

札幌市における酸性雨の動向について

恵花孝昭*1 猪股省三 宮本啓二*2 木田 潔

要 旨

札幌市の酸性雨モニタリングは、平成元年7月にろ過採取法(旧採取法)を用い3地点で開始し、採取法、採取回数、採取地点の変更等を経て、現在は1地点でウェットオンリー採取法(新採取法)を用い測定を継続している。

約20年間にわたり蓄積された酸性雨データを活用し、①pH、イオン濃度、酸性雨化に関わる $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 及び $\text{NH}_4^+/\text{nss-Ca}^{2+}$ の当量比等の経年変化、②pH及び主なイオンの季節変化、③新旧採取法によるデータの相関性及び旧採取法で得られた値の新採取法による値への換算の可能性、④年52週から年12週への採取回数変更によるpH等の関連性について検討を行った。

この結果、①pHの年度平均の経年変化は上昇し、採取法によって異なるが、平均値はpH4.8~4.9台であり、 $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 当量比は NO_3^- の寄与が増加傾向であった。②pHの季節変化は春季に高く冬季に向けて低下した。 nss-SO_4^{2-} 濃度は秋季から春季にかけて増加したが、春季は nss-Ca^{2+} 濃度の増加もみられ、pHの低下はみられなかった。③年度平均のpH、 SO_4^{2-} 及び NO_3^- は各々の寄与率が高く強い相関があり、衛生研究所、芸術の森及び中央の新採取法への換算が可能となった。しかし、 Ca^{2+} は相関がみられず、非降水時の黄砂の影響と考えられた。④pHの年度平均では正の相関があり、月1週採取値を用いた年度平均値で経年変化の推移をみることは可能と考えられた。

1. 緒 言

酸性雨は酸性化した降水を指し、雪や霧、靄も含まれるため、湿性沈着とも呼ばれる。ヨーロッパでは、1960年代から降水のpHが問題になり、森林の立ち枯れや湖沼の酸性化により淡水魚の死滅が生じ、湖沼に石灰を散布する様子を紹介するパネルは象徴的であった。日本では、関東地方一円において昭和48年~50年にかけて低pHの降水による目、皮膚等を刺激する症状や草花が斑点化する被害が発生し、酸性雨が環境問題として注目される発端となった^{1), 2), 3)}。これを機に現環境省が国設局を全国に設置し酸性雨モニタリングを開始し、さらに、現全国環境研協議会も全国酸性雨調査を行い現在に至っている。

札幌市では、昭和60年代に試験的に調査を行っ

ていたが、通年調査としての酸性雨モニタリングは、平成元年7月に旧採取法を用いて、清浄地1地点、市街地1地点及び住宅地1地点の計3地点で開始した。採取法、採取地点及び採取回数の変更を経て、現在は1地点で新採取法を用い測定を継続している。

約20年間にわたり蓄積された酸性雨データを用い、①pH、イオン濃度、酸性雨化に関わる $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 及び $\text{NH}_4^+/\text{nss-Ca}^{2+}$ の当量比等の経年及び季節変化の特徴、②新旧採取法の相関性及び特徴、③旧採取法で得たpH等の値を新採取法への換算の可能性、④年52週から年12週への採取回数変更によるpH等の関連性について検討を行った。

*1 前生活科学課大気環境係 *2 前生活科学課長

2. 方 法

2-1 採取法、採取地点、採取回数、調査期間等

(1) ろ過採取法(旧採取法)

- ・中央 平成元年7月から17年3月
- ・東 平成元年7月から11年3月
- ・芸術の森 平成元年7月から17年3月
- ・衛生研究所 平成4年7月から25年3月

(2) ウェットオンリー採取法(新採取法)

- ・中央 平成11年4月から17年3月
- ・芸術の森 平成11年4月から22年3月
- ・衛生研究所 平成11年4月から27年度継続中

(3) 年間の採取数及び採取回数

- ・各地点 平成25年3月まで 年52週採取
- ・衛生研究所 平成25年4月から 月1週採取

(4) 採取期間

全採取地点では1週間採取を行った。また、採取開始曜日は、衛生研究所では平成10年度までは水曜日であったが、平成11年度以降は酸性雨全国調査の採取日程に合わせるため月曜日採取とした。

衛生研究所以外の地点では、平成16年度まで水曜日採取であり、17年度から月曜日採取となった。なお、採取法及び採取地点等の変遷について表1に示した。

2-2 検討データ等

衛生研究所で約20年間採取したデータを用い、芸術の森、中央等調査地点のデータを併用した。

通年採取データを用いたので、モニタリング初年度の元年度分は使用せず、また、使用単位は濃度が $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、年度沈着量は meq/m^2 、平均値は降水量を用いた加重平均とした。

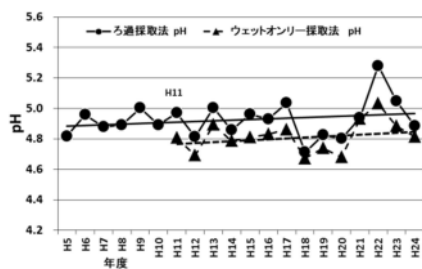


図1 ろ過及びウェットオンリー採取法による pHの経年変化

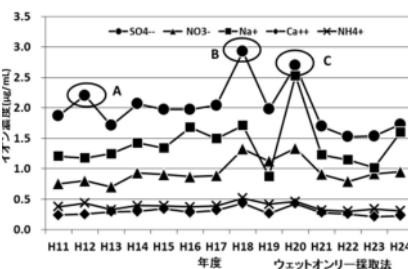


図2 ウェットオンリー採取法による 主なイオンの経年変化

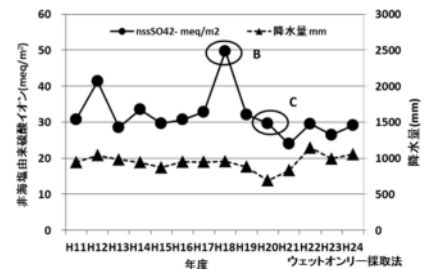


図3 ウェットオンリー採取法によるnss-SO₄²⁻沈着量及び採取降水量の経年変化

表1 採取法、採取地点、採取回数等の変遷

| 調査年度 | 衛生研究所 | 中央 | 芸術の森 | 東 |
|------|-------|----|------|---|
| H1 | | ● | ● | ● |
| H2 | | ● | ● | ● |
| H3 | | ● | ● | ● |
| H4 | ● | ● | ● | ● |
| H5 | ● | ● | ● | ● |
| H6 | ● | ● | ● | ● |
| H7 | ● | ● | ● | ● |
| H8 | ● | ● | ● | ● |
| H9 | ● | ● | ● | ● |
| H10 | ● | ● | ● | ● |
| H11 | ● | ● | ● | ● |
| H12 | ● | ● | ● | ● |
| H13 | ● | ● | ● | ● |
| H14 | ● | ● | ● | ● |
| H15 | ● | ● | ● | ● |
| H16 | ● | ● | ● | ● |
| H17 | ● | ● | ● | ● |
| H18 | ● | ● | ● | ● |
| H19 | ● | ● | ● | ● |
| H20 | ● | ● | ● | ● |
| H21 | ● | ● | ● | ● |
| H22 | ● | ● | ● | ● |
| H23 | ● | ● | ● | ● |
| H24 | ● | ● | ● | ● |
| H25 | ● | ● | ● | ● |
| H26 | ● | ● | ● | ● |
| H27 | ● | ● | ● | ● |
| H28 | ● | ● | ● | ● |

● 衛生研究所 衛生研究所屋上
 ● 中央 経済センタービル屋上
 ● 芸術の森 美術館屋上
 ● 東 旧東保健所屋上
 ● 年52週採取
 ● 年12週採取

● ろ過採取法
 ● ウェットオンリー採取法

3. 結果と考察

3-1 pH等の年度平均による経年変化について

(1) pHの経年変化について

衛生研究所での新旧採取法による降水のpHの経年変化を図1に示した。両採取法とも上昇傾向がみられ、平均値は新採取法でpH4.81、旧採取法では平成11年度からの平均値がpH4.92、平成5年度からではpH4.91であった。また、両採取法のデータのある年度平均値の範囲は、新採取法でpH4.67~5.03、旧採取法でpH4.71~5.28であった。採取法の違いによってpHは、平均値で0.11、年度値で0.07~0.25程度旧採取法の値が高かった。旧採取法によるpH値が0.1~0.2程度高めになる報告²⁾があり、札幌でも同様の結果となった。

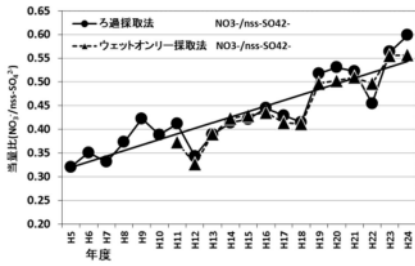


図4 NO₃⁻/nss-SO₄²⁻当量比の経年変化

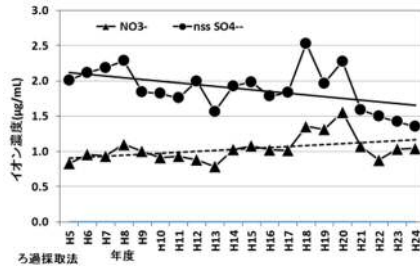


図5 NO₃⁻及びnss-SO₄²⁻濃度の経年変化

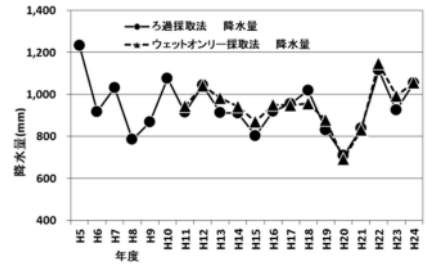


図6 採取降水量の経年変化

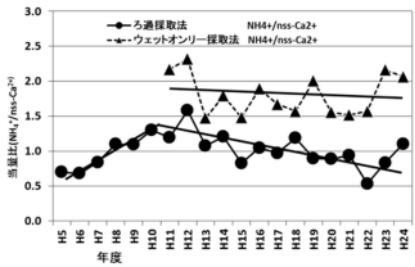


図7 NH₄⁺/nss-Ca²⁺当量比の経年変化

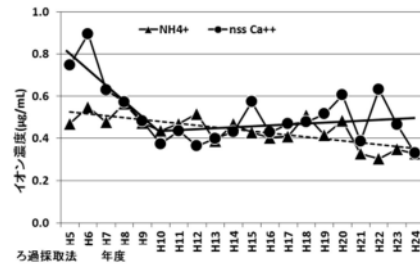


図8 ろ過採取法によるNH₄⁺及びnss-Ca²⁺濃度の経年変化

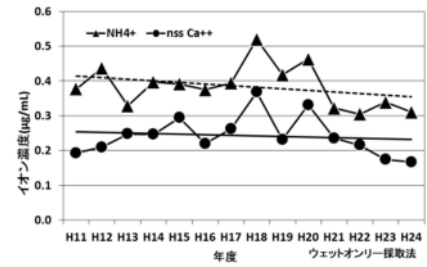


図9 ウェットオンリー採取法によるNH₄⁺及びnss-Ca²⁺濃度の経年変化

(2) 各イオン濃度の経年変化について

図2は新採取法による降水中の各イオン濃度の経年変化を示し、SO₄²⁻には3つのピークが認められた。

図2のAで示すピークが認められた平成12年度は、7月に三宅島雄山の大规模噴火が発生し、1日2万～5万トンのSO₂の放出や8～9月にかけて関東地方等で異臭騒ぎがあった。札幌市の酸性雨データでも9月にpH4.0台となり、SO₄²⁻も高濃度であった。

9月のSO₄²⁻沈着量は各年度における全9月の平均の約2.8倍と高く、NO₃⁻/nss-SO₄²⁻当量比は0.17と平常時降水の当量比0.3～0.6より低く、SO₄²⁻の寄与が大きいことを示した。また、9月の沈着量が平成12年度に占める割合は18.4%と各年度の平均に対し約2.3倍であり、三宅島噴火の影響⁴⁾を強く示唆した。

ピークBの平成18年度は、図3に示した沈着量でもピークがあり、月別沈着量では4月、6月、10月及び11月に5meq/m²以上の沈着がみられた。これらの月では、採取降水量が月平均より1.5～2.6倍程度あったが、NO₃⁻、NH₄⁺及びnss-Ca²⁺のピークもみられ、さらに芸術の森でもピークが認められ、酸性成分の移流及び黄砂の影響が考えられた。

SO₄²⁻濃度は、札幌北⁵⁾においても同様な値であった。

ピークCの平成20年度は、図3の沈着量ではピークがみられず、平均的な沈着量であった。つまり、SO₄²⁻の高濃度移流による濃度の上昇より、図6に示した採取降水量は年度平均より少ないため、濃度が相対的に高くなった可能性が考えられる。

(3) NO₃⁻/nss-SO₄²⁻当量比の経年変化について

降水の酸性化に影響を及ぼすNO₃⁻/nss-SO₄²⁻当量比の経年変化を図4に示した。両採取法ともNO₃⁻の寄与が増加傾向にあり、傾きもほぼ一致した。

当量比の増加の要因は、石油等の含有硫黄分の削減や工場等の排煙対策の強化によるSO₂の減少と自動車台数の増加といわれている。この傍証として旧採取法による平成5年度からのNO₃⁻とSO₄²⁻濃度の経年変化を図5に示した。当該20年間でNO₃⁻濃度は増加傾向、また、SO₄²⁻濃度は減少傾向にあり、沈着量でも同様の傾向を示した。

なお、旧採取法は降水の捕集効率が新採取法に比較し悪化する²⁾とされている。しかし、新採取法の感雨器は、冬季の霰、雹及び強風時の乾燥した粉雪では作動しない場合が多々あったため、図6では採取できた降水量として採取降水量とした。

(4) NH₄⁺/nss-Ca²⁺当量比の経年変化について

降水の酸性化を減少させpHの上昇に影響を及ぼ

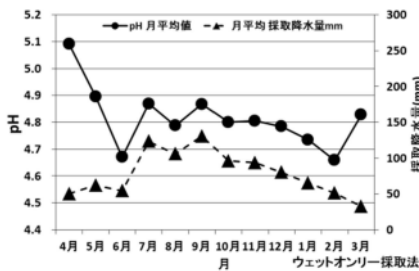


図10 pH及び採取降水量の14年間の月平均値による経月変化

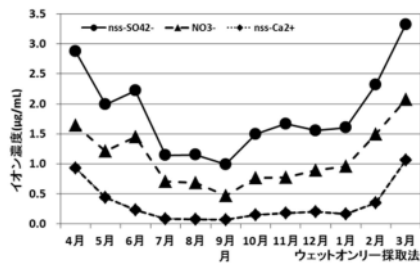


図11 NO₃⁻, nss-SO₄²⁻及びnss-Ca²⁺の14年間の月平均値による経月変化

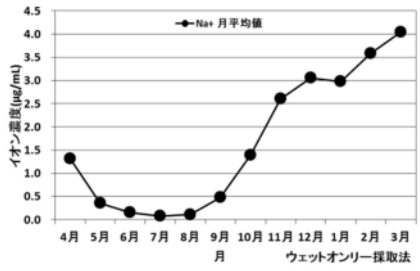


図12 Na⁺の14年間の月平均値による経月変化

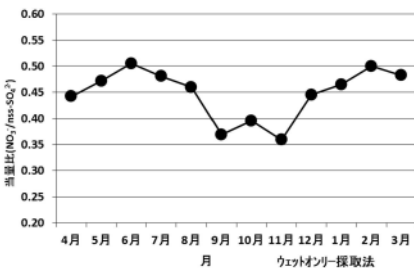


図13 NO₃⁻/nss-SO₄²⁻当量比の14年間の月平均値による経月変化

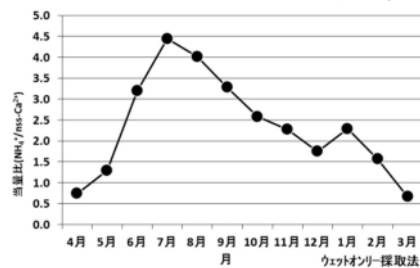


図14 NH₄⁺/nss-Ca²⁺当量比の14年間の月平均値による経月変化

表2 衛生研究所以外の測定地点でのnss-Ca²⁺濃度の年度平均値 µg/mL

| 調査年度 | 中央 | 東 | 芸術の森 |
|------|------|------|------|
| H2 | 5.26 | 2.09 | 1.42 |
| H3 | 4.73 | 2.17 | 0.77 |
| H4 | 0.87 | 0.57 | 0.24 |
| H5 | 1.12 | 0.75 | 0.30 |
| H6 | 0.93 | 0.81 | 0.34 |

す NH₄⁺/nss-Ca²⁺比の経年変化を図7に示した。

旧採取法では、平成10年度以前は当量比が増加傾向にあったが、以後は減少傾向になり新採取法でも同様の傾向であった。次に、図8に旧採取法によるNH₄⁺とnss-Ca²⁺濃度の経年変化を示した。NH₄⁺濃度は当初から減少傾向がみられたが、nss-Ca²⁺濃度は平成10年までNH₄⁺濃度より減少速度(傾き)が大きく上回り、これにより、相対的にNH₄⁺の寄与が増大した。

nss-Ca²⁺濃度の減少の要因は、表2のとおり平成2年度から5年間の中央等3地点でのnss-Ca²⁺濃度が17.7~38.8%に減少したことであり、昭和50年から問題化していたスタッドレスタイヤの普及による道路粉じんの急速な減少を示唆していると考えられる。

平成10年度頃から再び当量比が減少し、新採取法でも同様の傾向が認められた。このことは、nss-Ca²⁺濃度が図8のとおり明らかに上昇傾向がみられ、一方で道路粉じん由来のCa²⁺が大きく減少する中、黄砂由来のCa²⁺の影響が顕著になったものと考えられる。

両採取法で当量比が、NO₃⁻/nss-SO₄²⁻当量比に比較し大きく異なり、新採取法での比は1.47~2.32

の範囲、旧採取法では0.53~1.58であった。

この要因として、降水中のnss-Ca²⁺濃度は新採取法では図9のとおり減少傾向を示しているが、旧採取法は採取面が常に開口しているため、非降雨時での黄砂の影響を受け当量比が小さくなったと考えられる。また、新採取法の当量比から降水時の中和過程は、NH₄⁺が大きく寄与したと考えられる。

3-2 pH等の季節変化の特徴について

(1) pH及びイオン濃度の季節的特徴について

衛生研究所での新採取法によるpH、NO₃⁻、nss-SO₄²⁻、nss-Ca²⁺及びNa⁺の経月変化を図10、11及び12に示した。なお、月平均値は各月の14年間(平成11年度~24年度)の加重平均で求めた。図10のとおりpHは春季の4月にpH5.1と最高値になり、冬季に向け低下し、2月にpH4.66の最低値を示した。

降水の酸性化を促進するNO₃⁻及びnss-SO₄²⁻濃度は、図11のとおり秋季から冬季にかけて増加し、夏季に向け減少したが、pHは図10のように3~5月にかけて高い期間となっていた。この要因は、3~5月にかけて黄砂の影響によりnss-Ca²⁺濃度が上昇し、pHの低下⁶⁾が生じなかったと考えられる。

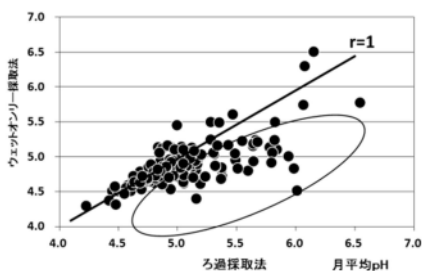


図15 pHの各年度の月平均値による新旧採取法の関係

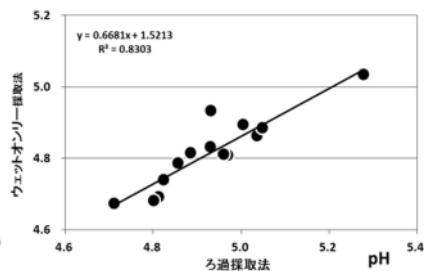


図16 pHの年度平均値による新旧採取法の関係

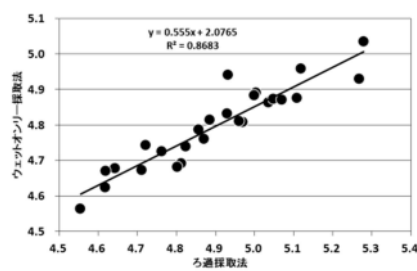


図17 pHの年度平均値による新旧採取法による関係(全地点)

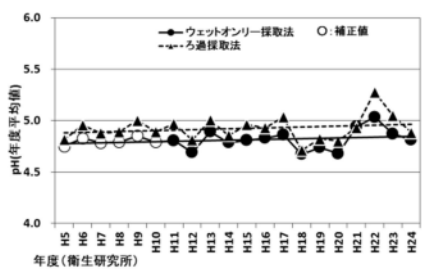


図18 新採取法によるpHの年度平均値の補正(衛生研究所)

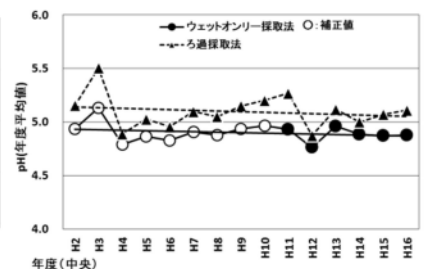


図19 新採取法によるpHの年度平均値の補正(中央)

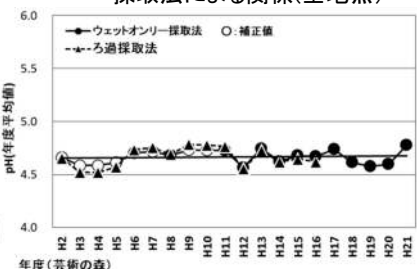


図20 新採取法によるpHの年度平均値の補正(芸術の森)

Na⁺濃度は、図 12 のとおり秋季から冬季に夏季の4倍程度まで増加した。秋季から冬季にかけて、特に石狩湾に面した北西または北北西の風により、海塩粒子の影響を顕著に受けて降水が高濃度を示した。

(2) 当量比の季節変化について

新採取法による NO₃⁻/nss-SO₄²⁻ 及び NH₄⁺/nss-Ca²⁺当量比の経月変化を図 13 及び 14 に示した。図 13 の NO₃⁻/nss-SO₄²⁻当量比は、5月～8月及び12月～3月にかけて NO₃⁻の寄与が高いふた山型のパターンを示した。また、図 14 の NH₄⁺/nss-Ca²⁺当量比は7月にピークを持つ一山型のパターンを示した。夏季の当量比は4以上となり、降水の中和に寄与した NH₄⁺は80%以上を占めていた。黄砂月の春季では、当量比は1前後となり、nss-Ca²⁺の寄与が増加した。

3-3 新旧採取法の相関性及び新採取法値への換算の可能性について

(1) 新旧採取法の相関性及び特徴について

平成11年度から24年度までの14年間のデータを用い、新旧採取法の相関性について図 15 及び 16 に示した。図 15 に示した pH の各年度の月平均値の相関では、 $r=1$ のラインより下側の丸囲み部分に値が点在しており、旧採取法の pH がアルカリ側

に一部が偏在していることを示した。これは、3-1-4 でも論じた非降水時での黄砂の影響を示したものである。

図 16 に示した pH の年度平均値は、寄与率 0.83 と強い相関があり、NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺、EC 及び採取降水量も強い相関がみられた。Cl⁻、Na⁺、NH₄⁺等にも相関がみられたが、Ca²⁺は弱い相関を示し旧採取法における非降水時の影響がみられた。

この結果、平成11年度から採取法変更によるデータの不連続が発生したが、少なくとも幾つかの旧採取法による項目の補正は可能と考えられる。

(2) pHの新採取法値への補正換算について

年度平均の pH 等の補正が可能なが分かったので、酸性雨において最も基本的な pH 値の補正を検討した。

両採取法で測定した衛生研究所、中央及び芸術の森の3地点計26個のデータを用いて、図 17 に示した相関図から回帰式及び寄与率を求めた。

回帰式は $Y=0.555X+2.08$ 、寄与率は $r^2=0.868$ であった。次に、新採取法への補正後の年度平均の経年変化を図 18、19 及び 20 に示した。図 18 の衛生研究所では、pH として 0.1 前後、図 19 の中央で 0.1～0.37 程度、旧採取法の実測値より低い値となったが、図 20 の芸術の森ではほとんど差はみ

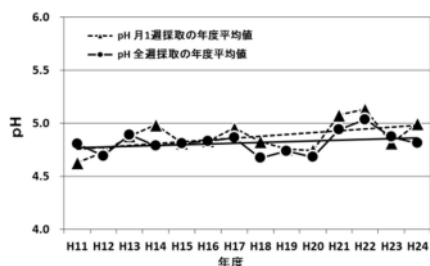


図21 各年度におけるpHの経年変化

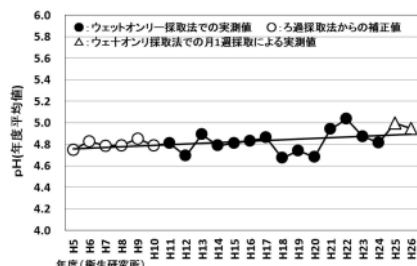


図22 採取変更後を含むpHの経年変化

られなかった。

衛生研究所では、補正後の pH の経年変化は緩やかな上昇傾向になっているが、中央では緩やかな低下傾向にみえる。この要因は、測定開始年度が早い中央では道路粉じん由来の Ca^{2+} の影響で pH の高い状態であったため、相対的に低下傾向を示したものであり、しかし、平成 5 年度を起点とした経年変化では、緩やかな上昇傾向がみられた。

3-4 採取回数変更による pH 等の関連性について

(1) 採取回数変更の概要について

平成 25 年度に採取回数の変更を行い、それまでの年 52 回(全週採取)を年 12 回(月 1 週採取)とし、採取法は新採取法を用いた。

採取回数の変更前のデータとの関連性について検討を行うため、平成 11 年度から 24 年度までの全週採取データを用い、現行の採取条件に基づき抽出した月 1 回採取値及び全週採取値による年度平均値等の比較を行った。

(2) pH 等の年平均の経年変化と相関性について

月 1 週採取法と全週採取法による各月平均値の経年変化は、両採取法では年度内で大きな差がみられる傾向があった。この要因として、月 1 週採取法では黄砂や海塩粒子等の一過性の特異値を月の値として使用することもあり、全週採取法のように平均化されないため、各月の年度内で差が大きく、月平均値として使用できないことを示した。

季節的には、春季は黄砂や海塩粒子、また秋季及び冬季では酸性成分や海塩粒子の影響が大きいと考えられる。

年度平均値を用いて、月 1 週採取法及び全週採

取法の経年変化を図 21 に示した。

pH の年度平均値は、月 1 週採取法によるものが高めに推移しているものの、年度内で大きな差がみられず、相関係数は $r=0.70$ ($n=14$) であった。

この結果から pH の年度平均値については、平成 25 年度から変更した月 1 週採取法の値を用いて、pH の経年変化の推移をみることは可能と考えられ、平成 5 年度から 26 年度までの pH の経年変化は、図 22 に示したように増加傾向がみられた。

4. 結 語

- (1) pH は新旧の採取法の違いにより差が生じ、旧採取法が平均値で 0.11、年度値で 0.07~0.25 程度高い値を示した。
- (2) 平成 12 年 7 月に噴火した三宅島雄山の影響と考えられる SO_4^{2-} の沈着量の増加があり、同年 9 月は年間沈着量の 18.4% を占めた。
- (3) $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 当量比の経年変化は、 NO_3^- 濃度の増加及び nss-SO_4^{2-} の減少により当量比の増加が著しい。 $\text{NH}_4^+/\text{nss-Ca}^{2+}$ 当量比は平成 10 年以降 nss-Ca^{2+} の寄与が大きくなった。
- (4) 新旧採取法による pH の年度平均値に、強い相関があり、平成 11 年度からの採取法変更による旧採取法による値の補正は可能と考えられる。
- (5) 平成 2 年度から 10 年度の補正後の pH の年度平均値は衛生研究所で 0.1 前後、中央で 0.1~0.37 の差があったが、芸術の森ではみられなかった。
- (6) 平成 25 年度からの採取回数の変更によるデ

一タの関連性は、平成 25 年度以前と以後の相関性から pH の年度平均値を用いて経年変化の推移をみることは可能と考えられる。

5. 文 献

- 1) 玉置元則, 小山功: 地上から見た日本の酸性雨, 大気汚染学会誌, **26**, (1), 1-22, 1991
- 2) 酸性雨調査法研究会編: 酸性雨調査法, 1993
- 3) 大来佐武郎: 地球規模の環境問題(I), 186-188
- 4) 野口泉, 秋山雅行, 恵花孝昭: 北海道の降水に対する三宅島噴火の影響, 第 42 回大気環境学会年会講演要旨集, **32**, 432, 2001
- 5) 全国環境研会誌: 第 4 次酸性雨調査報告書(平成 18 年度), **33**, (3), 2-72, 2008
札幌北: 北海道総合研究機構環境科学研究センターの調査地点
- 6) 恵花孝昭, 立野英嗣, 五十嵐正次: 札幌市における黄砂による湿性水素イオン沈着の減少について, 札幌市衛生研究所年報, **32**, 119-124, 2005

補 足

札幌市では、酸性雨モニタリング調査のほか、現全国環境研協議会酸性雨広域大気汚染調査研究部会が平成 3 年度から実施した酸性雨全国調査のうち、第 2 次調査を除く第 1 次から第 5 次調査に参加した。なお、第 5 次調査について平成 25 年度まで参加した。