

札幌市における降水成分の挙動について 平成2年度～平成6年度

山本 優 立野英嗣 恵花孝昭 吉田卓爾 菊地由生子

要 旨

平成2年から平成6年までの5年間に於ける中央，東，芸術の森の3地点の降水成分の挙動について解析した。

この結果，中央では春季から夏季において平成2年から平成4年までpHが低下し， H^+ の年間沈降量の増加も観測された。又，同一時期にnss- Ca^{2+} 濃度の低下が見られたことから，中和成分であるnss- Ca^{2+} の減少がpHの低下をもたらしたものと推定された。nss- Ca^{2+} 濃度の低下の原因は平成3年以降のスライクタイヤの使用禁止によりアスファルト粉塵量が減少したことに起因すると考えられた。

1. 緒 言

酸性雨はオゾン層破壊や地球の温暖化などとともに地球規模の環境問題として社会的な関心を集めている。これらはいずれも汚染物質の長距離輸送による広域的な大気汚染に起因すると同時に地域的な発生源の影響も受けている。

札幌市においても昭和62年度から市内中心部1地点でモニタリングを開始し，平成元年度からは地点数を増やし，中央，芸術の森，東の3地点を対象として環境庁方式のろ過式採取法による通年調査を継続して実施している。

これらの調査結果から札幌市内における降水成分の地域差及び季節変動並びにその要因解析については伊藤の研究¹⁾²⁾により明らかにされている。

本稿は平成2年度から平成6年度までの5年間の調査結果を基にpH，各イオン成分及び各指標値の経年変化を解析し，それらの変動の要因について検討を加えたところ若干の知見を得たので報告する。

2. 方 法

2.1 調査地点

(1) 中央

(2) 東

(3) 芸術の森

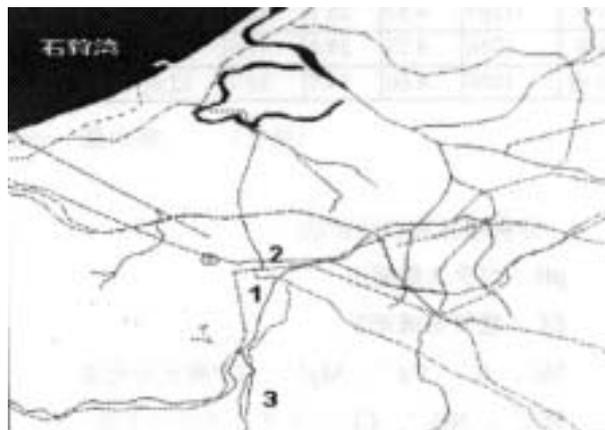


図1 調査地点

2.2 調査期間

平成2年4月～平成7年3月

2.3 分析方法

環境庁ろ過式採取法により毎週1回採取した。降雪については融解後，水量を測定し，試料に供した。検体の測定は水量を測定し，一部をEC(電気伝導率)の試験に供し，残りの一部は0.45 μmのメンブレンフィルタ - でのろ過後，イオン成分の分析に供した。

表1 降水量, pH, EC, 及びイオン成分当量濃度の年平均値

(中央)

年度	降水量	pH	EC	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	nssSO ₄ ²⁻	nssCl ⁻	nssCa ²⁺	nnsK ⁺
2年	792	5.15	54.4	105.3	23.7	154.9	101.6	12.1	267.2	35.9	27.8	99.5	78.2	262.0	10.8
3年	570	5.50	44.2	111.8	24.1	148.3	86.8	6.9	135.5	27.1	46.7	106.8	82.8	131.1	5.8
4年	1111	4.89	31.4	75.0	23.7	120.5	81.8	4.7	47.0	23.4	35.6	70.3	58.9	42.9	3.6
5年	1075	5.03	37.3	80.3	24.1	156.0	115.4	5.2	60.8	30.7	38.2	73.7	68.9	54.97	3.7
6年	994	4.95	34.8	73.7	15.3	140.2	100.3	4.9	50.8	28.9	32.1	67.9	64.6	45.7	3.6
平均	909	5.06	39.2	85.9	22.0	142.7	97.9	6.4	100.6	29.0	35.5	80.3	68.9	95.7	5.2

(東)

年度	降水量	pH	EC	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	nssSO ₄ ²⁻	nssCl ⁻	nssCa ²⁺	nnsK ⁺
2年	831	5.08	53.6	201.1	20.9	138.5	91.3	6.5	108.1	31.7	23.9	115.8	53.7	91.4	4.8
3年	392	4.94	46.6	103.1	24.9	185.7	116.9	7.5	113.4	37.3	34.3	96.3	97.4	107.5	5.9
4年	1202	4.69	29.3	58.2	15.5	111.6	78.2	3.9	31.9	22.2	22.6	53.7	52.6	27.9	2.9
5年	1179	4.75	33.6	61.1	16.6	136.2	101.4	4.4	41.8	27.5	22.1	55.3	59.7	36.7	3.1
6年	905	4.88	32.9	58.2	15.1	142.8	103.2	4.6	45.1	28.3	17.8	52.2	64.9	39.8	3.2
平均	902	4.84	37.1	89.2	17.5	135.7	95.1	4.9	58.3	27.8	22.8	83.7	63.9	53.5	3.7

(芸術の森)

年度	降水量	pH	EC	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	nssSO ₄ ²⁻	nssCl ⁻	nssCa ²⁺	nnsK ⁺
2年	997	4.65	23.6	34.5	11.3	68.6	39.2	8.2	72.58	14.2	6.7	32.2	39.0	70.6	7.7
3年	637	4.52	30.4	54.3	19.6	92.2	58.0	5.7	40.95	23.2	14.3	50.9	48.5	38.0	4.9
4年	1415	4.52	22.6	36.0	11.6	67.4	43.8	2.9	14.14	12.3	9.6	33.5	34.4	11.9	2.3
5年	1297	4.57	25.1	38.9	11.4	85.1	61.9	3.8	17.77	15.8	8.6	35.4	38.4	14.6	3.0
6年	1056	4.73	24.6	41.6	12.6	87.9	66.9	3.1	20.06	18.2	9.3	37.8	37.4	16.7	2.3
平均	1056	4.60	24.7	39.7	12.6	78.8	53.5	4.5	30.12	15.9	9.3	36.6	38.5	27.4	3.8

(単位) 降水量: mm, EC: uS/cm, イオン成分: ueq/l

< 分析項目及び分析法 >

pH: ガラス電極法

EC: 電気伝導率計

Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺: ICP発光分光法

SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻: イオンクロマト法

NH₄⁺: インドフェノール法

2.4 非海塩性成分の算出

Na⁺をすべて海塩由来と仮定し, 海塩組成比から海塩由来分を求め, 測定値から引いて算出した。

2.5 年平均値及び季節別平均値の算出

年平均値は4月から3月までの降水量で重み付けした加重平均値を用いた。季節は春季(4月 - 6月), 夏季(7月 - 9月), 秋季(10月 - 12月), 冬季(1月 - 3月)の4期とし, それぞれの期間において降水量で重み付けした加重平均値を用いた。

3. 結果

3.1 降水成分の測定値の経年変化

表1は地点別の降水量, pH, EC, 及び各イオン成分の当量濃度の年平均値を示したものである。

3.1.1 降水量, EC

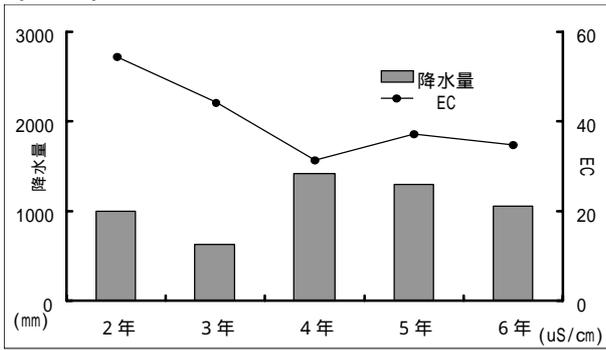
降水量とECの変化を図2に示した。

ECは雨水中の総イオン量に近似し, 降水の汚染の指標とされている³⁾。5年間の総平均値は中央39.2uS/cm, 東37.1uS/cmとほぼ同等であり, 芸術の森では24.7uS/cmと約2/3程度であった。

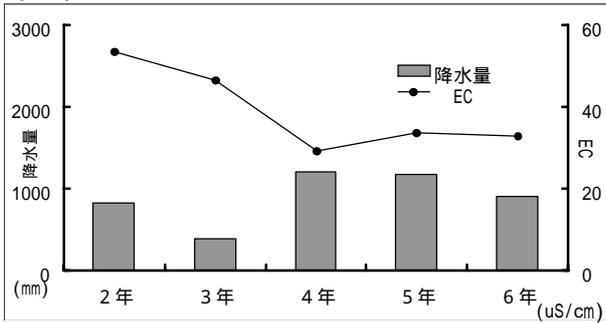
経年変化は中央と東では平成2年から平成4年にかけて低下の傾向が見られたが, 芸術の森では顕著な変化は見られなかった。

降水量では総平均値では芸術の森が1056mmと最も多く, 中央は909mm, 東は902mmとほぼ同等であった。

(中央)



(東)



(芸術の森)

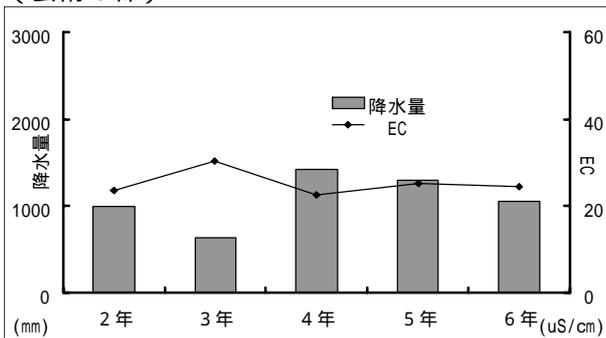


図2 降水量, ECの経年変化

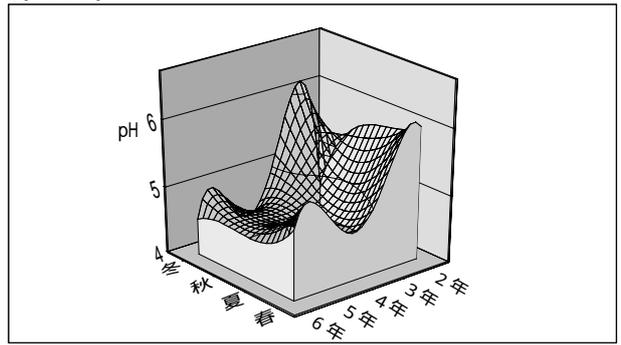
3.1.2 pHの経年変化

各地点別の5年間総平均値は表1に示すとおり、中央が5.06、東が4.84、芸術の森が4.60と最も低かった。

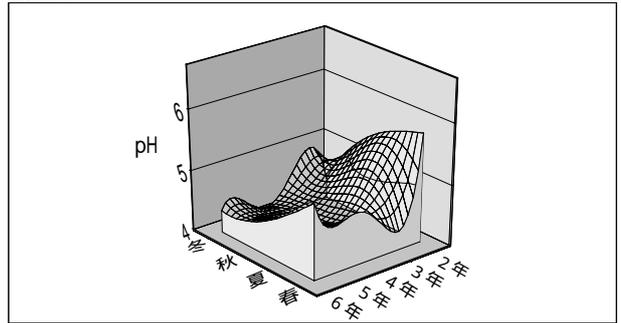
又、pHの年平均値の経年変化は3地点とも顕著な変動は観察されなかった。

季節毎のpHの経年変化は図3に示すとおり、季節と年度を变量とする3次元グラフを用いて検討したところ、中央では春季から秋季において平成2年から平成4年まで低下し、平成6年に若干上昇する傾向を示した。

(中央)



(東)



(芸術の森)

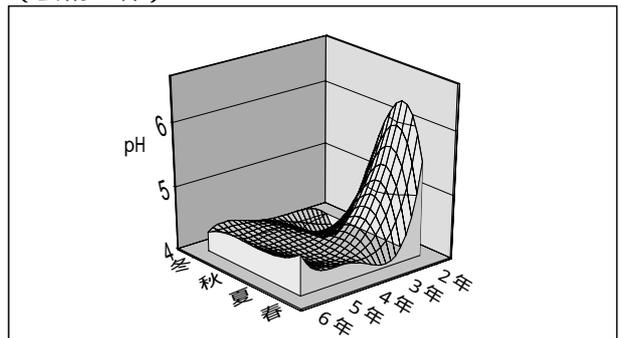


図3 季節毎のpHの経年変化

又、この5年間で春季では6.29から5.36、夏季では6.09から4.95へと約1前後pHが低下している。

東では春季から秋季において平成2年から平成3年にかけて低下が見られたが、春季ではその後、再び上昇した。

芸術の森では春季、夏季において平成2年から平成3年にかけて低下した。

3.1.3 イオン成分の経年変化

各イオン成分濃度の経年変化は表1に示すとおりである。このうちpHの変動要因とされる Ca^{2+} 等の人為的発生源に由来するイオン成分について

年平均値の変化を図4に示した。

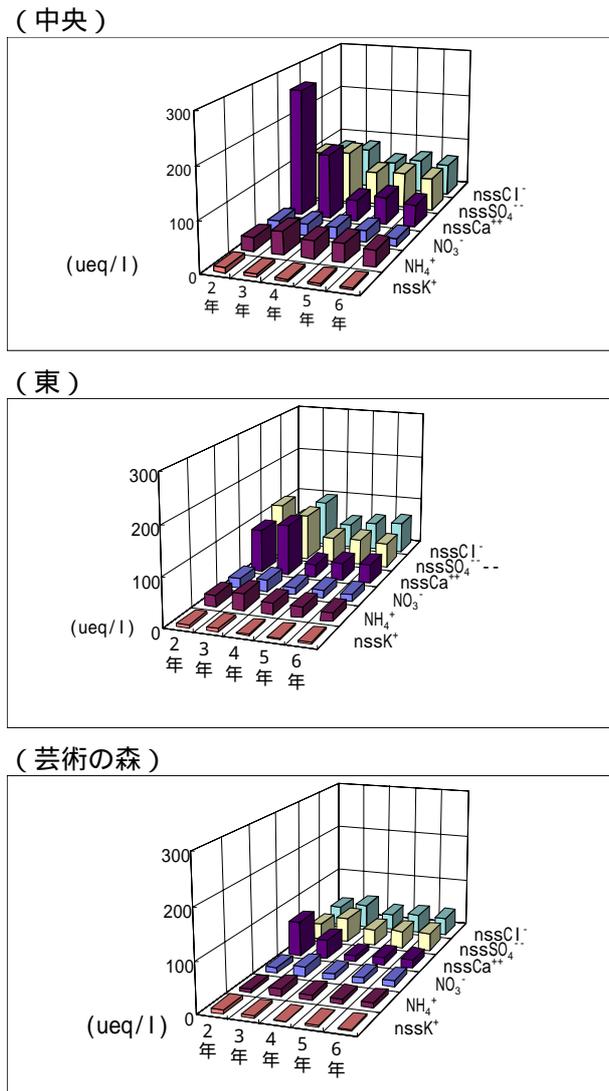


図4 イオン成分の経年変化

この中で明瞭に変化が認められたのは nss-Ca^{2+} であり、中央と芸術の森では平成2年から平成4年まで低下し、その後、多少、変動するもののほぼ平衡状態にある。

特に中央では5年間で267.2ueq/lから50.8ueq/lへと20%前後まで減少している。

東では平成3年から低下し、その後上昇傾向にある。

3.2 各指標値の経年変化

降水の特性を示す指標値を各イオン成分の年平均当量濃度から求め、その経年変化を表2に示した。

3.2.1 $\text{nss-Ca}^{2+} / \text{Ca}^{2+}$, $\text{nss-SO}_4^{2-} / \text{SO}_4^{2-}$

この指標は Ca^{2+} , SO_4^{2-} のうちの非海塩由来の割合を示す指標であり³⁾、各地点とも90%前後示しており Ca^{2+} , SO_4^{2-} の大半は人為的発生源に由来していると推定された。

3.2.2 $\text{H}^+ / (\text{nss-SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$

人為的発生源由来の nss-SO_4^{2-} と NO_3^- の総和に対する H^+ の当量濃度比は雨水中の硫酸イオンと硝酸イオンがどの程度中和されず、残っているかを示す指標である³⁾。

中央ではこの5年間で0.06から0.13へ東で0.04から0.19へ、芸術の森では0.09から0.56へと上昇しており、中和されていない硫酸イオンと硝酸イオンが増加していることを示している。

3.2.3 $\text{NH}_4^+ / \text{nss-Ca}^{2+}$

雨水の中和に寄与する主な陽イオンはアンモニウムイオンとカルシウムイオンであり、 nss-Ca^{2+} に対する NH_4^+ の当量濃度比は中和作用にどちらのイオンの寄与が大きいかを示すとされている³⁾。

3地点とも平成2年から平成3年にかけて上昇しており、これは Ca^{2+} の減少に伴い、相対的に NH_4^+ の寄与が大きくなったことを示している。

3.2.4 $(\text{nss-SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-) - (\text{NH}_4^+ + \text{nss-Ca}^{2+})$

この指標はpHの低下に寄与するイオン成分から上昇に寄与するイオン成分を差し引いたもので降水の酸性度を示し、数値の増加とpHの低下は関連するとされている³⁾。

中央では5年間で - 166.7から5.5へ、芸術の森では - 33.7から24.4へと上昇している。東では平成2年は89.2と高かったが、平成3年から平成6年まで - 20.5から9.7へと上昇を示した。

表 2 指標値の経年変化

(中央)

年度	N/S	$H/(NO_3^- + nssSO_4^{2-})$	$NH_4^+/nssCa^{2+}$	$(NO_3^- + nssSO_4^{2-}) - (NH_4^+ + nssCa^{2+})$	$nssCa^{2+}/Ca^{2+}$	$nssSO_4^{2-}/SO_4^{2-}$
2年	0.24	0.06	0.11	-166.68	0.98	0.94
3年	0.23	0.02	0.36	-46.89	0.97	0.96
4年	0.34	0.14	0.83	15.60	0.91	0.94
5年	0.33	0.10	0.70	4.57	0.90	0.92
6年	0.23	0.13	0.70	5.47	0.90	0.92
平均	0.27	0.09	0.37	-28.88	0.95	0.93

(東)

年度	N/S	$H/(NO_3^- + nssSO_4^{2-})$	$NH_4^+/nssCa^{2+}$	$(NO_3^- + nssSO_4^{2-}) - (NH_4^+ + nssCa^{2+})$	$nssCa^{2+}/Ca^{2+}$	$nssSO_4^{2-}/SO_4^{2-}$
2年	0.11	0.04	0.23	89.25	0.96	0.97
3年	0.26	0.10	0.32	-20.50	0.95	0.93
4年	0.29	0.29	0.81	18.65	0.88	0.92
5年	0.30	0.25	0.60	13.10	0.88	0.90
6年	0.29	0.19	0.45	9.69	0.88	0.90
平均	0.21	0.15	0.43	25.01	0.92	0.94

(芸術の森)

年度	N/S	$H/(NO_3^- + nssSO_4^{2-})$	$NH_4^+/nssCa^{2+}$	$(NO_3^- + nssSO_4^{2-}) - (NH_4^+ + nssCa^{2+})$	$nssCa^{2+}/Ca^{2+}$	$nssSO_4^{2-}/SO_4^{2-}$
2年	0.35	0.51	0.09	-33.74	0.97	0.93
3年	0.38	0.43	0.37	18.25	0.93	0.94
4年	0.35	0.67	0.81	23.56	0.84	0.93
5年	0.32	0.57	0.59	23.54	0.82	0.91
6年	0.33	0.37	0.56	24.35	0.83	0.91
平均	0.34	0.52	0.34	12.51	0.91	0.92

4 考察

4.1 pH変化の要因

pHは年平均値では明瞭な変化が認められなかったが季節別に見ると中央では春季から夏季にかけて平成2年から平成4年まで低下が見られた。

これらpH変化の要因を探るため、 H^+ の年間沈降量(meq/m^2)とこの間、変動の見られた $nss-Ca^{2+}$ の年間沈降量(meq/m^2)及び指標値〔 $H^+/(nss-SO_4^{2-} + NO_3^-)$ 〕との関連性を検討した。

図6は平成2年を1とした時のそれぞれの数値の推移であるが、中央では平成2年から平成4年にかけて $nss-Ca^{2+}$ 沈降量が減少するのに伴い、 H^+ の年間沈降量及び指標値〔 $H^+/(nss-SO_4^{2-} + NO_3^-)$ 〕は逆に上昇する傾向が見られた。

東では H^+ 年間沈降量及び指標値〔 $H^+/(nss-SO_4^{2-} + NO_3^-)$ 〕は平成4年まで上昇するが、それ以降、

再び低下する傾向が見られた。

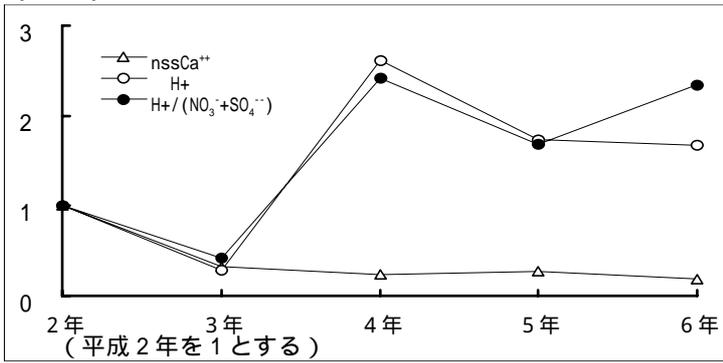
又、芸術の森では H^+ 年間沈降量、 $nss-Ca^{2+}$ 年間沈降量及び指標値〔 $H^+/(nss-SO_4^{2-} + NO_3^-)$ 〕との間には明瞭な関連が認められなかった。

以上の結果から中央については $nss-Ca^{2+}$ の減少が中和されない SO_4^{2-} 、 NO_3^- の増加をもたらし、さらには H^+ の年間沈降量を増加させたものと推定された。

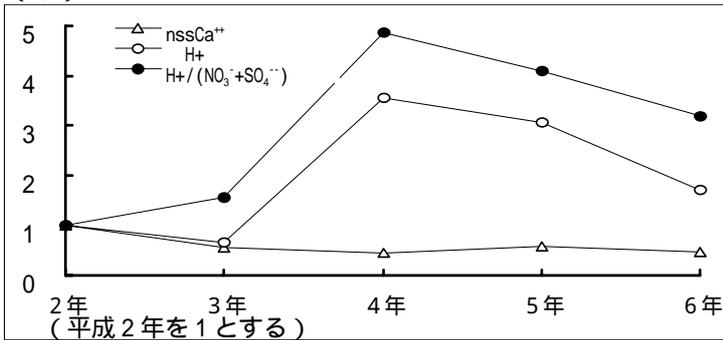
芸術の森については他地点に比べ、 $nss-Ca^{2+}$ 濃度が低く、 H^+ の年間沈降量に影響するまでには至らなかったものと推定された。

又、東では、平成4年までの H^+ 年間沈降量の上昇は $nss-Ca^{2+}$ 沈降量の低下によるものと考えられるが、平成5年以降の H^+ 年間沈降量の低下については $nss-Ca^{2+}$ の他に別の変動要因が存在するものと推定された。

(中央)



(東)



(芸術の森)

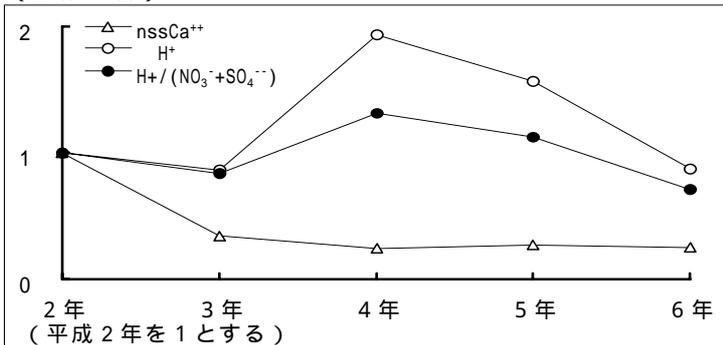


図6 nss-Ca²⁺, H⁺の年間沈降水量及び指標値 H⁺ / (nss-SO₄²⁻ + NO₃⁻) の経年変化

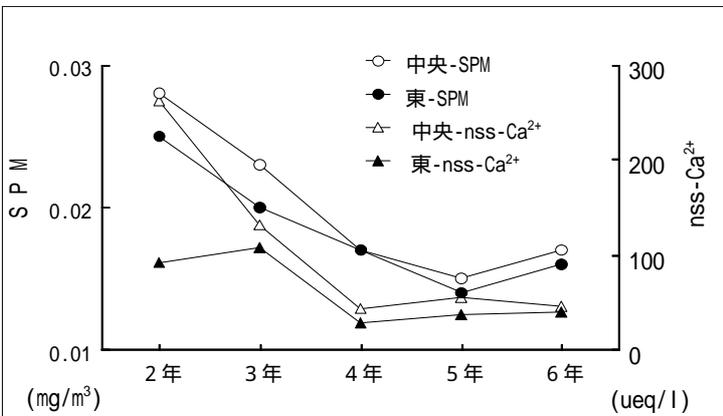


図7 SPMとnss-Ca²⁺の経年変化

これらの副次的な結果として降水のpHに影響を与

えるという現象が明らかとなった。

4.2 nss-Ca²⁺濃度低下の要因

降水のイオン組成に影響を与える因子としては大気中のエアロゾル, 粒子状物質が知られている。特にnss-Ca²⁺は土壌, アスファルト粉塵等に由来することが知られていることから⁴⁾, 大気中の浮遊粒子状物質濃度(SPM)の年平均値とnss-Ca²⁺との関連性について検討した。

図7は中央と東におけるSPMとnss-Ca²⁺当量濃度の経年変化を示したものであるが, 中央ではSPMとnss-Ca²⁺の挙動は類似しており, 平成2年から平成4年にかけていずれも低下している。

なお, SPMの中央, 東における測定点は酸性雨の採取点と同一地点である。

nss-Ca²⁺濃度の低下はスパイクタイヤが全面禁止された平成3年4月前後から始まっていることからこの期間におけるSPMの低下はスパイクタイヤの使用禁止による大気中のアスファルト粉塵の減少に起因するものと考えられる⁵⁾。

以上の考察から3地点の内, 中央についてはpHの低下及びH⁺年間沈降水量の増加とnss-Ca²⁺の減少との間には強い関連性が認められ, これらの現象がスパイクタイヤの禁止に伴うアスファルト粉塵量の低下に起因しているものと推定された。

東, 芸術の森ではnss-Ca²⁺濃度の低下は観測されたものの中央に比較して濃度が低く, 直接的な降水pHとの因果関係は認められなかった。

5 結語

スパイクタイヤの使用禁止が法制化されたことに伴い, アスファルト粉塵の低減という目的は達成されつつあるが, こ

今回、観測されたpHの低下による、環境への影響については土壌等の緩衝能力も含めて今後、さらに検討していく必要がある。

又、今後とも降水成分のモニタリングを継続して札幌市の降水の挙動を正確に捕捉し、より詳細な要因分析を行う必要がある。

6 参考文献

- 1) 伊藤正範，他：札幌市衛生研究所年報17，118-132，1990.
- 2) 伊藤正範，他：札幌市衛生研究所年報18，141-160，1991.
- 3) 原宏 大気汚染学会誌26，1-8，1991．
- 4) 原宏 大気汚染学会誌26，51-59，1991
- 5) 全国公害研協議会北海道・東北支部酸性雨調査部会：同調査解析報告書，65-71，1993．

Behavior of Precipitation Components in Sapporo from 1990 to 1994

Masaru Yamamoto ,Hidethugu Tateno ,Takaaki Ebana
Takuji Yosida and Yuko Kikuchi

Abstract

For 5 years from 1990 to 1994 ,behavior of precipitation components was analyzed at 3 points “Chuo”,“Higasi”and“Geijyutu no mori”.

Analysis results showed that spring and summer from 1990 to 1992,pH decreased annual subsidence of H^+ increased in “Chuo”point .Because a decrease in $nss-Ca^{2+}$ was observed during the same period, It was assumed that this decreased of $nss-Ca^{2+}$, a neutralization constituent ,resulted in a decreased of pH.

It was also considered that concentrations $nss-Ca^{2+}$ decreased because the amount of asphalt dust in the air decreased due to the prohibition of the use of standard tires after 1991