

V 酸性雨調査結果

酸性雨とは、硫黄酸化物（SO_x）や窒素酸化物（NO_x）などの大気汚染物質が硫酸や硝酸などに変化し、雨や雪などの形で地上に沈着する現象（湿性沈着）や、ガス・エアロゾル*¹として直接地上に沈着する現象（乾性沈着）をいう。その結果として、森林、土壌、湖沼などの生態系への影響をはじめ、建造物の劣化や人体への影響等が懸念されている。

県では、酸性雨の実態を把握し、被害の未然防止を図るため、酸性雨の調査を実施している。

* 1 エアロゾル…気体中に浮遊する微小な液体または固体の粒子

1 調査内容

調査地点、調査対象及び測定項目は表V-1のとおりである。なお、初期降水、一降水、大気沈着物は、今年度で調査を終了した。

表V-1 調査地点、調査対象及び測定項目

地点名	調査地点	調査対象（下段は測定項目）					
		湿性沈着物			大気沈着物* ⁷	乾性沈着物* ⁸	
		初期降水* ⁴	一降水* ⁵	湿性沈着物* ⁶			
		pH	電気伝導度 イオン濃度	pH 電気伝導度 イオン濃度	pH 電気伝導度 イオン濃度	イオン濃度	
加須* ²	環境科学国際センター	○	○	○		○	○
熊谷	熊谷市役所					○	
東秩父	東秩父測定局* ³				○	○	
地点数		1	1	1	1	3	1

- * 2 加須は、平成21年度までの騎西と同一地点である（市町村合併による地名変更）。
- * 3 東秩父測定局では酸性雨自動分析装置による連続pH測定も併せて行っている。
- * 4 初期降水…降り始めの1mm目から5mm目までの降水(湿性沈着)
- * 5 一降水…降り始めから降り終わりまでの一降水全量(湿性沈着)
- * 6 湿性沈着物…1ヶ月単位の降水全量(湿性沈着)
- * 7 大気沈着物…1ヶ月単位の乾性沈着物を含む降水全量
- * 8 乾性沈着物…大気中の粒子状物質、ガス状物質

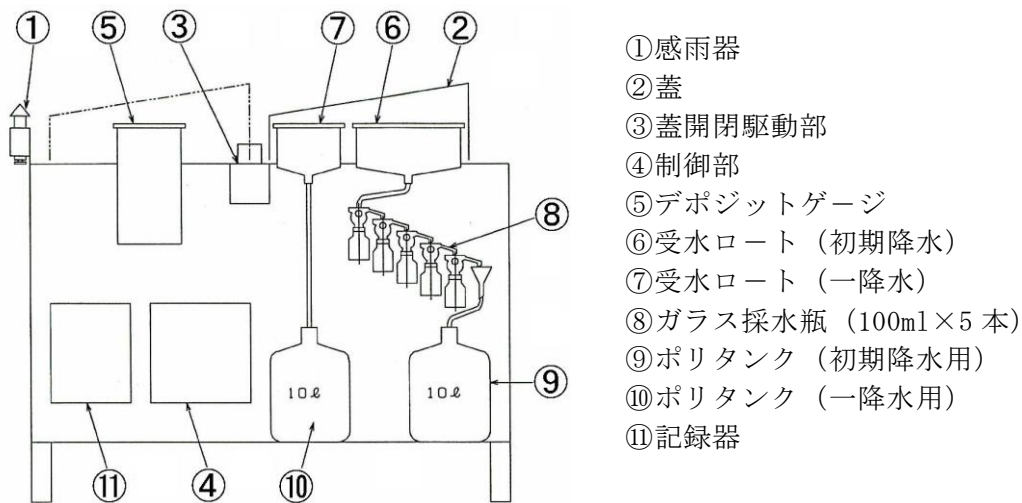
2 試料採取方法

(1) 降水（初期降水、一降水、湿性沈着物）

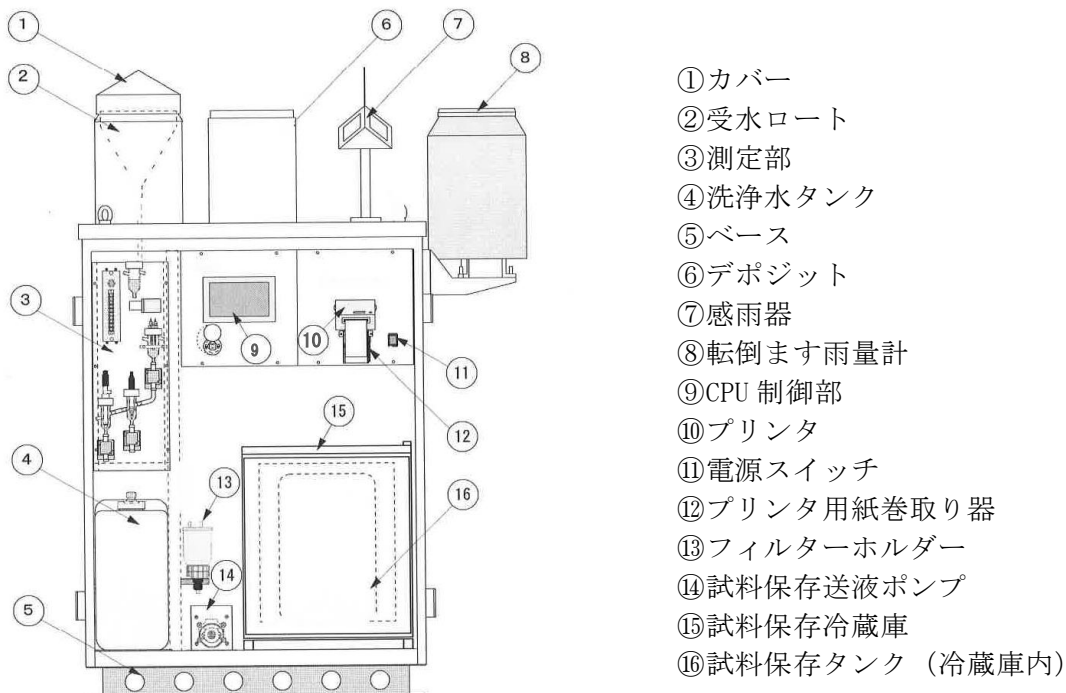
降水は雨水自動採取装置（図V-1）により採取した。雨水自動採取装置は感雨器（①）の作動により、雨が降り始めると自動的に蓋（②）が開き、雨が降り終わると自動的に蓋が閉まるようになっており、降水時のみの湿性沈着物を採取できる。

雨水自動採取装置により、初期降水は降水を降り始めから1mm毎に順次連続して採水瓶（⑧）に採取し、一降水は降り始めから降り終わりまでの一雨全量をポリタンク（⑩）に採取した。降水の区切りは原則として、非降水時間が3時間以上経過したときとした。

東秩父の湿性沈着物は、図V-2に示す酸性雨自動分析装置（平成24年3月更新）により、降水0.5mmごとのpH自動測定を行うとともに、フィルター（ミリポア製セルロース混合エステル、孔径0.8 μm ）でろ過した降水を1ヶ月単位で採取した。

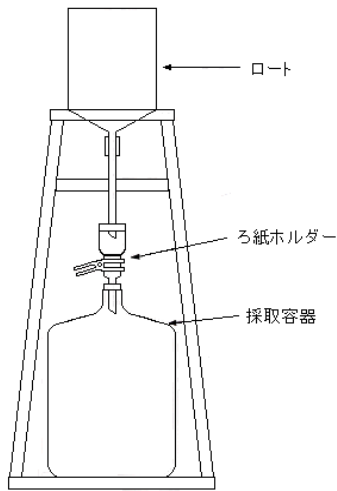


図V-1 雨水自動採取装置



図V-2 酸性雨自動分析装置

(2) 大気沈着物（バルク、一括採取）

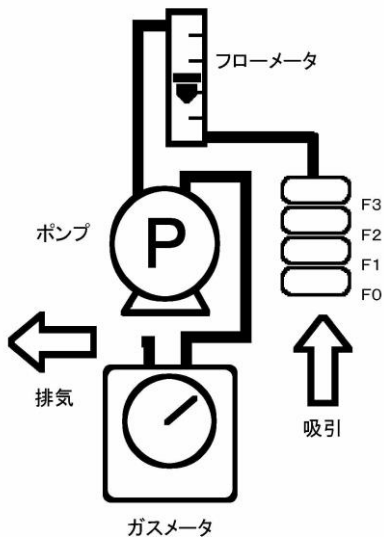


大気沈着物は、約1ヶ月単位で常時開放型ろ過式採取装置を用いてバルク試料を採取した。常時開放型ろ過式採取装置は、ロートで集めた降水等をメンブランフィルター（ミリポア製セルロース混合エステル、孔径 $0.8 \mu\text{m}$ ）でろ過後、遮光したポリエチレン瓶で保存する（図V-3）。ろ過用フィルターの設置と遮光の措置をすることで、藻の繁殖等による試料の変質や試料の蒸発を可能な限り防ぐように設計されている。この採取装置は、常時開放型のため湿性沈着物と乾性沈着物が一緒に採取される。電源を必要としないため山間部等でも使用でき、環境庁が1983年からの5年間に実施した第1次酸性雨全国調査で用いられた採取装置である。

図V-3 常時開放型ろ過式採取装置

(3) 乾性沈着物（粒子状物質、ガス状物質）

大気中の粒子状物質、ガス状物質は図V-4のフィルターパック法により採取した。最初のF0段のPTFEろ紙で粒子を捕集し、後段の3枚のろ紙でそれぞれの対象ガスを捕集した。これは、全国環境研協議会第5次酸性雨全国調査¹⁾で採用されている方法である。なお、平成20年度からF2と同じ含浸ろ紙をF2'としてF2とF3の間に入れた5段とし、HONOガスについても測定を行っている。



	ろ紙の種類（直径47mm）	捕集成分
F3	5% リン酸 + 2% グリセリン水溶液 含浸セルロースろ紙	NH ₃
F2 (F2')	6% K ₂ CO ₃ + 2% グリセリン水溶液 含浸セルロースろ紙	HCl、SO ₂ (HONO)
F1	ポリアミドろ紙 (孔径0.45 μm)	HNO ₃ 、HCl、SO ₂ 、 NH ₃
F0	PTFEろ紙 (孔径0.8 μm)	粒子状物質 SO ₄ ²⁻ 、NO ₃ ⁻ 、Cl ⁻ 、 NH ₄ ⁺ 、Ca ²⁺ 、Mg ²⁺ 、 K ⁺ 、Na ⁺

図V-4 フィルターパック法

3 分析方法

測定項目と分析方法は、表V-2に示すとおりである。

降水量は、東秩父の湿性沈着物は酸性雨自動分析装置の雨量計の測定値を、その他については降水の採取量を採取ロート開口部の面積で除することで算出した値を用いた。

フィルターパック法で乾性沈着物を捕集したろ紙は純水 (F0、F1、F3) または 0.03 % (v/v) H₂O₂ 溶液 (F2、F2') でイオン成分を抽出し、イオンクロマトグラフ法により分析した。

表V-2 測定項目及び分析方法

測定項目	分析方法
pH (水素イオン濃度指数)	ガラス電極法
電気伝導度 (導電率、EC)	導電率計による方法
硫酸イオン (SO ₄ ²⁻)	イオンクロマトグラフ法
硝酸イオン (NO ₃ ⁻)	イオンクロマトグラフ法
亜硝酸イオン (NO ₂ ⁻)	イオンクロマトグラフ法
塩化物イオン (Cl ⁻)	イオンクロマトグラフ法
アンモニウムイオン (NH ₄ ⁺)	イオンクロマトグラフ法
カルシウムイオン (Ca ²⁺)	イオンクロマトグラフ法
マグネシウムイオン (Mg ²⁺)	イオンクロマトグラフ法
カリウムイオン (K ⁺)	イオンクロマトグラフ法
ナトリウムイオン (Na ⁺)	イオンクロマトグラフ法

4 測定結果

(1) 年平均値

各調査対象の年平均濃度を表V-3に、初期降水を除く年間沈着量（濃度に降水量をかけて求めた単位面積当たりの降下量）を表V-4に示す。

加須の初期降水の年平均pHは、1mm目 4.53、2mm目 4.58、3mm目 4.65であった。初期降水1mm目のpHが最も低く（酸性が最も強く）、酸性雨の原因物質である硫酸イオン、硝酸イオン等の濃度も高い値を示した。2mm目以降は、イオン濃度は減少し、pHも高く（酸性が弱く）なった。

加須の一降水の年平均pHは4.89であり、一降水は初期降水よりもイオン濃度は低く、pHは高かった。

東秩父の湿性沈着物の年平均pHは4.92だった。調査期間が約半月ずれているが、東秩父の湿性沈着物と加須の一降水を比較すると、東秩父の湿性沈着物のイオン成分は平均濃度で加須一降水の0.52～0.93倍で、東秩父の方が低濃度であった。

熊谷、加須、東秩父の大気沈着物の地点別年平均pHはそれぞれ5.26、5.70、5.86であった。東秩父の大気沈着物は、熊谷・加須に比べて、硫酸イオン、硝酸イオン、アンモニウムイオンは低濃度となり、カルシウムイオン、マグネシウムイオン、カリウムイオンは高濃度となった。加須、東秩父の大気沈着物は一降水、湿性沈着物に比べてpHが高く、特に東秩父では大気沈着物のカルシウムイオン、マグネシウムイオン、カリウムイオンが湿性沈着物に比べて高濃度となった。

表V-3 調査対象の年平均濃度

測定項目	降水(湿性沈着物)				大気沈着物			
	加須			一降水	東秩父 湿性沈着物	熊谷	加須	東秩父
	初期降水							
	1mm目	2mm目	3mm目					
調査期間	H27.4.1-H28.3.31				H27.4.20 -H28.4.15	H27.4.16 -H28.3.25	H27.4.16-H28.4.14	
pH	4.53	4.58	4.65	4.89	4.92	5.26	5.70	5.86
電気伝導度(EC)	50.3	30.3	24.4	13.4	10.9	13.4	13.2	19.4
水素イオン(H ⁺)	29.5	26.5	22.5	12.9	12.1	5.6	2.0	1.4
硫酸イオン(SO ₄ ²⁻)	4.91	2.72	2.18	1.19	1.03	1.30	1.35	1.24
硝酸イオン(NO ₃ ⁻)	6.92	3.71	2.88	1.51	0.98	1.94	1.88	1.22
塩化物イオン(Cl ⁻)	3.29	1.41	1.07	0.59	0.32	0.55	0.73	0.75
アンモニウムイオン (NH ₄ ⁺)	1.98	1.11	0.89	0.42	0.28	0.71	0.97	0.50
カルシウムイオン(Ca ²⁺)	1.43	0.50	0.33	0.22	0.15	0.50	0.31	1.27
マグネシウムイオン (Mg ²⁺)	0.28	0.11	0.08	0.05	0.03	0.04	0.06	0.41
カリウムイオン(K ⁺)	0.21	0.11	0.10	0.06	0.05	0.04	0.07	1.01
ナトリウムイオン(Na ⁺)	1.61	0.69	0.53	0.27	0.14	0.25	0.34	0.18
採水回数	73	64	56	-	-	-	-	-

単位：水素イオン(H⁺) [μg/L]、電気伝導度(EC) [μS/cm]、イオン成分濃度 [mg/L]

表V-4 調査対象の年沈着量

測定項目	降水(湿性沈着物)		大気沈着物		
	加須 一降水	東秩父 湿性沈着物	熊谷	加須	東秩父
水素イオン(H ⁺)	0.018	0.019	0.006	0.003	0.002
硫酸イオン(SO ₄ ²⁻)	1.64	1.65	1.39	1.94	1.56
硝酸イオン(NO ₃ ⁻)	2.09	1.58	2.08	2.70	1.54
塩化物イオン(Cl ⁻)	0.82	0.52	0.58	1.05	0.95
アンモニウムイオン(NH ₄ ⁺)	0.59	0.46	0.76	1.39	0.63
カルシウムイオン(Ca ²⁺)	0.31	0.24	0.54	0.45	1.60
マグネシウムイオン(Mg ²⁺)	0.07	0.05	0.05	0.09	0.52
カリウムイオン(K ⁺)	0.09	0.08	0.05	0.11	1.27
ナトリウムイオン(Na ⁺)	0.37	0.22	0.26	0.49	0.23
降水量	1382 *9	1605	1070	1437	1258

単位：水素イオン(H⁺)、イオン成分沈着量 [g/m²]、降水量[mm]

*9 加須の一降水は大雨によるオーバーフロー等により採取できなかった降水あり。

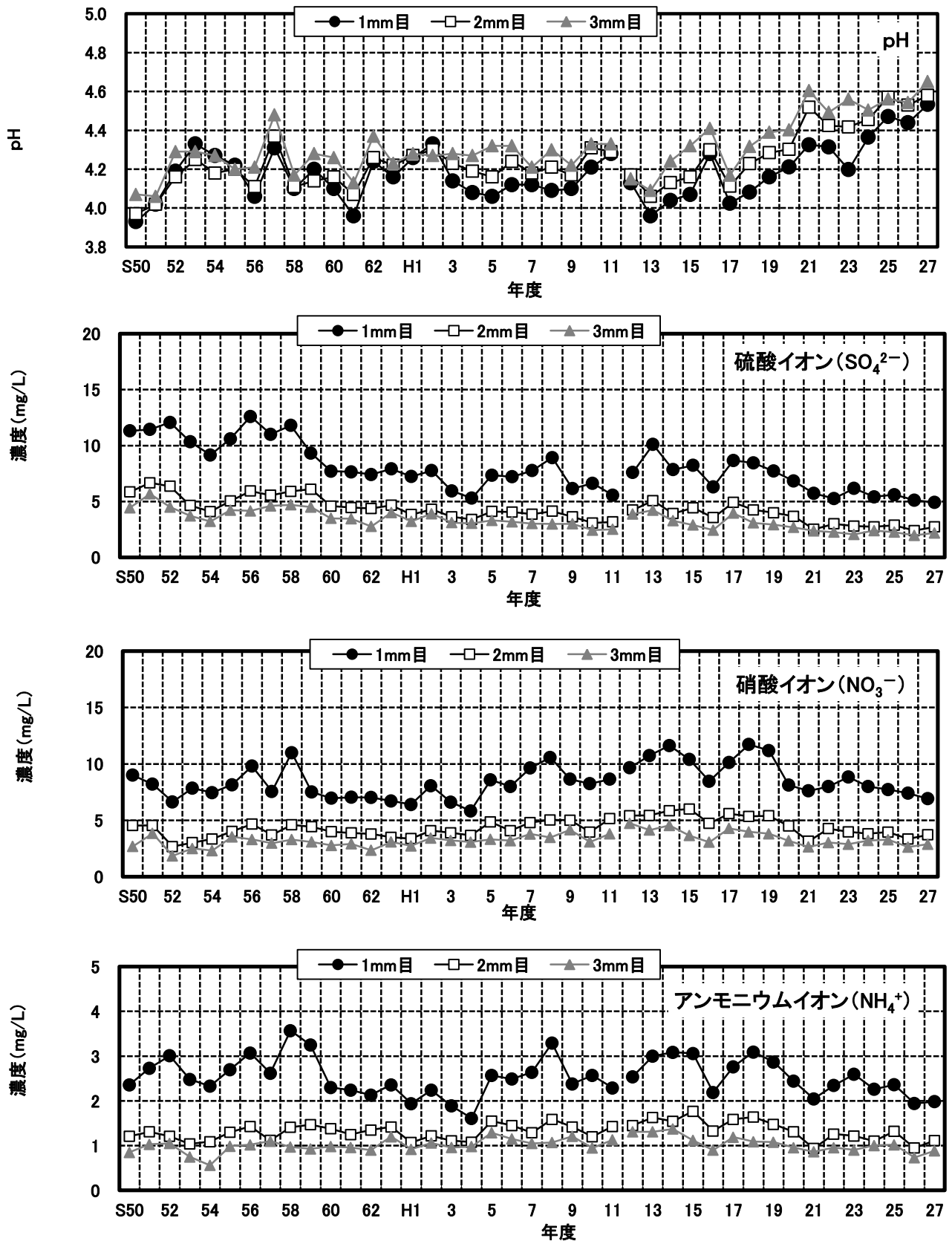
(2) 経年推移

初期降水のpH、主なイオン成分濃度の昭和59年度からの経年変化を図V-5に、一降水濃度の経年変化を図V-6に示す。昭和50年度～平成11年度はさいたま(旧公害センター)で、平成12年度から加須(環境科学国際センター)で実施している。なお、平成21年度は雨水自動採取装置の故障により、長期間の欠測があったため、初期降水の年平均値等は参考値扱いである。

平成27年度の初期降水は、前年度に比べてpHが高くなり、硫酸イオン、硝酸イオンは、1mm目は濃度が低下したが、2mm目、3mm目はやや増加、アンモニウムイオンの濃度は増加した。一降水は、前年度に比べてpHが高くなり、硫酸イオン、硝酸イオンの濃度は低下した。三宅島が噴火した平成12年度と翌年の平成13年度は、三宅島由来の硫黄酸化物による大気沈着物の酸性化が生じたため、年度平均pHはやや低下、硫酸イオン濃度はやや増加したが、その後は初期降水と一降水のpHは上昇傾向、硫酸イオン、硝酸イオン、アンモニウムイオンの濃度は低下傾向を示している。

東秩父の湿性沈着物の平成10年度からの降水量、及びpH、主なイオン成分平均濃度の経年変化を図V-7に示す。平成27年度は前年度に比べてpHが高くなり、すべての陰イオン、陽イオン濃度が増加した。平成14年以降は、pHは上昇傾向となっている。

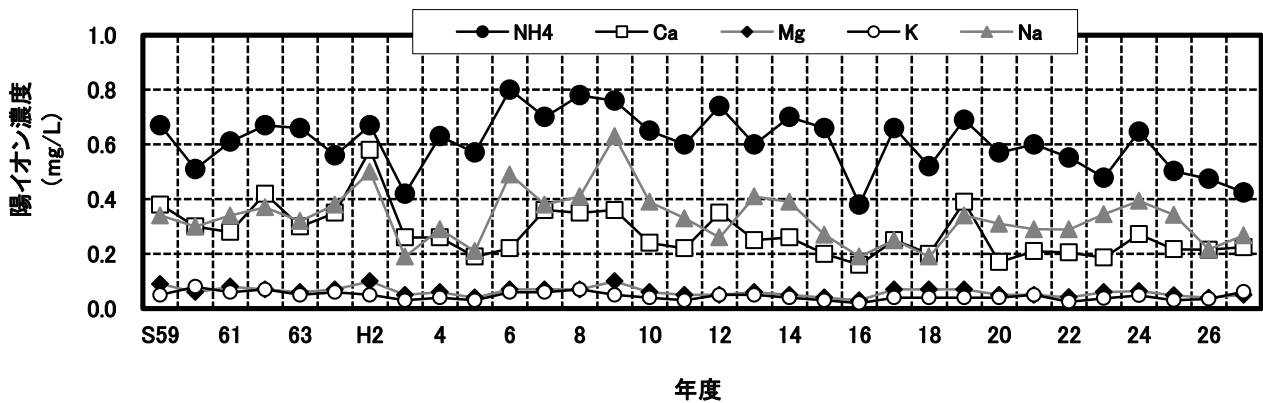
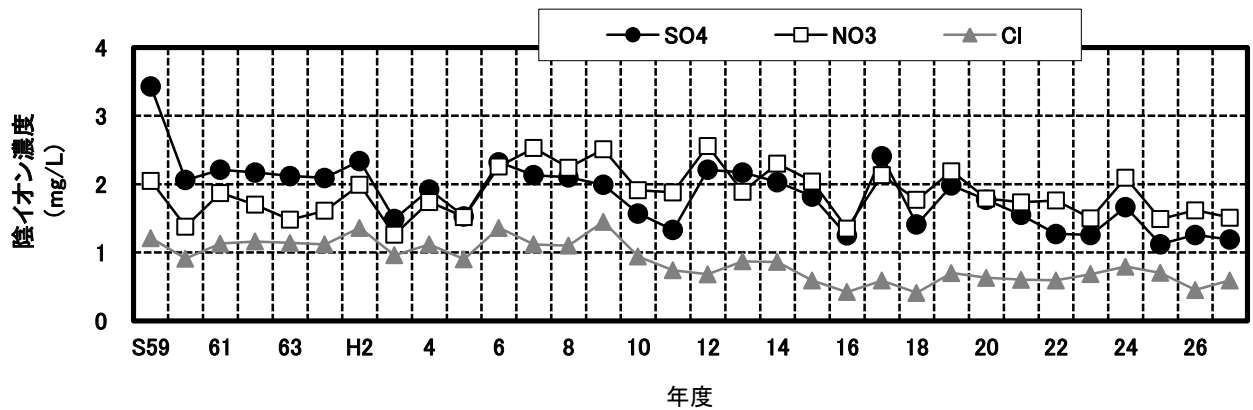
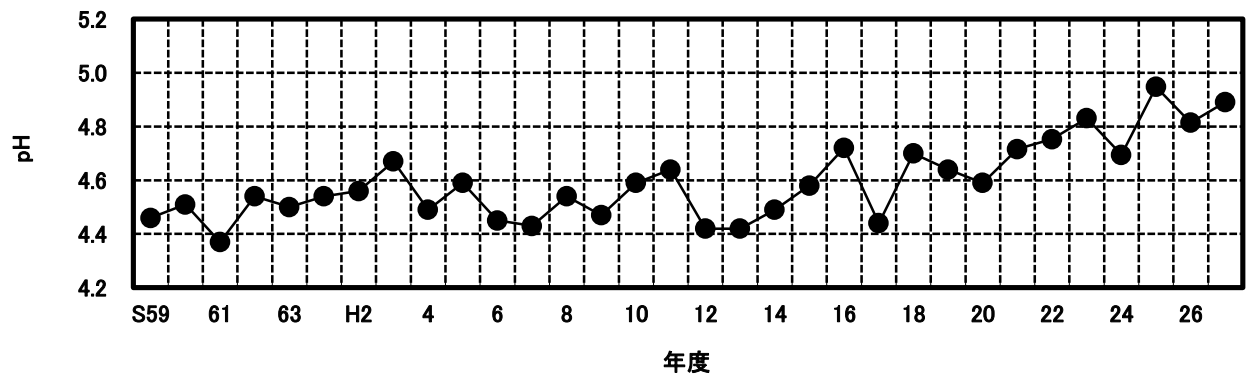
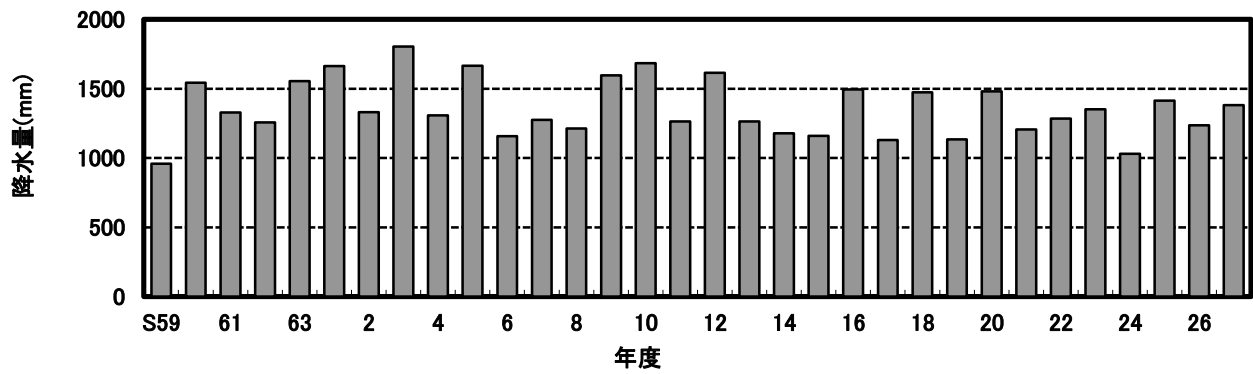
熊谷、加須、東秩父の大気沈着物について、pHと主な成分の年度沈着量の推移を、平成19年度まで測定していたさいたま市内(県大久保合同庁舎)の結果とあわせて図V-8に示す。なお、硫酸イオンと塩化物イオンは非海塩由来に換算して示した。平成27年度は、前年度に比べて熊谷、加須のpHがやや低下、東秩父でやや上昇した。平成14年以降は、pHは上昇傾向、硫酸イオン、硝酸イオン沈着量は減少傾向となっている。



図V-5 初期降水のpH及び主なイオン濃度の経年変化

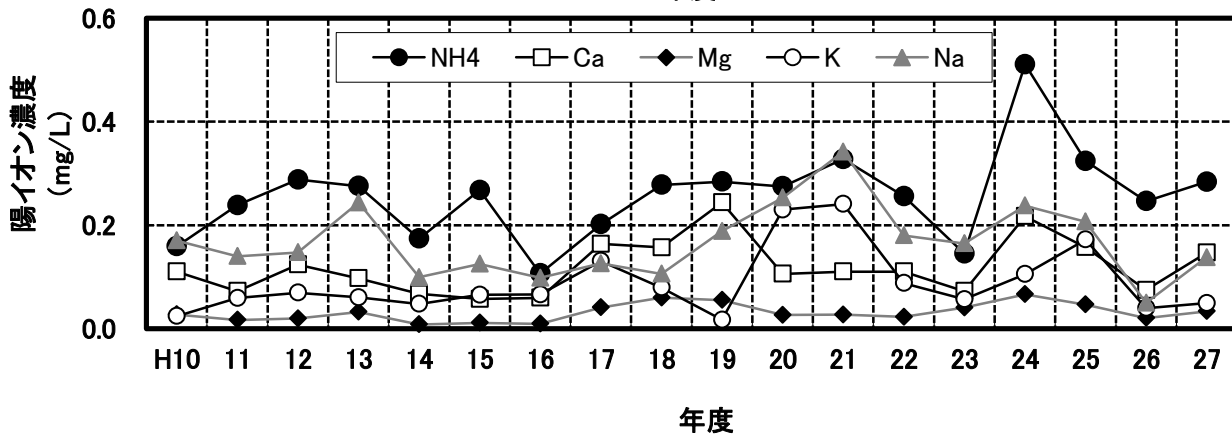
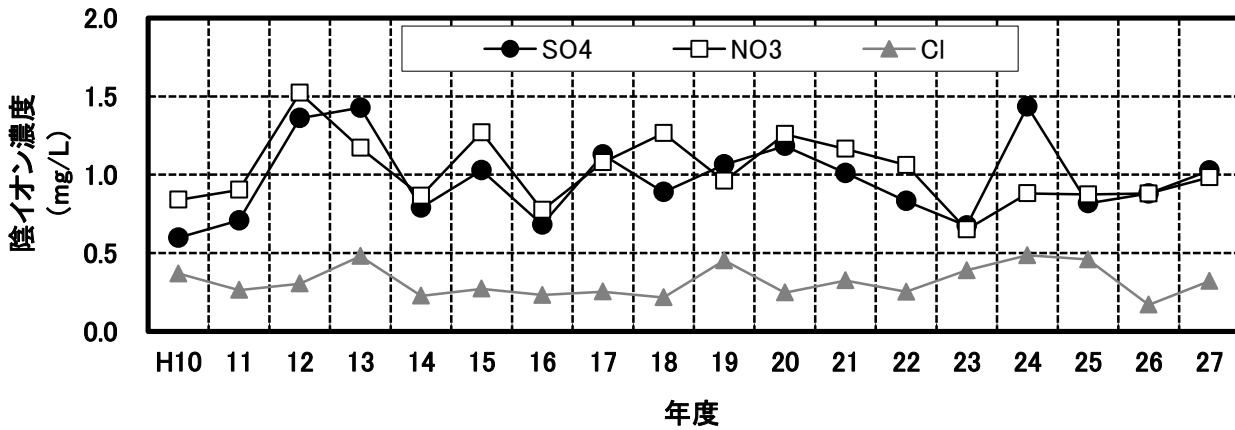
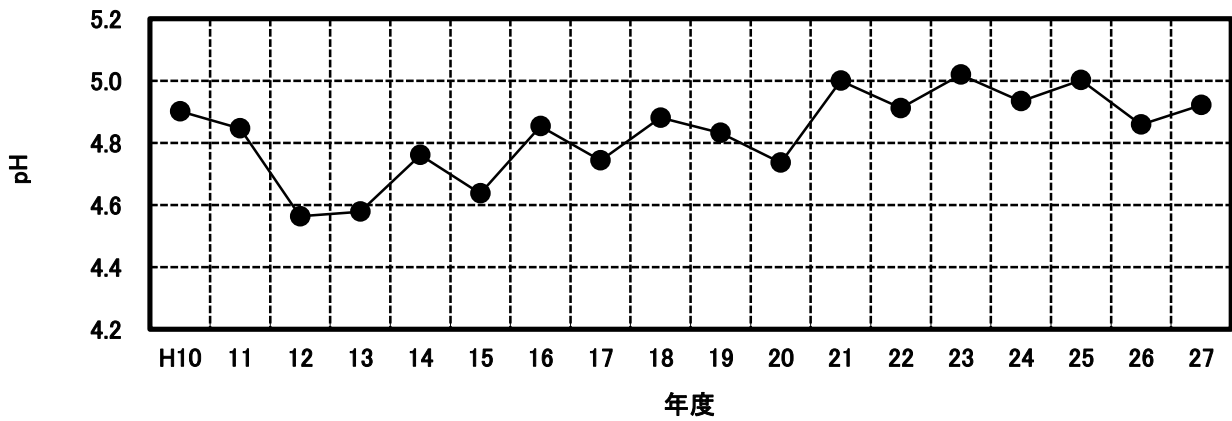
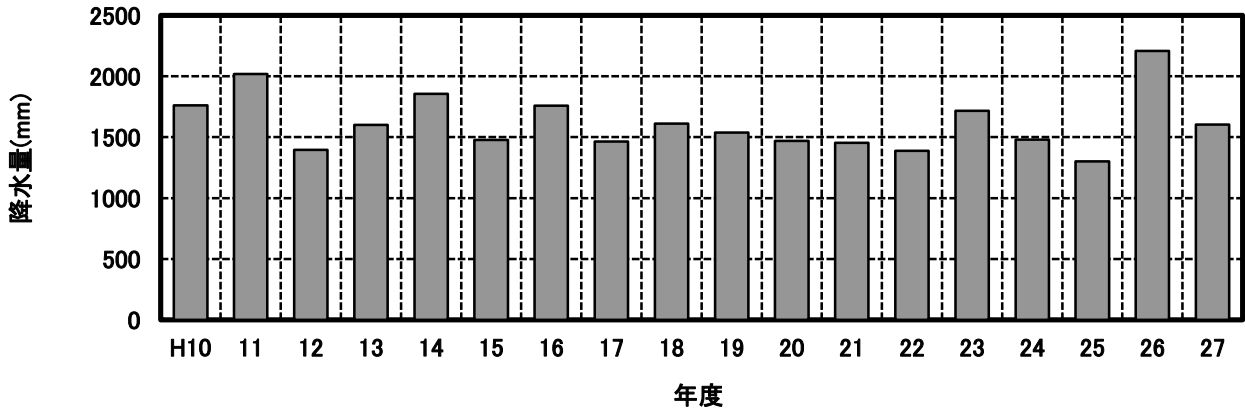
* 測定地点：さいたま（S50～H11）、加須（H12～）

* 平成21年度は参考値

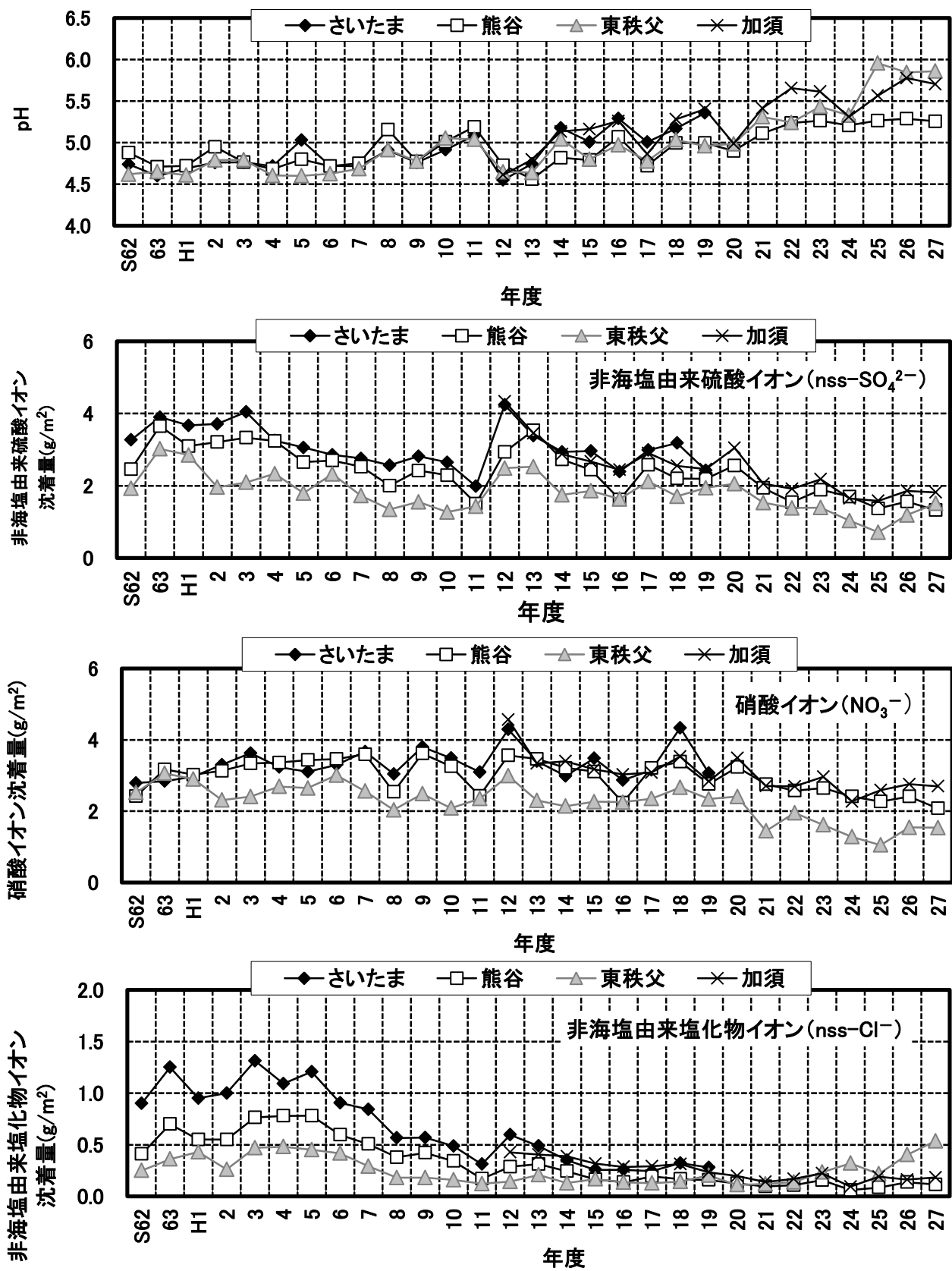


図V-6 一降水成分濃度の経年変化

* 測定地点：さいたま（S50～H11）、加須（H12～）



図V-7 湿性沈着物成分濃度の経年変化（東秩父）



図V-8 主な大気沈着物の沈着量の経年推移

(3) 経月推移

加須の初期降水、一降水、東秩父の湿性沈着物の pH、主なイオン成分平均濃度の経月推移を図 V-9 に、加須の一降水、東秩父の湿性沈着物、熊谷、加須、東秩父の大気沈着物の沈着量の経月推移を図 V-10 に示す。

初期降水の pH は、夏季に低くなる傾向が見られた。

大気沈着物の沈着量は、降水量が多く、濃度も高い 6 月、8 月に多かった。

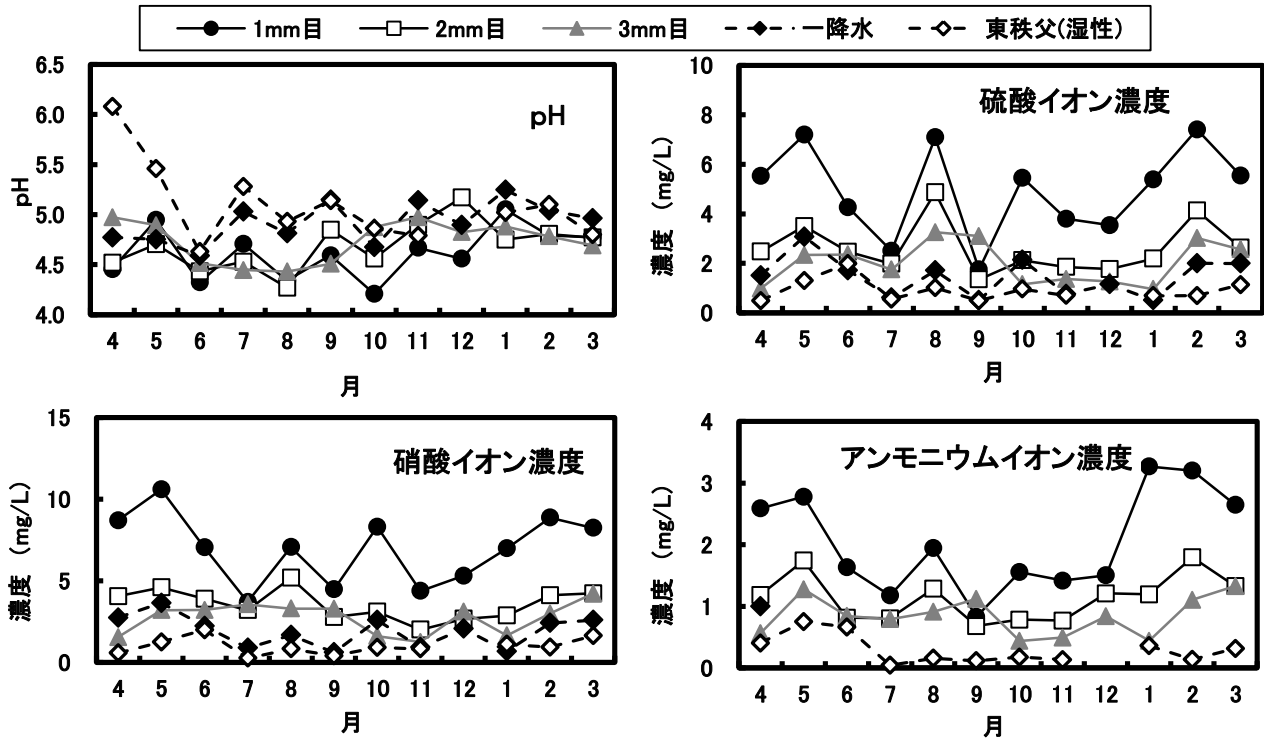


図 V-9 初期降水、一降水（加須）、湿性沈着物（東秩父）の pH、主なイオン成分濃度の経月推移

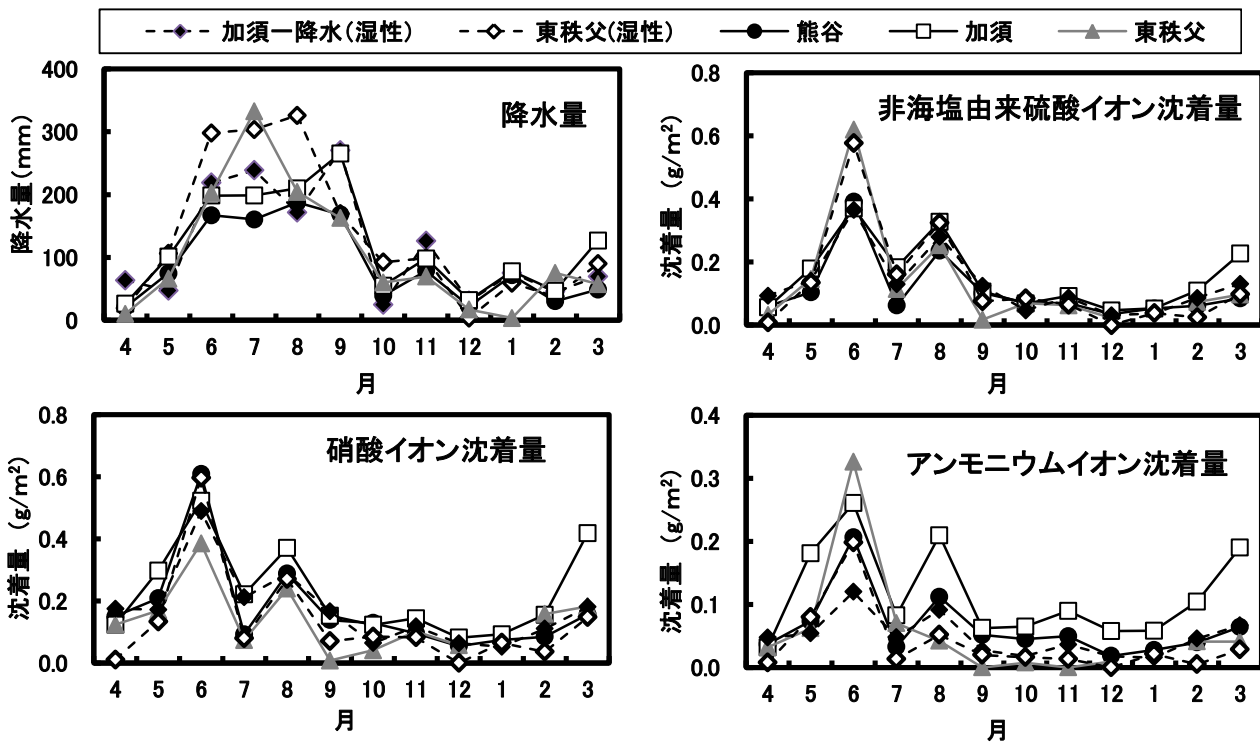


図 V-10 降水量、主なイオン成分沈着量の経月推移

(4) 東秩父における酸性雨自動測定の結果について

酸性雨自動分析装置を用いて東秩父で実施している降水測定結果を表V-5に示す。

平成27年度の降水採取日数は123日で、そのうちpH4.0以下の降水日数が27日、pH3.5以下の降水日数は1であった。また、pHの最小値は3.17であった。

表V-5 東秩父における降水日数測定結果（平成27年度）

月	4	5	6	7	8	9
総降水日数(日)	11	7	17	16	17	10
降水量(mm)	88.5	44.5	294.5	365.0	319.5	412.5
pH4.0以下(日)	1	0	5	3	3	5
pH3.5以下(日)	0	0	0	0	0	1
最小 pH	3.92	4.16	3.80	3.86	3.70	3.17

月	10	11	12	1	2	3	年度計
総降水日数(日)	6	13	4	5	7	10	123
降水量(mm)	51.0	132.0	24.5	45.0	50.5	66.5	1894.0
pH4.0以下(日)	2	6	0	0	0	2	27
pH3.5以下(日)	0	0	0	0	0	0	1
最小 pH	3.88	3.74	4.08	4.06	4.20	3.83	3.17

※調査期間は平成27年4月1日から平成28年3月31日である。

(5) 乾性沈着物の測定結果について

① 大気濃度測定

加須においてフィルターパック法により測定した大気中の粒子状物質、ガス状物質の年度平均濃度を表V-6に示す(採取期間:平成27年4月6日~平成28年4月4日)。

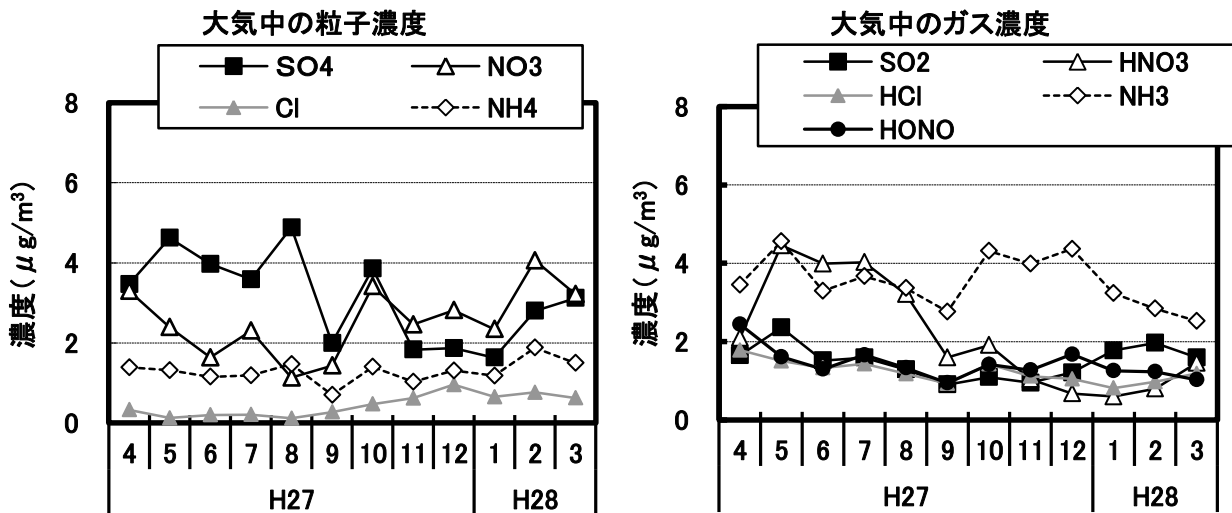
平成27年度の大気中の粒子濃度、ガス濃度の経月推移を図V-11に示す。硫酸イオン粒子は春季・夏季に高濃度になり、8月に最高濃度となった。硝酸イオン粒子は、2月に最高濃度となり、8月に最低濃度となった。塩化物イオン粒子は、5月~8月に低濃度となり、12月に最高濃度となった。アンモニウムイオン粒子は、2月に最高濃度となり、9月に最低濃度となった。硝酸ガスは、5月に最高濃度となり、1月に最低濃度となった。塩化水素濃度は冬季に低かった。アンモニアガスは、5月に最高濃度となり、3月に最低濃度となった。

平成13年度からの経年度推移を図V-12に示す。硫酸イオン粒子は平成17年度、硝酸イオン粒子、塩化物イオン粒子、アンモニウムイオン粒子は平成15年度頃をピークに近年は減少傾向である。二酸化硫黄は減少傾向、アンモニアガスは減少傾向にあったが平成19年以降は横ばいである。硝酸ガス、塩化水素ガスは平成15年度頃をピークに近年は減少傾向を示している。

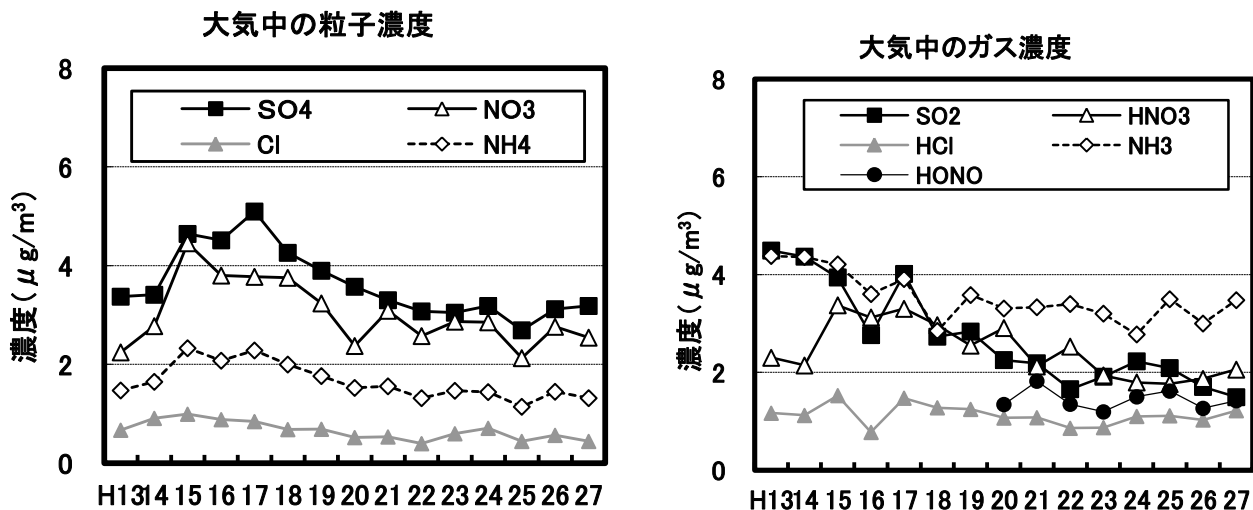
表V-6 粒子及びガス状成分の年平均大気濃度(加須)

項目	粒 子									ガ ス				
	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	SO ₂	HNO ₃	HCl	NH ₃	HONO
平成27年度	3.19	2.55	0.00	0.44	1.32	0.33	0.081	0.14	0.54	1.50	2.06	1.22	3.48	1.42

単位:大気濃度 [μg/m³]



図V-11 大気中の粒子及びガス濃度の経月推移



図V-12 大気中の粒子及びガス濃度の経年度推移

② 乾性沈着量の推計

インファレンシャル法を用いて加須における二酸化硫黄、硝酸ガス、アンモニアガス、二酸化窒素、一酸化窒素及び硫酸イオン粒子、硝酸イオン粒子、アンモニウムイオン粒子の乾性沈着量の推計を行った。インファレンシャル法は以下のモデル式で表される。

$$F = Vd \times C$$

F: 沈着面への沈着物質のフラックス (沈着量)

Vd: 沈着速度

C: 基準高さにおける沈着物濃度

「乾性沈着推計ファイル ver. 4-2」²⁾に気象条件等を入力して Vd を求め、フィルターパック法等で測定した大気濃度から乾性沈着量の推計値を求めた。Vd の算出に必要な気象データは、久喜アメダス、熊谷地方気象台など気象庁の1時間毎の測定値を用いた³⁾。土地利用の割合は、周辺 20km²の利用率(市街地 35.8%、森林 3.2%、農地 49.5%、草地 2.2%、水面 9.2%)⁴⁾とした。大気濃度は、二酸化窒素、一酸化窒素は大気汚染常時監視測定結果を、その他の項目はフィルターパック法による測定値を用いた。形状の異なるものを比較するため乾性沈着量は、mmol/m²単位で示した(表V-7)。

表V-7 乾性沈着推計量 (単位: mmol/m²)

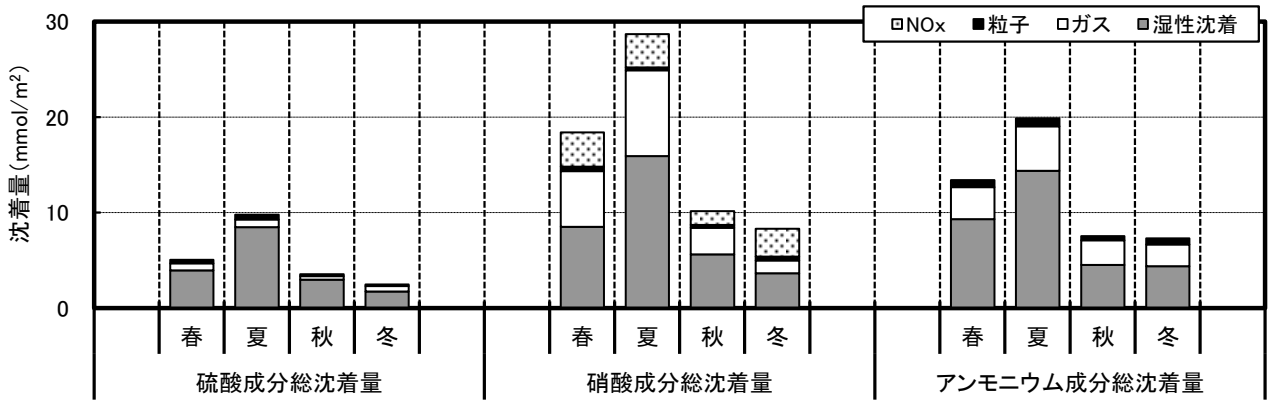
項目	粒子			ガス				
	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	SO ₂	HNO ₃	NH ₃	NO	NO ₂
平成27年度	1.24	1.47	2.63	2.47	18.95	12.83	0.02	11.4

乾性沈着量と湿性沈着量(加須一降水)をあわせて季節変化を図V-13に、経年推移を図V-14に示した。平成16年度の硫酸成分総沈着量は二酸化硫黄の欠測期間があるため、図内に示していない。二酸化窒素、一酸化窒素は合計を窒素酸化物(NOx)とし、硝酸成分に加えて図示した。

粒子、ガス、湿性沈着を合計した平成27年度の総沈着量は、硫酸成分(SO₄²⁻、SO₂)が21mmol/m²/年(SO₄²⁻換算で2.0g/m²/年)、硝酸成分(NO₃⁻、HNO₃、NOx)が66mmol/m²/年(NO₃⁻換算で4.1g/m²/年)、アンモニウム成分(NH₄⁺、NH₃)が48mmol/m²/年(NH₄⁺換算で0.87g/m²/年)であった。乾性沈着量が総沈着量に占める割合は、硫酸成分が18%、硝酸成分が49%、アンモニウム成分が32%となった。窒素沈着において乾性沈着は無視できない量であった。硝酸成分、アンモニウム成分を加えた総窒素沈着量は、114mmol/m²/年(N換算で1.6g/m²/年)となった。

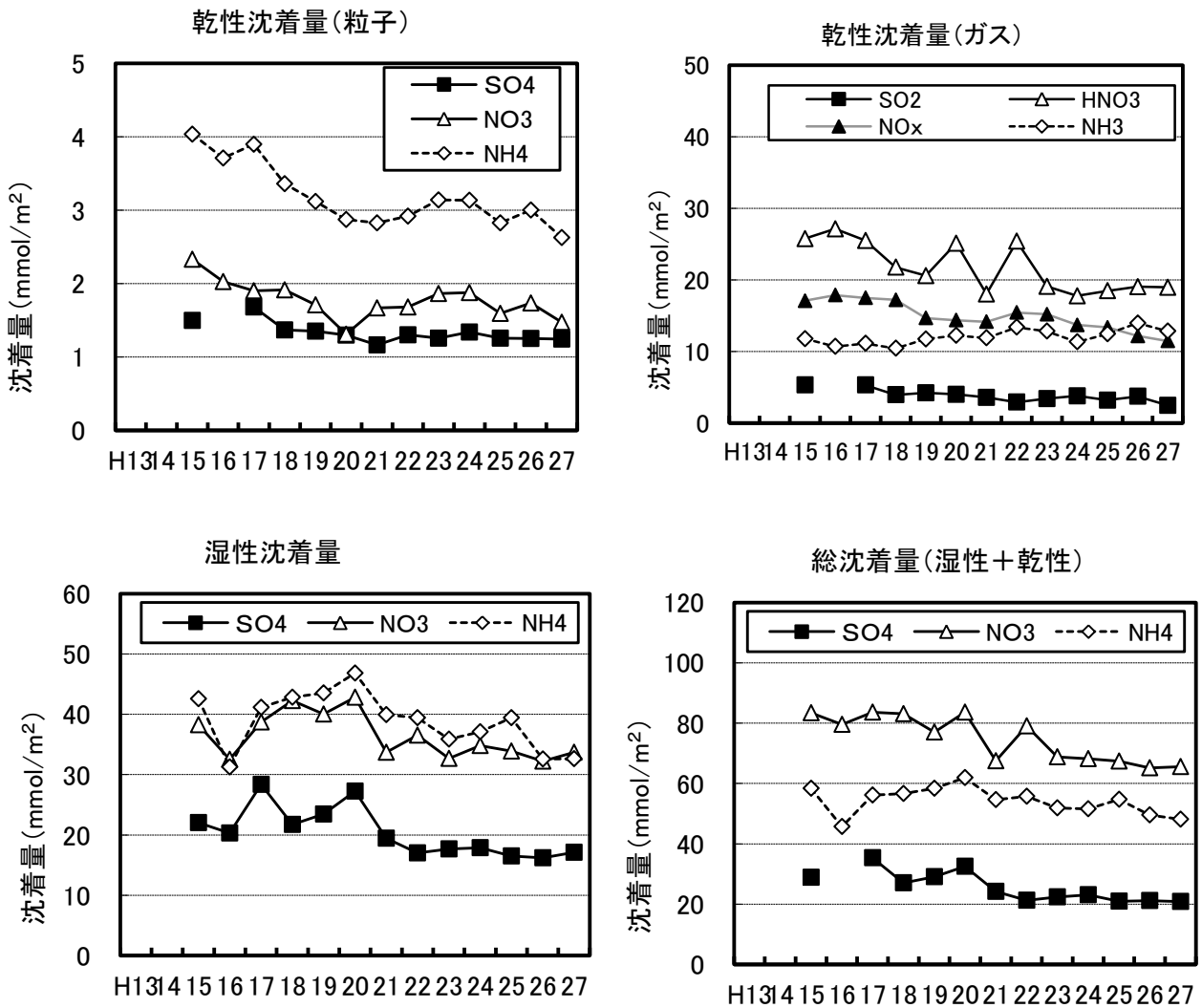
季節毎に比較すると、総沈着量は夏>春>秋>冬となった。

経年推移をみると、乾性沈着量（粒子・ガス）、湿性沈着量、総沈着量は横ばいから減少傾向を示している。



図V-13 季節別の湿性沈着量及び乾性沈着推計量

春（4～5月、3月）、夏（6～8月）、秋（9～10月）、冬（12～2月）



図V-14 湿性沈着量及び乾性沈着推計量の経年推移

5 まとめ

平成27年度の降水成分等について、年平均値、経年推移、経月推移等の調査結果をまとめた。

(1) 降水（湿性沈着）

- 加須の初期降水の年平均pHは、1mm目4.53、2mm目4.58、3mm目4.65であった。
- 加須の一降水の年平均pHは4.89であった。
- 東秩父の湿性沈着物の年平均pHは4.92だった。
- 熊谷、加須、東秩父の大気沈着物の地点別年平均pHは5.26～5.86であった。
- 平成27年度は前年度に比べて年平均pHが上昇する調査対象が多かった。
- 経年推移をみると、年平均pHは上昇傾向、硫酸イオン、硝酸イオンは減少傾向を示す調査対象が多かった。

(2) 粒子状物質、ガス状物質の大気濃度（乾性沈着）

- 加須でフィルターパック法により測定した硫酸イオン粒子、硝酸イオン粒子、アンモニウムイオン粒子の大気濃度はそれぞれ3.2、2.6、1.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、二酸化硫黄、硝酸、アンモニアガス濃度は、それぞれ1.5、2.1、3.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ だった。
- 経年度推移をみると、粒子状物質濃度及びガス状物質濃度ともに、近年は横ばいから減少傾向を示している。

(3) 総沈着量

- 加須の乾性沈着量は、硫酸イオン粒子、硝酸イオン粒子、アンモニウムイオン粒子はそれぞれ1.2、1.5、2.6 mmol/m^2 、二酸化硫黄、硝酸、アンモニアガス、 NO_x は、それぞれ2.5、19、13、11 mmol/m^2 だった。
- 加須のガス状物質、粒子状物質、湿性沈着を合計した総沈着量は、硫酸成分(SO_4^{2-} 、 SO_2)が21 mmol/m^2 (SO_4^{2-} 換算で2.0 g/m^2)、硝酸成分(NO_3^- 、 HNO_3 、 NO_x)が66 mmol/m^2 (NO_3^- 換算で4.1 g/m^2)、アンモニウム成分(NH_4^+ 、 NH_3)が48 mmol/m^2 (NH_4^+ 換算で0.87 g/m^2)であった。
- 経年度推移をみると、乾性沈着量（粒子・ガス）、湿性沈着量、総沈着量は、横ばいから減少傾向を示している。

文献

- 1) 全国環境研協議会：第5次酸性雨全国調査報告書（平成21年度），全国環境研会誌，36，136-141，2011
- 2) 全国環境研協議会：乾性沈着量推計ファイル(Ver. 4-2)
URL：http://www.ies.hro.or.jp/seisakuka/acid_rain/kanseichinchaku/kanseichinchaku.htm，2015
- 3) 気象業務支援センター：気象観測月報(CD-ROM)
- 4) 国土地理院：土地利用メッシュ，URL：<http://www.mlit.go.jp/kokudokeikaku/gis/index.html>，1997