

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。

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* ⁴ | 乾性沈着物* ⁵ |
| | | 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 | ○ | ○ |
| 東秩父* ³ | 東秩父測定局 | ○ | |
| 地点数 | | 2 | 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 東秩父では酸性雨自動分析装置による連続pH測定もあわせて行っている。

*4 湿性沈着物…1ヶ月単位の降水全量(湿性沈着)

*5 乾性沈着物…大気中の粒子状物質、ガス状物質

2 調査方法

（1）湿性沈着物（降水）の試料採取方法

①加須

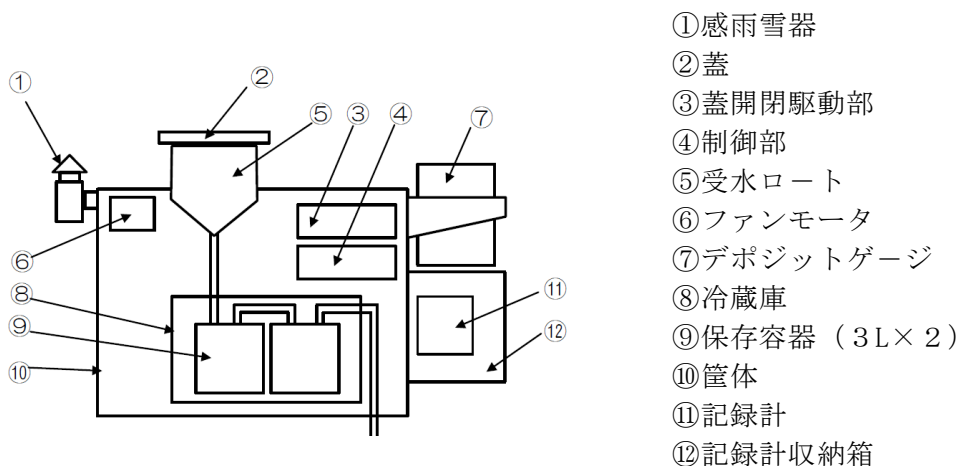
雨水自動採取装置（図V-1）により採取した。雨水自動採取装置は感雨器（①）の作動により、雨が降り始めると自動的に蓋（②）が開き、雨が降り終わると自動的に蓋が閉まるようになっており、降水時のみの湿性沈着物を採取できる。採取した試料は冷蔵庫（⑧）内で保存する。試料採取は原則として1週間単位（月曜日回収）とした。

②東秩父

酸性雨自動分析装置（図V-2）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ズ混合エステル、孔径0.8 μm）でろ過した降水を1ヶ月単位で採取した。採取した試料は冷蔵庫（⑮⑯）内で保存する。

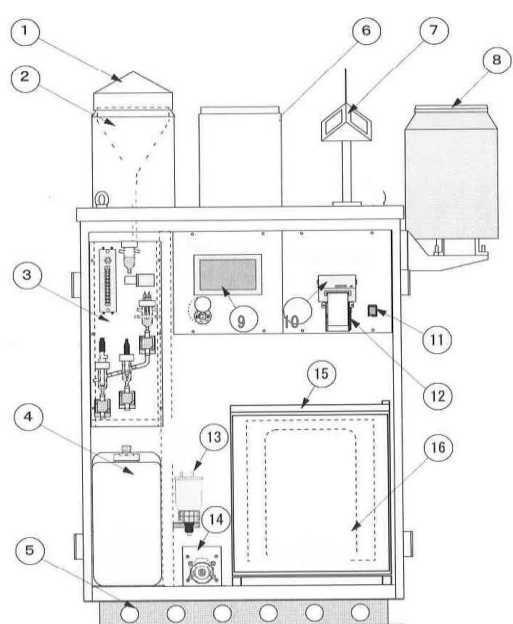
（2）乾性沈着物（粒子状物質、ガス状物質）の試料採取方法

大気中の粒子状物質、ガス状物質は図V-3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4枚のろ紙でそれぞれの対象ガスを捕集した。なお、平成20年度からF2と同じ含湿ろ紙を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。



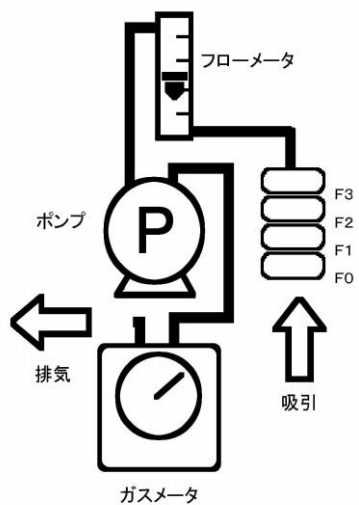
- ①感雨雪器
- ②蓋
- ③蓋開閉駆動部
- ④制御部
- ⑤受水ロート
- ⑥ファンモータ
- ⑦デポジットゲージ
- ⑧冷蔵庫
- ⑨保存容器 (3L×2)
- ⑩筐体
- ⑪記録計
- ⑫記録計収納箱

図V-1 雨水自動採取装置



- ①カバー
- ②受水ロート
- ③測定部
- ④洗浄水タンク
- ⑤ベース
- ⑥デポジット
- ⑦感雨器
- ⑧転倒まず雨量計
- ⑨CPU 制御部
- ⑩プリンタ
- ⑪電源スイッチ
- ⑫プリンタ用紙巻取り器
- ⑬フィルターホルダー
- ⑭試料保存送液ポンプ
- ⑮試料保存冷蔵庫
- ⑯試料保存タンク (冷蔵庫内)

図V-2 酸性雨自動分析装置



| | 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 | ポリアミドロ紙 (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-3 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、加須は降水の採取量を採取ロータ開口部の面積で除することで算出した値を、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用いた。加須で、台風時など貯水容器からオーバーフローした場合や採取装置が停止し採取できなかった場合は、敷地内に設置した雨量計の測定値を代替雨量として用いた。

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) H_2O_2 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 |

3 測定結果

(1) 湿性沈着物の測定結果について

①年平均値

湿性沈着物の年平均濃度、及び年間沈着量（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-3に示す。

加須及び東秩父の年平均pHはそれぞれ4.9、5.1だった。

調査期間が一致していないが、加須と東秩父の湿性沈着物を比較すると、東秩父のイオン成分は年平均濃度で加須の0.28～3.21倍であり、カリウムイオンを除き東秩父の方が低濃度であった。

東秩父の降水量は、加須の約1.5倍であったが、沈着量は水素イオン、カリウムイオンを除き加須の方が多かった。

表V-3 湿性沈着物の年平均濃度及び年間沈着量（平成29年度）

| 測定項目 | 加須 | | 東秩父 | |
|--|-----------------|-------|------------------|-------|
| | 濃度 | 沈着量 | 濃度 | 沈着量 |
| 調査期間 | H29.4.3-H30.4.2 | | H29.4.7-H30.4.14 | |
| 降水量 | 1198 | | 1756 | |
| pH | 4.9 | | 5.1 | |
| 電気伝導度(EC) | 13.3 | | 7.2 | |
| 水素イオン(H ⁺) | 12 | 14 | 8.3 | 15 |
| 硫酸イオン(SO ₄ ²⁻) | 1.1 | 1.3 | 0.51 | 0.90 |
| 硝酸イオン(NO ₃ ⁻) | 1.5 | 1.8 | 0.70 | 1.2 |
| 塩化物イオン(Cl ⁻) | 0.65 | 0.78 | 0.23 | 0.40 |
| アンモニウムイオン(NH ₄ ⁺) | 0.45 | 0.54 | 0.14 | 0.25 |
| カルシウムイオン(Ca ²⁺) | 0.18 | 0.22 | 0.086 | 0.15 |
| マグネシウムイオン(Mg ²⁺) | 0.050 | 0.059 | 0.021 | 0.036 |
| カリウムイオン(K ⁺) | 0.035 | 0.042 | 0.11 | 0.20 |
| ナトリウムイオン(Na ⁺) | 0.31 | 0.38 | 0.086 | 0.15 |

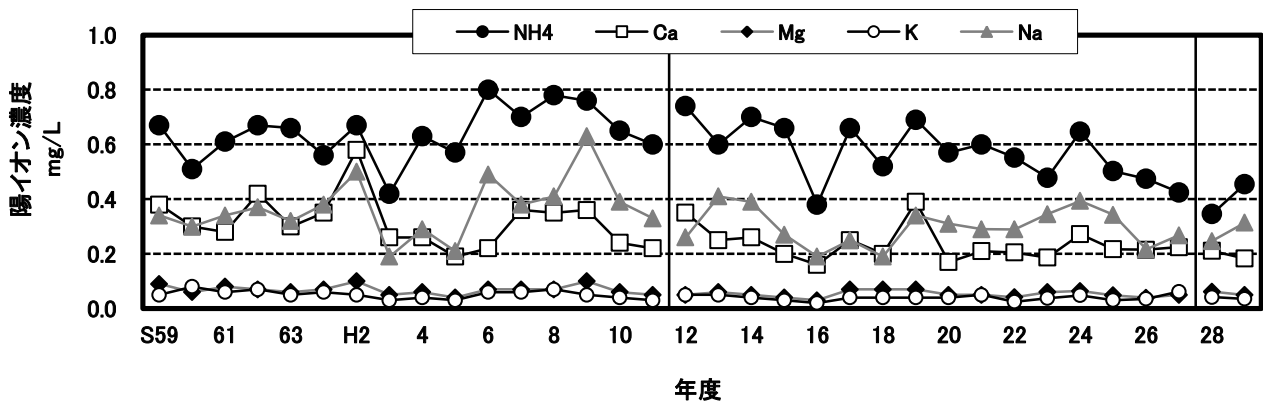
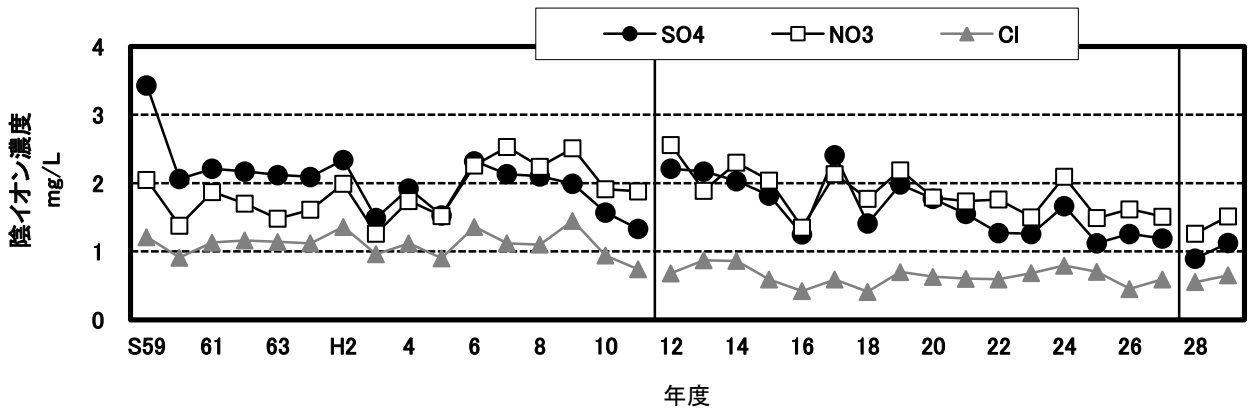
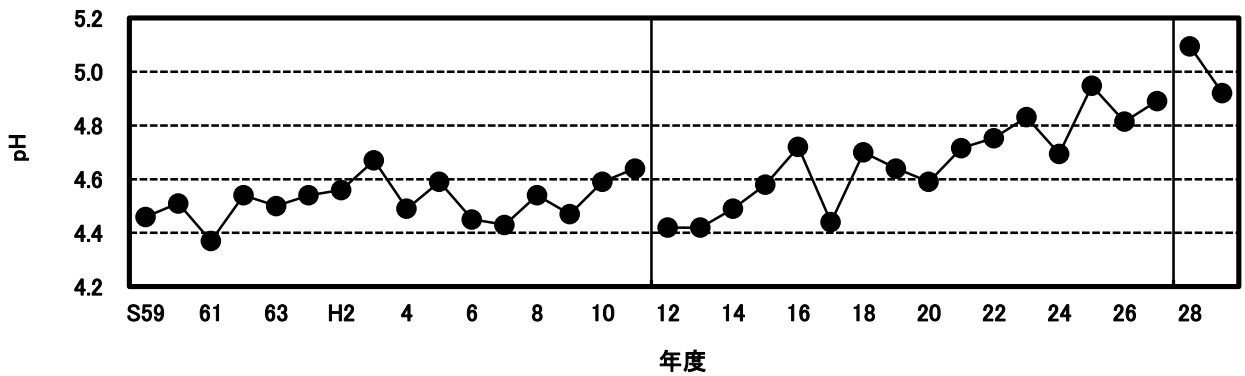
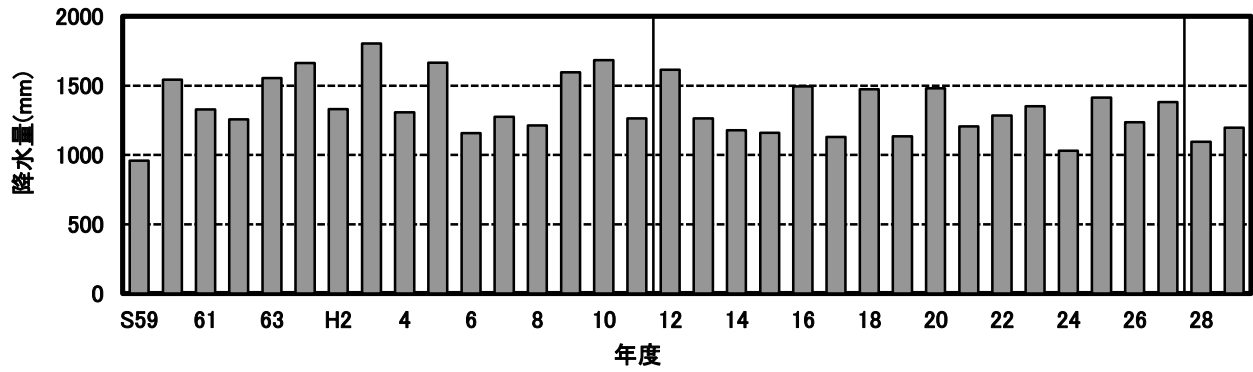
単位：降水量[mm]、電気伝導度(EC) [μS/cm]、水素イオン(H⁺)濃度 [μg/L]、イオン成分濃度 [mg/L]、水素イオン(H⁺)沈着量 [mg/m²]、イオン成分沈着量 [g/m²]

②経年推移

湿性沈着物の降水量、及びpH、主なイオン成分平均濃度の経年変化を加須は図V-4に、東秩父は図V-5に示す。平成28年度から加須の調査方法を変更したが、比較のため類似の調査を実施していたさいたま（旧公害センター）の昭和59年度～平成11年度、加須の平成12年度～平成27年度までの結果も図V-4に合わせて示す。平成27年度までは、降水イベント毎（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。）、冷蔵庫なしの採取装置で調査を行っていた。

加須では、前年度に比べてpHが低くなり、カルシウムイオン、マグネシウムイオン、カリウムイオンを除くイオン成分濃度が上昇した。近年、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。

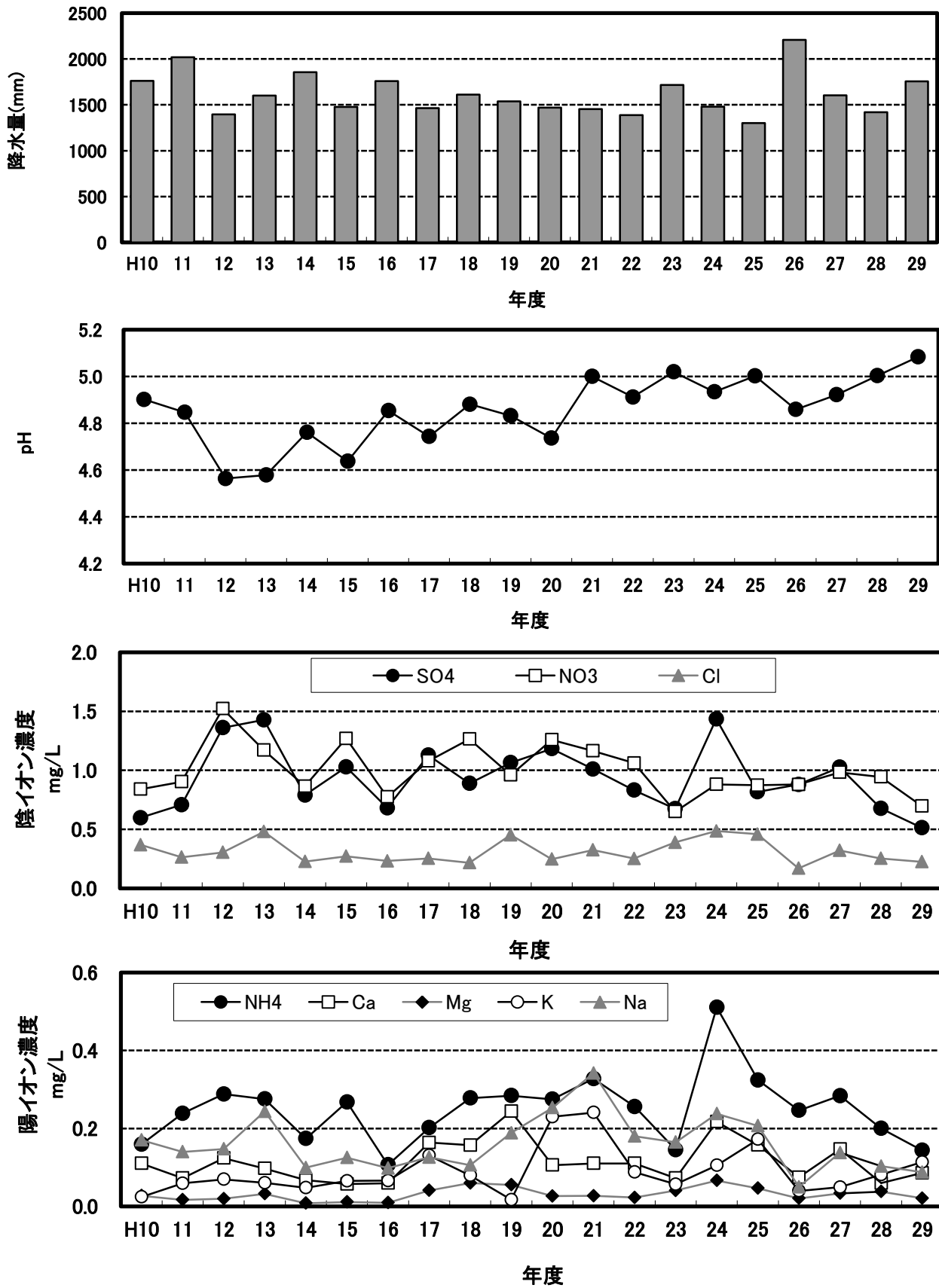
東秩父は前年度に比べてpHが高くなり、カルシウムイオン、カリウムイオンを除くイオン成分濃度が低下した。近年、pHは上昇傾向、イオン成分濃度は横ばいから低下傾向を示している。



図V-4 湿性沈着物成分濃度の経年変化 (さいたま、加須)

* 測定地点: S59~H11 さいたま、H12~ 加須

* 採取期間: S59~H27 降水イベント毎、H28~ 週毎



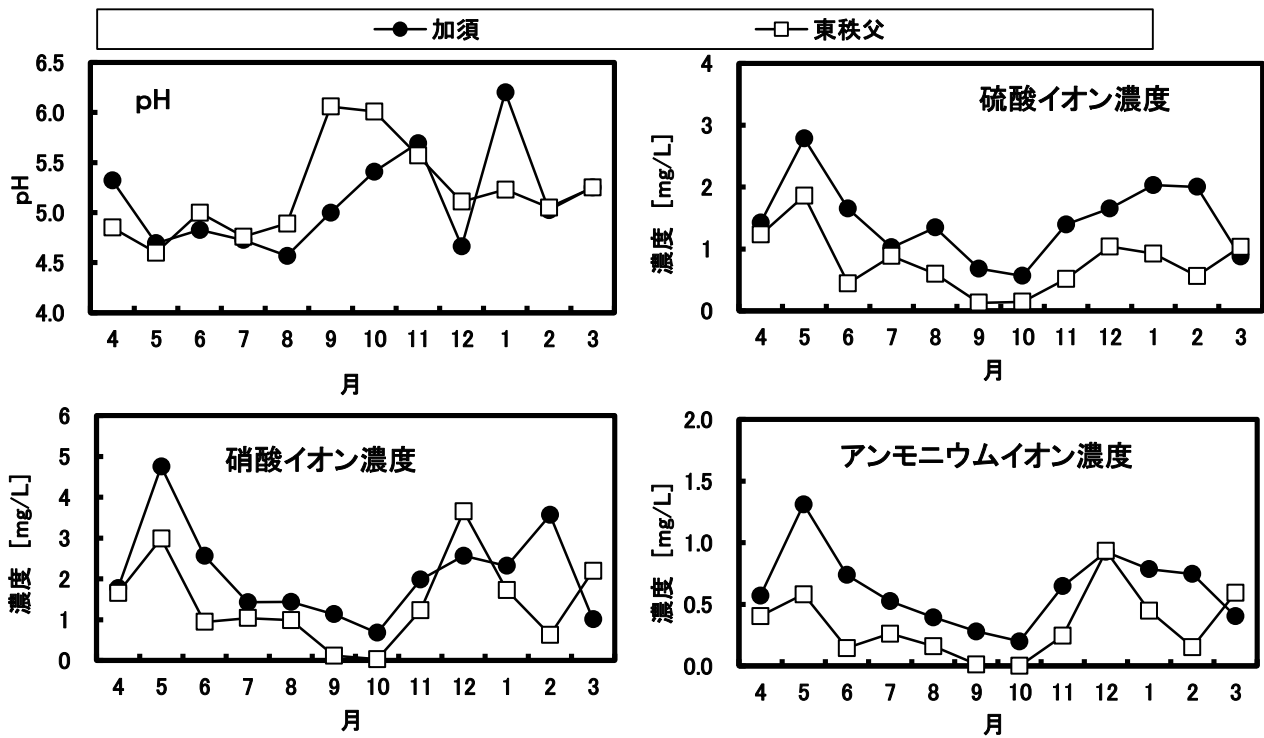
図V-5 湿性沈着物成分濃度の経年変化（東秩父）

③経月推移

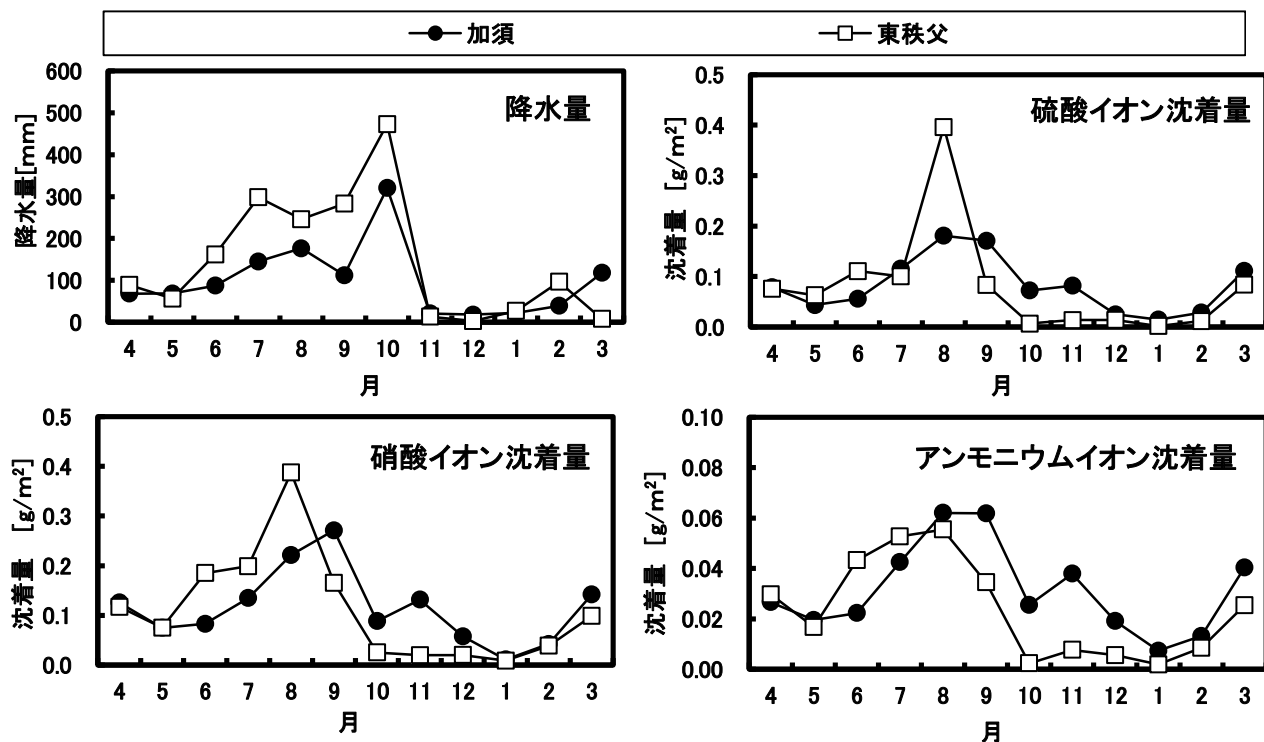
加須、東秩父の湿性沈着物のpH、主なイオン成分平均濃度の経月推移を図V-6に、沈着量の経月推移を図V-7に示す。

pHは、夏季に低くなる傾向が見られた。加須の硫酸イオン、硝酸イオン濃度は5月に高くなった。

沈着量は、8月、9月に多かった。



図V-6 湿性沈着物のpH、主なイオン成分濃度の経月推移（H29年度、加須、東秩父）



図V-7 降水量、主なイオン成分の湿性沈着量の経月推移（H29年度、加須、東秩父）

(2) 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-4に示す。

平成29年度の降水採取日数は119日で、そのうちpH4.0以下の降水日数が40日、pH3.5以下の降水日数は1であった。また、pHの最小値は3.50であった。

表V-4 東秩父における降水日数測定結果(平成29年度)

| 月 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|------------|------|------|------|-------|-------|-------|
| 総降水日数(日) | 9 | 10 | 15 | 14 | 18 | 14 |
| 降水量(mm) | 60.0 | 66.0 | 71.0 | 283.5 | 331.0 | 203.0 |
| pH4.0以下(日) | 1 | 2 | 2 | 6 | 12 | 7 |
| pH3.5以下(日) | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| 最小 pH | 3.97 | 3.93 | 3.84 | 3.67 | 3.50 | 3.52 |

| 月 | 10 | 11 | 12 | 1 | 2 | 3 | 年度計 |
|------------|-------|------|------|------|------|-------|--------|
| 総降水日数(日) | 19 | 3 | 3 | 5 | 3 | 6 | 119 |
| 降水量(mm) | 599.5 | 11.0 | 6.0 | 13.0 | 14.5 | 101.0 | 1759.5 |
| pH4.0以下(日) | 6 | 0 | 0 | 0 | 2 | 2 | 40 |
| pH3.5以下(日) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| 最小 pH | 3.65 | 4.60 | 4.39 | 4.02 | 3.82 | 3.72 | 3.50 |

※調査期間は平成29年4月1日から平成30年3月31日である。

(3) 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-5に示す(採取期間:平成29年4月3日~平成30年4月2日)。

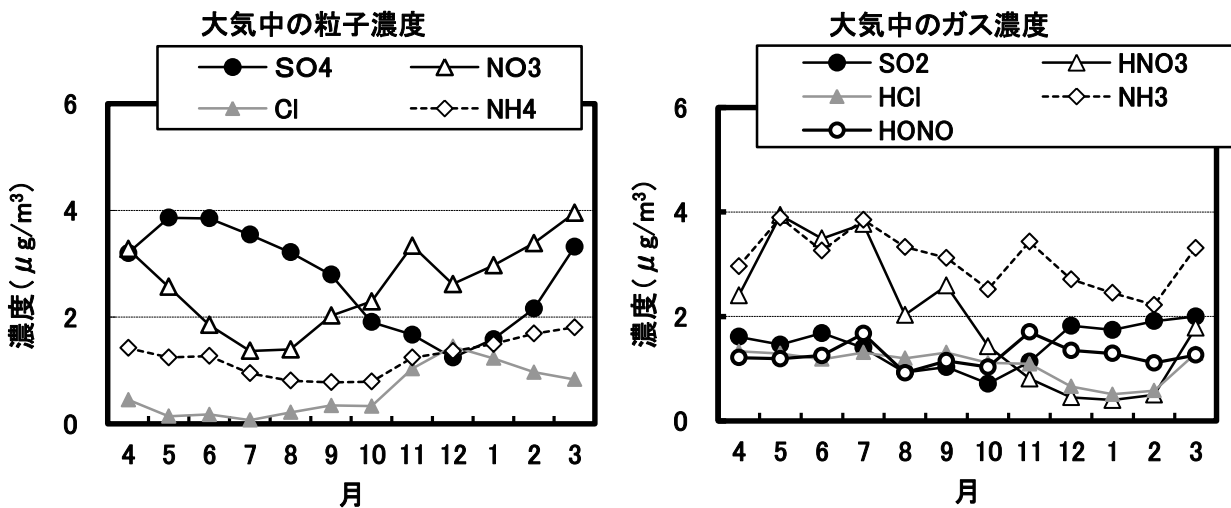
平成29年度の大気中の粒子濃度、ガス濃度の経月推移を図V-8に示す。硫酸イオン粒子は春季・夏季に高濃度になり、5月に最高濃度となった。硝酸イオン粒子は、3月に最高濃度となり、7月に最低濃度となった。塩化物イオン粒子は、7月に最低濃度となり、12月に最高濃度となった。アンモニウムイオン粒子は、3月に最高濃度となり、9月に最低濃度となった。硝酸ガスは、5月に最高濃度となり、1月に最低濃度となった。塩化水素、アンモニアガス濃度は冬季に低かった。

平成13年度からの経年度推移を図V-9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、アンモニアガスは横ばいから減少傾向、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。

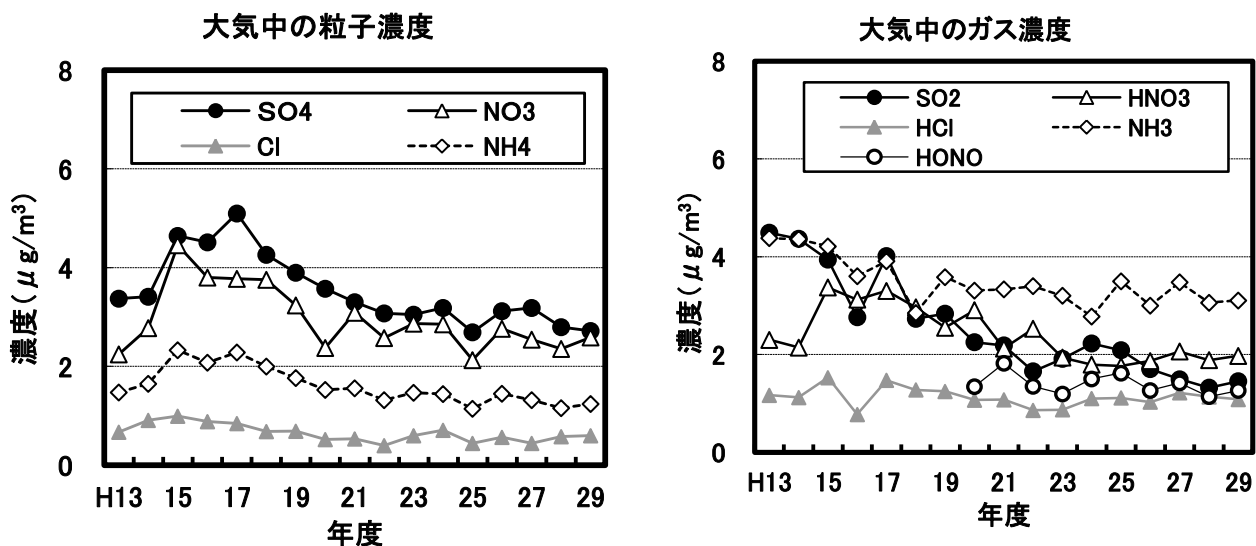
表V-5 粒子及びガス状成分の年平均大気濃度(加須)

| 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29年度 | 2.72 | 2.59 | 0.00 | 0.60 | 1.24 | 0.37 | 0.08 | 0.15 | 0.52 | 1.45 | 1.97 | 1.08 | 3.11 | 1.26 |

単位:大気濃度 [μg/m³]



図V-8 大気中の粒子及びガス濃度の経月推移(H29年度)



図V-9 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」¹⁾に気象データ等を入力して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²⁾。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%)³⁾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。降水、ガス、粒子と形状(分子量)の異なるものを比較(加算)するため、沈着量はmmol/m²単位も用いた(表V-6)。

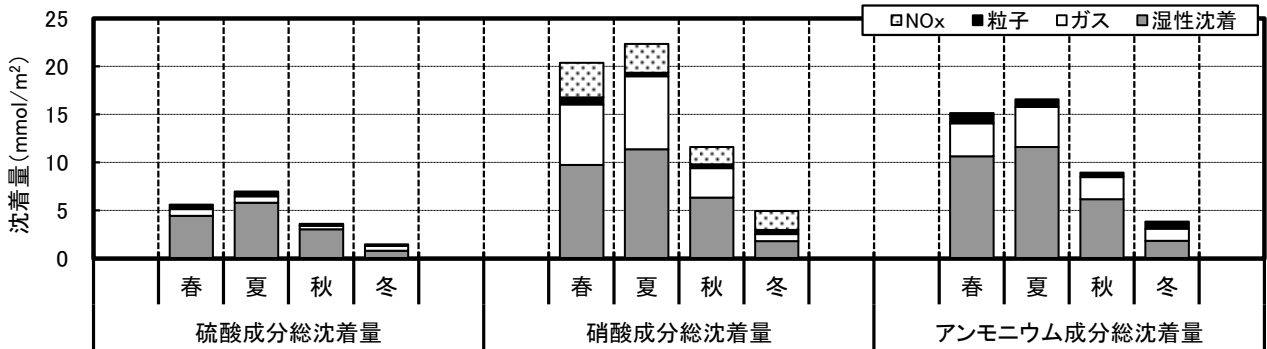
表V-6 乾性沈着推計量

| 項目 | 粒子 | | | ガス | | | | | 単位 |
|-------|-------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------|------------------|-----------------|------|-----------------|------------------------|
| | SO ₄ ²⁻ | NO ₃ ⁻ | NH ₄ ⁺ | SO ₂ | HNO ₃ | NH ₃ | NO | NO ₂ | |
| 乾性沈着量 | 1.3 | 1.9 | 3.1 | 2.2 | 17.7 | 11.1 | 0.01 | 10.3 | mmol/m ² /年 |
| | 0.13 | 0.12 | 0.06 | 0.14 | 1.11 | 0.19 | 0.00 | 0.47 | g/m ² /年 |
| 分子量 | 96 | 62 | 18 | 64 | 63 | 17 | 30 | 46 | g/mol |

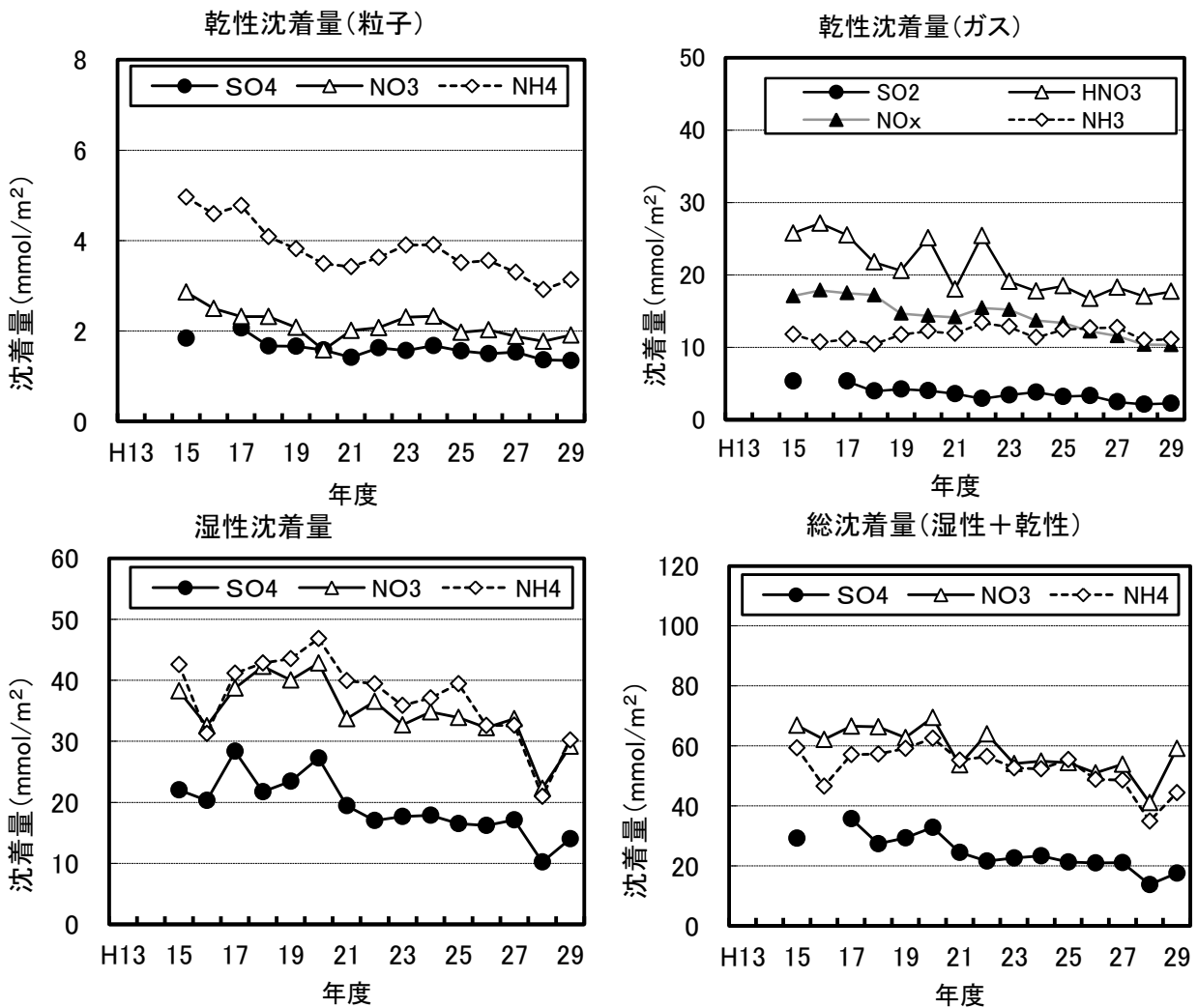
乾性沈着量と湿性沈着量(加須)をあわせて季節変化を図V-10に、経年推移を図V-11に示した。平成16年度の硫酸成分総沈着量は二酸化硫黄の欠測期間があるため、図内に示していない。二酸化窒素、一酸化窒素は合計を窒素酸化物(NO_x)とし、硝酸成分に加えて図示した。

粒子、ガス、湿性沈着を合計した平成29年度の総沈着量は、硫酸成分(SO₄²⁻、SO₂)が18mmol/m²/年(SO₄²⁻換算で1.7g/m²/年)、硝酸成分(NO₃⁻、HNO₃、NO_x)が59mmol/m²/年(NO₃⁻換算で3.7g/m²/年)、アンモニウム成分(NH₄⁺、NH₃)が44mmol/m²/年(NH₄⁺換算で0.80g/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20%、硝酸成分が51%、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、104mmol/m²/年 (N換算で1.4g/m²/年)となった。季節毎に比較すると、各成分の総沈着量は夏>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-10 季節別の湿性沈着量及び乾性沈着推計量 (H29年度)
春(4~5月、3月)、夏(6~8月)、秋(9~10月)、冬(12~2月)



図V-11 湿性沈着量及び乾性沈着推計量の経年推移

4 まとめ

平成29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)

- 加須の湿性沈着物の年平均pHは4.9であった。
- 東秩父の湿性沈着物の年平均pHは5.1だった。
- 平成29年度は前年度に比べて年平均pHは加須は低く、東秩父は高くなった。
- 経年推移をみると、年平均pHは上昇傾向、硫酸イオン、硝酸イオンは横ばいから減少傾向を示している。

(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2.7、2.6、 $1.2\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、二酸化硫黄、硝酸、アンモニアガス濃度は、それぞれ1.5、2.0、 $3.1\mu\text{g}/\text{m}^3$ 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0.13、0.12、0.06 $\text{g}/\text{m}^2/\text{年}$ 、二酸化硫黄、硝酸、アンモニアガス、NOxは、それぞれ0.14、1.1、0.19、0.48 $\text{g}/\text{m}^2/\text{年}$ だった。
- 加須の乾性沈着(粒子・ガス)、湿性沈着を合計した総沈着量は、硫酸成分(SO_4^{2-} 、 SO_2)が $18\text{mmol}/\text{m}^2/\text{年}$ (SO_4^{2-} 換算で $1.7\text{g}/\text{m}^2/\text{年}$)、硝酸成分(NO_3^- 、 HNO_3 、NOx)が $59\text{mmol}/\text{m}^2/\text{年}$ (NO_3^- 換算で $3.7\text{g}/\text{m}^2/\text{年}$)、アンモニウム成分(NH_4^+ 、 NH_3)が $44\text{mmol}/\text{m}^2/\text{年}$ (NH_4^+ 換算で $0.80\text{g}/\text{m}^2/\text{年}$)であった。
- 経年度推移をみると、加須の湿性沈着量、乾性沈着量(粒子・ガス)、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：乾性沈着量推計ファイル(Ver. 4-2)
http://www.ies.hro.or.jp/seisakuka/acid_rain/kanseichinchaku/kanseichinchaku.htm
- 2) 気象庁：過去の気象データ・ダウンロード
<https://www.data.jma.go.jp/gmd/risk/obsdl/index.php>
- 3) 国土交通省国土政策局国土情報課：国土数値情報ダウンロードサービス,
<http://nlftp.mlit.go.jp/ksj/index.html>