

札幌市における湿性沈着量の動向について

恵花 孝昭 立野 英嗣 山本 優
赤沢 衛一 藤田 晃三

要 旨

札幌市では降水中のpH, 電気伝導率, SO_4^{2-} 等の陰イオン, Ca^{2+} 等の陽イオンの各種イオン濃度を把握するため, 平成元年度から3地点で酸性雨モニタリングを実施して多くのデータを得ている。今回, 平成14年度までの年度別, 季節別データをもとに H^+ 沈着量, 推定 H^+ 沈着量, NO_3^- /非海塩由来(nss)- SO_4^{2-} と NH_4^+ / nss-Ca^{2+} の当量濃度比等を用いて, 湿性沈着の動向を検討したので報告する。

年間の H^+ 沈着量は芸術の森(南区)では14~43 mmol/m^2 , 衛生研究所(白石区)では8.6~19 mmol/m^2 , 中央(中央区)では2.8~15 mmol/m^2 の範囲にあった。 NO_3^- と nss-SO_4^{2-} から計算した推定 H^+ 沈着量は芸術の森では41~81 mmol/m^2 , 衛研では41~68 mmol/m^2 , 中央では63~115 mmol/m^2 の範囲にあり, 中央が芸術の森より上回っているが, 実測の H^+ 沈着量は中央が下回っており, この結果から市内でも地域により H^+ の中和に要する塩基成分量が異なっていることが示唆された。

NO_3^- / nss-SO_4^{2-} 当量濃度比は増加傾向にあり, 燃料の硫黄含有率の低減化や自動車排ガスの増加により, 降水中の酸性化成分としての窒素酸化物の寄与が大きくなったと考えられる。また, 主な塩基成分には CaCO_3 と NH_3 があり, NH_4^+ / nss-Ca^{2+} の当量濃度比も増加傾向にあった。モニタリング当初は車粉から起因したと思われる Ca^{2+} の寄与が大きく, 次第に自動車排ガス由来と思われる NH_3 の寄与が大きくなったと考えられ, 今後も車粉の減少や自動車排ガスの増加により, NH_3 の寄与がさらに大きくなると予想される。

1. 緒 言

関東地方では昭和48年から50年にかけて湿性大気汚染による目や皮膚の被害や植物の葉などに斑入りの現象がみられ, 原因解明のため昭和50年から5年間, 1都6県で組織的に全国で初めて湿性沈着調査が実施された¹⁾。

札幌市における通年の湿性沈着のモニタリング調査は平成元年7月から芸術の森, 東(東区), 中央の3地点で実施し, さらに, 平成4年7月から衛生研究所(衛研)でも実施した。東は平成12年度で終了しているが, 芸術の森, 衛研, 中央の各地点は現在に至っており, これまでに多くのデータを得た。今回, データの連続性を考慮して当初か

ら行っている過式採取法でのデータをもとに H^+ 沈着量, 中和率, NH_4^+ / nss-Ca^{2+} と NO_3^- / SO_4^{2-} の当量濃度比等を用いて年度別, 季節別の湿性沈着の動向を検討したので, その結果を報告する。

2. 方 法

2-1 採取法

採取装置はる過式採取法を用い, 毎水曜日の1週間採取を行い, 積雪時はポリエチレン袋を用いてバルク採取法で実施した。なお, 採取面積は芸術の森, 中央では平成4年度からはポリエチレンロートの314 cm^2 に統一し, 衛研も平成9年度に同様の規格とした。

2-2 調査地点および調査期間

調査地点は芸術の森，衛研，中央として，年度別では芸術の森，中央で平成元年度から平成14年度まで，衛研では平成4年度から平成14年度までのデータを用いた。なお，初年度の測定開始月は7月からである。

季節別のデータを統一するため，平成5年3月から平成14年2月までのデータを用い，春季を3月から5月，夏季を6月から8月，秋季を9月から11月，冬季を12月から2月までとして，四季の平均値とした。

2-3 前処理，分析項目，分析方法

前処理は体積を測定した後，0.45 μm のメンブランフィルターでろ過して試料とした。

分析項目は，pH，電気伝導率(EC)，硫酸イオン(SO_4^{2-})，硝酸イオン(NO_3^-)，塩化物イオン(Cl^-)，アンモニウムイオン(NH_4^+)，カルシウムイオン(Ca^{2+})，マグネシウムイオン(Mg^{2+})，ナトリウムイオン(Na^+)，カリウムイオン(K^+)とした。

分析法は，pH計，電気伝導率計，金属イオンは誘導結合型プラズマ発光分光光度計，陰イオンはイオンクロマトグラフ， NH_4^+ はインドフェノール法による吸光分光光度計を用い，詳細は酸性雨分析マニュアル等^{2),3)}に準拠した。

2-4 データ処理法

ECとイオン沈着量の単位を mS/m および $\mu\text{mol/m}^2$ に統一した。なお，年度平均値は降水量による重み付け平均とし，イオン沈着量はイオン濃度と降水量の積から求め，定量限界以下の値を使用する場合は，定量限界値の半分の値を用いた。

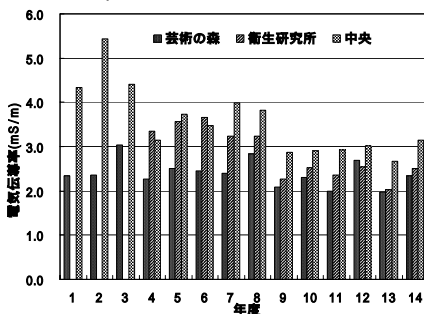


図1 年度別ECの平均値

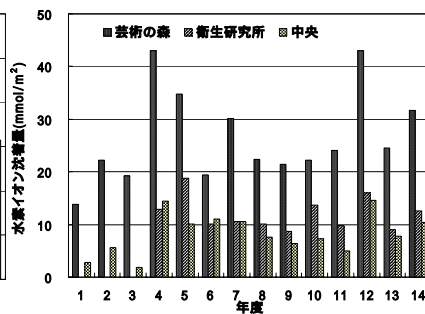


図2 年度別H⁺沈着量

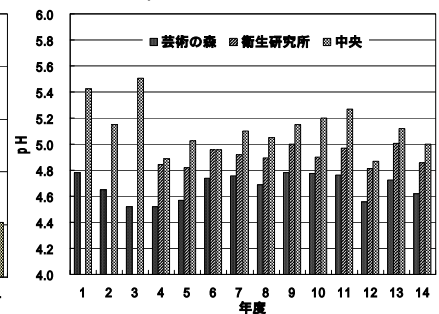


図3 pH表示による年度別H⁺沈着量

3. 結果

ECの各年度の平均値を図1に示す。芸術の森では2.0~3.0 mS/m ，衛研では2.0~3.7 mS/m ，中央では2.7~5.4 mS/m の範囲にあった。衛研と中央は平成9年以降の変化は横ばいになっており，衛研で2.5 mS/m ，中央で3.0 mS/m を下回る程度であった。

年間の H^+ 沈着量を図2に示す。芸術の森では14~43 mmol/m^2 ，衛研では8.6~19 mmol/m^2 ，中央では2.8~15 mmol/m^2 の範囲にあった。なお，各 H^+ 沈着量をpHで表示した図を図3に示す。

年間の nss-SO_4^{2-} ， NO_3^- ， Cl^- ， Na^+ ， nss-Ca^{2+} ， NH_4^+ の各沈着量を図4~図9に示す。図4の nss-SO_4^{2-} 沈着量は芸術の森では15~30 mmol/m^2 ，衛研では17~26 mmol/m^2 ，中央では24~44 mmol/m^2 の範囲にあり，衛研と中央は減少傾向にあった。図5の NO_3^- 沈着量は芸術の森では10~21 mmol/m^2 ，衛研では12~17 mmol/m^2 ，中央では11~22 mmol/m^2 の範囲にあった。図6の Cl^- 沈着量は衛研で平成5年度，中央で平成7年度にピークがあり，芸術の森では59~142 mmol/m^2 ，衛研では64~205 mmol/m^2 ，中央では85~250 mmol/m^2 の範囲にあった。図7の Na^+ 沈着量は芸術の森では37~105 mmol/m^2 ，衛研では45~142 mmol/m^2 ，中央では50~184 mmol/m^2 の範囲にあり， Cl^-/Na^+ の当量濃度比は海塩の比とほぼ一致した。図8の nss-Ca^{2+} 沈着量は芸術の森では6.9~35 mmol/m^2 ，衛研では9.1~23 mmol/m^2 ，中央では16~104 mmol/m^2 の範囲にあり，芸術の森の沈着量は横ばいであったが，衛研，中央は減少していることが分かった。図9の NH_4^+ 沈着量は芸術の森では6.7~27 mmol/m^2 ，衛研では20~32 mmol/m^2 ，中央では22~66 mmol/m^2

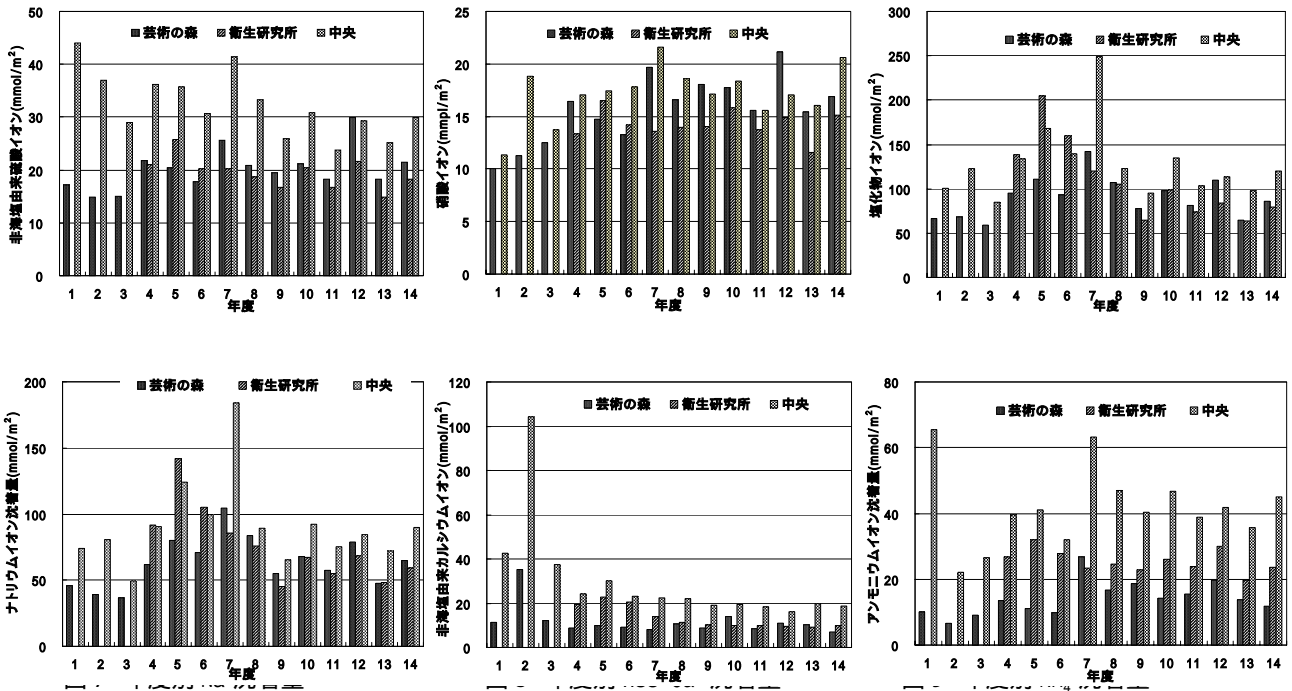


表1 主なイオンの季節別沈着量

単位：mmol/m²

| | H ⁺ 沈着量 | | | nss-SO ₄ ²⁻ 沈着量 | | | NO ₃ ⁻ 沈着量 | | | nss-Ca ²⁺ 沈着量 | | | NH ₄ ⁺ 沈着量 | | |
|---|--------------------|-----|-----|---------------------------------------|-----|-----|----------------------------------|-----|-----|--------------------------|-----|-----|----------------------------------|-----|------|
| | 芸術 | 衛研 | 中央 | 芸術 | 衛研 | 中央 | 芸術 | 衛研 | 中央 | 芸術 | 衛研 | 中央 | 芸術 | 衛研 | 中央 |
| 春 | 4.8 | 1.4 | 0.8 | 5.6 | 4.7 | 7.1 | 5.1 | 3.6 | 4.3 | 4.1 | 5.3 | 7.2 | 5.0 | 6.1 | 9.1 |
| 夏 | 6.4 | 2.1 | 1.8 | 5.0 | 4.0 | 7.4 | 3.6 | 3.5 | 5.1 | 1.9 | 2.2 | 5.3 | 3.6 | 5.3 | 9.6 |
| 秋 | 9.2 | 3.2 | 3.2 | 6.3 | 5.3 | 9.2 | 4.2 | 3.5 | 4.6 | 1.8 | 2.7 | 5.2 | 3.6 | 6.2 | 12.7 |
| 冬 | 7.6 | 5.1 | 3.3 | 4.7 | 5.5 | 6.8 | 4.1 | 3.7 | 3.9 | 1.4 | 2.7 | 3.3 | 4.9 | 8.0 | 11.6 |

の範囲にあり、都心部の中央での沈着量が他地点と比べて2～4倍程度多かった。

次に、季節別の主なイオン沈着量を表1に示す。沈着量の最小と最大の比は、H⁺沈着量では、芸術の森が約1.9倍、衛研が約3.6倍、中央が約4.1であり、3地点ともに春季に沈着量が少なかった。nss-SO₄²⁻沈着量は3地点ともに約1.3～1.4倍であり、同様に、NO₃⁻沈着量も約1.1～1.4倍であった。nss-Ca²⁺沈着量は、芸術の森で約2.9倍、衛研で約2.0倍、中央では約2.2であり、3地点ともに春季の沈着量が多かった。NH₄⁺沈着量は、約1.4～1.5倍であった。

4. 考察

4-1 酸性化に寄与する成分の動向について

酸性化に寄与する主な成分はHNO₃とH₂SO₄であり、

燃烧由来のNO_xや燃料由来のSO_xが大気中で気相や液相反応して酸成分が生じる。NO₃⁻/nss-SO₄²⁻当量濃度比を調べることで酸性化に寄与している成分が推定でき、NO₃⁻/nss-SO₄²⁻当量濃度比を図10に、さらに、各地点の5年平均値と第2次、第3次、第4次酸性雨対策調査での調査地点の国設札幌と全国平均の値⁴⁾を表2に示す。衛研、中央等の都心部付近はNO₃⁻/nss-SO₄²⁻比は増加傾向にあると思われる、国設札幌と同様の結果が得られた。

今後も、燃料の硫黄含有率の低減化や自動車排ガスの増加により、降水中の酸性化成分としてのHNO₃や原因物質である窒素酸化物の寄与が大きくなると考えられる。

4-2 中和に寄与する塩基成分の動向について

HNO₃とH₂SO₄は中和されない場合、各々1モルと2モルのH⁺を生じるので、NO₃⁻とnss-SO₄²⁻沈着量

から塩基成分による中和がない場合のH⁺沈着量を推定H⁺沈着量として、図11に示す。芸術の森は41～81mmol/m²、衛研は41～68mmol/m²、中央では63～115mmol/m²の範囲にあり、中央における推定H⁺沈着量は芸術の森より高い値を示した。しかし、すでに結果で述べたとおり実測のH⁺沈着量は中央より芸術の森で上回っており、市内でも地域によりH⁺の中和に要する塩基成分量が異なっていることが示唆された。

塩基成分量を推定するため、推定H⁺沈着量とH⁺沈着量の差を推定H⁺沈着量で割った値を中和率とし、図12に示す。芸術の森は28～69%、衛研は72～82%、中央では81～98%の範囲にあり、中央における中和率が高い値を示した。この結果から中

和率が高い中央は推定H⁺沈着量が多くても塩基成分量が十分あったと考えられ、中和率の低い芸術の森は推定H⁺沈着量が少ないにも関わらず中和に必要な塩基成分が不足するため、H⁺沈着量が中央より3～6倍程高い値を示した。

主な塩基成分にはCaCO₃とNH₃等があり、降水中のNH₄⁺/nss-Ca²⁺当量濃度比から中和に寄与した成分が推定でき、NH₄⁺/nss-Ca²⁺比を図13に示す。モニタリング初期は車粉から起因したと思われるCaの寄与が大きく、次第に自動車排ガス由来と思われるNH₃の寄与が大きくなる傾向がみられた。今後も車粉の減少や自動車排ガスの増加により、中和に寄与する塩基成分はNH₃の寄与がさらに強くなると予想される。また、ガスや車粉が中和に寄与する

表2 NO₃⁻/nss-SO₄²⁻当量濃度比の変遷

| | 酸性雨対策調査 | | | 参照 |
|------|--------------------|------|------|------|
| | 第2次 | 第3次 | 第4次 | |
| 芸術の森 | 0.39 ^{a)} | 0.40 | 0.39 | 0.40 |
| 衛研 | ---- | 0.36 | 0.38 | 0.39 |
| 中央 | 0.24 ^{a)} | 0.28 | 0.30 | 0.32 |
| 国設札幌 | 0.29 | 0.34 | 0.38 | ---- |
| 全国平均 | 0.39 | 0.52 | 0.53 | ---- |

第2次
第3次
第4次
参照
a)

昭和63年度～平成4年度までの平均値
平成5年度～平成9年度までの平均値
平成10年度～平成12年度までの平均値
平成10年度～平成14年度までの平均値
平成2年度～平成4年度までの平均値

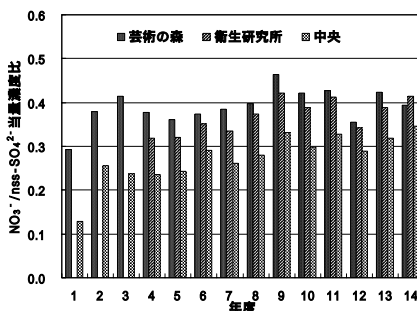


図10 年度別 NO₃⁻/nss-SO₄²⁻当量濃度比

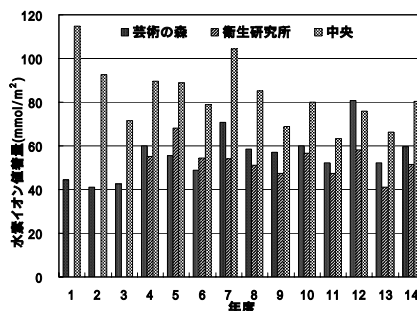


図11 年度別推定H⁺沈着量

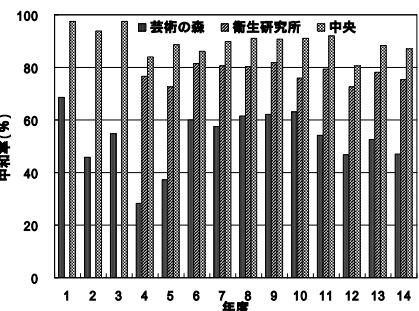


図12 年度別中和率

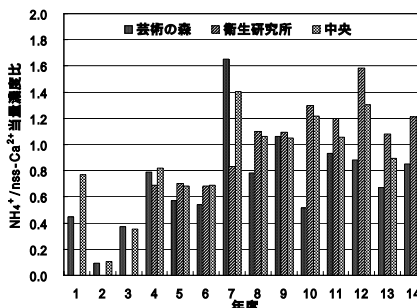


図13 年度別 NH₄⁺/nss-Ca²⁺当量濃度比

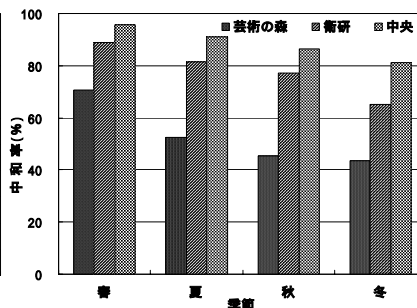


図14 季節別中和率

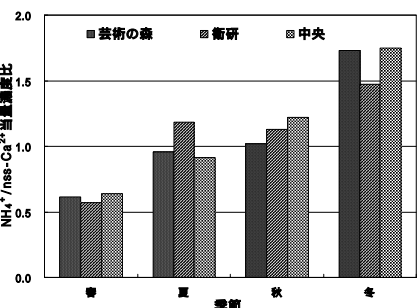


図15 季節別 NH₄⁺/nss-Ca²⁺当量濃度比

という推測は、都心部ほど交通量が多く、排ガス等の発生量が多くなると考えられるので、都心部ほど中和率が高くなった今回の結果はそれと矛盾しない。

4-3 季節による塩基成分の動向について

季節別の塩基分量と寄与する塩基成分についても検討した。塩基分量を中和率から推定するため、各地点の中和率を図 14 に示す。芸術の森では 44～71%，衛研では 65～89%，中央では 81～96%の範囲にあり、塩基分量は 3 地点ともに春季に最も大きな値となり、冬季にかけて暫時減少したが、塩基分量の減少率は中央が最も少ないことが分かった。

季節別の中和に寄与する塩基成分を推定するため、 $\text{NH}_4^+/\text{nss-Ca}^{2+}$ 当量濃度比を図 15 に示す。芸術の森では 0.61～1.73，衛研では 0.57～1.47，中央では 0.64～1.75 の範囲にあり、3 地点ともに春季に最も小さくなり、Ca の寄与が大きくなり、冬季にかけて NH_3 の寄与が増加した。Ca は春季には CaCO_3 を含む黄砂、車粉や春風に舞う土ぼこりの影響で寄与が大きくなり、冬季は積雪により大部分の車粉や土ぼこりなどが覆われ、Ca の影響が小さくなるので、 NH_3 の寄与が大きくなったと考えられる。

5. 結 語

H^+ 沈着量は芸術の森は 14～43 mmol/m^2 ，衛研は 8.6～19 mmol/m^2 ，中央では 2.8～15 mmol/m^2 の範囲にあり、芸術の森は中央より高い沈着量を示した。

衛研，中央等の都心部あるいはその付近は $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 比は増加傾向にあると思われ、酸性雨対策調査での調査地点国設札幌と同様の結果が得られた。今後、降水中の酸性化成分としての HNO_3 や原因物質である窒素酸化物の寄与がさらに大きくなると考えられる。

NO_3^- と nss-SO_4^{2-} から計算した推定 H^+ 沈着量は芸術の森では 41～81 mmol/m^2 ，衛研は 41～68 mmol/m^2 ，中央では 63～115 mmol/m^2 の範囲にあり、中央の推定 H^+ 沈着量は高い値を示したが、 H^+ 沈着量は中央より芸術の森で上回っており、市内でも地域により塩基分量が異なっていることが示唆された。

$\text{NH}_4^+/\text{nss-Ca}^{2+}$ 当量濃度比から中和に寄与した成分を推定した場合、モニタリング初期は車粉から起因したと思われるCaの寄与が大きく、次第に自動車排ガス由来と思われる NH_3 の寄与が大きくなったと考えられる。今後も車粉の減少や自動車排ガスの増加により、中和に寄与する塩基成分は NH_3 の寄与の増大が予想される。

季節ごとの中和に寄与する塩基成分を、 $\text{NH}_4^+/\text{nss-Ca}^{2+}$ 当量濃度比から推定すると 3 地点とも春季に当量濃度比が最も小さく、Ca の寄与が大きくなり、冬季にかけて NH_3 の寄与が増加していることが考えられた。Ca は春季には CaCO_3 を含む黄砂や車粉等の寄与が大きく、冬季は積雪のため Ca の影響が小さく、 NH_3 の寄与が大きくなったと考えられる。

本論文の一部は、第55回北海道公衆衛生学会（2003年10月小樽）にて発表した。

6. 文 献

- (1) 環境庁酸性雨対策検討会：第 2 次酸性雨対策調査結果，1-2，1994
- (2) 酸性雨調査法研究会編：酸性雨調査法，123-155，1993
- (3) 環境庁大気規制課：湿性沈着モニタリング手引き書，1-29，1998
- (4) 環境省酸性雨対策検討会：第 4 次酸性雨対策調査結果，77-89，2002

Trend of Wet Deposition in Sapporo from 1989 to 2002

Takaaki Ebana, Hidetsugu Tateno, Masaru Yamamoto,
Eiichi Akazawa and Kozo Fujita

In order to investigate pH, electric conductivity, anions and cations in precipitation, we have carried out an acid rain monitoring at three sampling sites in Sapporo from 1989 to 2002. We studied on trend of wet deposition using the annual and seasonal data of the amount of hydrogen ion deposition and the ratio of equivalent concentration as $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ and $\text{NH}_4^+/\text{nss-Ca}^{2+}$.

The annual amounts of hydrogen ion deposition were 14 to 43 mmol/m^2 at site A (suburb of city), 8.6 to 19 mmol/m^2 at site B (near center of city) and 2.8 to 15 mmol/m^2 at site C (center of city). The annual amounts of hydrogen ion deposition calculated from nitrate and sulfate ion were 41 to 81 mmol/m^2 at A, 41 to 68 mmol/m^2 at B and 63 to 115 mmol/m^2 at C. The amount of calculated hydrogen ion deposition at C were higher than at A, but the amount of real hydrogen ion deposition at C were lower than those at A.

The ratio of $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ has been increasing because of the increase of NO_x which is an acid component in rain. There are CaCO_3 and NH_3 as an alkali component in rain, and the ratio of $\text{NH}_4^+/\text{nss-Ca}^{2+}$ has also been increasing. In the early stage of monitoring, it seemed that the contribution of nss-Ca^{2+} derived from the road dust was large. However, NH_3 due to exhaust gas from automobile was increasing gradually. It seems that the contribution of NH_3 is becoming larger because of the decrease of road dust but the increase of exhaust gas at present and in future.