

# 札幌市における降水中の 水素イオンの挙動について

恵花 孝昭 立野 英嗣 大谷 倫子 吉田 卓爾  
菊地由生子

## 要 旨

平成元年から平成4年まで当所で採取した降水量が4mm以上の8降水について、水素イオンの挙動を調べたところ、ほとんどの水素イオンは4つのパターンに分類できた。しかし、データ7は水素イオンと導電率が増加しているが、導電率の増加に寄与する硫酸イオンなどは減少する異なったパターンを示した。

これは、カルシウムイオンの減少率が降水量3mm目以降で大きく、カルシウムが寄与する中和反応が減少したので、水素イオンが相対的に増加したためと考えられる。また、水素イオンの当量イオン導電率は他のイオンに比較して約5倍大きいので、他のイオンが減少しても水素イオンの増加により導電率が増加したと考えられる。

## 1. 緒 言

昭和62年度から平成3年度まで梅雨期と降雪期に実施された北海道・東北ブロック酸性雨合同調査は、平成4年度に各データの解析がおこなわれ、当係では初期降水分取成分の挙動の解析を分担した。分取調査は、平成元年から平成3年まで12調査地点で梅雨期に実施され、一降水を1mmごと(以下、ステージ(ST)と略し、1mm目をST1、2mm目をST2とし、ST4までとした)に分取して、各ステージのpH、導電率(EC)と硫酸イオン( $\text{SO}_4^{2-}$ )、硝酸イオン( $\text{NO}_3^-$ )、カルシウムイオン( $\text{Ca}^{2+}$ )などの8項目のイオンについて分析し、このデータを用いて検討をおこなった。

この中で、水素イオン当量濃度(以下、水素イオン( $\text{H}^+$ )と略した)のパターンは、①順パターン②山型パターン③山型パターン2型④逆パターンの4つに分類できたり。しかし、梅雨期に降水量が少ない札幌では他の調査地点に比べてパターンに乱れが生じた。また、平均化したデータを用いた解析では、個々の降水の特徴が埋没する可能性がある。

そこで、当所で一降水ごとに分取採取した降水中の水素イオンの挙動について、平成元年から平成4年までの梅雨期に降水量が4mm以上の8降水を用いて解析した。

## 2. 方 法

### 2-1 前処理

採取装置は非ろ過式のため、採取した試料を孔径 $0.8\mu\text{m}$ のメンブランフィルターでろ過後、各項目の分析をおこなった。

### 2-2 分析法

pH: 電極法 堀場 F-13

導電率: 交流2極法 堀場 DS-8 F

$\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  イオンクロマトグラフ法 ダイオ  
ネックス 2000i

$\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  誘導結合型プラズマ発光分光  
法 セイコー電子 SPS-1500R

$\text{NH}_4^+$  インドフェノール法

## 3. 結果と考察

平成3年度までの調査で分類できた $\text{H}^+$ 、EC、 $\text{SO}_4^{2-}$ や $\text{Ca}^{2+}$ などの主なパターンを図1、図2に示した。①順パターンは $\text{H}^+$ 、EC、各イオンとも単純に減少する。②山型パターンはECは単純に減少するが、ST1の $\text{Ca}^{2+}$ が比較的高いので、 $\text{H}^+$ は中和されてST2付近に相対的に $\text{H}^+$ のピークが現れる。③山型パターン2型はECがST2以降で増加するので、 $\text{H}^+$ はST1での中和による減少とST2以降の増加によって高いピークが現れる。④逆パターンはECがU字パターンを示してST4で増加するため、 $\text{H}^+$ は順パターンの逆になる。

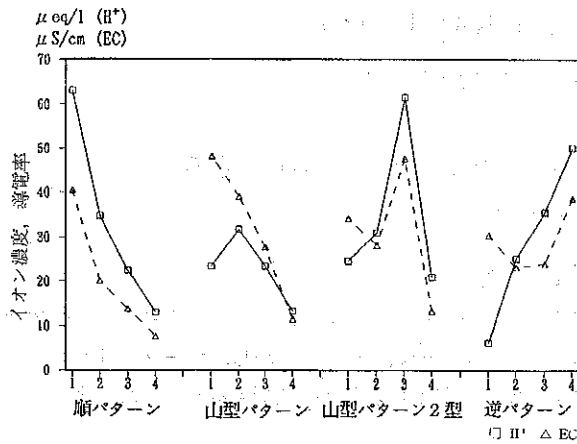


図1 水素イオン、導電率のパターン

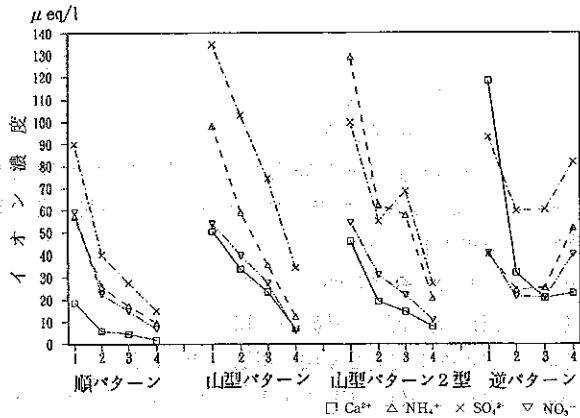


図2 硫酸イオン、硝酸イオン、カルシウムイオン、アンモニウムイオンのパターン

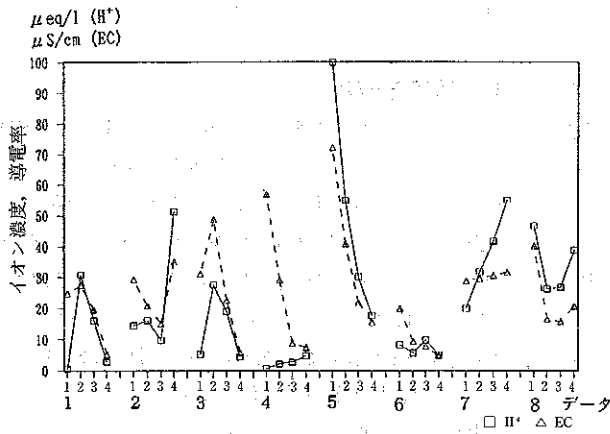


図3 水素イオン、導電率のパターン

なお、ECの増加に寄与するイオンは主に $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ であり、また、 $\text{SO}_4^{2-}$ と $\text{Ca}^{2+}$ の大部分は非海塩性のイオンであった。

今回検討した降水量が4 mm以上の8降水のうち、各ステージでの変化について $\text{H}^+$ とECを図3に、 $\text{SO}_4^{2-}$ と $\text{NO}_3^-$ を図4に、 $\text{Ca}^{2+}$ とアンモニウムイオン( $\text{NH}_4^+$ )を図5に示した。

データ5は順パターンを、データ6は山型パターンを示した。また、データ4は逆パターンのように見えるが、ECの目立った増加はなく、各イオンは減少している。 $\text{H}^+$ が増加傾向を示したのはST4で $\text{SO}_4^{2-}$ の減少する傾きが小さかったので、 $\text{H}^+$ が微増したためと考えられ、山型パターンとした。さらに、データ1、データ3は山型パターン2型を示した。データ2、データ8は典型的な山型パターン2型ではないが、ECの増加に寄与する $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ がST4で増加しているのも山型パターン2型とした。また、逆パターンのデータはなかった。

しかし、データ7はこれらのパターンとは異なり、 $\text{H}^+$ が逆パターンのように増加し、さらに、ECも増加していたが、 $\text{SO}_4^{2-}$ などのイオンは減少傾向にあった。4種類のパターンでは $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ の増加がECの増加の原因になることが多かったが、データ7では $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ の増加は認められなかった。

$\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{NH}_4^+$ は雨の酸性度に重大な影響を与えるイオンであり<sup>2)</sup>、図6に $\text{SO}_4^{2-}$ と $\text{NO}_3^-$ の和を陰イオン、 $\text{Ca}^{2+}$ と $\text{NH}_4^+$ の和を陽イオンとして各ステージごとに示した。各ステージごとの陰イオンと陽イオンの差が $\text{H}^+$ にほぼ等しい。ステージが後になるほど、差が大きくなり $\text{H}^+$ は増加しているが、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ の増加に起因するものではない。

図7に $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{NH}_4^+$ の各ステージごとの濃度を示した。ST1では $\text{Ca}^{2+}$ が寄与する中和によって $\text{H}^+$ が減少するが、ステージ後半では $\text{Ca}^{2+}$ の減少率が

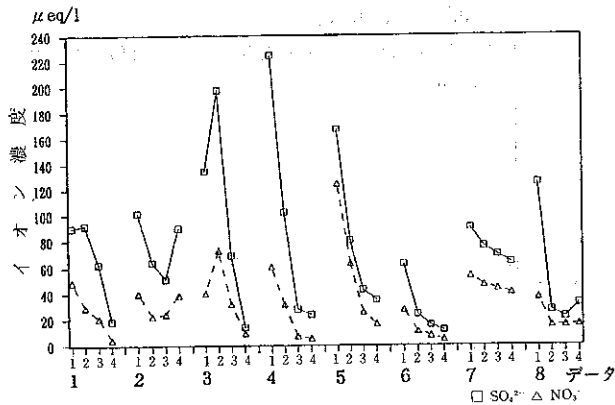


図4 硫酸イオン，硝酸イオンのパターン

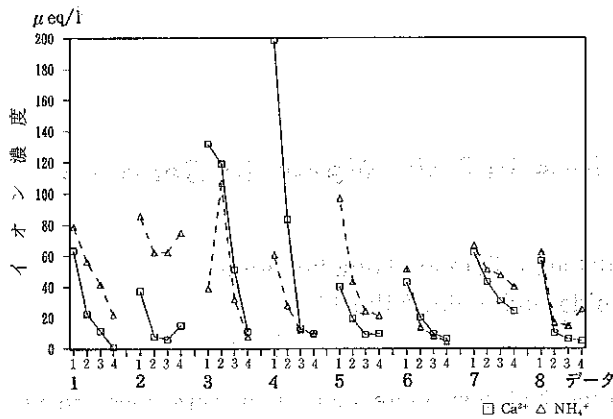


図5 カルシウムイオン，アンモニウムイオンのパターン

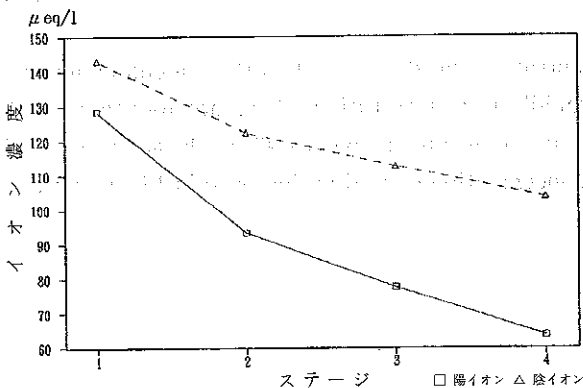


図6 データ1の各ステージでの陽イオンと陰イオンの差

大きく、中和反応が減少し、 $H^+$ が相対的に増加したものと考えられる。また、ECの増加する原因は水素イオンの当量イオン導電率が約 $350 \mu S/cm$ と他のイオンに比較して約5倍大きいので、 $SO_4^{2-}$ など他のイオンが減少しても、 $H^+$ の増加によって導電率が増加したものと考えられる。

このように、データ7は4種類のパターンには当てはまらないので、データ7のパターンを逆パターン2型とした。

以上のように、 $H^+$ に5種類のパターンがあることが分かった。今後は、順パターンを示す降水時に、 $H^+$ の値がほぼ一定になるステージ数と降水強度（単位時間当たりの降水量）の関係を検討することによって、その時のステージの降水が都市部の大気汚染の影響をほとんど受けない地域的なバックグラウンドである可能性について考えた。

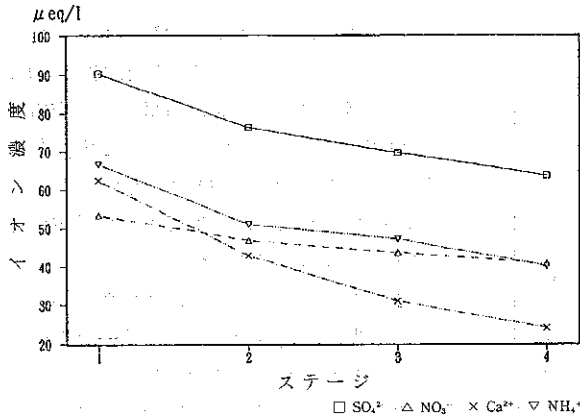
まず、各パターンの発生状況と降水強度の関係について検討をおこないたい。

#### 4. 結 語

- ① データ7を除いた、各データの水素イオンは4つのパターンに分類できた。
- ② データ7は水素イオンと導電率が増加し、硫酸イオンなどの各イオンは減少するパターンを示し、これを、逆パターン2型とした。
- ③ 水素イオンの増加の原因はステージ後半で中和に寄与するカルシウムが減少したため、水素イオンが相対的に増加したものと考えられる。
- ④ 導電率の増加の原因は水素イオンの当量イオン導電率が他のイオンに比較して約5倍大きいため、水素イオンの増加によって導電率が増加したものと考えられる。

#### 5. 参考文献

- 1) 全国公害研協議会 北海道・東北支部 酸性雨調査会 北海道・東北ブロック酸



性雨合同調査解析報告書 (昭和 62~平成 3 年度),  
135-148, 1993.  
2) 酸性雨調査報研究会編 酸性雨調査法, 279-291,  
1993.

図 7 データ 1 の各ステージでの硫酸イオン, 硝酸イオン, カルシウムイオン, アンモニウムイオンの変化

## Behavior of Hydrogen Ions in Rain Water in Sapporo

Takaaki Ebana, Hidetsugu Tateno, Tomoko Otani,  
Takuji Yoshida and Yuko Kikuchi

Eight rain samples where precipitation had been more than 4mm were collected at our institute from 1989 to 1992 and analysed in order to clarify the behavior of hydrogen ions.

Almost all hydrogen ions could be classified into four patterns. The seventh sample, however, showed a different pattern; that is, though the hydrogen ion concentration and electric conductivity (EC) increased, the concentration of sulfuric ion and nitric ion contributing to the increase in EC decreased.

The increase in the hydrogen ion concentration was due to the fact that calcium ion contributing to the neutralizing reaction decreased rapidly in concentration where precipitation was 3mm. The equivalent conductivity of the hydrogen ion is about five times as large as other ions' Consequently the increase in hydrogen ion concentration caused an increase in EC, in spite of the decrease in the concentration of other ions.