

# 札幌市における酸性雨及び酸性雪調査 (第2報) —市街中心部とバックグラウンド地域の 雨雪水の化学性状の比較—

伊藤 正範 立野 英嗣 大谷 倫子 前田 博之  
菊地由生子

## 要 旨

地球規模の環境問題の一つとして、いわゆる酸性雨による森林、湖沼等の広範な環境破壊があげられるが、この対策として酸性雨のモニタリングは益々重要となってきた。

今回、札幌市の市街地における降雨雪の化学性状を把握するため、市街中心部とバックグラウンド地点の1年間のpH、EC、イオン成分等のデータについて比較しながら解析を試みた。

その結果として、市街地の雨雪水中の $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$ は市街地での影響を受ける割合が大きく、また、pHは主に $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$ に由来する $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ とアスファルト粉塵由来の $\text{Ca}^{2+}$ の濃度比によって変動し易いこと等の知見が得られた。

## 1. 緒 言

いわゆる酸性雨による森林、湖沼等の広範な環境破壊は、フロン等による成層圏オゾン層の破壊、炭酸ガス等による地球温暖化などと並び地球規模の大気環境問題の一つとして世界的に注目されている。そして、酸性雨モニタリングは、その実態を把握し的確な対応をとるためにも益々重要となってきた。

札幌市では、昭和59年から主に市街中心部を対象に酸性雨モニタリングを実施してきた。しかし、第1報等<sup>1),2)</sup>にも示したとおり、市内の雨雪水のpH等の化学性状は、同一市内にも拘らず顕著な地域差が認められることが判ってきた。このことから、環境管理部では、平成元年7月から市街中心部、バックグラウンド地域等を対象としてほぼ週1回の頻度で降雨雪を採取してきている。そして、当所ではこれらの雨雪水的全検体についてpH、電気伝導率、及び、主イオン成分として硫酸イオン、カルシウムイオン等の8種のアニオン、カチオンの分析を行ってきている。

今回、平成元年7月から平成2年7月までの一年間の市街中心部とバックグラウンド地域の2地点の分析データを比較しながら、市街地における降雨雪の汚染状況を、主にpHとイオン成分の関係を中心に把握し酸性雨対策の一助とすべく統計的な解析を試みたのでその概要を報告する。

## 2. 方 法

### 2-1 採取期間

平成元年7月10日～平成2年7月11日

### 2-2 採取地点

(1) 中央 (経済センタービル屋上)

市街中心部

(2) 芸術の森 (アートホール屋上)

バックグラウンド地域

(図1に採取地点図を示す。)

### 2-3 採取頻度

ほぼ1週間毎に回収

### 2-4 採取方式

(1) 平成元年7月10日～11月2日、及び、平成2

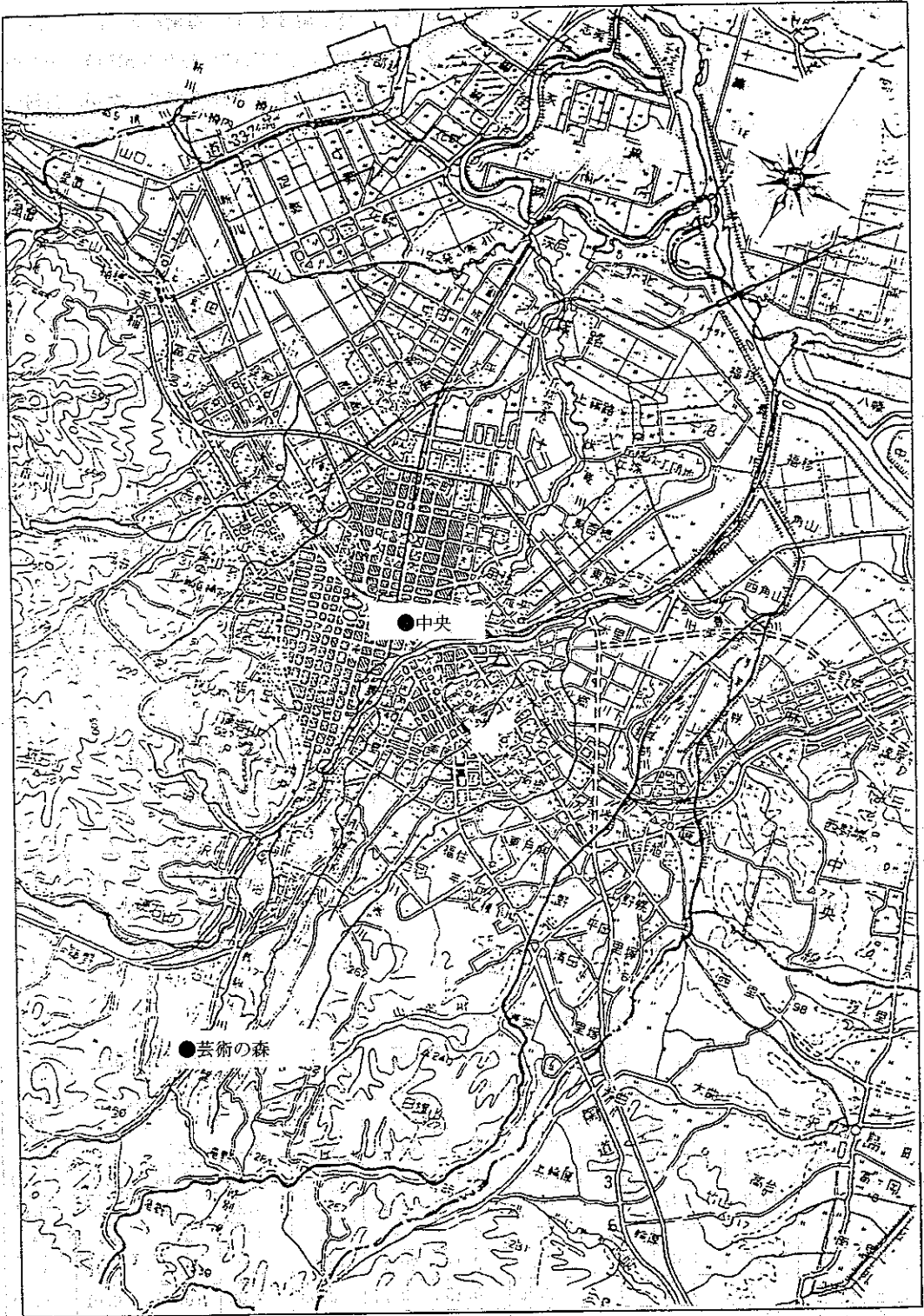


図1 採取地点図

年4月1日～7月11日

……主に雨を対象としてろ過式採取  
(0.8μmメンブランフィルター)

(2) 平成元年11月2日～2年4月1日

……主に雪を対象として直接採取(非ろ過)

### 2-5 検査方法

(1) 前処理

降雨雪の検体は、雪の場合は融解し、水量を測定後、一部は電気伝導率、pHの測定に供し、残量の一部は0.45μmのメンブランフィルターでろ過してイオン成分の分析に供した。

(2) 分析項目及び分析方法

pH …… ガラス電極法  
EC (電気伝導率) …… 電気伝導率計による  
SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>  
…………… イオンクロマト法  
Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>  
…………… ICP発光分光分析法  
NH<sub>4</sub><sup>+</sup> …… インドフェノール法

## 3. 結果及び考察

市街中心部の中央とバックグラウンド地域の芸術の森の1年間の酸性雨モニタリングの分析結果は、表1に示すとおりであった。

### 3-1 pHの状況

pHの全データの最大値は7.65(芸術の森9/8～

9/14)、最小値は4.08(芸術の森11/2～11/9, 2/16～2/23)と広範囲にわたるpH値を示した。また、平均値は中央が5.47であったが、芸術の森は4.85と低pHを示し2地点に相違が認められた。

図2は芸術の森、中央の2地点のpHの時期変化をグラフに示したものであるが、pH値は2地点とも検体毎に大きく振れていることがわかる。地点別の特徴を述べると、芸術の森の雨雪水が11～3月にはほとんどpH4台の低値であったのに対し、中央のこの時期は6～7.5の範囲の高値を示した。また、その他の時期は、2地点に顕著な違いは認められなかった。

このことから、冬期の雨雪水のpHは、他の時期に比較しバックグラウンド地域が低く市街中心部が高くなる傾向のあることがわかった。

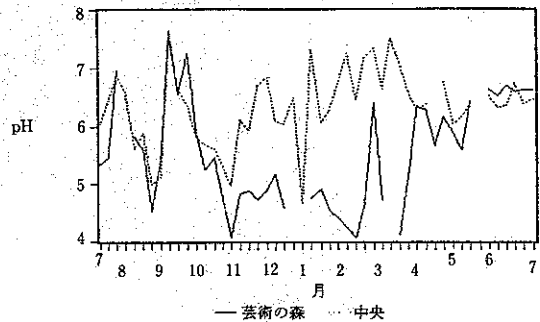


図2 pHの時期変化

表1 雨雪水のpHおよびイオン成分等

		降水量 mm	pH	EC μs/cm	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> mg/l	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/l	Cl <sup>-</sup> mg/l	Na <sup>+</sup> mg/l	K <sup>+</sup> mg/l	Ca <sup>2+</sup> mg/l	Mg <sup>2+</sup> mg/l	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> mg/l
中 央	データ数	48	48	46	46	47	47	47	47	47	47	45
	最大値	81.3	7.53	210	26.0	6.41	21.3	10.5	3.27	22.0	1.85	2.57
	最小値	0.5	4.66	8.19	1.12	0.22	0.33	0.12	0.02	0.16	0.03	0.09
	平均値	17.8	5.47	35.0	4.21	1.14	4.78	2.18	0.26	2.82	0.36	0.60
芸 術 の 森	データ数	45	45	45	45	43	45	45	45	45	45	44
	最大値	109.7	7.65	128	16.3	3.18	20.4	10.2	1.77	5.93	1.19	1.03
	最小値	2.05	4.08	4.12	0.49	0.19	0.14	0.03	0.02	0.07	0.01	0.00
	平均値	21.6	4.85	22.8	2.31	0.82	2.64	1.18	0.15	0.80	0.17	0.22

注) 降水量以外の項目の平均値は、降水量による加重平均値である。

### 3-2 降水量

降水量の全データの最大値は109.7mm(芸術の森9/1~9/8)であった。また、平均値は2地点とも20mm程度の値であった。

図3は、芸術の森と中央の降水量の時期変化を示したグラフであるが、8~9月に多量の降水量を示した。また、2地点の降水量の値に大きな差が認められる場合が目立ち同一市内でも山間部と中心部では降水量が異なり易いことがわかった。

図4は、pHと降水量の関係を2地点の全データにより示したものであるが、このグラフは、降水量が少ないほどpHは広範な値をとるが、多くなるにつれてpHは5.6付近に収束する傾向を示している。

このことから、降水量の少ない時の雨雪水ほど高pH、低pHを示し易い傾向のあることが推定された。

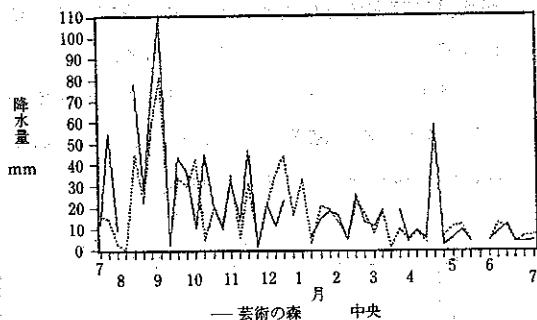


図3 降水量の時期変化

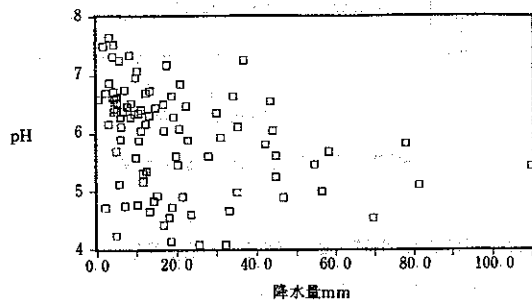


図4 pHと降水量の関係

### 3-3 EC (電気伝導率)

ECは、雨雪中の全溶存イオン量にほぼ比例し、測定法も容易であるので、雨雪水の汚染指標として有用である。

ECの全データの最大値は210 $\mu$ S/cm(中央3/16~3/23)、最小値は4.12 $\mu$ S/cm(芸術の森9/1~9/8)であった。また、平均値は、芸術の森が22.8 $\mu$ S/cmであったが、中央は35.0 $\mu$ S/cmと芸術の森の1.5倍程度大きな値を示した。

ECの時期変化は図5に示すとおりであるが、芸術の森、中央とも検体毎の値の振れは大きく、时期的な特徴は認められなかったが、全時期を通して中央が芸術の森より高値を示す傾向が認められた。

ECと降水量の関係は図6-1, 2に示すとおり、芸術の森、中央とも降水量が多い程ECは小さくなる傾向がみられ、このECと降水量の相関を調べたところ、相関係数は芸術の森が-0.448(n=45)、中央が-0.573(n=46)とそれぞれ1%危険率、0.1%危険率で有意な負の相関が認められた。これは、一般に初期降雨のECがウォッシュアウトにより大きな値を示し、後続雨水になるほど徐々に小さい値となる傾向がある<sup>3)</sup>ことから、降水量が多いほど希釈効果が大きくなるためと考えられる。

図7は2地点の全データにより1/ECとpHの関係を示したものであるが、1/ECが小(即ちEC大)の時pHは広範な値をとり、1/ECが大(即ちEC小)になるにつれてpH5.6前後に収束する傾向を示しており、降水量とpHの関係によく似ている。すなわち、このグラフは、イオン物質量の少ない雨雪水ほど清浄な雨水の理論的pH5.6<sup>4)</sup>に近づくことをよく説明している。

以上のことから、降水量が少ないほどイオン物質による汚染度は大きく、低pHから高pHまでの広範なpH値を示しやすく、清浄な雨雪水ほどpH5.6に近づくことがわかった。また、市街中心部の降雪はバックグラウンド地域に比べかなり汚染を受けていることも推定された。

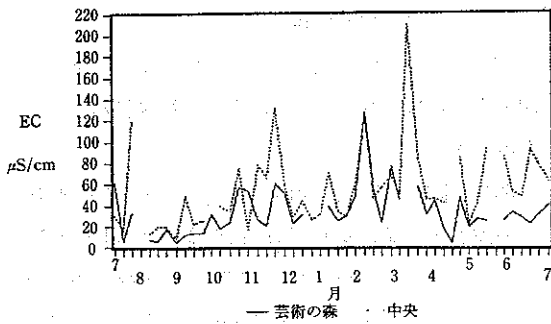


図5 ECの時期変化

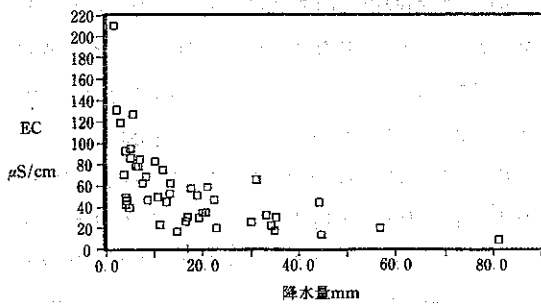


図6-1 ECと降水量の関係(中央)

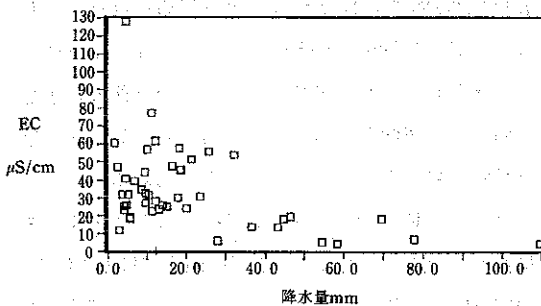


図6-2 ECと降水量の関係(芸術の森)

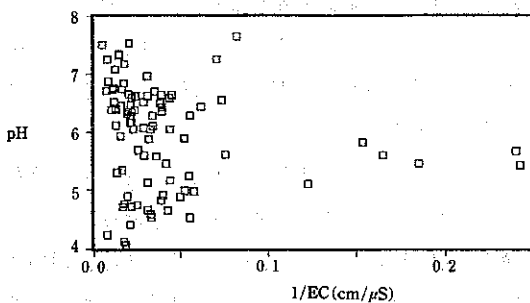


図7 1/ECとpHの関係

### 3-4 データの信頼性の検討

一般に雨雪水に含まれるイオン成分は、濃度的に  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$  の3種のアニオンと、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{H}^+$  の6種のカチオンの計9種によりほとんど占められている。このことから、雨雪水中のイオン当量濃度における総アニオン量と総カチオン量の比、即ちイオンバランス(T-C/T-A)、及び、ECの実測値と各イオン濃度から求めた計算値の比 ( $\text{EC}_0/\text{EC}_c$ ) を求めることにより、各検体のデータの信頼性を調べることができる<sup>5),6)</sup>。

#### (1) イオンバランス (T-C/T-A)

図8は、全データのイオンバランスを示したグラフである。

一般に0.8~1.2の範囲に収まる検体のデータは信頼性有りとするが、11月以降の中央及び6月の芸術の森は、特に1.2以上の高値を示す傾向があった。これらは  $\text{Ca}^{2+}$  の多い検体に目立つことから、雨雪水中に  $\text{Ca}^{2+}$  と共存しやすい  $\text{HCO}_3^-$  が多量に存在するにもかかわらず、総アニオン量に加算されていないためと考えられる。

全体的には、0.8~1.2の範囲にデータが集中(特に芸術の森に顕著)しており、データの信頼性はほぼ良好なものと考えられた。

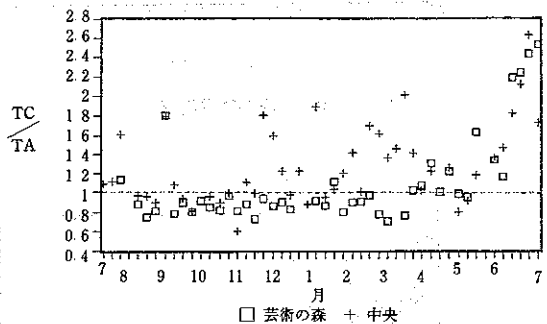


図8 T-C/T-Aのばらつき

#### (2) ECの実測値・計算値比 ( $\text{EC}_0/\text{EC}_c$ )

図9は、全データの  $\text{EC}_0/\text{EC}_c$  を示したグラフである。一般的に0.8~1.2の範囲に収まる検体

のデータは信頼性有りとされるが、ほとんどのデータがこの範囲に集中しており、データの信頼性はほぼ良好と考えられた。

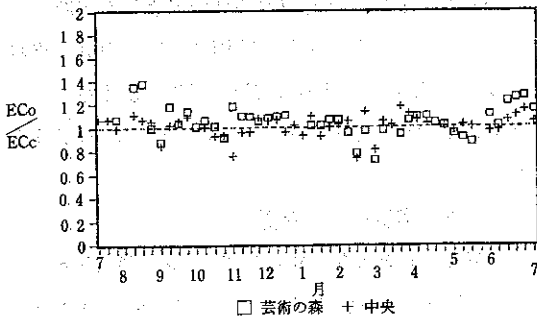


図9 EC<sub>O</sub>/EC<sub>C</sub>のばらつき

以上のことから、データの信頼性は概ね良好であった。

### 3-5 イオン成分

図10は、6種の主要なイオン成分のイオン当量濃度の加重平均値の積み重ねグラフであるが、総イオン量は中央が芸術の森の2倍程度の値を示した。また、イオン構成については、2地点ともSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>で全体の8割以上を占めていることがわかった。

次に、各イオン成分の時期変化を図11～18に示した。

各図のイオン成分とも検体毎の濃度の振れが大きく特徴を把握し難い面もあるが、以下に、各イオン

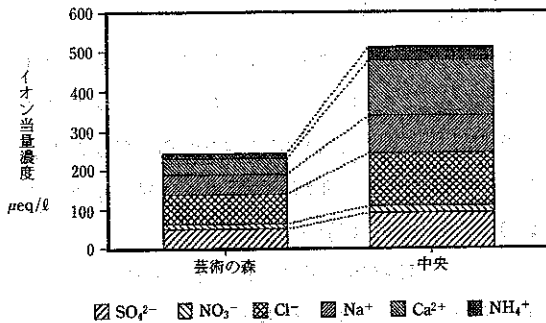


図10 イオン成分平均値の積み重ねグラフ

成分毎について2地点の時期別、地点別の特徴を示した。

#### (1) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は最小値が0.49mg/l(芸術の森9/1～9/8)、最大値が26.0mg/l(中央3/16～3/23)であった。また、平均値は芸術の森が2.31mg/lであったが、中央は4.21mg/lと約2倍大きな値を示した。

時期変化をみると、中央はほぼ全時期にわたって芸術の森より大きな値を示し、時期別では、2地点とも特に2～3月に大きな値を示す傾向が認められた(図11)。

#### (2) NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

NO<sub>3</sub><sup>-</sup>は最小値が0.19mg/l(中央4/19～4/25)、最大値が6.41mg/l(中央5/30～6/6)であった。また、平均値は芸術の森が0.82mg/lに対し中央が1.14mg/lと若干大きな値を示した。

時期変化をみると、中央は大きな値を示す傾向が認められたが、時期的な特徴は2地点ともほとんど認められなかった(図12)。

#### (3) Cl<sup>-</sup>

Cl<sup>-</sup>は最小値が0.14mg/l(芸術の森9/1～9/8)、最大値が21.3mg/l(中央3/16～3/23)であった。また、平均値は芸術の森が2.64mg/lであったが、中央は4.78mg/lと約2倍大きな値を示した。

時期変化をみると、中央は芸術の森より大きな値を示し易く、時期別では、2地点とも特に11月及び2～3月に大きな値を示す傾向が認められた(図13)。

#### (4) Na<sup>+</sup>

Na<sup>+</sup>は最小値が0.03mg/l(芸術の森4/19～4/25)、最大値が10.5mg/l(中央3/16～3/23)であった。また、平均値は芸術の森が1.18mg/lであったが、中央は2.18mg/lと約2倍大きな値を示した。

時期変化をみると、2地点ともCl<sup>-</sup>とはほぼ同様

の動向を示し11月及び2～3月に大きな値を示す傾向が認められた(図14)。

(5)  $K^+$

$K^+$ は最小値が0.02mg/l(芸術の森8/25～9/1, 9/1～9/8, 及び中央9/1～9/8), 最大値が3.27mg/l(中央7/25～8/2)であった。また, 平均値は芸術の森の0.15mg/lに対し, 中央が0.26mg/lと若干大きな値を示した。

時期変化をみると, 2地点ともあまり目立った特徴は認められなかった(図15)。

(6)  $Ca^{2+}$

$Ca^{2+}$ は最小値が0.07mg/l(芸術の森9/1～9/8), 最大値が22.0mg/l(中央3/16～3/23)であった。また, 平均値は芸術の森が0.80mg/lであったが, 中央は2.82mg/lと3倍以上の大きな値を示した。

時期変化をみると, 中央はほぼ全時期にわたって芸術の森より大きな値を示し, 時期別では, 中央が11～12, 2～3月に大きな値を示す傾向が認められた(図16)。

(7)  $Mg^{2+}$

$Mg^{2+}$ は最小値が0.01mg/l(芸術の森7/17～7/25, 9/1～9/8), 最大値が1.85mg/l(中央3/16～3/23)であった。また, 平均値は芸術の森が0.17mg/lであったが, 中央は0.36mg/lと2倍大きな値を示した。

時期変化をみると, 中央はほぼ全時期にわたって芸術の森より大きな値を示し, 時期別では, 2地点とも10～11, 2～3月に大きな値を示す傾向が認められた(図17)。

(8)  $NH_4^+$

$NH_4^+$ は最小値が0.00mg/l(芸術の森7/17～7/25), 最大値が2.69mg/l(中央4/25～5/2)であった。また, 平均値は芸術の森が0.22mg/lであったが, 中央は0.41mg/lと約2倍大きな値を示した。

時期変化をみると, 中央はほぼ全時期にわたっ

て芸術の森より大きな値を示したが, 2地点とも時期別の特徴は認められなかった(図18)。

以上のことから, 市街中心部を代表する中央の雨雪水は, ほぼ全てのイオン成分について, 一年を通してバックグラウンド地域の芸術の森よりも高濃度になる傾向を示した。また, 時期別では, 中央, 芸術の森の2地点とも $NO_3^-$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ 以外のイオン成分は晩秋から冬期の高濃度を示す傾向が認められた。

### 3-6 海塩による影響

一般に, 主な海塩成分としては $Na^+$ ,  $Cl^-$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$ 等があげられる。表2は芸術の森, 中央のそれぞれの検体より求めたイオン成分の相関行列表であるが, 2地点とも多くの項目間に危険率0.1%で有意な相関があった。そして, 特に,  $Na^+$ ,  $Cl^-$ ,  $Mg^{2+}$ の相互間には2地点とも相関係数が全て0.95～0.98と大きな値を示し, また, 芸術の森の $SO_4^{2-}$ も $Na^+$ ,  $Cl^-$ ,  $Mg^{2+}$ のそれぞれと0.8以上の値を示した。このことから, 雨雪水中には海塩粒子がかなり含まれていることが推定された。

また, 雨雪水中の $Na^+$ は一般にそのほとんどが海塩粒子由来とされているので,  $Na^+$ 濃度によって海塩粒子の影響度を推定することが可能であるが, 前項でも述べたように,  $Na^+$ は各地点とも主に晩秋から冬期に高濃度を示す傾向があった。

次に, 図19は $Cl^-/Na^+$ の値の時期変化を示したものであるが, 10～2月の $Cl^-/Na^+$ は海塩組成比1.8より若干大きな2.0前後に集中し, 海塩組成比に近い値を示した。

以上のことから, 降雨雪は, 晩秋から冬期に掛けて海塩の影響を受け易いことがわかった。そしてこの原因としては, これまでの調査からも既知のとおりこの期間は冬型の北西方向からの海風が卓越しており, これによる影響と考えられる。

### 3-7 pH変動に関するイオン成分

#### (1) 分析データとpHとの関係

雨雪水のpHは, アニオンとカチオンのイオン

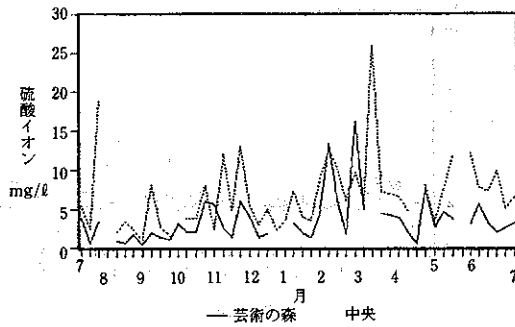


図11 硫酸イオンの時期変化

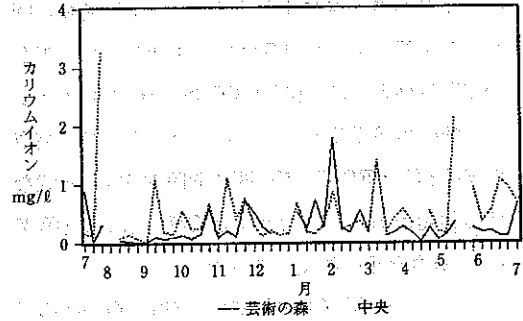


図15 カリウムイオンの時期変化

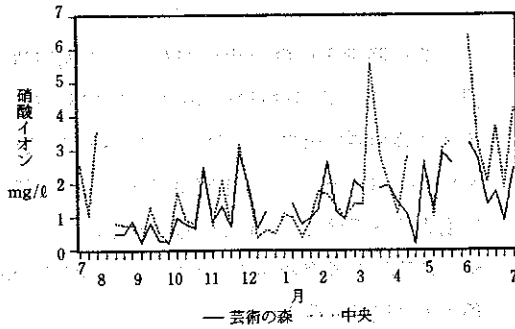


図12 硝酸イオンの時期変化

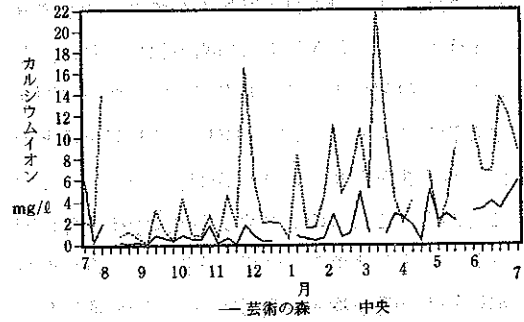


図16 カルシウムイオンの時期変化

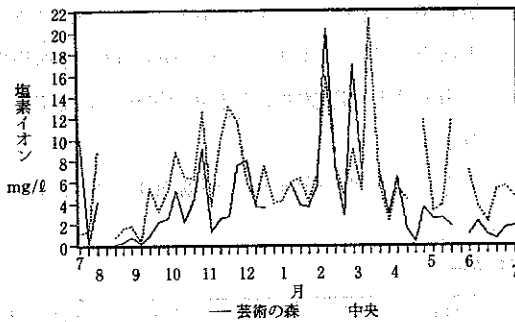


図13 塩素イオンの時期変化

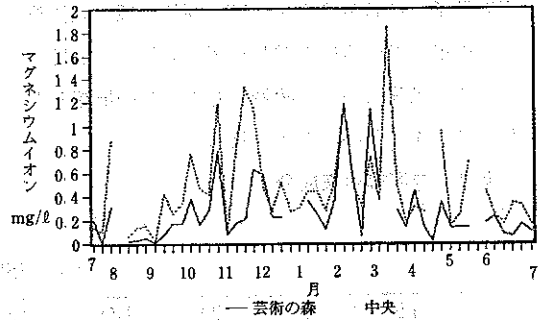


図17 マグネシウムイオンの時期変化

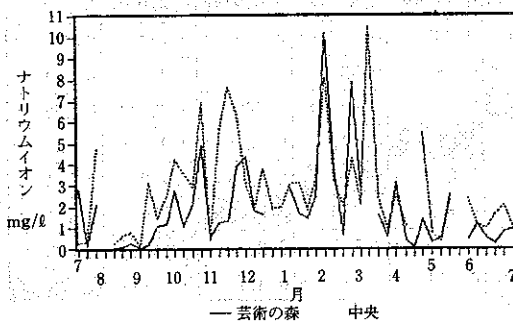


図14 ナトリウムイオンの時期変化

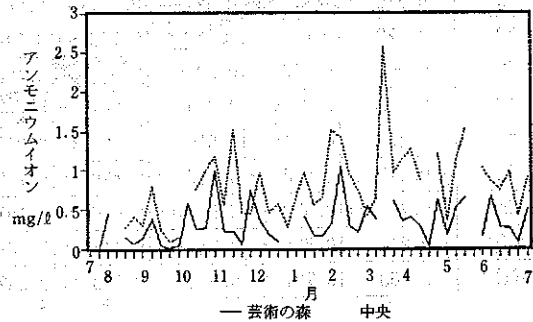


図18 アンモニウムイオンの時期変化



成分のバランスにより決まるが、pH変動に  
 与する主要なイオン成分は何かを知るため、表2  
 の相関行列表には、pHとEC間、pHと各イオン  
 成分間の相関係数も示しておいた。そして、芸術  
 の森はpHとEC間、Cl<sup>-</sup>間に危険率5%で有意な  
 負の相関があり、またpHとCa<sup>2+</sup>間にも危険率  
 1%で有意な正の相関があった。

このことから、Cl<sup>-</sup>やCa<sup>2+</sup>が芸術の森の降雪  
 のpH変動に参与していることが示唆された。こ  
 れに対し、中央はNH<sub>4</sub><sup>+</sup>以外の全てのイオン成分  
 とpHとの間に有意な正の相関が認められた。し  
 かし、一般的にアニオン自体はpHの低下に参与  
 する物質であり、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>はpHとの  
 間に負の相関関係を示すのが自然である<sup>7)</sup>。この  
 ことから、これらのアニオンが直接pH上昇に参  
 与しているとは考えられず、分析データ自体から  
 pH変動の関与物質を特定することは難しかった。  
 これは、雨水中の一つのイオン成分が例えば  
 海塩粒子、自動車排ガス、ばい煙等の種々の汚  
 染源に由来しているにも関わらず、分析データは  
 そのイオン成分について総量としてのみの情報しか  
 与えていないためと考えられる。

(2) 海塩・非海塩由来成分

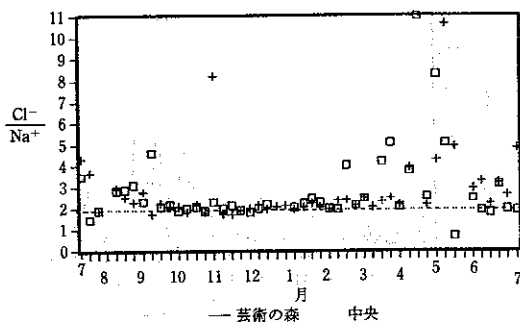


図19 Cl<sup>-</sup>/Na<sup>+</sup>の時期変化

一般に降雪の酸性化に参与する人為汚染物  
 質<sup>8)</sup>としては、化石燃料等に由来するSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>  
 やゴミ焼却等に由来するCl<sup>-</sup>があげられる。また、  
 pHの上昇については、土壌やアスファルト粉塵  
 に由来するCa<sup>2+</sup>があげられる。したがって、こ  
 れらの物質の濃度を知ることにより、pHとの関  
 係がより把握し易くなる。

しかし、雨雪水中のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Ca<sup>2+</sup>は、海  
 塩粒子に由来する分も多く存在するため、ほとん  
 ど海塩粒子中に含有されないNO<sub>3</sub><sup>-</sup>以外は海塩粒  
 子由来分と非海塩粒子由来分の総和として定量さ  
 れる。

よって、Na<sup>+</sup>をすべて海塩粒子由来と仮定し

表2 相関行列表

	pH	EC	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
pH		0.581***	0.557***	0.352 *	0.391 **	0.357 *	0.371 *	0.649***	0.364 *	0.251
EC	-0.376 *		0.921***	0.701***	0.846***	0.770***	0.671***	0.912***	0.829***	0.640***
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-0.128	0.867***		0.736***	0.748***	0.667***	0.746***	0.843***	0.734***	0.689***
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.008	0.573***	0.591***		0.408 **	0.257	0.551***	0.747***	0.375 **	0.594***
Cl <sup>-</sup>	-0.326 *	0.893***	0.844***	0.391 *		0.949***	0.492***	0.602***	0.969***	0.562***
Na <sup>+</sup>	-0.275	0.871***	0.816***	0.396 **	0.972***		0.401 **	0.501***	0.976***	0.453 **
K <sup>+</sup>	-0.247	0.808***	0.626***	0.490***	0.773***	0.809***		0.628***	0.470***	0.371 *
Ca <sup>2+</sup>	0.471 **	0.359 **	0.509***	0.646***	0.197	0.185	0.280		0.579***	0.474***
Mg <sup>2+</sup>	-0.247	0.868***	0.856***	0.447 **	0.968***	0.969***	0.727***	0.245		0.502***
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-0.163	0.721***	0.673***	0.729***	0.632***	0.654***	0.641***	0.417 **	0.661***	

芸術の森

\* 危険率5%で有意な相関あり  
 \*\* 危険率1%で有意な相関あり  
 \*\*\* 危険率0.1%で有意な相関あり

て、次式に示すように海水中の  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  と  $\text{Na}^+$  の成分<sup>9)</sup> 比によって求めた換算値をそれぞれ  $\text{seaSO}_4^{2-}$ ,  $\text{seaCl}^-$ ,  $\text{seaCa}^{2+}$  として海塩粒子由来のイオン成分量とした。

$$\begin{aligned} \text{seaSO}_4^{2-} &= \{ \text{海塩中の } \text{SO}_4^{2-} / \text{Na}^+ (= 2.78\text{g}/\ell / 11.05\text{g}/\ell \\ &= 0.251) \} \times \text{試料中の } \text{Na}^+ \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{seaCl}^- &= \{ \text{海塩中の } \text{Cl}^- / \text{Na}^+ (= 19.87\text{g}/\ell / 11.05\text{g}/\ell \\ &= 1.798) \} \times \text{試料中の } \text{Na}^+ \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{seaCa}^{2+} &= \{ \text{海塩中の } \text{Ca}^{2+} / \text{Na}^+ (= 0.422\text{g}/\ell / 11.05\text{g}/\ell \\ &= 0.0382) \} \times \text{試料中の } \text{Na}^+ \end{aligned}$$

次に、上述の換算値をそれぞれの定量値から差し引いた量を  $\text{exSO}_4^{2-}$ ,  $\text{exCl}^-$ ,  $\text{exCa}^{2+}$  として非海塩由来量とした(表3)。

そして、非海塩由来の  $\text{exSO}_4^{2-}$ ,  $\text{exCl}^-$  は人為発生源由来量,  $\text{exCa}^{2+}$  は土壌, アスファルト粉塵等由来量の近似値と考え pH との関係について検討してみた。

$\text{exSO}_4^{2-}$ ,  $\text{exCl}^-$ ,  $\text{exCa}^{2+}$  の最大値は、それぞれ 23.4mg/ℓ, 7.36mg/ℓ, 21.6mg/ℓ とすべて中央で認められた。また、平均値についても、 $\text{exSO}_4^{2-}$  は芸術の森が 2.02mg/ℓ に対し中央が 3.71mg/ℓ と約 2 倍の値,  $\text{exCl}^-$  は芸術の森が 0.52mg/ℓ に対し中央が 0.87mg/ℓ と 1.5 倍以上の値,  $\text{exCa}^{2+}$  は芸術の森が 0.76mg/ℓ に対し中央が 2.74mg/ℓ と 3 倍以上の値を示した。

次に、 $\text{exSO}_4^{2-}$ ,  $\text{exCl}^-$ ,  $\text{exCa}^{2+}$  の時期変化を図 20 ~ 22 に示した。 $\text{exSO}_4^{2-}$  は全時期を通して中央が芸術の森より大きな値を示し、また、2 地点とも 2 ~ 3 月に大きな値を示す傾向が認められた。 $\text{exCl}^-$  は地点別、時期別に顕著な特徴は認められなかった。 $\text{exCa}^{2+}$  は全時期を通して中央が芸術の森より大きな値を示し、また、時期別では中央が 11 ~ 12 月, 2 ~ 3 月に大きな値を示す傾向が認められた。

$\text{NO}_3^-$  については、前述のとおりの最大値、平均値

とも中央が芸術の森より大きな値を示し、時期的にみても中央が大きな値を示す傾向があった。

以上のことから、人為発生源由来の  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  や、土壌, アスファルト粉塵等由来の  $\text{Ca}^{2+}$  は、バックグラウンド地域より市街中心部の雨雪水中に多くなることが示唆された。

図 23 は  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  の平均値の海塩、非海塩由来分の割合を示したグラフであるが、海塩、非海塩由来量は全て中央が芸術の森より多く、両由来量の占める割合は 2 地点とも同様の値を示した。これは、中央が芸術の森より海塩の影響を多く受けているが、同人に人為的汚染や土壌, アスファルト粉塵等の汚染も多く受けているためと考えられる。

### (3) pH と非海塩由来イオンの関係

人為発生源由来の  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ 、及び、土壌, アスファルト粉塵等由来の  $\text{Ca}^{2+}$  と雨雪水の pH 変動との関係を知るため、 $\text{NO}_3^-$ 、及び、非海塩由来イオンとして求めた  $\text{exSO}_4^{2-}$ ,  $\text{exCl}^-$ ,  $\text{exCa}^{2+}$  と、pH から換算した  $\text{H}^+$  について検討してみた。

表 4 は、イオン当量濃度 ( $\mu\text{eq}/\ell$ ) で示した  $\text{exSO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{exCl}^-$ ,  $\text{exCa}^{2+}$  の各イオン成分量、及び、これらから求めた各計算量と  $\text{H}^+$  との間の相関係数を求めたものである。

即ち、 $\text{exCa}^{2+}$  は中央、芸術の森の 2 地点とも危険率 5% で  $\text{H}^+$  と有意な負の相関があり pH 上昇に関与し、また、芸術の森の  $\text{exCl}^-$  は危険率 5% で  $\text{H}^+$  と有意な正の相関があり pH 低下に関与することが示唆された。

しかし、一般に pH 低下の主因とされている人為発生源由来の  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  と pH の間に関係が認められず、また、 $\text{H}^+$  と特に強い相関関係を示すイオンもないことから、雨雪水の pH の値が単一のイオンにより容易に決定されるものではないことが推定された。

このことから、さらに各アニオンやそれらの総

和と $\text{exCa}^{2+}$ の比を取ってみたところ、 $(\text{exSO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{exCl}^-) / \text{exCa}^{2+}$ は2地点とも危険率0.1%で $\text{H}^+$ と有意な正の相関があり、人為発生源由来の3種のアニオンの総和と、土壌やアスファルト粉塵由来の $\text{Ca}^{2+}$ とのバランスがpH変

表3 非海塩由来のイオン成分の推定濃度

		$\text{exSO}_4^{2-}$ mg/l	$\text{NO}_3^-$ mg/l	$\text{exCl}^-$ mg/l	$\text{exCa}^{2+}$ mg/l
中央	データ数	46	47	47	47
	最大値	23.4	6.41	7.36	21.6
	最小値	0.96	0.22	0.00	0.16
	平均値	3.71	1.14	0.87	2.74
芸術の森	データ数	45	43	45	45
	最大値	14.3	3.18	4.86	5.82
	最小値	0.47	0.19	0.00	0.07
	平均値	2.02	0.82	0.52	0.76

注1) 平均値は、降水量による加重平均値である。  
注2)  $\text{NO}_3^-$ のデータは再掲したものである。

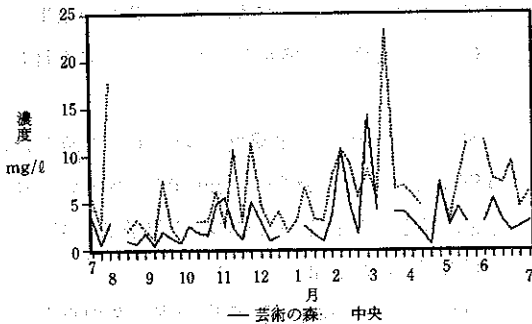


図20  $\text{exSO}_4^{2-}$ の時期変化

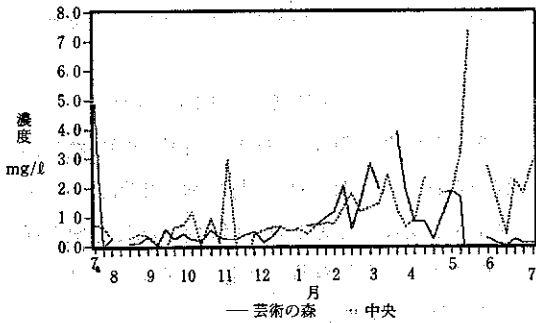


図21  $\text{exCl}^-$ の時期変化

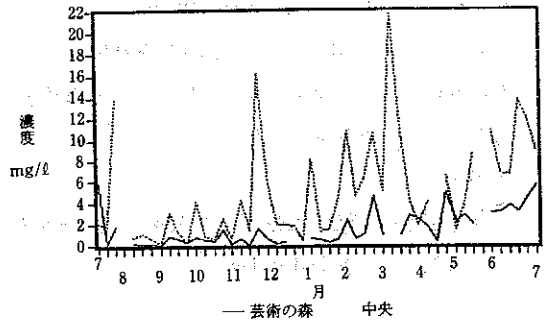


図22  $\text{exCa}^{2+}$ の時期変化

動に関与していることが推定された。

そして、芸術の森は $\text{exSO}_4^{2-} / \text{exCa}^{2+}$ が危険率0.1%で $\text{H}^+$ と有意な正の相関があったことから、バックグラウンド地域ではとりわけ化石燃料由来の $\text{SO}_4^{2-}$ と主に土壌由来の $\text{Ca}^{2+}$ とのバランスが雨雪水のpH変動に関与していることが示唆された。

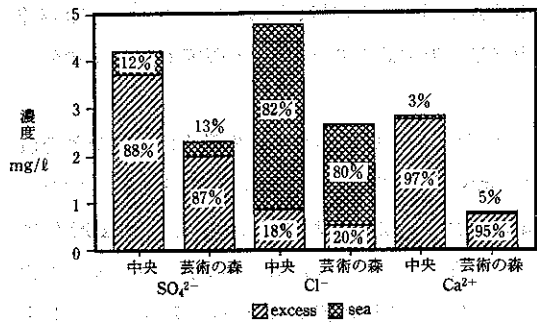


図23 イオン成分中の海塩・非海塩由来分(平均値)

また、中央は $\text{exSO}_4^{2-} / \text{exCa}^{2+}$ 、 $\text{NO}_3^- / \text{exCa}^{2+}$ 、 $\text{exCl}^- / \text{exCa}^{2+}$ が危険率0.1%で $\text{H}^+$ と有意な正の相関があったが、特に、 $\text{exSO}_4^{2-} / \text{exCa}^{2+}$ 、 $\text{NO}_3^- / \text{exCa}^{2+}$ の相関係数はそれぞれ0.743、0.822と大きな値を示し、市街中心部では主に大気中の $\text{SO}_2$ や $\text{NO}_x$ に由来する $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ と主にアスファルト粉塵由来<sup>10)</sup>と思われる $\text{Ca}^{2+}$ とのバランスが雨雪水のpH変動に関与していることが示唆された(図24、図25)。

### 3-8 イオン成分の由来別割合の推定

市街中心部の降雪雪中に含まれる各イオン成分について由来別の割合を知ることは酸性雨の発生機構を知る上で有用と考えられる。しかし、現状ではこれらの由来別割合を直接的に求めることは難しい。

図26は、市街中心部の中央における雨雪水の各イオン成分の平均値をそれぞれ100%として、イオン成分毎の大まかな由来別割合を推定したものである。即ち、これらの円グラフは、各イオン成分について、海塩由来分（前述のようにNa<sup>+</sup>をすべて海塩由来と仮定して求めた%値）、バックグラウンド分（バックグラウンド地域の芸術の森の非海塩由来分を、上空から中長距離移送されてきた分の近似値と仮定した%値）、及び、市街地発生分（中央の定量値から海塩由来分、バックグラウンド分を差し引いた%値）と、3種に大別して示したものである。市街地発生分の占める割合の大きいイオンはCa<sup>2+</sup>（7割）、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>（4割）、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>（4割）、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>（3割）であった。また、海塩由来分の占める割合の大きいイオンはCl<sup>-</sup>（8割）、Mg<sup>2+</sup>（7割）であった。さらに、バックグラウンド分の占める割合の大きいイオンはNO<sub>3</sub><sup>-</sup>（7割）、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>（6割）、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>（5割）であった。このことから、市街中心部での雨雪水は市街地で発生した粉塵、ガス等の人為汚染物質がウォッシュアウトによって多量に取り込まれており、特に、割合としてCa<sup>2+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の汚

染の影響を強く受けていることが示唆された。

#### 4. 結 語

主に市街中心部の中央とバックグラウンド地域の芸術の森における1年間の雨雪水のデータを用いて検討したところ以下の結果となった。

- (1) pHは、冬期にバックグラウンド地域が低く（pH4台）、市街中心部が高く（pH6～7.5）な

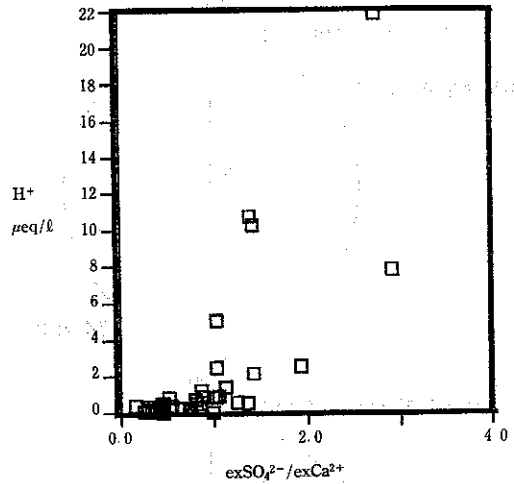


図24 H<sup>+</sup>とexSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/exCa<sup>2+</sup>の関係（中央）

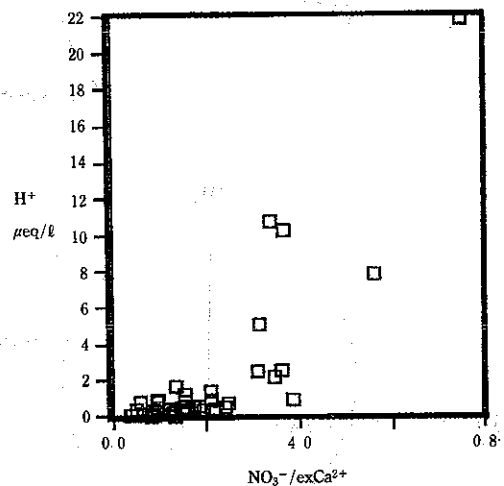


図25 H<sup>+</sup>とNO<sub>3</sub><sup>-</sup>/exCa<sup>2+</sup>の関係（中央）

表4 H<sup>+</sup>換算値と各計算値との相関係数

	中 央	芸術の森
exSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-0.287	0.278
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0.219	0.026
exCl <sup>-</sup>	-0.086	0.359 *
exCa <sup>2+</sup>	-0.343 *	-0.313 **
exSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /exCa <sup>2+</sup>	0.743***	0.625***
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /exCa <sup>2+</sup>	0.822***	0.342 *
exCl <sup>-</sup> /exCa <sup>2+</sup>	0.468***	0.423 **
(exSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> +NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> +exCl <sup>-</sup> )/exCa <sup>2+</sup>	0.766***	0.611***

\* 危険率5%で有意な相関あり

\*\* 危険率1%で有意な相関あり

\*\*\* 危険率0.1%で有意な相関あり

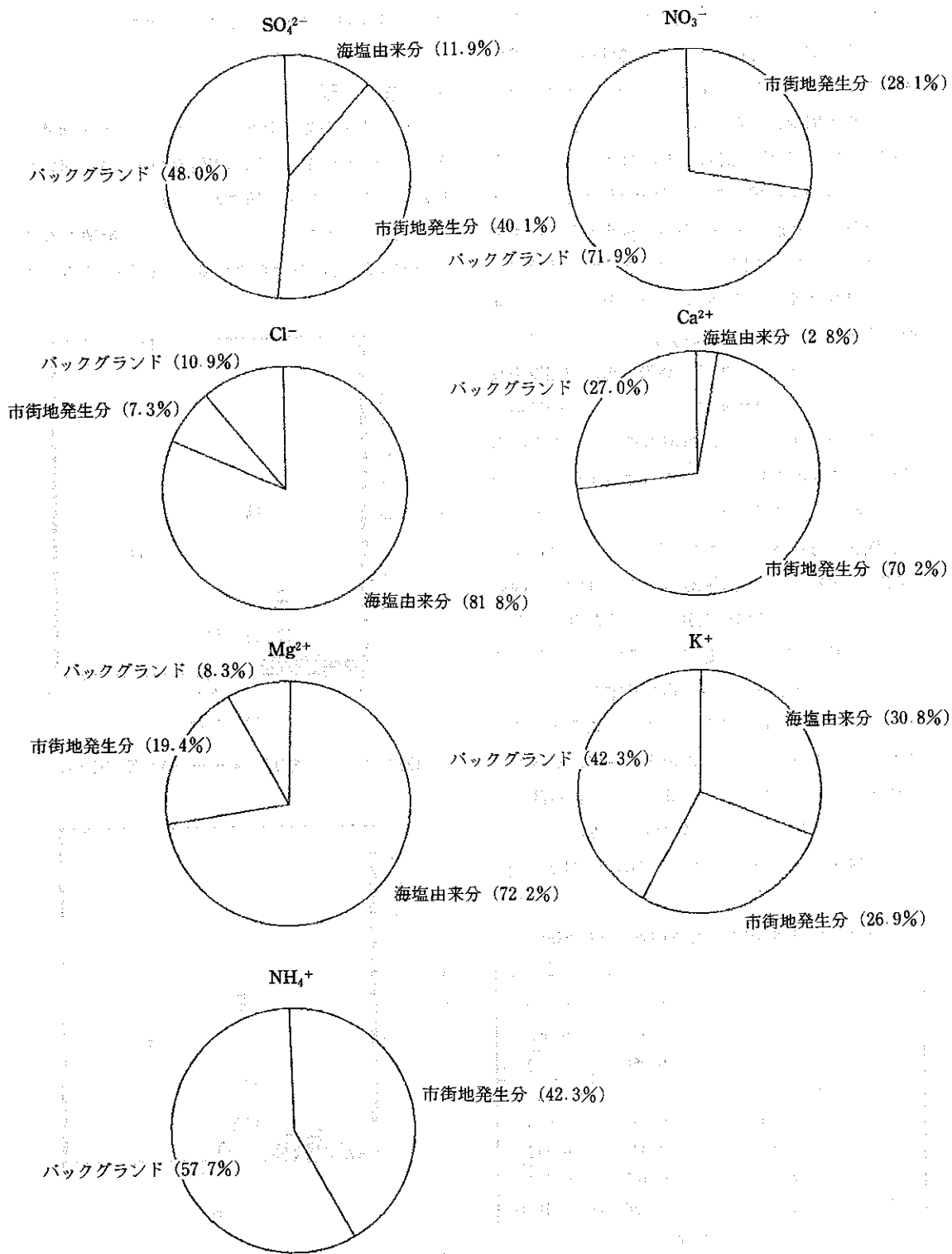


図26 中央のイオン成分の推定由来別割合

る傾向がある。また、イオン成分のほぼ全ては、

1年間を通して市街中心部がバックグラウンド地域よりも高濃度になる傾向がある。

(2) 人為発生源由来の  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$  と、土壌、アスファルト粉塵等由来の  $\text{Ca}^{2+}$  は、バックグラウンド地域より市街中心部の方が多い傾向がある。

(3) 雨雪水の pH は、バックグラウンド地域が主に  $\text{SO}_2$  由来の  $\text{SO}_4^{2-}$  と土壌由来の  $\text{Ca}^{2+}$  のバランスによって、また、市街中心部が主に  $\text{SO}_2$  や  $\text{NO}_x$  に由来する  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  と、主にアスファルト粉塵由来の  $\text{Ca}^{2+}$  のバランスによって決定されることが示唆された。

(4) 市街中心部の降雨雪は、割合として  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$  の汚染の影響を受けていることが示唆された。

## 5. 文 献

- 1) 伊藤正範, 他: 札幌市衛生研究所年報, 14, 87-100, 1987.
- 2) 伊藤正範, 他: 第25回全国衛生化学技術協議会年会講演集, 94-95, 1988.
- 3) 伊藤正範, 他: 第16回環境保全・公害防止研究発表会講演集, 50, 1989.
- 4) 細見正明, 須藤隆一: 用水と廃水, 25(9), 3-11, 1983.
- 5) 関口恭一, 他: 第24回大気汚染学会講演要旨集, 548, 1983.
- 6) 同上: 第25回同誌, 318, 1984.
- 7) 松本光弘, 他: 大気汚染学会誌, 20(1), 12-22, 1985.
- 8) 玉置元則: 環境技術, 15(8), 606-614, 1986.
- 9) 半谷高久監修: 日本環境図譜, 共立出版, 1978.
- 10) 坪井弘, 他: 札幌市衛生研究所年報, 12, 74-127, 1985.

Studies of Acid Rain and Snow in Sapporo City (Part 2)  
— Comparison of the Chemical Composition of Rainwater and Snow  
in the Central Area of Sapporo with Those at a Background Site —

Masanori Ito, Hidetsugu Tateno, Tomoko Otani, Hiroyuki Maeda and Yuko Kikuchi

**ABSTRACT**

One global environmental problem is the wide range of environmental disruption to forests, lakes, marshes and so on due to acid rain and snow. As a measure against this disruption, the monitoring of acid rain and snow is becoming increasingly important.

In order to find out the chemical composition of rain and snowfall in the urban area of Sapporo, an analysis and comparison of pH, EC, several ions as well as other properties were conducted in the central area of Sapporo and at a background site over a period of a year.

The results included the findings that the degree of the influence of pollution in the central area was great on  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{NO}_3^-$  in rain and snow, and that pH was likely to fluctuate mainly according to the  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Ca}^{2+}$  ratio and the  $\text{NO}_3^-/\text{Ca}^{2+}$  ratio, in which  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{NO}_3^-$  resulted from  $\text{SO}_2$  and  $\text{NO}_x$ , and  $\text{Ca}^{2+}$  resulted from asphalt dust.