	1.58	0.49	2.72	1.58	0.08	0.15	0.20	0.21
11		267.8	4.59	48.37	4.04	0.94	6.89	4.22	0.21	0.33	0.49	0.38
12		129.6	4.41	75.15	5.15	1.08	13.23	6.92	0.29	0.39	0.85	0.37
92/1		191.3	4.38	81.60	5.60	1.14	14.69	7.97	0.38	0.40	0.87	0.44
2		157.4	4.33	72.62	5.41	1.75	11.44	6.38	0.35	0.60	0.64	0.60
3		84.4	4.54	44.48	4.18	1.37	4.42	2.24	0.22	0.60	0.33	0.52
平均		2520.6	4.68	32.40	2.95	0.92	4.11	2.32	0.13	0.27	0.27	0.41
本山		91/4										
	5	85.2	5.31	19.85	2.48	1.55	1.19	0.91	0.38	0.57	0.20	0.38
	6	189.9	4.80	15.01	2.03	0.81	0.54	0.31	0.10	0.08	0.06	0.48
	7	348.6	4.86	16.73	1.86	0.56	1.41	0.79	0.09	0.07	0.11	0.19
	8	176.0	5.37	9.65	1.56	0.61	0.38	0.25	0.05	0.25	0.05	0.30
	9	103.0	5.25	15.08	1.73	0.43	1.08	0.57	0.07	0.14	0.06	0.30
	10	116.8	4.94	34.69	3.32	0.85	5.86	3.33	0.30	0.33	0.29	0.65
	11	175.1	4.61	48.66	3.80	1.01	7.72	4.31	0.26	0.33	0.52	0.40
	12	76.1	4.65	60.60	4.32	0.83	10.59	6.00	0.23	0.40	0.71	0.33
	92/1											
	2											
	3											
	平均	1270.8	4.88	24.25	2.42	0.77	2.92	1.67	0.15	0.22	0.20	0.35

*降水量だけは平均ではなく、総降水量を示す。

3.3 EC

図3.3に、月毎のECを示した。各地点とも11月以降急激に高くなり、中通、仁別では1月にピークを示し、3月まで漸次減少する傾向を示した。これについては、この期間北西の風が卓越し、降水中の海塩由来粒子量が増えるためと考えられる¹⁾。

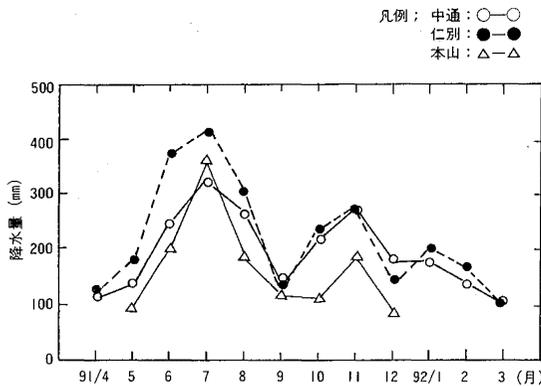


図3.1 月別降水量の推移

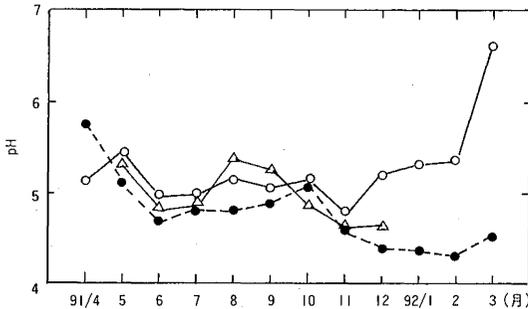


図3.2 月別pHの推移

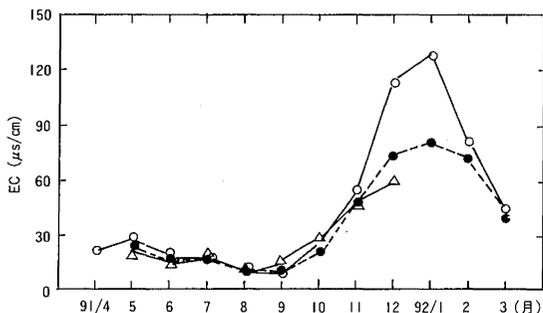


図3.3 月別ECの推移

3.4 各イオン成分

図4.1～図4.8に、各イオンの平均濃度を示した。SO₄²⁻は、5月と1月にピークを示し、地点別では、概ね年間を通じて中通で高値を示した。NO₃⁻は、2月と5月にピークを持ち、冬期に高値を示した。Cl⁻、Na⁺、Mg²⁺は良く似た推移を示し、4月から10月頃まで比較的低値を示した。各地点とも11月以降は高値を示し、この期間地点間の濃度差が大きくなり、1月にピークを示した後、3月まで漸次減少する傾向を示した。Ca²⁺は、中通で12月から3月に高値を示したが、仁別と本山での増加は微量だった。K⁺は、中通、仁別で冬期に高く、1月にピークを示したが、本山では5月及び10月から12月に高値を示した。NH₄⁺は、9月に地点間の差が小さくなるが、年間を通じ概ね中通が高く、仁別、本山下で低い値を示した。

県内の降水成分の特徴としては、11月頃から海塩粒子の影響を強く受けること、また、冬期間には市街地でCa²⁺などの浮遊粉塵の影響と思われる成分が増加する事が報告されている^{1~4)}。図5に、全試料についてのCl⁻ (μg/ml) / Na⁺ (μg/ml) 比を示した。傾きK=1.790と海水の組成比1.798と良く一致した。前述のように、11月以降Na⁺の濃度が高くなることから、本調査においても冬期に海塩粒子の影響を強く受けていることがわかる。従って、便宜上季節区分を、海塩の影響を強く受けること、測定した多くの成分が11月から3月に高値を示すことから、4月から10月と11月から3月までの期間に区分して前者を夏期、後者を冬期とする。本調査では、本山のデータと比較が出来るだけ行えるように、夏期区分を5月から10月、冬期区分を11月、12月とし、参考値として11月～3月の平均デ

一タを示すこととする。

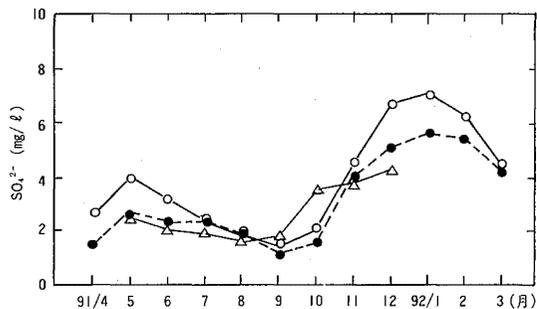


図 4.1 SO_4^{2-}

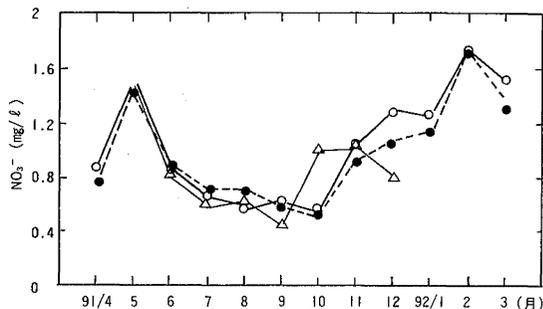


図 4.2 NO_3^-

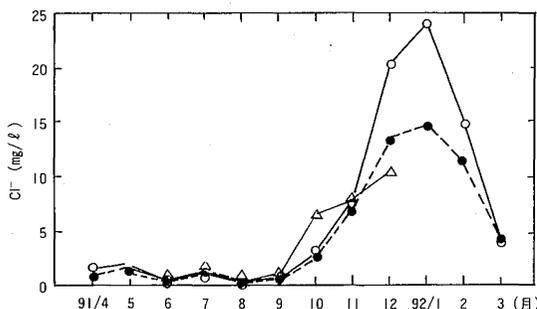


図 4.3 Cl^-

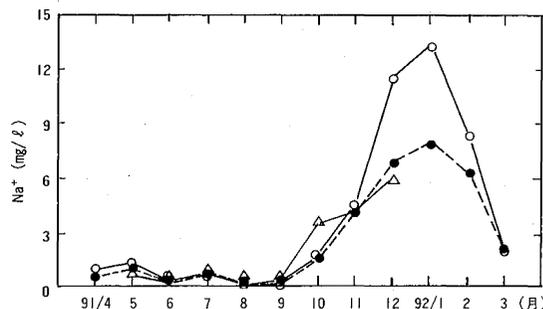


図 4.4 Na^+

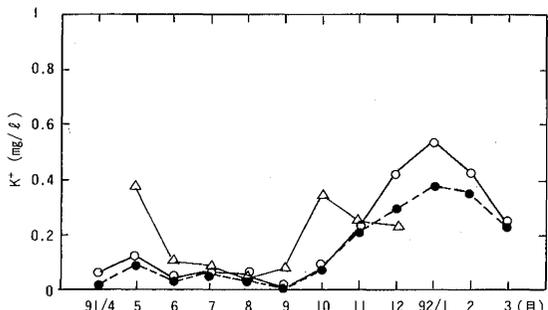


図 4.5 K^+

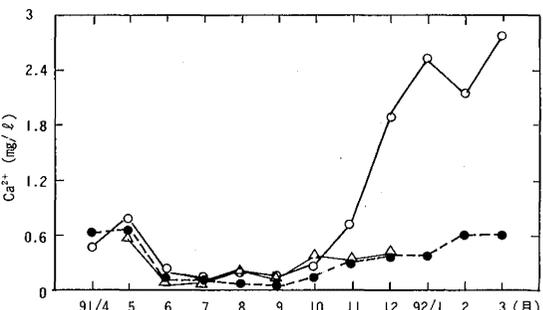


図 4.6 Ca^{2+}

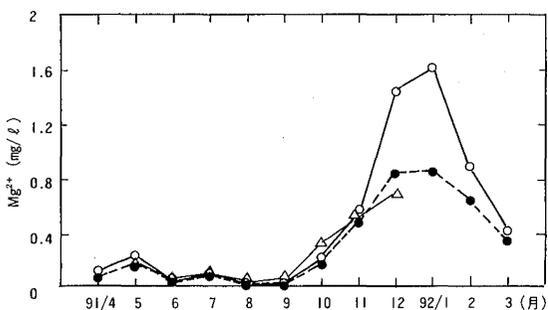


図 4.7 Mg^{2+}

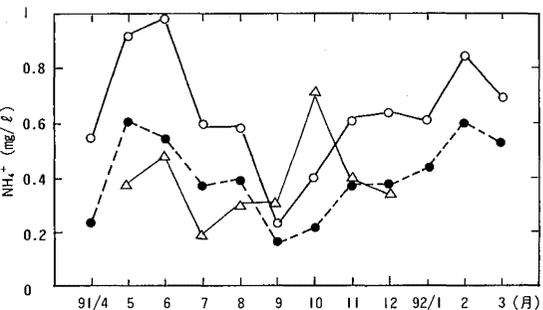


図 4.8 NH_4^+

中通: ○—○ 仁別: ●—● 本山: △—△

図 4 平均成分濃度の月別変化

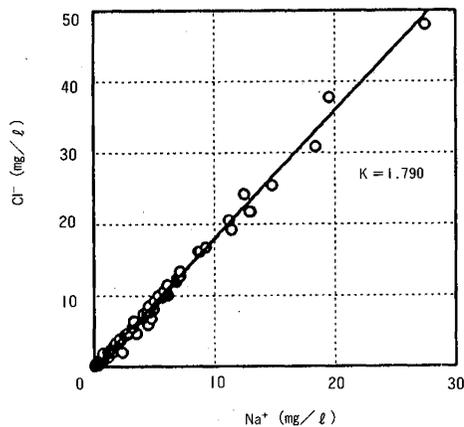


図5 Cl⁻/Na⁺比

表4及び図6に、季節区分毎の平均濃度を示した。夏期での各イオンの総イオン当量濃度は中通が198.7(μeq/l)、次いで本山187.5(μeq/l)、仁別168.6(μeq/l)だった。濃度を成分別に比較すると、本山中でNa⁺とCl⁻濃度が最も高いが、そのほかの成分は、仁別と本山は比較的よく似ていた。これに対し中通では、SO₄²⁻、Ca²⁺及びNH₄⁺の濃度が他2地点と比較して高かった。

冬期での各イオンの総イオン当量濃度は、中通が高く996.1(μeq/l)、次いで仁別706.8(μeq/l)、本山666.3(μeq/l)だった。成

分毎の比較では、中通で全成分とも高濃度を示した。仁別と本山の比較では、Na⁺、Cl⁻及びSO₄²⁻の濃度が幾分仁別で高いが、全体的によく似ていた。組成比を図7に示した。夏期区分では、Mg²⁺を除く各成分に、地点間での組成比の違いがみられる。一方、冬期区分では、Na⁺とCl⁻の比率が高くなり、各地点での組成比が似か寄り、仁別・本山に比べ中通で幾分Ca²⁺の比率が高く、SO₄²⁻の比率が低い。

3.5 非海塩性成分

前述のように、Cl⁻/Na⁺比が海水の組成と良く一致することから、Na⁺を指標として海塩性由来の成分量を計算できる。降水中の成分濃度から、この海塩性成分の濃度を引いたものを非海塩性成分濃度とし(以下、各成分に『nss-』を前置して表す)、表5及び図8に季節毎の非海塩性成分濃度を示した。

季節毎に非海塩性成分の主たる発生源と考えられる『中通』と、中通のバックグラウンド地としての『本山』を比較すると表6のようになる。

表4 季節区分ごとの平均濃度

期間	項目	H ⁺ μeq/l	SO ₄ ²⁻ μeq/l	NO ₃ ⁻ μeq/l	Cl ⁻ μeq/l	Na ⁺ μeq/l	K ⁺ μeq/l	Ca ²⁺ μeq/l	Mg ²⁺ μeq/l	NH ₄ ⁺ μeq/l	Total μeq/l
中通S(5~10月)		8.3	50.7	12.0	36.3	33.2	1.6	12.8	9.1	34.9	198.7
仁別S(5~10月)		14.1	42.9	12.8	30.8	28.1	1.5	8.2	7.7	22.5	168.6
本山S(5~10月)		10.6	42.6	11.6	43.1	38.6	3.4	9.2	9.3	19.1	187.5
中通W(11~12月)		13.1	113.2	18.6	357.1	317.9	7.8	59.1	74.4	34.7	996.1
仁別W(11~12月)		30.3	91.6	15.8	252.7	221.9	6.1	17.6	49.9	20.8	706.8
本山W(11~12月)		23.7	82.4	15.4	242.4	209.7	6.4	17.7	47.6	21.0	666.3
中通W(11~3月)		8.6	121.1	21.1	408.3	356.5	9.3	89.2	82.2	36.8	1133.2
仁別W(11~3月)		36.0	100.9	19.4	290.2	248.5	7.4	21.6	53.1	24.8	801.9

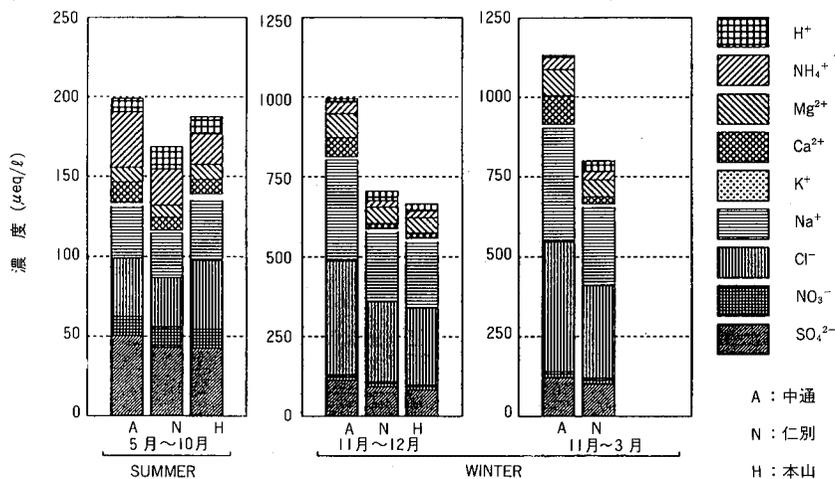


図6 季節区分別平均組成

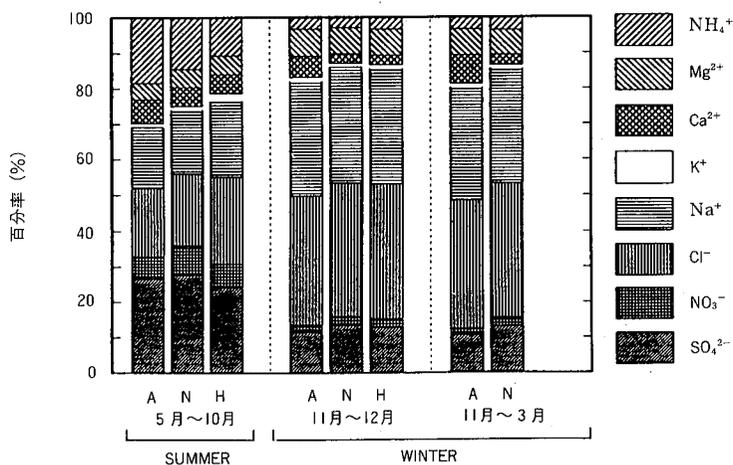


図7 成分組成比

表5 非海塩性成分の平均濃度

期間	項目	SO ₄ ²⁻ μeq/l	NO ₃ ⁻ μeq/l	K ⁺ μeq/l	Ca ²⁺ μeq/l	Mg ²⁺ μeq/l	NH ₄ ⁺ μeq/l	Total μeq/l
中通S(5~10月)		46.7	12.0	0.9	11.3	1.5	34.9	107.3
仁別S(5~10月)		39.5	12.8	0.9	7.0	1.3	22.5	83.9
本山S(5~10月)		38.0	11.6	2.5	7.5	0.5	19.1	79.1
中通W(11~12月)		75.0	18.6	1.1	45.3	1.9	34.7	176.6
仁別W(11~12月)		65.0	15.8	1.4	7.9	—	20.8	111.0
本山W(11~12月)		57.2	15.4	1.9	8.6	—	21.0	104.1
中通W(11~3月)		78.2	21.1	1.8	73.7	0.9	36.8	212.6
仁別W(11~3月)		71.0	19.4	1.2	10.8	—	24.8	128.2

—は負の値を示す

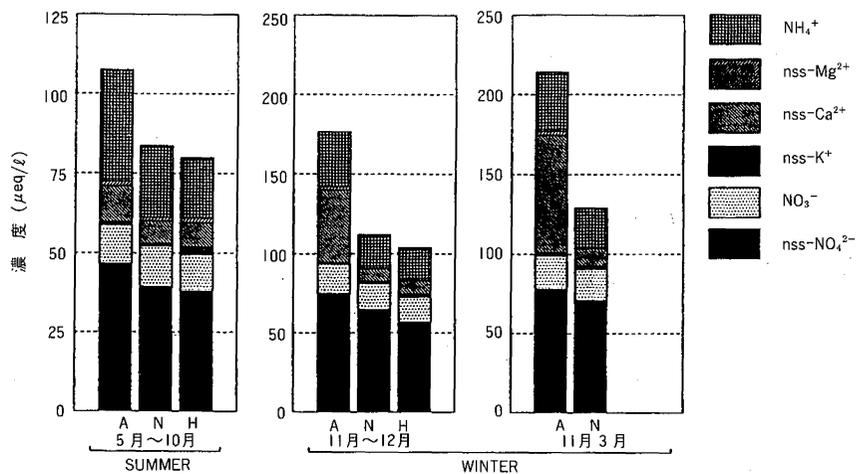


図8 非海塩成分濃度

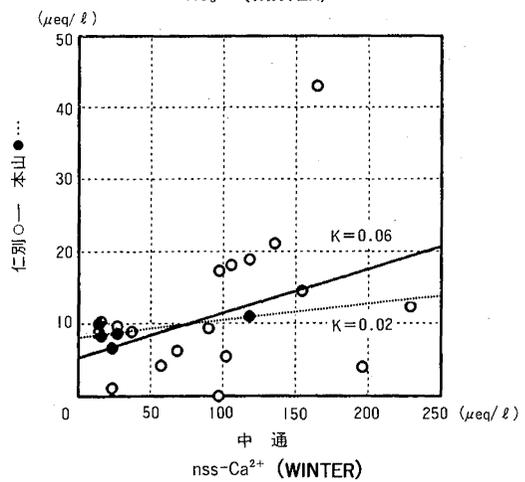
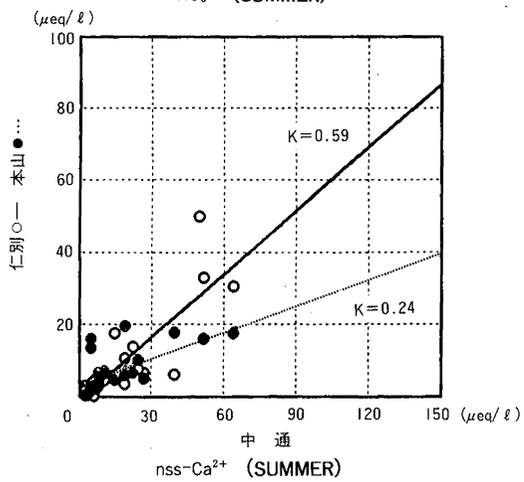
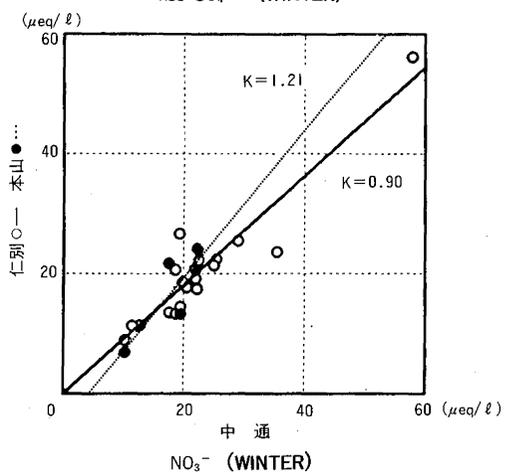
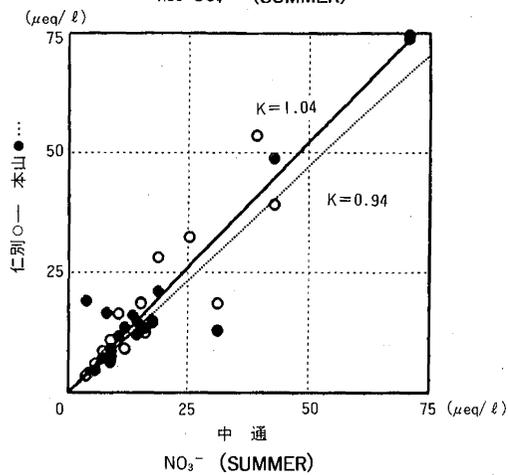
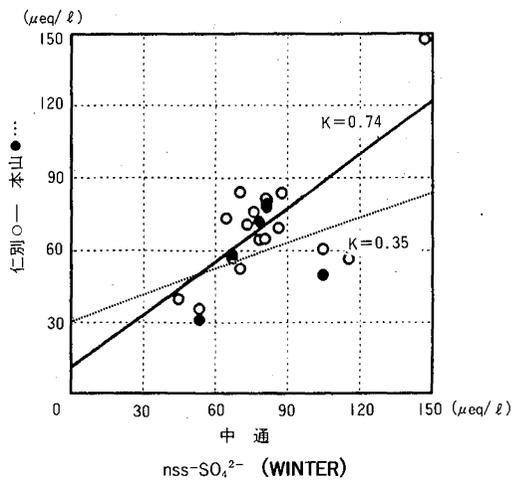
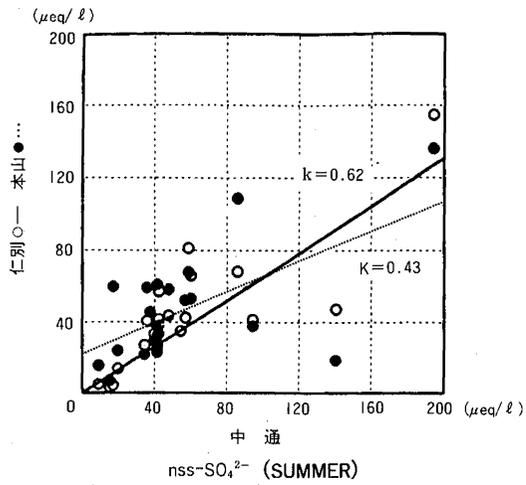
表6 中通と本山の比較

イオン項目	季節区分 地点 倍率	夏 期			冬 期		
		中通 μeq/l	本山 μeq/l	中通/本山 倍率	中通 μeq/l	本山 μeq/l	中通/本山 倍率
nss-SO ₄ ²⁻		46.7	38.0	1.23	75.0	57.2	1.31
NO ₃ ⁻		12.0	11.6	1.03	18.6	15.4	1.21
nss-K ⁺		0.9	2.5	0.36	1.1	1.9	0.58
nss-Ca ²⁺		11.3	7.2	1.56	45.3	8.6	5.27
nss-Mg ²⁺		1.5	0.5	3.00	1.9	—	—
NH ₄ ⁺		34.9	19.1	1.83	34.7	21.0	1.65

—は負の値を示す

表6からわかるように、中通では夏期にはnss-SO₄²⁻、nss-Ca²⁺、nss-Mg²⁺、NH₄⁺が、冬期ではnss-SO₄²⁻、NO₃⁻、nss-Ca²⁺、nss-Mg²⁺、NH₄⁺の濃度が高所である本山よりも高い。このことから、中通では降水濃度中の比較的多くの量が、ウォッシュアウト（降水が高層より降下してくる間に大気中の浮遊粉塵を取り込む）により取り込まれている可能性を示唆している。

このことをさらに検討するために、検体毎の相関散布図を図9に示した。また、表7に相関係数；Rと、最小二乗法による傾き；Kを示した。



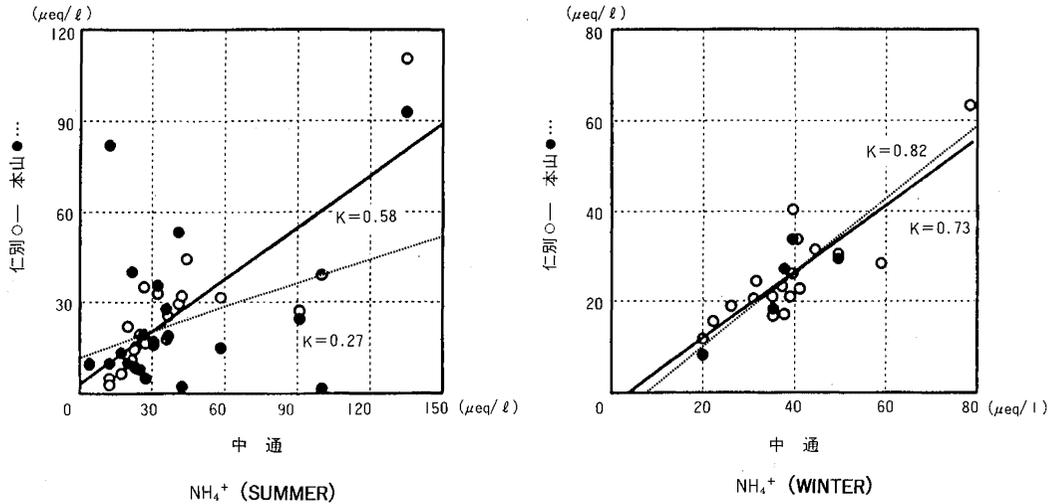


図9 地点間相関

表7 地点間相関

項目	地点	中通一本山			中通一仁別		
		データ数	相関係数R	傾きK	データ数	相関係数R	傾きK
nss-SO ₄ ²⁻	SUMMER	21	0.602**	0.43	22	0.826**	0.62
	WINTER	5	0.356	0.35	19	0.715	0.74
NO ₃ ⁻	SUMMER	21	0.869**	0.94	22	0.952**	1.04
	WINTER	5	0.830	1.21	19	0.938**	0.90
nss-Ca ²⁺	SUMMER	21	0.634**	0.24	22	0.824**	0.59
	WINTER	5	0.658	0.02	19	0.370	0.06
NH ₄ ⁺	SUMMER	21	0.349	0.27	22	0.832**	0.58
	WINTER	5	0.853	0.82	19	0.850**	0.73

**は危険率1%で有意

相関の有無及び傾きKについては、以下のよう考えることが出来る。

◎ (中通一本山の場合)

ここで、高所である本山では、ウオッシュアウトによる取り込みが無く、且つ2地点の降水のレインアウトによる濃度が等しいと仮定すると、中通でのウオッシュアウトによる取り込みが無い場合は、両地点の降水は全く同じ成分組成を持つことから、各成分濃度間の関係は、傾き；K=1、相関係数；R=1となる。また、中通での降水の成分濃度の半量がウオッシュアウトにより取り込まれた場合、

傾きK=0.5、相関係数R=1となる。すなわち、傾きKは、中通でウオッシュアウトにより取り込まれる成分割合が大きければ、Kの値は小さくなる。

相関係数Rは検体(降雨)毎のばらつき度合いを表す指標と考えられ、レインアウトによるばらつきは無いと仮定したことから、Rはウオッシュアウトにより取り込まれる量のばらつきを表すことになる。また、中通で、ウオッシュアウトにより取り込まれる成分の量、或いは比率が本山の濃度に対し一定とした場合、R=1となるから、Rが小さければウ

相関がある場合

- 傾きKが1に近いとき — レインアウトにより大部分が取り込まれている
- 傾きKが1より小さいとき — レインアウトとウォッシュアウトの両方の取り込み方が寄与している。Kが小さいほどウォッシュアウトの寄与が大きい。

※相関係数Rが小さいほどウォッシュアウトによる取り込みによる寄与が大きい。

相関がない場合

- ウォッシュアウトによる取り込みが大きな寄与をし、局地的に取り込みがおこっている。

ウォッシュアウトにより取り込まれる成分の量、或いは比率が本山の濃度に対し一定とした場合、 $R=1$ となるから、 R が小さければウォッシュアウトにより取り込まれる量、或いは比率が一定ではないと言える。さらに、全量に対しウォッシュアウトにより取り込まれる割合が大きければ、さらに R は小さくなり、局地的な取り込みの影響が大きいと考えられる。以上をまとめると、以下のように書き表すことができる。

◎ (中通—仁別の場合)

K の値は、中通と仁別のウォッシュアウトとレインアウトにより取り込まれたトータルの濃度差を表すと考えられる。すなわち、 K が1から離れれば離れるほど、ウォッシュアウトにより取り込まれる量に差があることを表す。

R については、中通—本山の場合と同じように考えることができ、局地的な取り込みの場合は R が小さくなる。

以上のように考えると、中通での降水成分の取り込みは、中通—本山の関係から、 $nss-SO_4^{2-}$ の夏期では、 $K=0.43$ ($R=0.602$) で、中通の降水成分の取り込みは、ウォッシュアウトによる取り込みが比較的大きな部分を占

めると考えられる。冬期も $K=0.35$ で相関が認められないことから、ウォッシュアウトによる取り込みが大きな寄与をし、局地的な取り込みが起きているものと考えられる。

NO_3^- では、夏期、冬期とも、 $K>0.9$ と1に近く、 $R>0.8$ と高いことから、レインアウトにより大部分が取り込まれていると考えられる。

$nss-Ca^{2+}$ の夏期では $K=0.23$ ($R=0.634$) で、中通でのウォッシュアウトによる取り込みが大きいと考えられる。冬期でも $K=0.02$ ($R=0.658$) と K が小さく、ウォッシュアウトによる取り込みが大きな寄与をし、中通地点での局地的な取り込みが起きているものと考えられる。

NH_4^+ では、夏期は $K=0.27$ で $R=0.349$ と相関が低いことから、ウォッシュアウトによる取り込みが大きな寄与をし、局地的な取り込みが起きているものと考えられる。一方、冬期では $K=0.82$ で $R=0.853$ と、 R も大きいことからレインアウトによる寄与が大きいと考えられる。

中通—仁別の関係からは、 NO_3^- が夏期、冬期とも $K>0.9$ で $R>0.93$ と高く、検体毎の濃度が良く似ていることがわかる。すなわち、前述のようにレインアウトによる取り込みを

示唆するものである。

nss-Ca²⁺では、冬期ではK=0.06でR=0.37と相関が無いことから、ウォッシュアウトによる局地的な取り込みと考えられる。

その他の成分では、傾きKは0.6~0.7前後で、Rは0.7以上を示し、2地点間で比較的高い相関がみられた。

以上をまとめると、中通での降水成分の取り込み方については、表8のようにまとめることができる。

組成比

非海塩性成分の組成比を、図10に示した。

夏期区分では、中通でアニオンが約55%、仁別62%、本山62%だった。一方、pHの低下を抑制する働きをするCa²⁺は中通10.5%で、仁別、本山でも8~9%を占め、3地点間の差は少なかったが、NH₄⁺は中通が32.5%、仁別26.8%、本山23.8%と地点間における差が大きかった。仁別、本山に比べ中通では、NH₄⁺の比率が高く相対的にアニオンの比率が減少する。

冬期区分では、中通ではアニオンが53%で、夏期55%とあまり差がなかった。一方、仁別73%（夏期62%）、本山79%（夏期62%）とpH

表8 中通での降水成分の取り込まれ方の寄与

	夏期	冬期
nss-SO ₄ ²⁻	ウォッシュアウト ∨ レインアウト	ウォッシュアウト ∨ レインアウト
NO ₃ ⁻	レインアウト	レインアウト
nss-Ca ²⁺	ウォッシュアウト	ウォッシュアウト
NH ₄ ⁺	ウォッシュアウト ∨ レインアウト	ウォッシュアウト ∧ レインアウト

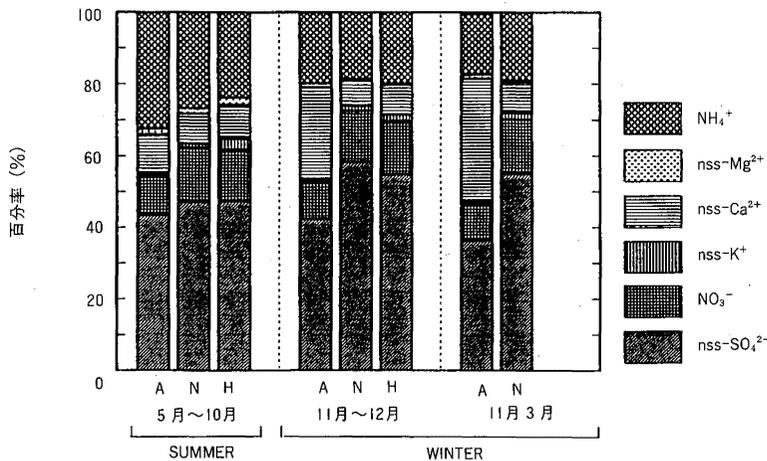


図10 非海塩性成分組成比

を低くするアニオン成分の比率が、仁別と本山で高くなっていた。

仁別では、11月～3月区分と11月～12月区分の間で組成比に差がないが、中通における nss-Ca^{2+} は、11～12月区分では25.7%であったものが、11～3月区分では34.6%と高くなり、 nss-SO_4^{2-} 、 NO_3^- はそれぞれ42.4%から36.7%、10.5%から9.9%に低下している。

4 重回帰分析

降水成分がpHにどのように影響しているかを検討するために、検体毎の当量イオン濃度を用い、季節毎に重回帰分析(変数増減法、2% F値による打ち切り)を行った結果を以

下に示す。目的変数を H^+ 、説明変数を海塩粒子量として Na^+ 及び非海塩性成分量として nss-SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 nss-K^+ 、 nss-Ca^{2+} 、 nss-Mg^{2+} 、 NH_4^+ を用いた。

夏期区分では、各地点ともpHを高める成分としては、 nss-Ca^{2+} と NH_4^+ が、また低下させる成分は、 nss-SO_4^{2-} と NO_3^- が作用している。偏回帰係数の絶対値の大きさの比較から、その寄与は、中通、本山では $\text{nss-Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+$ だったが、仁別では $\text{NH}_4^+ > \text{nss-Ca}^{2+}$ である。

冬期の中通では、 nss-Ca^{2+} がpHに大きく影響を与えている。仁別では、 NO_3^- 、 nss-SO_4^{2-} がpHを低め、 nss-Ca^{2+} がpHの低下を抑えている。本山では、 nss-SO_4^{2-} 、 NO_3^- がpHを低

夏期

$$\text{中通 } \text{H}^+ = 3.82 - 0.37 [\text{nss-Ca}^{2+} (-2.05)] - 0.20 [\text{NH}_4^+ (-1.09)] \\ + 0.22 [\text{nss-SO}_4^{2-} (1.68)] + 0.42 [\text{NO}_3^- (1.18)]$$

$$R^2 = 0.677$$

(R^2 は自由度再調整済決定係数、[]の中の()内の数値はその成分の偏回帰係数。以下同様)

$$\text{仁別 } \text{H}^+ = 6.22 - 0.61 [\text{NH}_4^+ (-1.05)] - 0.26 [\text{nss-Ca}^{2+} (-0.60)] - 0.07 [\text{Na}^+ (-0.22)] \\ + 0.51 [\text{nss-SO}_4^{2-} (1.26)] + 0.38 [\text{NO}_3^- (0.51)]$$

$$R^2 = 0.808$$

$$\text{本山 } \text{H}^+ = 0.91 - 0.64 [\text{nss-Ca}^{2+} (-1.13)] - 0.33 [\text{NH}_4^+ (-0.71)] \\ + 0.47 [\text{nss-SO}_4^{2-} (1.27)] + 0.43 [\text{NO}_3^- (0.62)]$$

$$R^2 = 0.888$$

冬期

$$\text{中通 } \text{H}^+ = 15.44 - 0.10 [\text{nss-Ca}^{2+} (-0.74)]$$

$$R^2 = 0.703$$

$$\text{仁別 } \text{H}^+ = 3.19 - 1.03 [\text{nss-Ca}^{2+} (-7.24)] \\ + 1.21 [\text{NO}_3^- (5.17)] + 0.29 [\text{nss-SO}_4^{2-} (2.65)]$$

$$R^2 = 0.890$$

$$\text{本山 } \text{H}^+ = -6.84 - 0.04 [\text{Na}^+ (0.38)] \\ + 0.63 [\text{nss-SO}_4^{2-} (1.16)] + 0.16 [\text{NO}_3^- (0.11)]$$

$$R^2 = 0.999$$

めるが、pHを高くする成分としては、海塩粒子の指標であるところの Na^+ が作用し、 nss-Ca^{2+} はpHに影響していない。海塩粒子がpHに影響を与えることについては、海水のpHが8.3と高い値である為か、或いは海塩粒子が運ばれ易い条件の時に、同じ方向からpHの低下を抑制するような成分が運ばれてくるということも考えられるが、今回用いたデータ数 ($n=5$) が少ないことと偏回帰係数の絶対値が0.38と小さいことから、この点については、十分な検討が必要と思われる。

5 まとめ

秋田市街地における降水の酸性化機構を把握するために、本年度は新たに高所で、且つ人為的影響の少ない測定地点として、本山山頂を追加し調査研究を実施した。その結果、秋田市街地での降水の特性について、以下の様な知見を得た。

- 1) 降水中の非海塩性成分量は、夏期では中通 $107.4\mu\text{eq}/\ell$ 、仁別 $84.0\mu\text{eq}/\ell$ 、本山 $80.3\mu\text{eq}/\ell$ 、冬期では中通 $176.6\mu\text{eq}/\ell$ 、仁別 $111.3\mu\text{eq}/\ell$ 、本山 $104.2\mu\text{eq}/\ell$ と中通の降下量が多く、特に冬期に各地点とも降下濃度が増加した。
- 2) 中通での、非海塩性成分のウオッシュアウトによる取り込みは、夏期には nss-SO_4^{2-} 、 nss-Mg^{2+} 、 nss-Ca^{2+} 、 NH_4^+ 、冬期では nss-SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 nss-Ca^{2+} 、 nss-Mg^{2+} 、 NH_4^+ と推測できた。
- 3) 地点間の相関散布図を描くことにより、以下のことが推測された。

nss-SO_4^{2-} は、夏期、冬期ともウオッシュアウト>レインアウトによる複合的な取り込みがされている。

NO_3^- は、夏期、冬期ともレインアウト

により取り込まれている割合が大きい。

nss-Ca^{2+} は、夏期、冬期ともウオッシュアウトによる取り込みの寄与が大きく、局地的な取り込みがされていると考えられた。

NH_4^+ は、夏期はウオッシュアウトによる取り込みの寄与が大きいが、冬期はレインアウトによる取り込みの寄与が大きいと考えられた。

- 4) 重回帰分析の結果から、夏期では各地点とも nss-Ca^{2+} 、 NH_4^+ がpHの低下を抑制する方向に、 nss-SO_4^{2-} 、 NO_3^- はpHを低下させる方向に寄与している。そしてその寄与は、中通と本山では $\text{nss-Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+$ だったが、仁別では $\text{NH}_4^+ > \text{nss-Ca}^{2+}$ だった。

また、冬期における中通と仁別では、pHの低下を抑制する成分として nss-Ca^{2+} の寄与が高いのに対し、本山では、 nss-Ca^{2+} が寄与していない。一方、pHを低下させる成分として、仁別と本山では、 nss-SO_4^{2-} 、 NO_3^- が寄与しているのに対し、中通では、これらの成分の寄与は認められなかった。

- 5) 今回の解析では、中通が各地点にどの程度影響を与えているかまで、解析するに至らなかった。今後は、降水中の成分の取り込み機構をより明確にし、非海塩性成分の主たる発生源と考えられる中通が、近郊の地点にどの程度影響を及ぼしているかを解明することが必要かと考えられる。

参考文献

- 1) 齊藤 学ほか：秋田県環境技術センター年報, No12, 94 (1984)
- 2) 齊藤 学ほか：秋田県環境技術センター

年報, No13, 95 (1985)

3) 齊藤 学ほか：秋田県環境技術センター
年報, No16, 55 (1988)

4) 井島 辰也ほか：秋田県環境技術センタ
一年報, No18, 64 (1990)