

札幌市の初夏における降水の傾向について - 昭和62年度から平成7年度まで -

恵花 孝昭 立野 英嗣 山本 優
吉田 卓爾 菊地 由生子

要 旨

昭和62年度から平成6年度までおこなった、北海道・東北ブロック酸性雨合同調査の当所で採取した一降水全量のデータと平成7年度に同一条件下で独自に調査したデータを含めた、9年間の一降水のデータを基に陽イオン濃度、陰イオン濃度や $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 比などの各種指標値の傾向について調べた。

その結果、 $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 比は、9年間大きな変化は認められず、約0.50であった。このことは、初夏の降水の酸性化に寄与する酸も、硝酸より硫酸であることを示している。また、アルカリ成分で中和されない硝酸や硫酸の H^+ が増加する傾向にあった。降水中の中和に寄与する成分は、 Ca^{2+} が主であったが、車粉の減少に伴い Ca^{2+} も減少傾向にあり、今後とも中和されない H^+ が増加する傾向が続くと思われる。

1. 緒 言

酸性雨は、大気中の窒素酸化物や硫黄酸化物が各種の酸化反応を経て生じた硝酸や硫酸によって酸性化した降水である。降水中には Ca^{2+} 、 Na^+ 、 NH_4^+ などのアルカリ成分も含まれ、降水量によっても各イオン濃度が異なる。特に、降水量が少ないとイオン濃度が高くなる傾向にある。

北海道・東北ブロック酸性雨部会では、昭和62年度から平成6年度まで、梅雨期の6月から7月にかけて1ヶ月間の一降水全量の酸性雨の調査をおこなった。当係でも昭和62年度からこの調査に参加し、平成3年度までの解析報告書の作成の分担をおこなった。このデータのうち、当所で採取した同期間のデータと平成7年度に同一条件で調査して得られたデータを基に陽イオン濃度、陰イオン濃度や $\text{N}/\text{nss-S}$ 比などの各種指標値の傾向を調

べ、得られた初夏の降水の知見について報告する。

2. 方 法

2-1 調査期間

- (1) 昭和62年6月15日～7月14日 30日間
- (2) 昭和63年6月20日～7月19日 30日間
- (3) 平成元年6月19日～7月17日 29日間
- (4) 平成2年6月18日～7月17日 30日間
- (5) 平成3年6月17日～7月16日 30日間
- (6) 平成4年6月15日～7月14日 30日間
- (7) 平成5年6月14日～7月13日 30日間
- (8) 平成6年6月20日～7月19日 30日間
- (9) 平成7年6月19日～7月18日 30日間

2-2 調査地点

- (1) 昭和62年度～昭和63年度

札幌市中央区南9条西7丁目

表1 pH, 導電率, 主な陰イオンと陽イオンの当量濃度

調査年度	試料数	降水量	pH	H ⁺	EC	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Na ⁺	Ca ²⁺	NH ₄ ⁺	nss-SO ₄ ²⁻	nss-Ca ²⁺
昭和62年度	6	43.9	5.23	5.9	18.2	45.4	23.1	19.2	59.4	23.4	44.3	58.4
昭和63年度	2	31.5	5.18	6.7	17.3	45.0	23.2	11.4	40.8	41.2	44.4	40.2
平成元年度	6	80.9	4.91	12.3	15.2	45.1	14.4	6.5	28.6	18.5	44.7	28.3
平成2年度	7	36.3	4.78	16.7	25.5	70.2	35.7	27.6	50.1	36.0	68.6	48.7
平成3年度	5	16.3	4.69	20.6	31.0	97.6	52.6	16.5	94.5	43.1	96.7	93.7
平成4年度	6	14.9	4.93	11.8	20.8	58.0	28.9	11.7	72.4	27.3	57.3	71.8
平成5年度	6	59.6	4.81	15.3	10.9	23.0	11.4	3.9	4.1	22.8	22.7	3.9
平成6年度	7	53.5	5.18	6.5	7.9	20.3	8.6	2.1	10.6	16.6	20.2	10.5
平成7年度	4	59.3	4.84	14.5	15.3	39.9	21.1	1.0	25.2	24.2	39.8	25.1

単位 降水量: mm 導電率(EC): μS/cm イオン種: μeq/l

旧衛生研究所 屋上

(2) 平成元年度～平成7年度

札幌市白石区菊水9条1丁目

衛生研究所 屋上

2-3 試料採取法

口過式で採取面積707 cm², メンブランフィルターの孔径0.80 μmの採取器を用いた。ただし, 昭和62年度の採取面積は415 cm²であった。

2-4 分析法

pH: 電極法 堀場 F-13

導電率: 交流2極法 堀場 DS-8F

SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻: イオンクロマトグラフ法
ダイオネックス 2000i

Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺: 誘導結合型プラズマ
発光分光法

セイコー電子 SPS1500R

NH₄⁺: 吸光光度法(インドフェノール法)

島津 UV-160A

2-5 データ処理法

使用した各年度の初夏の降水データは, 降水量で重み付けした加重平均とした。また, 非海塩由来のイオン濃度はナトリウムイオン濃度から換算し, 非海塩由来のイオンにはnss-を付けた。

3. 結果および考察

各年度の初夏の総降水量, pH, 導電率, 主な陰イオンと陽イオンの当量濃度を表1に示した。

降水量は, 同じ時期であっても年度によって異なり, 16.3mmから80.9mmと約5倍も変動して

いた。降水採取回数も2回から7回の範囲にあった。最も多い採取回数は6回であり, 採取した年度が4回あった。pHも4.69から5.23の範囲にあり, その経年変化を図1に示した。

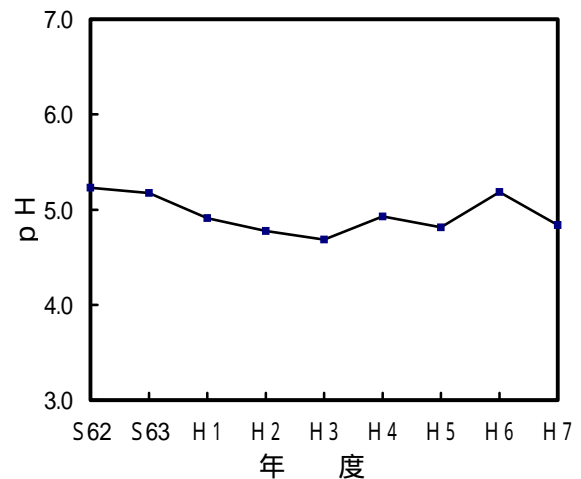


図1 pHの経年変化

9年間を通すと, pHは減少傾向が認められた。次に, 図2にnss-SO₄²⁻とNO₃⁻の, 図3にnss-Ca²⁺とNH₄⁺の各当量濃度の経年変化を示した。

平成3年度は, 期間中の降水量が他の年度と比較して少なく, 各イオンの当量濃度は高い値を示した。一般的に, 大気中に含まれている酸性化物質は, 降水初期に積極的に取込まれ, 中期, 後期の降水は, 降水強度にもよるが, 比較的イオンが含まれないと言われる。つまり, 一降水の降水量が少ない程, 各イオンの濃度は中後期の降水による希釈が期待できないので, 各イオン濃度は増加しやすい。平成3年度で, 降水量が5mm以上の降水は, 採取できた5検体の中で1検体の20%と

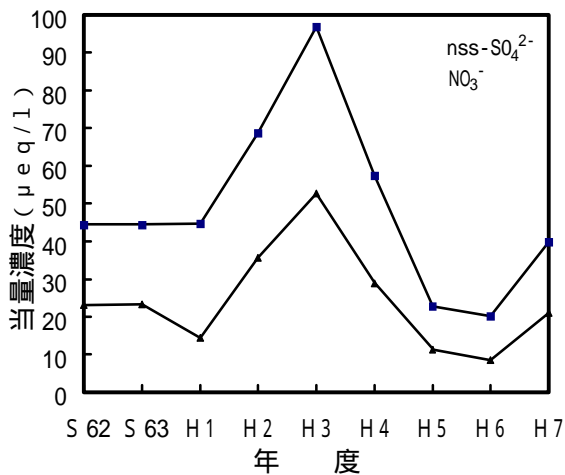


図2 nss-SO₄²⁻とNO₃⁻の当量濃度の経年変化

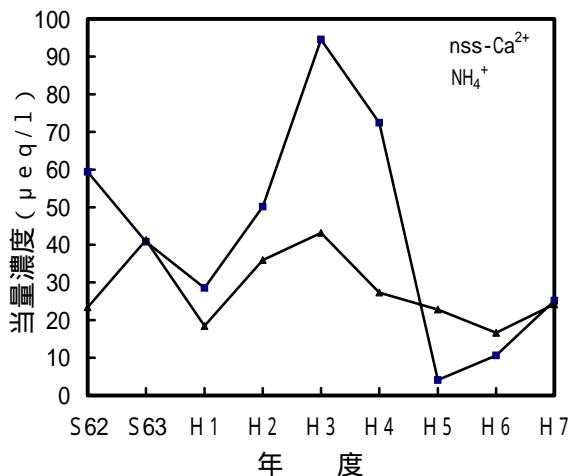


図3 nss-Ca²⁺とNH₄⁺の当量濃度の経年変化

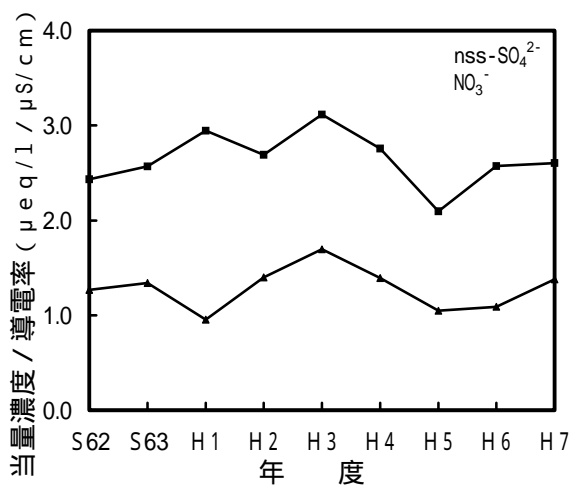


図4 nss-SO₄²⁻とNO₃⁻の当量濃度と導電率の比の経年変化

最も少なく、各イオン濃度の希釈が進まなかったと推定できる。このように降水量に影響されて、各イオンの経年変化年の比較は困難である。

そこで、降水量の影響を軽減する方法として、イオン濃度を導電率で割った値¹⁾を用いて検討をおこなった。

図4にnss-SO₄²⁻とNO₃⁻の、図5にはnss-Ca²⁺とNH₄⁺の各イオン当量濃度を導電率で割った値を示した。nss-SO₄²⁻とNO₃⁻は微増傾向にあり、各年度ともnss-SO₄²⁻は、SO₄²⁻中の98%以上を占めていた。nss-Ca²⁺は減少傾向、NH₄⁺は微増傾向であることが見てとれることができ、nss-Ca²⁺はCa²⁺中の95%以上を占めていた。

酸性雨全国調査結果書²⁾の北海道の夏季の非海塩由来イオンは、SO₄²⁻が94%、Ca²⁺の93%があり、初夏の降水とほぼ一致していた。

nss-SO₄²⁻とNO₃⁻の微増の原因は重油などの燃料消費や自動車の増加による、また、Ca²⁺の減少は車粉の大幅な減少が原因と考えられる。

さらに、NO₃⁻/nss-SO₄²⁻比、NH₄⁺/nss-Ca²⁺比とH⁺/(nss-SO₄²⁻+NO₃⁻)比の各指標値の検討をおこなった。

NO₃⁻/nss-SO₄²⁻比は、nss-SO₄²⁻とNO₃⁻の当量濃度比で、どのイオンが降水の酸性化に寄与しているかを示し、NH₄⁺/nss-Ca²⁺比は中和に寄与しているイオンを示している。また、H⁺/(nss-SO₄²⁻+NO₃⁻)比は、降水に含まれる硫酸と硝酸のH⁺がどれだけ中和されずに残ったかを示している。

図6にNO₃⁻/nss-SO₄²⁻比、図7にNH₄⁺/nss-Ca²⁺比、図8にはH⁺/(nss-SO₄²⁻+NO₃⁻)比を示した。

NO₃⁻/nss-SO₄²⁻比は、平成元年度の0.32を除くと、0.50前後の値を示し、大きな変化なかった。初夏の降水でも、主にnss-SO₄²⁻が酸性化に寄与していることを示していた。一降水を非る過式で採取した札幌市内の38地点の四季の平均値³⁾の0.38より、多少高い値を示したのが、特徴的であった。

NH₄⁺/nss-Ca²⁺比は、平成5年度ではNH₄⁺の寄与が大きかったが、主に、nss-Ca²⁺が中和に寄与していると考えられる。

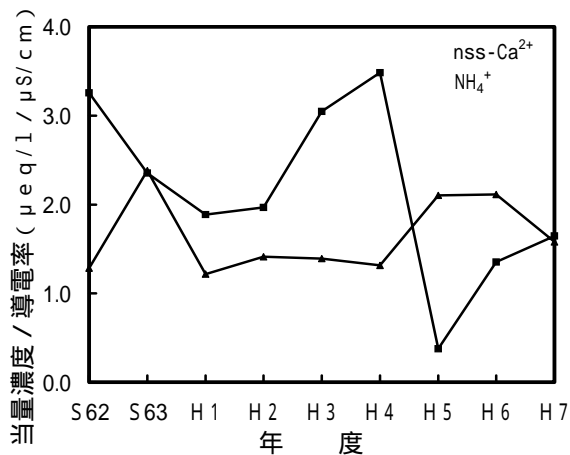


図5 nss-Ca²⁺とNH₄⁺の当量濃度と導電率の比の経年変化

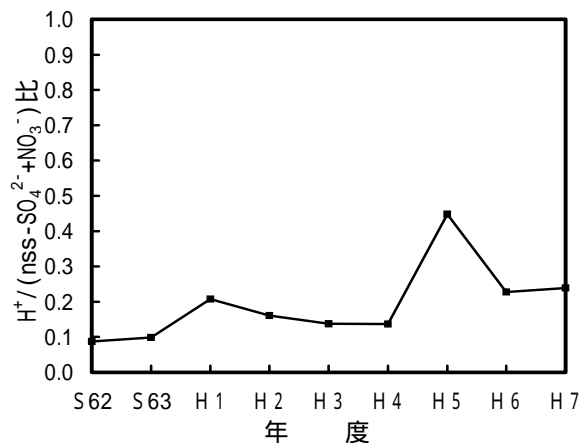


図8 H⁺ / (nss-SO₄²⁻ + NO₃⁻)の経年変化

H⁺ / (nss-SO₄²⁻ + NO₃⁻)比は、暫時増加傾向にあり、H⁺の中和が促進されていないことを示している。つまり、車粉の発生量が大幅に減少しているので、H⁺の増加はCa²⁺の減少が原因の一つと言える。

今後も、アルカリ成分の減少により、この指標値は大きくなる傾向にあると考えられる。

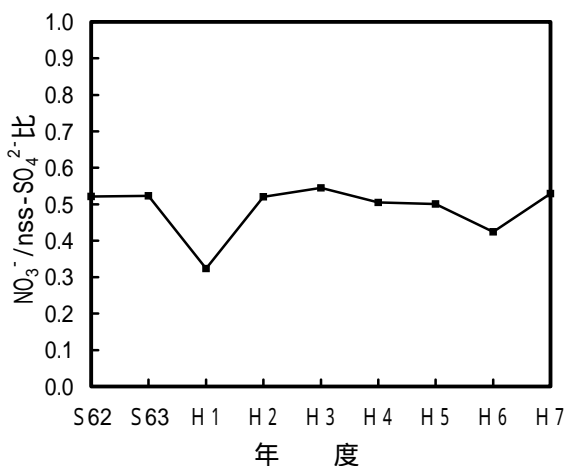


図6 NO₃⁻ / nss-SO₄²⁻比の経年変化

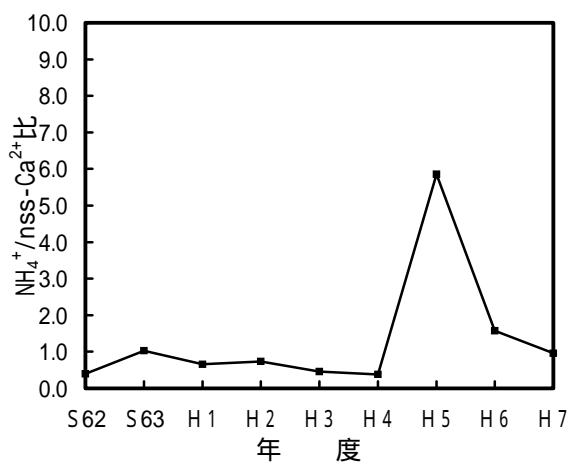


図7 NH₄⁺ / nss-Ca²⁺比の経年変化

4. 結 語

- 1) N/nss-S比は、9年間大きな変化は認められず、約0.50であった。これは、初夏の降水の酸性化に寄与する酸も、主に、硝酸より硫酸であることを示している。
- 2) アルカリ成分で中和されない硝酸や硫酸のH⁺が増加する傾向にあった。さらに、車粉の減少に伴いCa²⁺も減少傾向にあり、今後とも中和されないH⁺が増加する傾向が続くと思われる。
- 3) 中和に寄与するアルカリ成分は、主にCa²⁺と考えられる。また、NH₄⁺ / nss-Ca²⁺比は、Ca²⁺の減少により、大きくなる可能性が考えられる。

5. 文 献

- 1) 平木隆年, 他: 兵庫県公害研究所研究報告, 17, 6-11, 1985
- 2) 全国公害研協議会酸性雨調査研究部会: 全国公害研会誌, 19, 58-86, 1995
- 3) 恵花孝昭, 他: 札幌市衛生研究所年報, 22, 129-133, 1995

Tendency of Precipitation in Sapporo in Early Summer from 1987 to 1995

Takaaki Ebana, Hidetsugu Tateno, Masaru Yamamoto
Takuji Yoshida and Yuko Kikuchi

Tendencies of cations and anions, as well as ratios of nitrate ions to non-sea salt sulfate ions ($\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$), were examined based on data for Sapporo collected from early-summer surveys of acid rain in the Hokkaido and Tohoku district from 1987 to 1994, as well as on data for the same period in 1995.

The results of the examination showed that nitric and sulfuric acids which were not neutralized by alkalis in precipitation tended to increase. The increase of these acids reflects the decrease of alkaline matter, as indicated by a decrease in calcium supply, in particular. However, calcium ions played a large role in neutralization of acids by alkalis. According to the above-mentioned data, $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ did not greatly vary and stood at approximately 0.50. It can therefore be concluded that sulfuric acid primarily contributed to the acidification of precipitation in early summer in Sapporo.