

札幌市における酸性雨及び酸性雪調査 —雨水、雪のpHとイオン成分の地域特性—

Studies on Acid Rain and Snow in Sapporo —Regional Characteristics of pH and Ionic Components in Rainwater and Snow—

伊藤 正範 鈴木 寿一 塩田 恒雄
前田 博之 富所 謙吉 高杉 信男

要 旨

近年、雨水、雪の酸性化、いわゆる酸性雨現象とその被害が社会的な問題となっており、本市においても昭和59年より調査・監視に努めて来ている。今回はこの一環として、地域的な観点から実態を把握するため昭和62年2月、7月及び11月に市内11地点を対象に一斉調査を実施した。

その結果として、雨水、雪のpHは、同一市内にもかかわらず地域差が顕著に認められ、市街地より郊外で低い傾向を示した。このpHの地域差は、主に人為発生源由来の NO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等のアニオンと道路粉じん等の土壌由来の Ca^{2+} との成分割合の違いにより生じており、特に本市の特徴として、2月（降雪期）、7月（降雨期）は、人為発生源由来の Cl^- と、土壌等由来の Ca^{2+} の成分割合が大きく関与していたものと考えられた。

また、pHやイオン成分等が、各調査時期を通して同様の特徴を示す地点は少く、時期的変化も大きかったが、これは、主に風向、風速等の気象条件の季節的変化が関与していたものと考えられた。

1 緒 言

近年、雨水の酸性化、いわゆる酸性雨現象が、自然環境、生態系などに被害をもたらし、社会的な問題となっている。

この現象は、 NO_x 、 SO_x 等の大気汚染物質が大気中で移流拡散していくうちに酸化され、雨水等に取り込まれることにより発生するものと考えられている。¹⁾そして、一般的には、雨水の他、雪、みぞれ、霧などのpH5.6以下のものが酸性雨と総称されている²⁾が、主に被害に結びつき易

いのはpH4以下の強酸性のものとされている。

この現象による被害状況を大別すると、北欧、北米の森林の枯渇、及び、湖沼における魚介類の減少、死滅等の広範囲に及ぶ被害例³⁾に代表される広域型と、東京都⁴⁾、伊勢崎市⁵⁾等で降雨時に発生した目や皮膚の痛みの訴えなどの局地的な被害例に代表される地域型とに分類し得るであろう。そして、特に本市を含め、自動車、ビル暖房などに起因する都市型の大気汚染を受ける地域は、汚染が著しく進行した場合、局地的な地域型

の酸性雨被害の発生が問題になるものと考えられる。

幸いにも、本市においては、未だ、その発生事例を経験していないが、昭和59年より酸性雨被害の未然防止を主目的として、定常的に酸性雨調査を実施し監視に努めてきている。⁶⁾

今回は、この調査の一環として、経時的な観点よりも、むしろ地域的、局地的な観点に重点を置き、酸性雨の他、北国で特に問題となる酸性雪も含めて、それらの実態を把握し、地域別評価を試みるため、昭和62年2月の降雪期、7月の降雨期、及び11月の降雨から降雪へと変化する時期の3回に渡って市内11地点を対象として一斉調査を実施し、若干の知見が得られたので報告する。

2 方法

2-1 調査時期

- 昭和62年2月17～18日(降雪期)
- “ “ 7月6～7日(降雨期)
- “ “ 11月16～19日(降雨から降雪への
転換期)

2-2 調査地点

札幌市の地形は、市街地が発展してきた豊平川扇状地を中心として、北東部に展開する石狩川下流河川流域の石狩低地帯、南西部一帯の山岳地、南東部の波状に連なる丘陵・台地の4つに区分されている。⁷⁾ 今回の調査地点は、表-1及び図-1に示すとおり、交通量、建物も多い市街地を代表して各保健所を、山地を代表して円山公園、札幌芸術の森を、石狩低地帯を代表して篠路小学校、北海道工業大学を、丘陵、台地を代表して野幌森林公園を選択した。

2-3 試料の採取方法

- 2月…… 17日夜に降った新雪部分を積雪の表層からポリビンに採取し、融雪後、ろ過して試料に供した。
- 7月…… 6日に設置したロード付ポリビンに6

表-1 調査地点

市街地	1	北保健所	北区北25条西6丁目
	2	東保健所	東区北10条東7丁目
	3	白石保健所	白石区本郷通3丁目
	4	豊平保健所	豊平区平岸6条10丁目
	5	南保健所	南区真駒内幸町1丁目
	6	西保健所	西区琴似2条7丁目
郊外	7	円山公園	中央区宮ヶ丘
	8	篠路小学校	北区篠路4条9丁目
	9	野幌森林公園	白石区小野幌53-2
外	10	北海道工業大学	西区前田419
	11	札幌芸術の森	南区常盤75

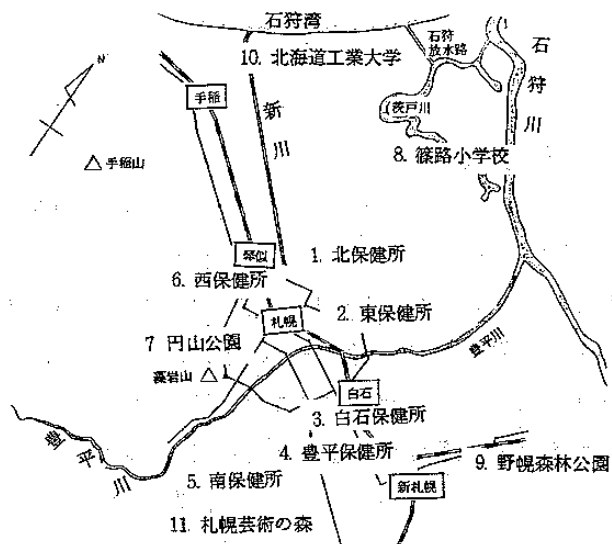


図-1 調査地点図

日夕方から7日朝までの一降雨を採取し、ろ過して試料に供した。

- 11月…… 16日に設置したロード付ポリビンに、17日午後の降雨及び19日午前の降雪を採取し、融雪後、ろ過して試料に供した。尚、ろ過については、すべて0.45μmのメンブランフィルターを用いて吸引ろ過した。

2-4 分析項目及び分析方法

表-2のとおりである。

表-2 分析項目及び試験方法

分析項目	分析方法
pH	ガラス電極法
電気伝導率 (EC)	導電率計による
塩素イオン (Cl ⁻)	イオンクロマト法
硝酸イオン (NO ₃ ⁻)	イオンクロマト法
硫酸イオン (SO ₄ ²⁻)	イオンクロマト法
アンモニウムイオン (NH ₄ ⁺)	インドフェノール法
カルシウムイオン (Ca ²⁺)	ICP発光分析法
マグネシウムイオン (Mg ²⁺)	ICP発光分析法
ナトリウムイオン (Na ⁺)	ICP発光分析法
カリウムイオン (K ⁺)	ICP発光分析法

3 結果及び考察

本市における地域別の雨水及び雪(以下雨水等)のpH, EC及びイオン成分の分析結果は、表-3及び図-2に示すとおりであった。

3-1 pHの地域的・時期的特徴

調査結果より、全地点の雨水等の平均値は、2月が4.87, 7月が5.21, 11月が5.58と11月が比較的高い値を示していた。又、各地域間のpHのばらつき範囲(最大最小幅)は、2月が1.50, 7月が1.27, 11月が2.19といずれの時期も大きく、同一市内にもかかわらず、地域差は大きいようである。さらに詳細にみると図-3に示すとおり、7月は、4.32と低いpH値を示したNo.5以外の地点では、5.01~5.59の範囲内(データ数n=10, 標準偏差 σ_{n-1} = 0.200)に集中していたが、2月、11月はそれぞれ σ_{n-1} 0.419, 0.798 (n=11)と地域間の変動が大きく、市街地より郊外の方が低いpHを示す地点が多かった。地点別にみると表-3から、全時期を通して常に平均値より高い値を示したのは市街地にあるNo.4, 6であり、又、11月には、全データの最大値6.90を示したNo.1をはじめとして、No.2, 3, 4がpH 6以上の高い値となっていた。

これに対し、全時期を通して低い値を示したのは郊外東部に位置するNo.8, 9であり、又、2月には、郊外北部のNo.10で全データ中の最小値4.15を示していた。

以上のことから、pHは、地点別に見ると、全時期を通して常に同様の特徴を示す地点は少ないが、概ね市街地より郊外の方が低くなる傾向があり、特に、郊外の北部から東部にかけて低い値を示し易い傾向があった。

3-2 ECの地域的・時期的特徴

ECは、水中の溶存イオン総量にほぼ比例し、測定法も簡便であるため、雨水等に含まれるイオン成分総量の多少を予測する指標として有効と考えられている。⁸⁾

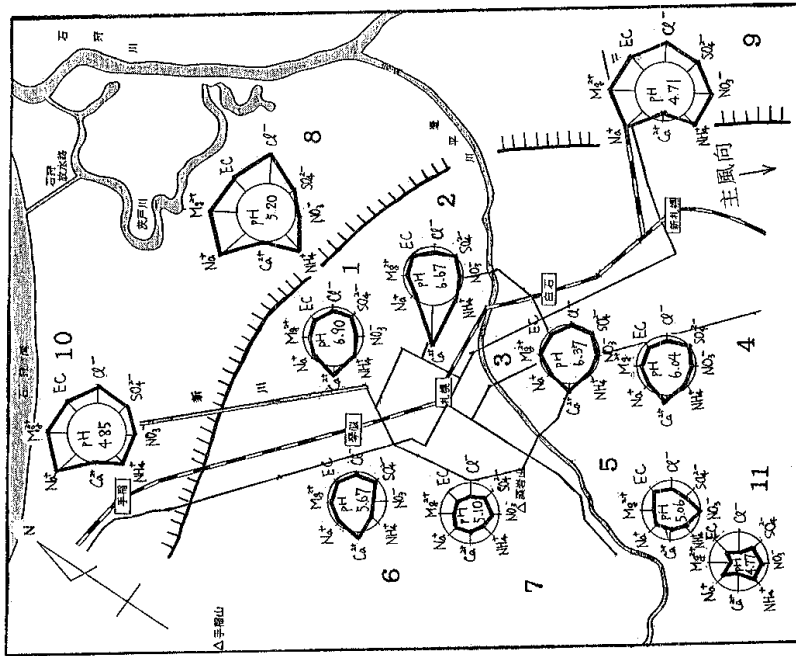
今回の調査結果より、平均値は、7月が119 $\mu\text{S}/\text{cm}$ と低く、次に2月の156 $\mu\text{S}/\text{cm}$ であったが、11月には25.9 $\mu\text{S}/\text{cm}$ と7月の倍以上の値を示していた。地点別にみると、図-4のとおり、時期による変動の大きかった地点は、郊外のNo.8, 9, 10であったが、これは、11月に各地点とも40 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 前後の比較的大きな値を示したことによるが、さらにNo.10は常に各時期の平均値を超える値となっていた。これに対して、同じく郊外のNo.7, 11の時期的変動は小さく全時期を通して小さい値を示していたが、特にNo.11は7.09~13.4 $\mu\text{S}/\text{cm}$ と小さく、7, 11月は各時期の最小値を示しており、市内では、比較的汚染を受けにくい地点と考えられた。また、市街地についてはNo.5が7月にその時期の最大値28.1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ と顕著な特徴を示したが、他のすべての地点間には、大差がなかった。

以上のとおり、ECについては、時期的変化の大きい地域、及び、変化の小さく、かつ、低値を示す地域等の顕著な特徴を示す地域は、市街地より郊外に目立つ傾向が認められた。

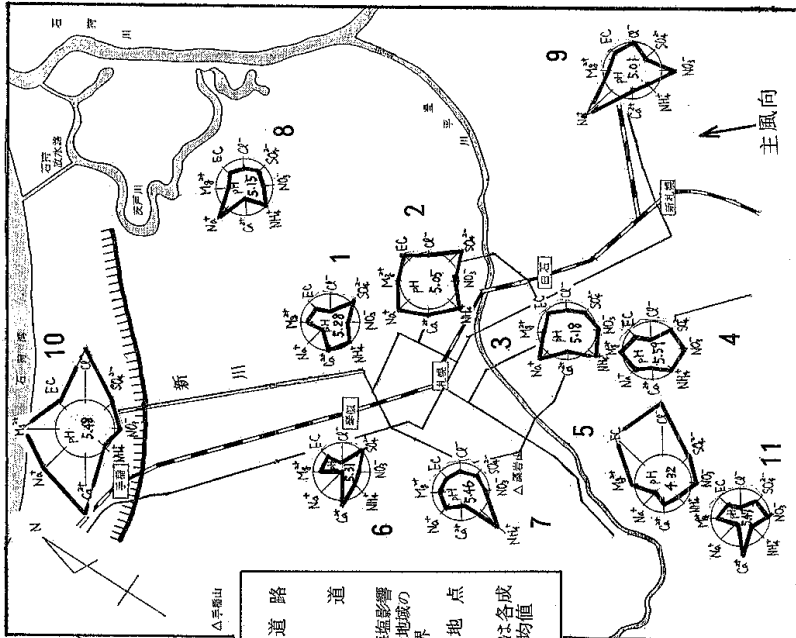
表-3 雨水、雪の地点別PH, EC及びびオン成分

調査地点No.	調査地点名	PH		EC μS/cm		Cl ⁻ μg/ml		NO ₃ ⁻ μg/ml		SO ₄ ²⁻ μg/ml		NH ₄ ⁺ μg/ml		Ca ²⁺ μg/ml		Mg ²⁺ μg/ml		Na ⁺ μg/ml		K ⁺ μg/ml												
		2月	7月	11月	2月	7月	11月	2月	7月	11月	2月	7月	11月	2月	7月	11月	2月	7月	11月	2月	7月	11月										
		2月	7月	11月	2月	7月	11月	2月	7月	11月	2月	7月	11月	2月	7月	11月	2月	7月	11月	2月	7月	11月										
1	北保健所	4.63	5.28	6.90	14.3	8.78	21.4	0.94	0.26	3.8	0.62	0.27	0.44	0.66	1.5	1.9	0.12	0.22	0.37	0.17	0.42	0.91	0.10	0.03	0.21	0.22	0.06	1.7	<0.1	0.04	0.20	
2	東保健所	4.73	5.05	6.67	13.5	14.1	25.7	0.93	0.55	3.6	0.71	0.43	0.44	0.69	2.0	2.4	0.15	0.31	0.40	0.32	0.51	1.6	0.11	0.04	0.22	0.25	0.28	1.5	<0.1	0.15	0.20	
3	白石保健所	5.04	5.18	6.37	13.7	10.6	24.2	1.2	0.45	4.2	0.71	0.52	0.48	0.96	1.3	2.1	0.21	0.28	0.31	0.50	0.32	0.84	0.13	0.03	0.25	0.30	0.24	2.0	<0.1	0.13	0.18	
4	豊平保健所	5.65	5.59	6.04	7.66	9.18	21.0	0.68	0.22	3.5	0.41	0.52	0.48	0.73	1.4	2.3	0.15	0.22	0.30	0.45	0.25	0.65	0.10	0.04	0.20	0.15	0.17	1.4	<0.1	0.04	0.12	
5	南保健所	5.14	4.32	5.06	10.8	28.1	20.3	0.99	1.7	2.9	0.47	0.62	0.51	0.86	1.7	1.3	0.14	0.16	0.26	0.31	0.29	0.43	0.12	0.04	0.14	0.40	0.07	1.0	<0.1	0.04	0.11	
6	西保健所	5.35	5.31	5.67	12.8	7.95	22.8	1.3	0.19	4.0	0.47	0.27	0.58	1.2	1.3	2.0	0.19	0.14	0.20	0.69	0.48	0.87	0.16	0.03	0.22	0.53	0.01	1.9	<0.1	0.03	0.31	
7	円山公園	4.91	5.46	5.10	12.9	8.28	15.7	1.1	0.42	2.3	0.44	0.43	0.42	0.86	1.1	1.6	0.19	0.41	0.19	0.32	0.24	0.32	0.13	0.03	0.13	0.43	0.14	1.1	<0.1	0.04	0.11	
8	篠路小学校	4.43	5.15	5.20	23.7	9.91	42.3	2.1	0.42	9.1	0.86	0.32	0.64	0.96	1.1	2.7	0.13	0.23	0.59	0.16	0.19	0.71	0.18	0.02	0.48	0.70	0.24	4.2	<0.1	0.03	0.68	
9	野幌森林公園	4.71	5.01	4.71	14.7	11.0	41.2	1.1	0.59	7.3	1.1	0.72	0.78	0.69	0.86	3.3	0.23	0.16	0.57	0.36	0.29	0.47	0.11	0.03	0.45	0.23	0.42	3.3	<0.1	0.17	0.27	
10	北海道工業大学	4.15	5.48	4.85	36.3	15.8	36.7	3.2	1.7	6.6	0.53	0.60	0.61	1.2	1.8	2.9	0.13	0.20	0.47	0.22	1.3	0.62	0.17	0.08	0.41	0.67	0.36	3.2	<0.1	0.18	0.37	
11	札幌芸術の森	4.88	5.47	4.77	11.0	7.09	13.4	1.1	0.15	1.1	0.22	0.43	0.41	0.63	0.98	1.3	0.09	0.09	0.24	0.17	0.53	0.15	0.12	0.03	0.05	0.37	0.03	0.55	<0.1	0.04	0.07	
最大値		5.65	5.59	6.90	36.3	28.1	42.3	3.2	1.7	9.1	1.1	0.72	0.78	1.2	2.0	3.3	0.23	0.41	0.59	0.69	1.3	1.6	0.18	0.18	0.08	0.48	0.70	0.42	4.2	<0.1	0.18	0.68
最小値		4.15	4.32	4.71	7.66	7.09	13.4	0.68	0.15	1.1	0.22	0.27	0.41	0.63	0.86	1.3	0.09	0.09	0.19	0.16	0.19	0.15	0.10	0.02	0.05	0.15	0.01	0.55	<0.1	0.03	0.07	
平均値		4.87	5.21	5.58	15.6	11.9	25.9	1.3	0.60	4.4	0.59	0.47	0.53	0.86	1.4	2.2	0.16	0.22	0.35	0.33	0.44	0.71	0.13	0.04	0.25	0.39	0.18	2.0	<0.1	0.08	0.24	

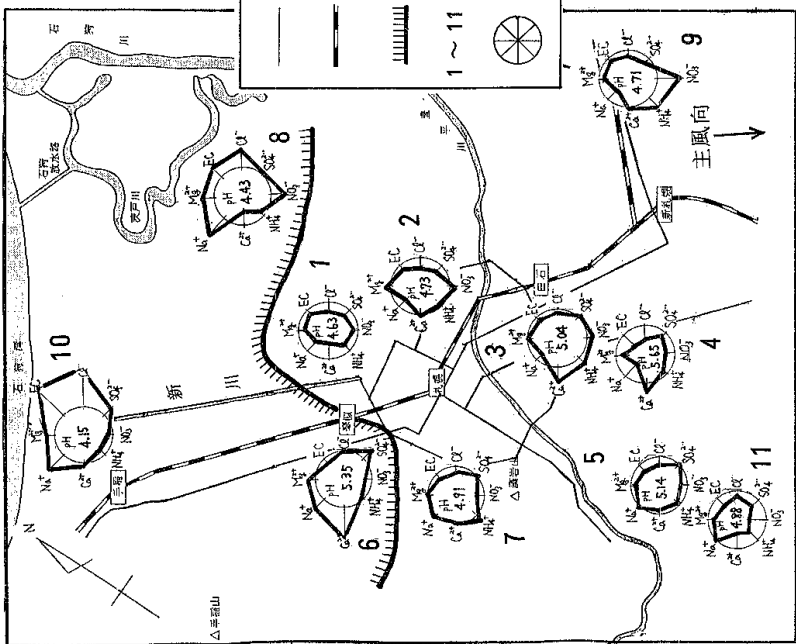
11月



7月



2月



図一2 各時期の雨水、雪の地点別成分円盛標

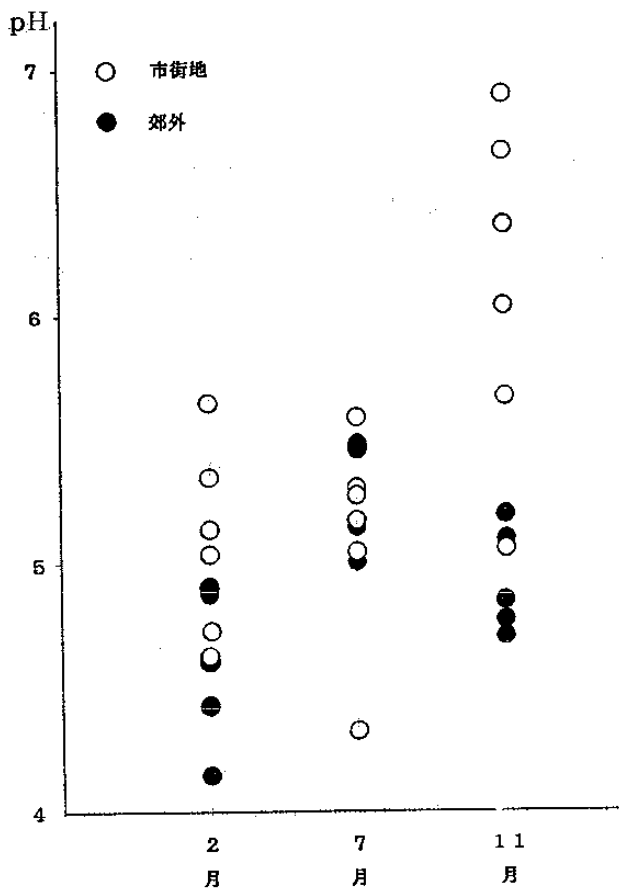


図-3 時期別 pH のばらつき

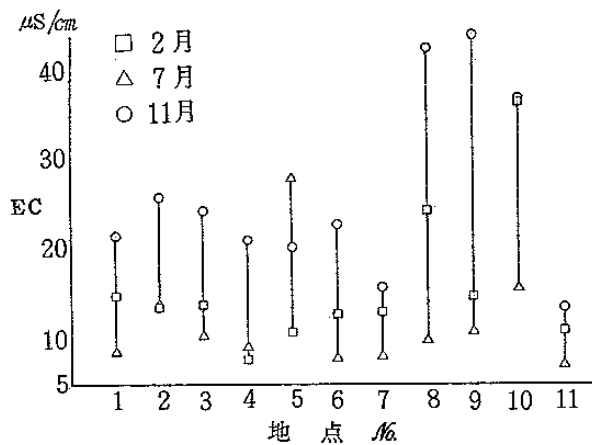


図-4 地点別 EC のばらつき

3-3 各イオン成分の地域的・時期的特徴

今回、測定した Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , 及び、pH 値より換算

した H^+ は、一般的に雨水等に溶解されるイオン成分を構成する主成分とされているが、これらの9種のアニオン、カチオンのイオン当量から求めたイオンバランス及び、ECの実測値と理論計算値の比は、表-4のとおり、ほとんどが、0.8~1.2の範囲に留まり、測定値の信頼性はほぼ許容されるものと判断された。⁹⁾

図-2に示しておいたとおり、各イオン成分の各時期の地点別円座標から顕著な特徴を示していた地点をあげると、市内最南部地点の No. 11 は各時期を通して前述のECを始めとしてほとんどのイオン成分が、各項目の平均値を示す円周内に収まっており、各イオン成分量からも汚染を受けにくい地域であることが推定された。これに対して、市内最北部地点の No. 10 は、各時期を通してほとんどのイオン成分が円周外に出ており、雨水等内へのイオン性物質の取込みの大きい地域であることが推定された。

表-4 イオンバランス及びECのチェック

確認項目 調査月 地点No.	イオンバランス T-C/T-A			電気伝導率 チェック ECcal./ECobs.		
	2月	7月	11月	2月	7月	11月
1	1.12	1.06	1.04	0.97	0.86	0.98
2	1.20	1.09	1.20	0.96	0.83	0.91
3	1.06	1.14	1.00	0.85	0.84	0.94
4	1.16	0.88	0.92	0.86	0.70	0.95
5	1.07	0.84	0.88	0.88	0.92	0.86
6	1.20	1.06	1.00	0.78	0.85	0.97
7	1.21	1.13	0.91	0.91	0.87	1.00
8	1.05	1.06	0.97	0.98	0.77	1.03
9	1.09	1.25	0.92	0.99	0.90	1.02
10	1.06	1.12	0.98	1.04	0.93	1.03
11	1.11	1.21	1.04	0.95	0.82	1.04

注) T-C 総カチオン量 meq/l
 T-A 総アニオン量 meq/l
 ECcal. 電気伝導率の理論計算値 $\mu\text{S}/\text{cm}$
 ECobs. 電気伝導率の実測値 $\mu\text{S}/\text{cm}$

3-3-1 海塩粒子の影響

雨水等に含まれるイオン成分は、海塩粒子、土壌粒子等の自然発生源由来のものと、工場、暖房、自動車等の排気ガス、粉じん等の人為発生源由来のものに大別できる。

本市においては、近郊に石狩湾を控えていることから、雨水等は自然発生源由来の海塩粒子による影響を受けやすいものと考えられる。時期別の海塩粒子による影響については、一般的に、地域によって土壌等による影響も若干受ける場合もあるが、概ねその大部分が海塩粒子由来とされている Na^+ に着目してみた。図-5 に示すとおり、 Na^+ は、全体的に7月が最も少なく、次いで、2月が7月よりやや多い程度であったが、11月はこれらの時期に比較してかなり多く、時期的には、11月に強く海塩の影響を受けていたことが推定された。

次に、地域別の海塩粒子による影響について述べると、雨水等に含まれるイオン成分の中でも特に Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、及び Mg^{2+} は、海塩粒子中に多く存在することから、雨水等のイオン成分としてこれらの4種のアニオン、カチオンが同時に大きな値を示す地点は、その時期内において、他地点よりも海塩粒子の影響を強く受けていたものと考えてよいであろう。このことから、各時期毎について、上述の4種のアニオン、カチオンがすべてその時期の平均値を超えた地点、言いかえると、これらがすべて図-2 に示した円座標の円周外に位置している地点は、2月がNo 6, 8, 10, また、7月がNo 10, さらに11月がNo 8, 9, 10 となっていた。これらの地点を中心到他地点との概ねの境界を図-2 に太い曲線で示したが、この曲線は、顕著な海塩粒子の影響を受けた地域の推定境界を表わしている。そして、これらの図から、2月は、市内北部から北西部、11月は市内北部から南東部にかけて広範囲に渡って他地域より顕著な海塩粒子の影響を受けていたが、7月

は海の近くのみであったことが推定された。さらに、各地点の海岸線からの距離と Na^+ 濃度との相関関係について調べたところ、各時期とも相関は認められなかった。しかし、11月は、図-6 に示すとおり、内陸部でありながら海塩粒子の影響の強い地点として推定された市南東部のNo 9を除

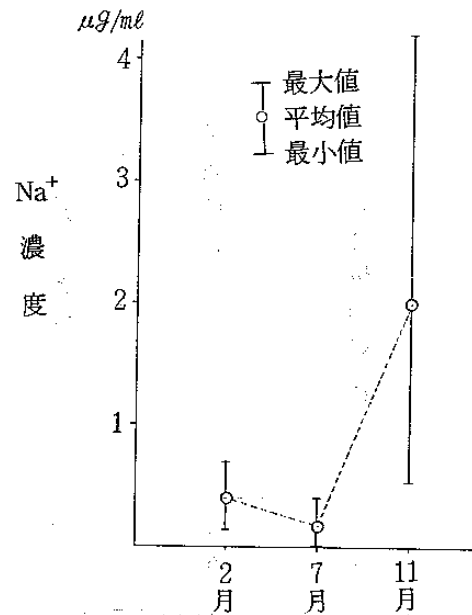


図-5 時期別の Na^+

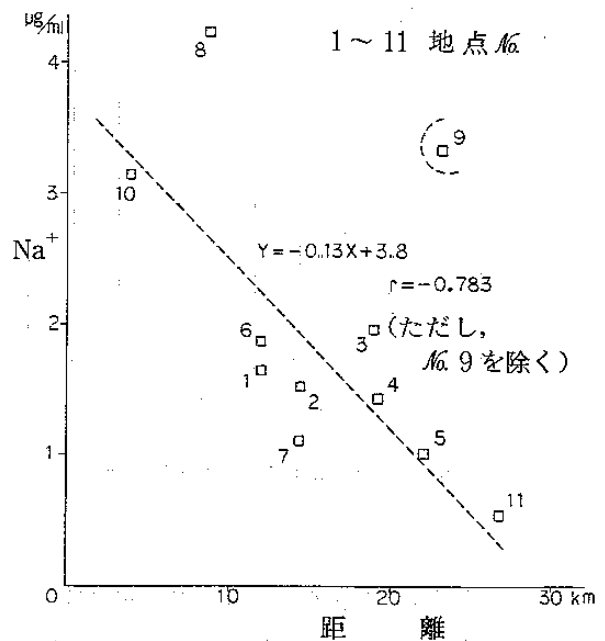


図-6 11月における Na^+ と海岸線からの距離の関係

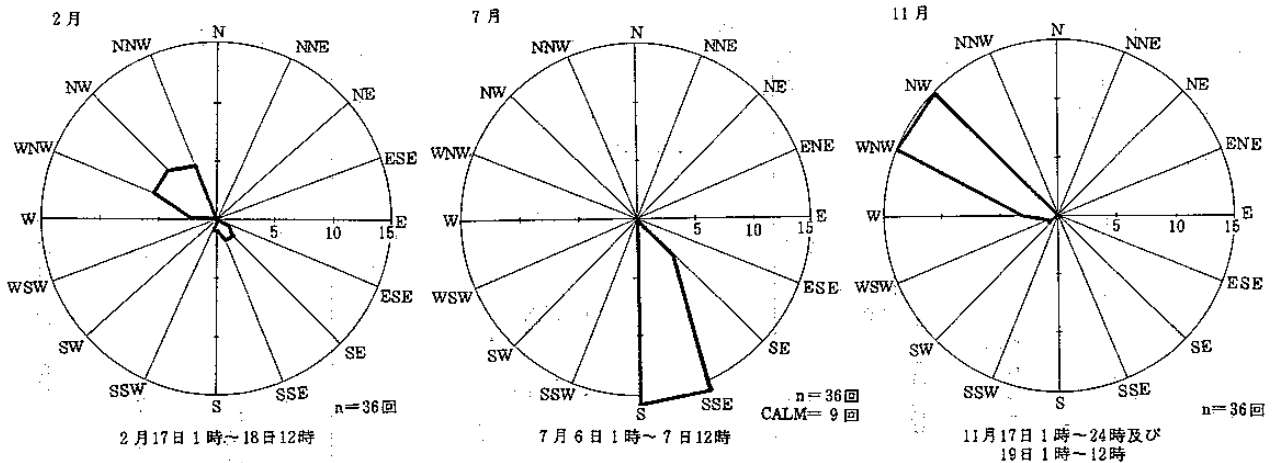


図-7 テレビ塔90m地点における風配図

き、他の10地点について、この相関関係を調べてみたところ、1%危険率で負の相関が認められた。このことから、11月は東部を除く市内地域において、北部海岸線から南部山地に向かい海塩粒子の影響が弱くなっていく傾向があることも推定された。

各時期の風向、風速等の気象条件については、図-7に示すとおり、2月、11月の主風向が北西方面からの海風、7月が南方面からの陸風であり、さらに、降雪前から降雪時を通しての各時期の風速の平均値が2月は 1.8 m/sec 、11月はその3倍以上速い値 5.8 m/sec であったが、7月は、2、11月の逆方向に 7.8 m/sec とより大きな値を示していた。これらのことは11月の風が内陸に向けて最も海塩粒子を移流拡散させやすい気象条件であったのに対して、7月は、逆に内陸への海塩粒子の拡散を抑制するような気象条件となっていたことを示しており、前述してきた海塩粒子の影響の時期別、地域別変化によく一致していた。

以上のことから、雨水等に含まれる海塩粒子由来成分の地域別濃度分布は時期によりその様相を変化させるが、風向、風速等の気象条件は、この変化に大きく関与しているものと推定された。

3-3-2 人為発生源由来物質の影響

主に人為発生源由来とされるイオン成分のうち NO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} は雨水等の酸性化に関与する物質とされている。¹⁰⁾しかし、雨水等に含まれる Cl^- 、 SO_4^{2-} は、人為発生源由来のもの他に、酸性化に関与しない海塩粒子由来のものも多く含まれていることから、分析値は、これらの総和として定量される。よって、これらの分析値から直接に酸性化との関係を論ずることは、必ずしも妥当とは言えないようである。

この観点から、 Na^+ をすべて海塩粒子由来のイオン成分と仮定して、海水の Cl^- 、 SO_4^{2-} と Na^+ ¹¹⁾の成分比から求めた海塩粒子由来の Cl^- 、 SO_4^{2-} の算出値をそれぞれの定量値から差引いた量を exCl^- 、 exSO_4^{2-} ¹²⁾として表-5に示し人為発生源由来の量の推定値とした。

まず、時期別の NO_3^- 、 exCl^- 、 exSO_4^{2-} の最大、最小及び平均値をみると、各成分とも時期による顕著な差は認められなかった。

次に地域別の特徴を調べると、図-8のとおり NO_3^- については、市街地は各時期を通して各地点とも一様な値を示しており、郊外もほぼ同様な傾向であったが、南東部のNo.9で各時期ともそれぞれの最大値をとり若干の特徴を示していた。

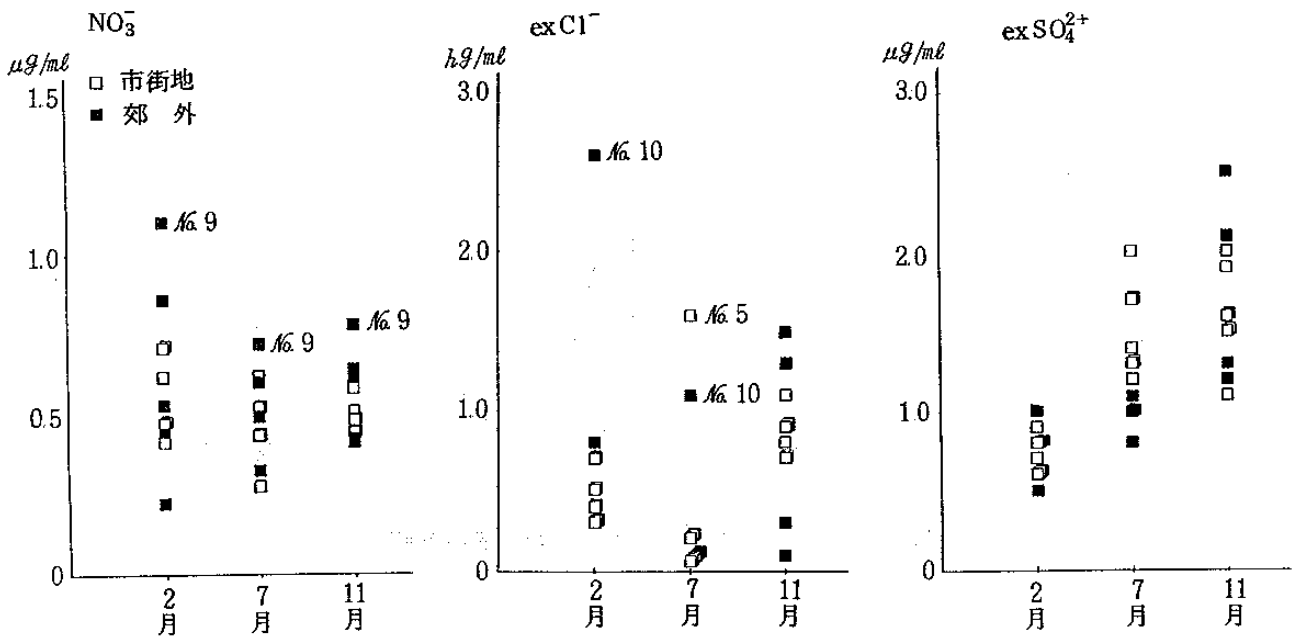


図-8 酸性化関与物質のばらつき

表-5 非海塩粒子由来の成分の推定濃度

地域	No.	調査地点名	調査月	exSO ₄ ²⁻ μg/ml			exCl ⁻ μg/ml			exCa ²⁺ μg/ml		
				2月	7月	11月	2月	7月	11月	2月	7月	11月
市街地	1	北保健所		0.6	1.4	1.5	0.5	0.2	0.8	0.2	0.4	0.9
	2	東保健所		0.6	2.0	2.0	0.5	<0.1	0.9	0.3	0.5	1.6
	3	白石保健所		0.9	1.2	1.6	0.7	<0.1	0.7	0.5	0.3	0.8
	4	豊平保健所		0.7	1.3	1.9	0.4	<0.1	0.9	0.4	0.2	0.8
	5	南保健所		0.8	1.7	1.1	0.3	1.6	1.1	0.3	0.3	0.4
	6	西保健所		1.1	1.3	1.5	0.3	0.2	0.7	0.7	0.5	0.8
郊外	7	円山公園		0.8	1.1	1.3	0.3	0.2	0.3	0.3	0.2	0.3
	8	篠路小学校		0.8	1.0	1.6	0.8	<0.1	1.5	0.1	0.2	0.6
	9	野幌森林公園		0.6	0.8	2.5	0.7	<0.1	1.3	0.4	0.3	0.3
	10	北海道工業大学		1.0	1.7	2.1	2.6	1.1	0.9	0.2	1.3	0.5
	11	札幌芸術の森		0.5	1.0	1.2	0.4	0.1	0.1	0.2	0.5	0.1
最大値				1.1	2.0	2.5	2.6	1.6	1.5	0.7	1.3	1.6
最小値				0.5	0.8	1.1	0.3	<0.1	0.1	0.1	0.2	0.1
平均値				0.8	1.3	1.7	0.7	0.3	0.8	0.3	0.4	0.6

exCl⁻については、市街地は、7月に南部のNo.5で大きな値を示し、郊外は、2,7月とも北部のNo.10で大きな値を示したが、両地域とも狭小な範囲に留まっていたものと考えられ、その他の地域は、ほぼ同様であった。exSO₄²⁻については、7月に、郊外より市街地に比較的大きな値が集中している傾向が認められたが、地点別の特徴は、各時期を通して認められなかった。

以上のことから、雨水等の酸性化に関与する人為発生源由来のNO₃⁻、Cl⁻、SO₄²⁻については、NO₃⁻が郊外南東部、Cl⁻が時期により郊

外北部及び市街地南部で局地的に増加するが、ほとんどの地域はほぼ一様と考えられ、また、SO₄²⁻も7月は、若干、市街地が郊外より増加する傾向を示したが、他の時期はほぼ一様と考えられた。

3-4 pH, EC及び各イオン成分間の関係

pH, EC及び各イオン成分間の関係を知るために、表-6に示すとおり、各時期毎に各イオン成分等の相関行列を求めてみた。

その結果、各時期で項目間の相関関係が最も多く認められるのは11月であり、次いで2月、7月となっていた。

3-4-1 各項目間の相関関係

時期別の特徴を示すと、まず、2,11月は、Na⁺、Cl⁻、SO₄²⁻及びMg²⁺の各イオン成分の相互間すべてに相関が認められたが、これらの項目は、前述したようにすべて海塩粒子に多く含まれる物質であることとよく一致しており、これらの物質が同時に多量に検出される雨水等は、海塩粒子の影響を強く受けているものと判断し得ることがほぼ確認され、2,11月は、地点的に海塩粒子の影響を受けやすかったことが示された。

また、11月は、Ca²⁺を除く他の7種のカチオ

表一六 各時期における成分等の相関行列

2月

	pH	EC	Cl	NO ₃	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺
pH		**	*				*		
EC	-0.814		**					*	*
Cl	-0.716	0.976			*			**	**
NO ₃	-0.395	0.230	0.106					**	*
SO ₄ ²⁻	-0.131	0.530	0.691	-0.053				**	*
NH ₄ ⁺	0.252	-0.183	-0.193	0.536	0.197		*		
Ca ²⁺	0.636	-0.377	-0.293	-0.029	0.403	0.671			
Mg ²⁺	-0.422	0.714	0.810	0.063	0.836	-0.050	0.010		**
Na ⁺	-0.498	0.729	0.821	-0.046	0.761	-0.209	-0.169	0.963	

7月

	pH	EC	Cl	NO ₃	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺
pH		**								
EC	-0.820		**							
Cl	-0.524	0.867						*		
NO ₃	-0.302	0.479	0.557							
SO ₄ ²⁻	-0.250	0.567	0.532	-0.034						
NH ₄ ⁺	0.157	-0.120	-0.091	-0.176	0.179					
Ca ²⁺	0.284	0.139	0.520	0.170	0.475	-0.202		**		
Mg ²⁺	0.136	0.397	0.719	0.414	0.612	-0.057	0.887			
Na ⁺	-0.604	0.085	0.314	0.571	0.655	0.229	0.262	0.370		**
K ⁺	-0.039	0.166	0.395	0.590	0.277	0.098	0.526	0.549	0.850	

11月

	pH	EC	Cl	NO ₃	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K
pH							**			
EC	-0.249		**	**	**	**		**	**	**
Cl	-0.199	0.977		**	**	**		**	**	**
NO ₃	-0.473	0.871	0.832		**	*		**	**	*
SO ₄ ²⁻	-0.079	0.899	0.845	0.783		**		**	**	*
NH ₄ ⁺	-0.130	0.930	0.893	0.714	0.845			**	**	*
Ca ²⁺	0.799	0.141	0.124	-0.125	0.300	0.181				
Mg ²⁺	-0.193	0.987	0.987	0.851	0.910	0.902	0.149		**	**
Na ⁺	-0.225	0.969	0.995	0.824	0.847	0.878	0.093	0.986		**
K	-0.154	0.816	0.891	0.620	0.608	0.719	0.157	0.830	0.900	

* 5%の危険率で有意である。
 ** 1%の危険率で有意である。

ン、アニオンの相互間すべてに相関が認められたことから、各地点の雨水等のCa²⁺以外の成分比には、大差がなく、市内全域がCa²⁺を除き比較的一様なイオン成分構成となっていたことが推定された。

ECについては、11月は上述の7種のイオン成分との間に、2月はCl⁻、Mg²⁺、Na⁺間とに相関が認められたが、2月は特にCl⁻間とに強い相関が認められ、7月はCl⁻間のみに強い相関が認められた。そして、pHについては、2月は、EC、Cl⁻間とに負の相関、Ca²⁺間とに正の相関が認められ、7月にはEC間とに負の相関、11月はCa²⁺間とに正の相関が認められた。

上述のことから、本市における地域別pH変動に関与するイオン成分としては、特にCl⁻、Ca²⁺が上げられることを示唆する結果となっていた。

3-4-2 pH変動に関与するイオン成分の検討

ここでは、前述した結果から、さらに、地域別pH変動に関与するイオン成分について検討を加えることとした。

雨水等の酸性化に関与すると言われているNO₃⁻、exCl⁻及びexSO₄²⁻の他、表-5ではexCa²⁺についても示しておいたが、これら4種のイオン成分のイオン当量とpHから求めたH⁺のイオン当量との間の相関は、表-7に示すとおりであった。

表-7より、2、7月はH⁺とexCl⁻間に正の相関、11月はH⁺とexCa²⁺間に負の相関が認められたことから、次に、NO₃⁻、exCl⁻、exSO₄²⁻の総和とexCa²⁺の比、及び、各アニオンとexCa²⁺の比とH⁺との間の相関を調べたところ、表-8に示すとおりであった。

表-8より、3種のアニオンの和とexCa²⁺の比は、各時期を通してH⁺間に強い相関を示し、さらに、2、7月はexCl⁻とexCa²⁺の比も強い相関を示した。

表-7 各成分とH⁺の相関

	2月	7月	11月
NO ₃ ⁻	0.216	0.359	0.477
exCl ⁻	0.937 ^{***}	0.732 [*]	-0.022
exSO ₄ ²⁻	0.250	0.337	0.208
exCa ²⁺	-0.563	-0.203	-0.750 ^{**}

* 5%危険率で有意である。
** 1%危険率で有意である。
*** 0.1%危険率で有意である。

表-8 各成分比とH⁺の相関

	2月	7月	11月	全時期
$\frac{T-A}{exCa^{2+}}$	0.937 ^{***}	0.880 ^{***}	0.956 ^{***}	0.889 ^{***}
$\frac{NO_3^-}{exCa^{2+}}$	0.366	0.354	0.482	
$\frac{exCl^-}{exCa^{2+}}$	0.978 ^{***}	0.950 ^{***}	0.584	
$\frac{exSO_4^{2-}}{exCa^{2+}}$	0.249	0.337	0.207	

*** 0.1%危険率で有意である。

ただし、T-Aは、NO₃⁻、exCl⁻、exSO₄²⁻のイオン当量の和である。

以上のことから、地点別のpH変動は、人為発生源由来と考えられるNO₃⁻、Cl⁻、SO₄²⁻の総量の増加によって低下の方向に、非海塩粒子由来のCa²⁺の増加によって上昇の方向に影響される傾向を示しこれまでの知見に一致する結果であったが、さらに、本市の特徴として、2、7月は、特に人為発生源由来と考えられるCl⁻と非海塩由来のCa²⁺の増減が地点別pH変動に影響を与えていたことが推定された。

さて、このpH上昇に関与するCa²⁺の発生源由来については、試料通過後の残留物、すなわち乾性降下物は、土壌粒子やアスファルト粉じんがその主体と考えられるが、この乾性降下物量とCa²⁺との相関係数は、2月が0.847、7月が0.937、11月が0.847と全時期に強い相関が認められた。このことから、Ca²⁺は主に土壌粒子、アスファル

ト粉じん等由来のものと考えられる。

3-4-3 高・低pH出現地域の主因成分

上述したように、地点別のpH変動は、2、7月が $\text{exCl}^-/\text{exCa}^{2+}$ 、11月が $(\text{NO}_3^- + \text{exCl}^- + \text{exSO}_4^{2-})/\text{exCa}^{2+}$ によって強く影響を受けることから、特に、pHの高低の特徴があった地域について、その主因となったイオン成分が上式の分子、分母のいずれかを検討してみた。

pH 4.5以下の低値を示した2月のNo. 8、10及び7月のNo. 5の各地点は、 $\text{exCl}^-/\text{exCa}^{2+}$ もすべて3以上（他はすべて2.2以下）の大きな値を示した。そして、2月のNo. 10と7月のNo. 5は両地点とも exCa^{2+} が平均値と同程度であったのに対し、 exCl^- が4～5倍大きかったが、2月のNo. 8は、 exCl^- が平均値と同程度であったのに対し、 exCa^{2+} は3分の1と小さかった。このことから、2月のNo. 10、7月のNo. 5のpH低下は、人為発生源由来の Cl^- の増加したことが、7月のNo. 8のpH低下は、粉じん由来の Ca^{2+} が少なかったことが主因と推定された。

pH 6.0以上の高値を示した11月の市街地のNo. 1～4の各地点は、 $(\text{NO}_3^- + \text{exCl}^- + \text{exSO}_4^{2-})/\text{exCa}^{2+}$ の値もすべて2以下（11月の郊外はすべて3以上）の小さな値を示した。そして、これらの地点は、すべて exCl^- が平均値と同程度であったのに対し、 exCa^{2+} は1.3～2.7倍大きかった。このことから、11月のNo. 1～4のpH上昇は、粉じん由来の Ca^{2+} の増加が主因と推定されたが、このことは、この時期の市街地の雨水等のpHがアスファルト等の粉じんの影響により上昇しやすいことを示唆するものであった。

なお、一般的に、酸性化に関与する Cl^- の発生源としては、ゴミ焼却施設等が言われている。¹³⁾しかし、今回、 Cl^- 増加によりpH低下を示したと考えられる一部地域について、発生源は不明であることから、その解明は今後の課題として残された。

4 結 語

今回の雨水等の調査結果及び考察を要約すると以下のとおりである。

- (1) pHについては、地域差が大きく、市街地より郊外で低い値を示す傾向があった。しかし、時期を通して常に同様の特徴を顕著に示す地域はなかった。
- (2) ECについては、市街地より郊外において、時期変動の大きい地点、変動が小さく、かつ低値を示す地点等、顕著な特徴を示す地域が多かった。
- (3) 各イオン成分については、
 - ① 近郊に石狩湾を控える本市は、海塩粒子の影響を受けやすく、その程度は時期、地域により大きく変化するが、風向、風速等の気象条件がこの変化に大きく関与しているようである。
 - ② 酸性化の関与物質とされる人為発生源由来の NO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} については、概ね地域的に一様であったが、時期により局地的に特徴を示す地域も一部で認められた。
 - ③ 郊外南部の山地は、汚染を受けにくい地域と考えられ、いわゆる「広域モニタリング」のバックグラウンド的な地域¹⁴⁾と成り得る可能性が示唆された。
- (4) 人為発生源由来の NO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、及び、土壌等由来の Ca^{2+} は、地域別PH変動に関与するイオン成分であるが、特に、本市の特徴として、2月（降雪期）、7月（降雨期）は、人為発生源由来の Cl^- と土壌等由来の Ca^{2+} の成分比が強く関与していることが推定された。以上のとおり、同一市内に降る雨水、雪であっても、そのpH及びイオン成分は、地域差が認められ、また、時期によってもその様相は変化することがわかったが、今後は、さらに、調査を継続し、時期的変動をより考慮した地域特性の把握と評価、及びpH低下原因物質の発生源の把握に努

めていくことが、酸性雨被害の未然防止のために必要と考えられる。

5 参考文献

- 1) 指宿堯嗣：ぶんせき 1, p78~85 (1986)
- 2) 細見正明, 須藤隆一：用水と廃水 Vol. 25, No 9, p 3~11 (1983)
- 3) 戸塚績：産業公害 Vol. 19, No5, p20~28
- 4) 大平俊男：公害と対策 Vol. 13, No10 p47~54 (1977)
- 5) 加藤三郎：産業公害 Vol. 19, No 7, p5~13
- 6) 鈴木寿一他：第12回北海道, 東北ブロック公害研究連絡会議共通課題討論会資料(第一分科会) (1985)
- 7) 札幌市企画調整局：「札幌市政概要昭和60年版」, p12 (1985)
- 8) 環境庁企画調整局監修, 環境測定分析法編集委員会：「環境測定分析法註解<第一巻>」 p310 (1984)
- 9) 関口恭一他：第24回大気汚染学会講演要旨集, p548 (1983), 第25回同誌, p318, (1984)
- 10) 玉置元則：環境技術 Vol. 15, No8, p606~614 (1986)
- 11) 半谷高久監修：「日本環境図譜」 共立出版, p86~87 (1978)
- 12) 荒木邦夫他：北海道公害防止研究所報 第12号, p59~63 (1985)
- 13) 安藤淳平：環境技術 Vol. 12, No12, p835~840 (1983)
- 14) 玉置元則：環境技術 Vol. 14, No 2, p132~146 (1985)