

第6章 酸性雨等実態調査

1 目的

湿性沈着物、乾性沈着物及び酸性霧について、pH、各種汚染物質の濃度等を調査し、酸性沈着の実態を把握するとともに、これらの対策に必要な基礎資料を得る。

2 湿性沈着物調査

(1) 調査方法

ア 調査地点

図6-1に示す次の4地点で調査を実施した。

- | | |
|---------------|---------------|
| 海部事務所 | (以下、「津島」とする。) |
| 知多事務所 | (以下、「半田」とする。) |
| 西三河事務所 | (以下、「岡崎」とする。) |
| 環境調査センター東三河支所 | (以下、「豊橋」とする。) |



図6-1 調査地点

イ 調査項目及び分析方法

調査項目	略号	分析方法	調査項目	略号	分析方法
pH	pH	ガラス電極法	アンモニウムイオン	NH_4^+	イオンクロマトグラフ法
電気伝導率	EC	電気伝導率計法	ナトリウムイオン	Na^+	同 上
硫酸イオン	SO_4^{2-}	イオンクロマトグラフ法	カリウムイオン	K^+	同 上
硝酸イオン	NO_3^-	同 上	カルシウムイオン	Ca^{2+}	同 上
塩化物イオン	Cl^-	同 上	マグネシウムイオン	Mg^{2+}	同 上

分析方法は、湿性沈着モニタリング手引き書（第2版）（平成13年3月 環境省）に準拠した。

ウ 調査期間

平成15年3月27日から平成16年3月29日まで

エ 試料採取方法

試料の採取に当たっては、図6-2に示す酸性沈着物自動採取装置（小笠原計器製US-400型）を用い、各降雨の全量を採取した。

酸性沈着物自動採取装置は、感雨センサーにより、降雨時に受水部が開き、逆に非降雨時は、受水部が閉じる自動開閉方式となっている。

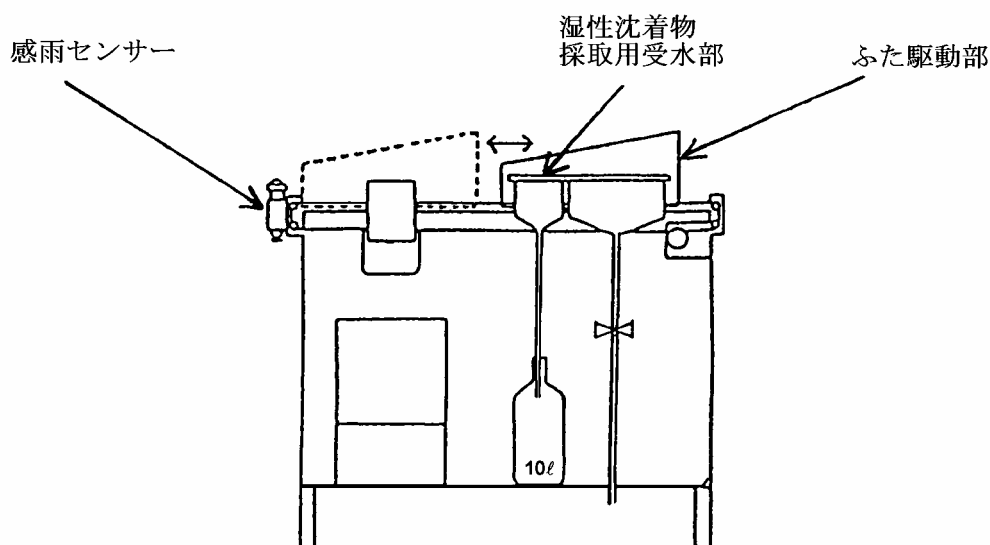


図6-2 酸性沈着物自動採取装置

(2) 調査結果

ア 試料採取状況

平成15年度に採取した総検体数は232検体で、その内訳は、津島：38検体、半田：51検体、岡崎：76検体及び豊橋：67検体であった。

イ 年間降水量及びpH、EC、成分別濃度の年平均値

年間降水量及びpH、EC、成分別濃度の年平均値は表6-1のとおりである。

表6-1 年間降水量及びpH、EC、成分別濃度の年平均値

調査地点 (検体数)	降水量	pH	EC	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
	mm/年	-	mS/m	μmol/l							
津島 (38)	(997)	(4.55)	(4.16)	(47.4)	(54.9)	(67.3)	(74.1)	(48.2)	(2.7)	(17.6)	(8.2)
半田 (51)	1,662	5.10	4.14	60.2	54.2	78.8	115.2	60.3	3.2	21.3	9.1
岡崎 (76)	1,553	4.75	3.28	38.9	50.4	45.5	54.0	38.1	2.4	16.6	5.6
豊橋 (67)	1,535	4.80	3.47	37.9	45.0	66.9	38.4	60.1	2.4	19.3	9.0
全降雨平均 (232)		(4.81)	(3.67)	(44.7)	(50.4)	(62.6)	(66.3)	(51.0)	(2.6)	(18.6)	(7.8)
14年度平均 (243)		4.86	3.25	38.6	49.5	48.3	65.4	38.4	2.5	14.2	6.0

(注) 津島については酸性雨採取装置故障により欠測(平成15年8月28日~平成16年1月17日)がため、津島及び全降雨の値は参考値として扱い()書きとする。

(7) pH

pHの地点別年平均値の範囲は4.55(津島)~5.10(半田)であった。これらの値は、平成14年度の結果(4.60~5.02)よりも若干、低下傾向であったが、16年6月に環境省が公表した「酸性雨対策調査総合とりまとめ報告書」におけるpHの14年度の地点別平均値の範囲(4.34~6.00)であった。

pHの年平均値の経年変化は図6-3のとおりである。

また、pHを0.5きざみに区切った全降雨の分布状況は図6-4、地点別の分布状況は図6-5のとおりである。

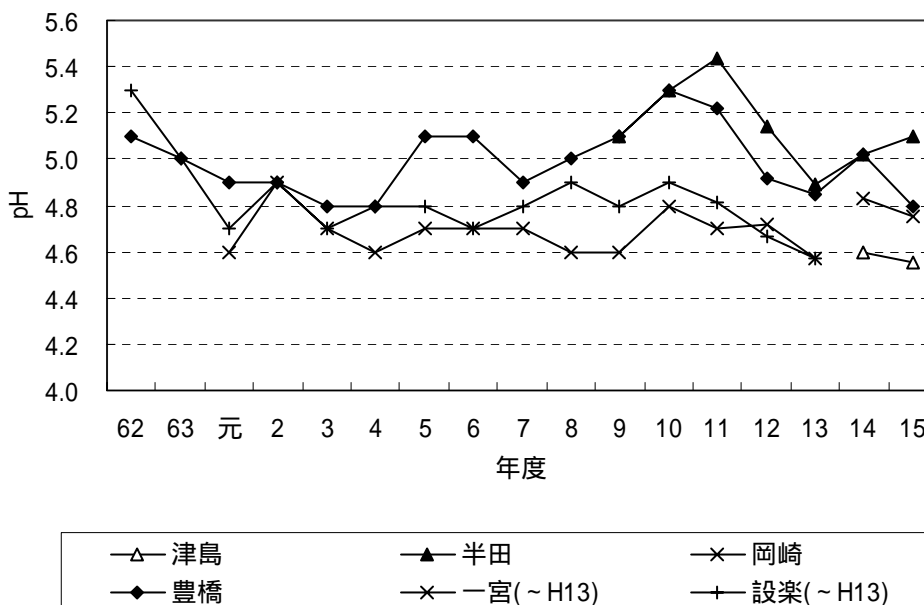


図6-3 pHの年平均値の経年変化

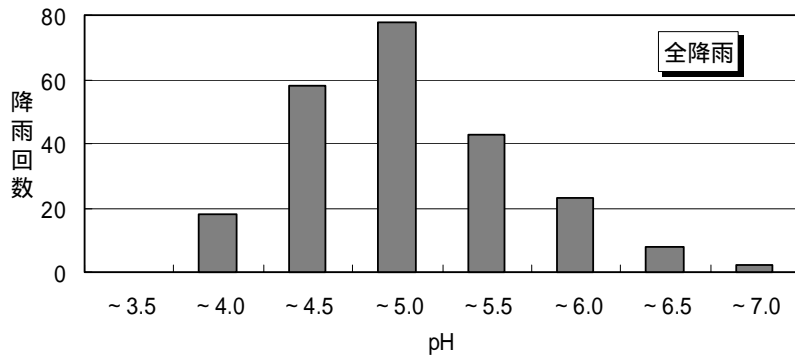


図6 - 4 全降雨のpHの分布状況

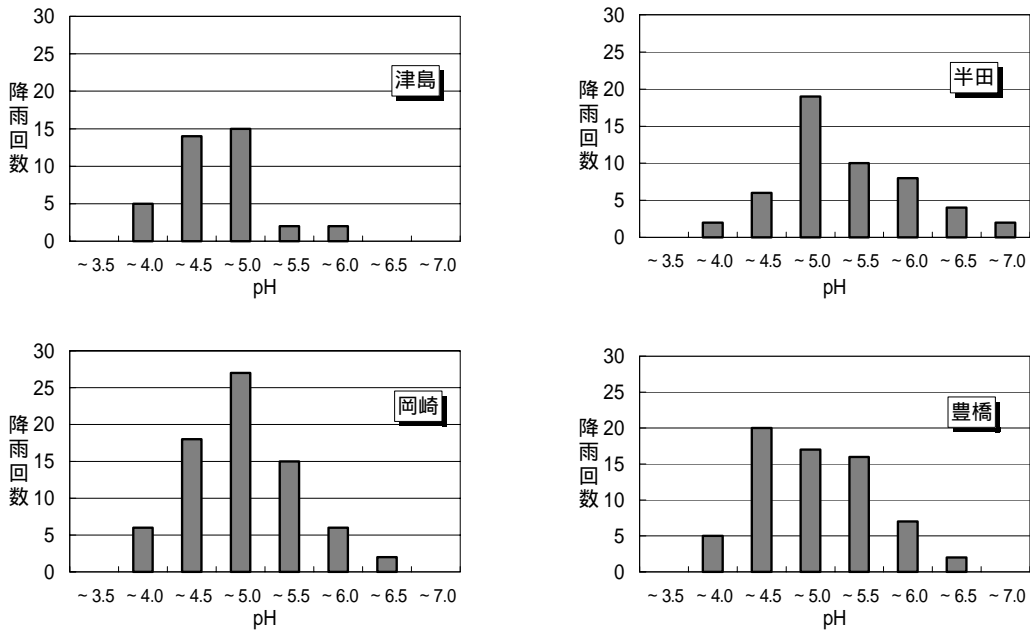


図6 - 5 pHの地点別分布状況

(イ) 電気伝導率 (EC)

ECの地点別年平均値の範囲は3.28 (岡崎) ~ 4.16 (津島) mS/mであった。

(ウ) 陰イオン

SO_4^{2-} 、 NO_3^- 及び Cl^- の地点別年平均値の範囲は次のとおりであった。

SO_4^{2-} : 37.9 (豊橋) ~ 60.2 (半田) $\mu\text{mol/l}$

NO_3^- : 45.0 (豊橋) ~ 54.9 (津島) $\mu\text{mol/l}$

Cl^- : 45.5 (岡崎) ~ 78.8 (半田) $\mu\text{mol/l}$

3種の陰イオンの濃度を比較してみると、津島及び豊橋は $\text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-}$ 、半田は $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$ 、岡崎は $\text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$ の順であった。

(I) 陽イオン

NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 及び Mg^{2+} の地点別年平均値の範囲は次のとおりであった。

NH_4^+ : 38.4 (豊橋) ~ 115.2 (半田) $\mu\text{mol/l}$

Na^+ : 38.1 (岡崎) ~ 60.3 (半田) $\mu\text{mol/l}$

K^+ : 2.4 (岡崎、豊橋) ~ 3.2 (半田) $\mu\text{mol/l}$

Ca^{2+} : 16.6 (岡崎) ~ 21.3 (半田) $\mu\text{mol/l}$

Mg^{2+} : 5.6 (岡崎) ~ 9.1 (半田) $\mu\text{mol/l}$

5種の陽イオン濃度を比較してみると、津島、半田及び岡崎は NH_4^+ が、豊橋 Na^+ が最も高かった。

(㉑) 平成15年度と14年度におけるpH、EC及び成分別濃度の年平均値の比較

平成15年度と14年度におけるpH、EC及び成分別濃度の年平均値の比較は、図6-6のとおりである。

成分別濃度は、pHは豊橋で減少、ECは半田、岡崎、豊橋で増加、成分別濃度では全地点で増加傾向であった。

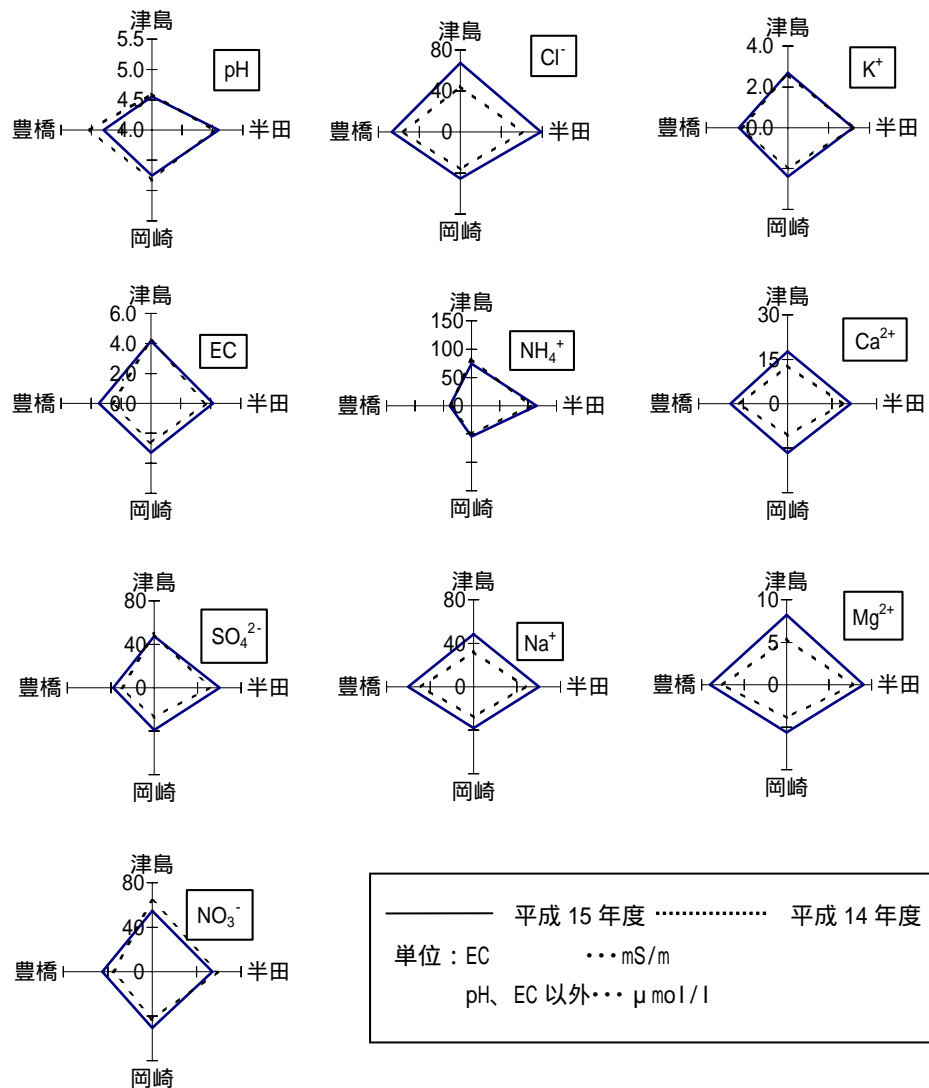


図6-6 平成15年度と14年度におけるpH、EC及び成分別濃度の年平均値の比較

(カ) イオン成分組成

イオン成分の地点別平均濃度についての当量組成は、図6-7のとおりである。

各地点ともほぼ陰イオンと陽イオンのバランスがとれていた。また、イオン成分の大小関係を全降雨で見ると、陰イオンでは $\text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-}$ 、陽イオンでは $\text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ の順であった。

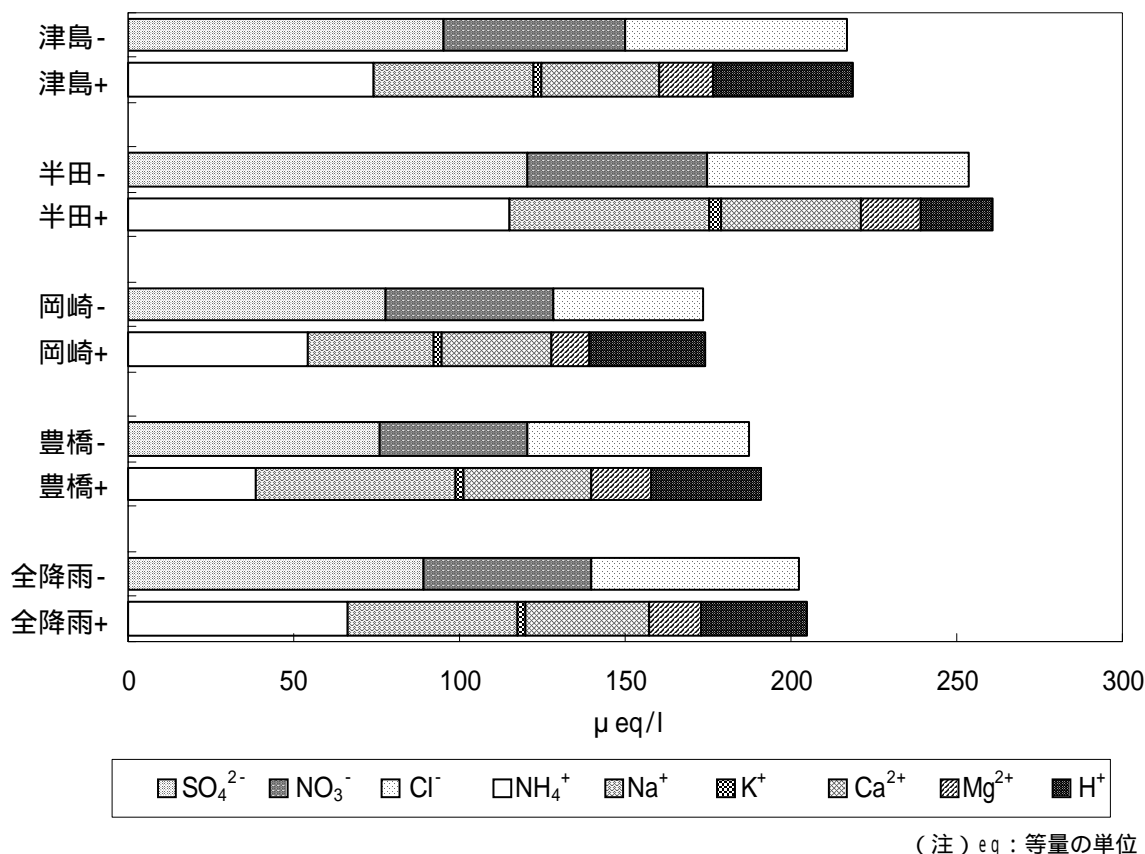


図6-7 イオン成分組成

(キ) イオン成分の年間沈着量

平成15年度の降水量及びイオン成分濃度から、各イオン成分が湿性沈着物として1年間に1m²当たり沈着した量を求め、表6-2及び図6-8に示した。また、図6-9に湿性沈着量(全イオンの湿性沈着量)と降水量の関係を示した。津島は9月から12月まで欠測があるため参考値として()書きとし、平均値は津島を除外して算出した。各イオンの湿性沈着量をみると、酸性成分であるSO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻とも半田が最も多かった。

陽イオンでは、H⁺を除く全てのイオンで半田が最も多く、特にNH₄⁺、Na⁺が他地点の2倍前後の沈着量であった。H⁺は岡崎が最も多い沈着量であった。

各地点で年間降水量の差はあまりなく、各成分濃度の年平均値の高かった半田が年間湿性沈着量についても多かった。

表6 - 2 イオン成分の年間沈着量（湿性沈着物）

(単位：mmol/m²・年)

調査地点	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	H ⁺
津島	(31.4)	(29.9)	(36.3)	(40.4)	(26.8)	(1.2)	(7.5)	(4.1)	(36.6)
半田	50.0	39.5	106.9	86.0	81.9	2.9	12.4	10.6	28.7
岡崎	27.1	31.3	33.6	39.1	26.69	1.2	6.1	3.5	32.4
豊橋	25.1	25.3	61.1	29.1	53.3	1.6	8.9	6.7	24.2
平均値	34.1	32.0	67.2	51.4	53.9	1.9	9.1	7.0	28.4
14年度平均	30.4	34.2	35.5	50.8	27.0	1.6	8.6	3.9	27.4

(注) 津島については酸性雨採取装置故障により欠測（平成15年8月28日～平成16年1月17日）がため、津島の年間沈着量の各成分の値は参考値として扱い()書きとする。

(mmol/m²・年)

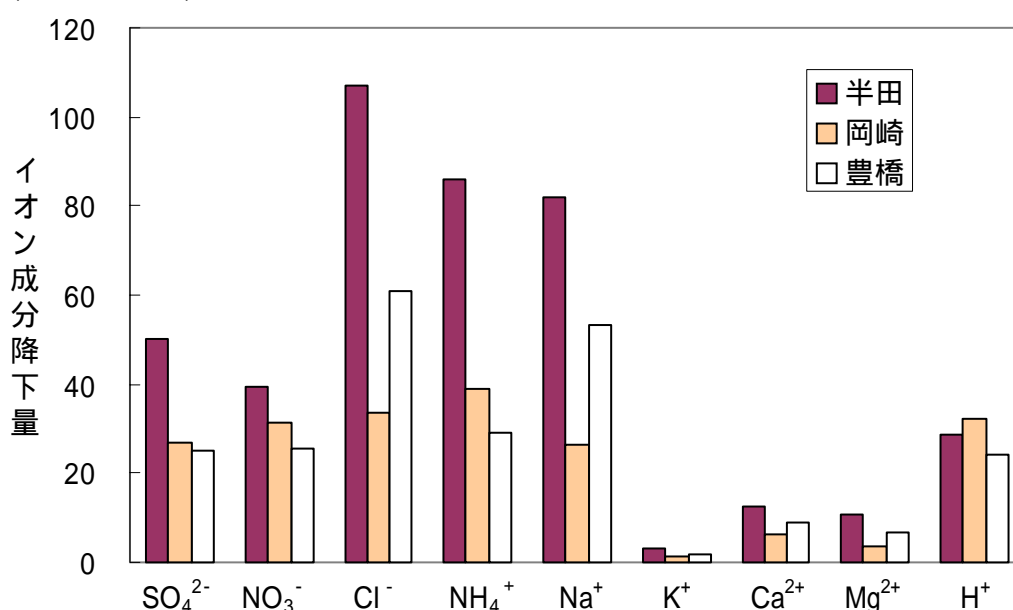


図6 - 8 イオン成分の年間沈着量（湿性沈着物）

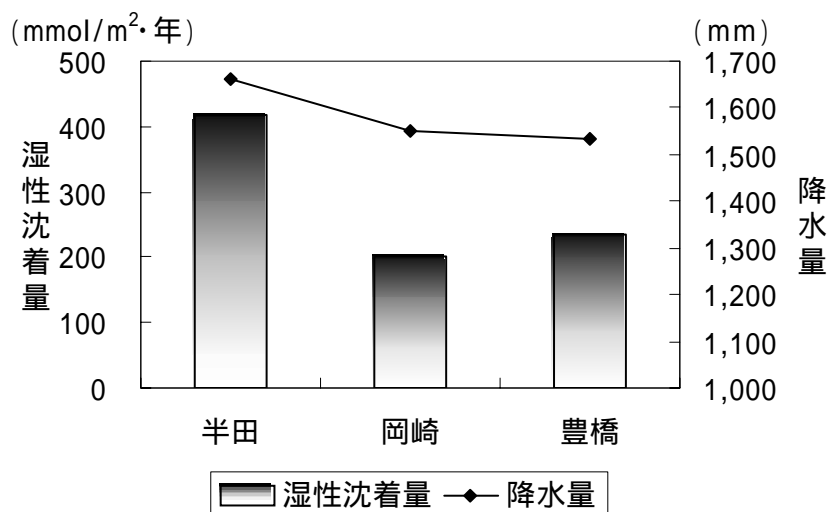


図6 - 9 湿性沈着量と降水量の関係

3 乾性沈着物調査結果

(1) 調査方法

ア 調査地点

環境調査センター東三河支所（豊橋）の屋上

イ 調査項目及び分析方法

区分	調査項目	分析方法
ガス成分	SO ₂ 、HNO ₃ 、HCl、NH ₃	湿性沈着物調査と同じ
エアロゾル成分	SO ₄ ²⁻ 、NO ₃ ⁻ 、Cl ⁻ 、NH ₄ ⁺ 、Na ⁺ 、K ⁺ 、Ca ²⁺ 、Mg ²⁺	

ウ 調査期間

平成 15 年 3 月 31 日から平成 16 年 3 月 29 日まで

エ 試料採取方法

環境省や全国環境研協議会酸性雨調査研究部会で採用しているフィルターパック法（4 段ろ紙法）による調査を行った。詳細については全国環境研協議会・第 4 次酸性雨共同調査実施要領に従った。

フィルターパックの構成は以下のとおりとし、毎分 1 L の吸引速度で連続採取を行い、吸引期間は 1 ～ 2 週間単位とした。

- ・ F0 段：PTFE ろ紙（口径 0.8 μm）：エアロゾル成分を捕集採取
- ・ F1 段：ポリアミドろ紙：HNO₃、HCl ガス、SO₂ 及び NH₃ ガスの一部を捕集
- ・ F2 段：6%K₂CO₃+2%グリセリン含浸セルロースろ紙：F1 で捕集できなかった SO₂ 及び HCl ガスなどを捕集
- ・ F3 段：5%H₃PO₄+2%グリセリン含浸セルロースろ紙：NH₃ ガスを捕集

採取装置の概略図を図 6 - 10 に示す。

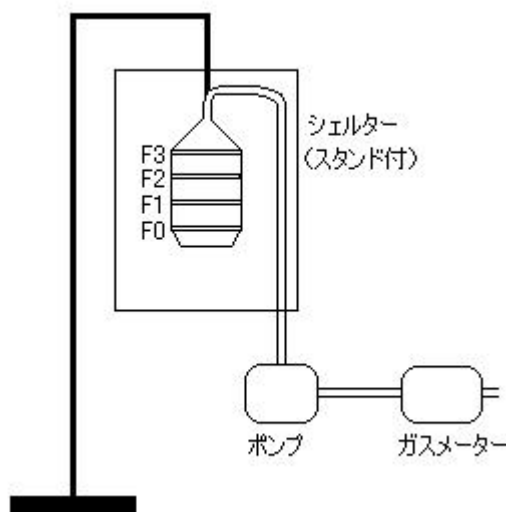


図 6 10 乾性沈着物採取装置

(2) 調査結果

ア 試料採取状況

平成 15 年度に採取した検体数は 28 検体であった。

イ 分析結果

乾性沈着のガス成分、及びエアロゾル成分の年平均値、分析結果は表 6 - 3 のとおり。

表 6 - 3 乾性沈着のガス成分及びエアロゾル成分

	ガス成分				単位 nmol/m ³
	SO ₂	HNO ₃	HCl	NH ₃	
年平均値	(76.7)	(26.5)	(41.0)	(294.9)	
最大値	112.8	53.6	61.1	429.3	
最小値	30.1	9.1	26.4	149.3	

	エアロゾル成分								単位 nmol/m ³
	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	
年平均値	(54.2)	(51.3)	(20.3)	(105.9)	(42.2)	(5.4)	(9.0)	(5.4)	
最大値	80.7	83.9	35.6	163.9	69.3	6.8	16.6	8.2	
最小値	32.1	26.1	5.0	54.6	18.0	3.1	3.8	2.2	

(注) 15 年度年平均値は 5 月および 8 月に一部ろ紙の汚染または吸引量不足が認められたため、参考値として () 書きで示す。

(ア) ガス成分濃度

大気中のガス成分の月別濃度を図 6 - 11 に示した。ガス 4 成分のうち NH₃ 濃度が最も高く、春から夏に高く冬場に低くなる傾向にあった。NH₃ 濃度は全体の約 70% を占めた。

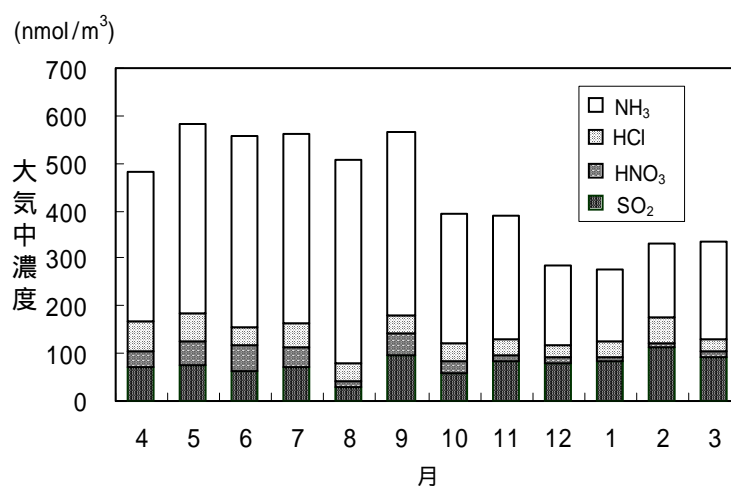


図 6 - 11 ガス成分の経月変化

(イ) エアロゾル成分濃度

大気中のエアロゾル成分の月別濃度を図 6 - 12 に示した。エアロゾル成分 8 成分のうち NH_4^+ 濃度が年間を通して高く、全体の約 40% を占めた。

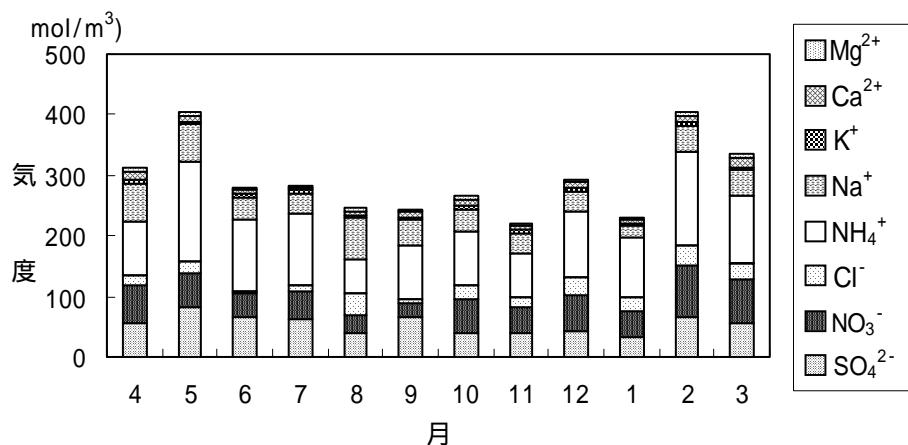


図 6 - 12 エアロゾル成分の経月変化

(ウ) ガス濃度、エアロゾル濃度、total (ガス + エアロゾル) 濃度の経月変化

図 6 - 13 にガス濃度、エアロゾル濃度、total 濃度の経月変化を示した。春から夏にかけてガスがエアロゾルより平均 1.8 倍高い濃度であったが、冬期はガス成分濃度が低下し、エアロゾル成分と近似した濃度で推移した。エアロゾル濃度は春に若干高くなるものの年間を通して大きな変化がなく、逆にガス濃度は季節により大きく変化する傾向にあった。total 濃度はガス濃度と同様に春から夏に高く冬に低くなる傾向を示した。

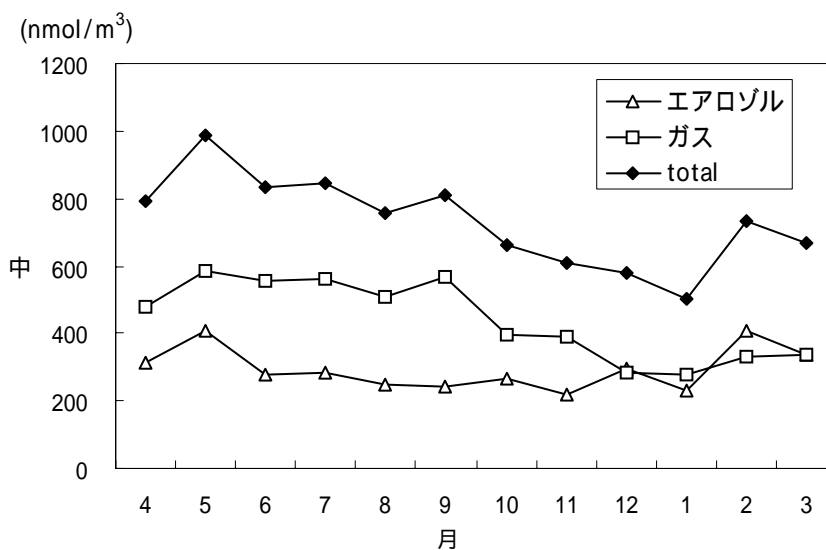
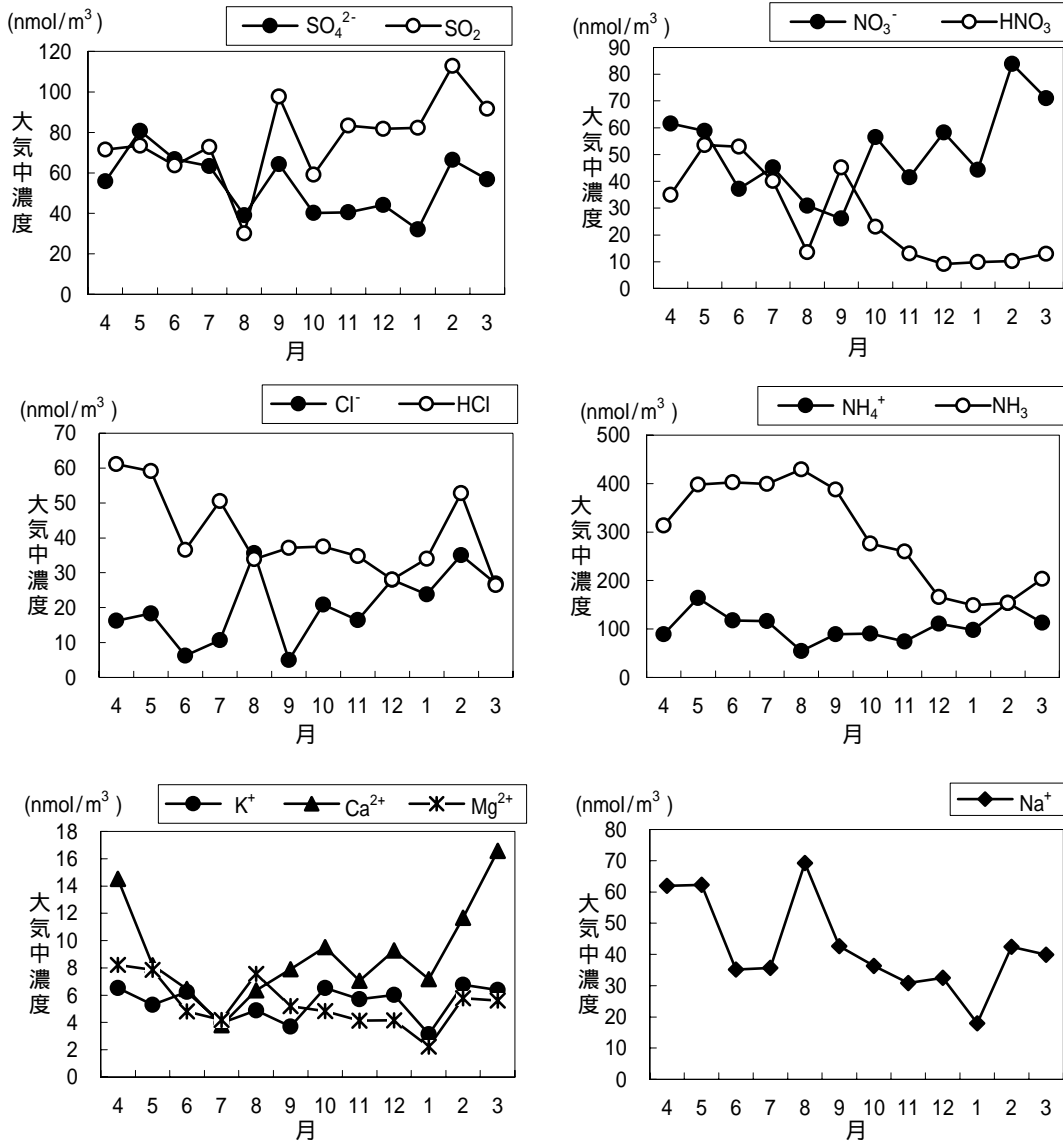


図 6 - 13 ガス濃度、エアロゾル濃度、total (ガス + エアロゾル) 濃度の経月変化

(エ) ガスおよびエアロゾルの各成分別濃度の経月変化

乾性沈着の各成分の大気中濃度の経月変化を図6-14に示した。

全体的な傾向として春から夏場に高くなるものに、 SO_4^{2-} 、 HNO_3 、 HCl 、 NH_3 、 Na^+ があり、冬場に高くなるものに SO_2 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} があった。



白丸 (SO_2 、 HNO_3 、 HCl 、 NH_3) がガス成分濃度、その他がエアロゾル成分濃度

図6-14 乾性沈着各成分の大気中濃度の経月変化

4 酸性霧調査結果

(1) 調査方法

ア 調査地点

図6 - 15 に示す次の地点で調査を実施した。

豊橋市神田ふれあいセンター（北設楽郡設楽町大字神田字杉ノ根19番地）
（以下「設楽(神田)」とする。）



図6 - 15 調査地点

イ 調査項目及び分析方法

pH、電気伝導率（EC）、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+}

分析方法は、湿性沈着物調査と同じ。

ウ 調査期間

平成15年6月から11月まで

エ 試料採取方法

霧の採取については、図6 - 16 に示す自動霧水捕集装置（臼井工業研究所製 FWG-800 型）を用いた。この装置は、霧を感知すると自動的に扉が開いてファンが作動し、細かいフロン線を縦に多数張った霧水捕集ネットにより、霧水を捕集するものである。

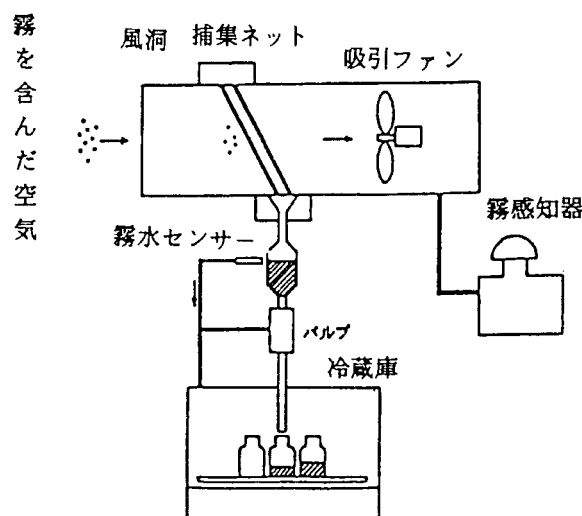


図6 - 16 自動霧水捕集装置

(2) 調査結果

ア 試料採取状況及び霧の発生状況

分析に必要な量（約 30ml 程度）が採取できたのは、12 検体であった。

霧は、図 6 - 17 に示すように夕刻にかけて発生し、朝方に消滅する傾向がみられた。

また、霧の持続時間は図 6 - 18 に示すように 15～20 時間が最も多く約 4 割を占めた。

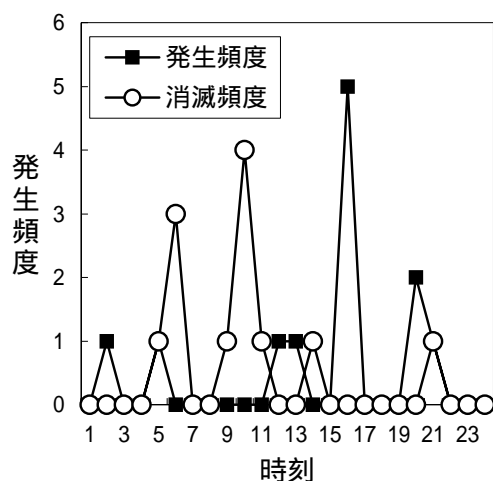


図 6 - 17 霧の発生消滅時刻

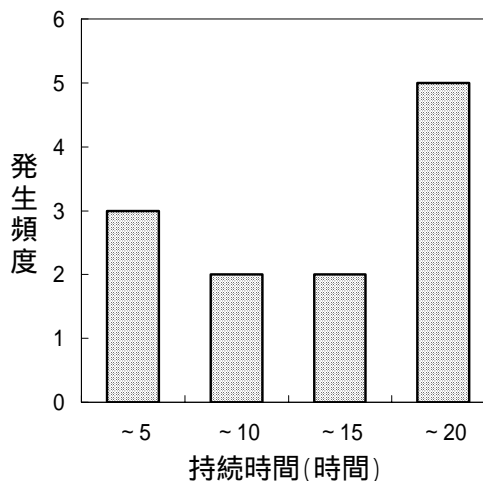


図 6 - 18 霧の持続時間の分布状況

イ 霧の pH、EC 及び成分別濃度

霧の pH、EC 及び成分別濃度は表 6 - 4 のとおりである。また、14 年度の霧の調査と同時期の雨（湿性沈着物調査における県内 4 地点の平均値）についても併せて示した。

表 6 - 4 霧の pH、EC 及び各成分濃度の地点別結果

調査地点	項目	pH	EC	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	H ⁺	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	全イオン
		-	mS/m	μ mol/l									
設楽(神田)	平均値	6.42	6.19	100.9	123.1	68.7	1.3	156.0	107.1	52.9	60.7	19.6	690
	最大値	7.08	10.74	248.0	211.3	235.1	6.9	296.3	274.6	151.7	90.7	39.3	
	最小値	5.16	3.19	45.6	36.9	16.7	0.1	65.1	17.7	9.7	15.4	5.7	
設楽(神田) (14年度)	平均値	6.57	22.06	534.4	255.0	219.4	0.4	662.9	313.8	302.9	146.4	91.6	2527
(雨)	平均値	4.75	3.01	33.55	42.91	41.73	17.8	46.4	32.9	1.9	11.3	5.5	234.0
霧/雨 比率		1.4	7.3	15.9	5.9	5.3	0.0	14.3	9.5	160.7	13.0	16.6	10.8

(7) pH及び電気伝導率(EC)

pH及びECの変動は図6-19のとおりである。

pHの平均値は6.42であり、最大値は7.08、最小値は5.16であり、14年度のpHの平均値6.57よりやや低下していた。同時期の雨と比較すると、pHは雨の4.75に対して高い値を示した。

ECは、一部の検体で高い値があったが、平均値は6.19 mS/mで、同時期の雨の2倍程度であった。また、ECとpHの関係では、一般的にECが高い検体はpHが低くなる傾向にあるが、15年度の検体では特に顕著な傾向はなかった。

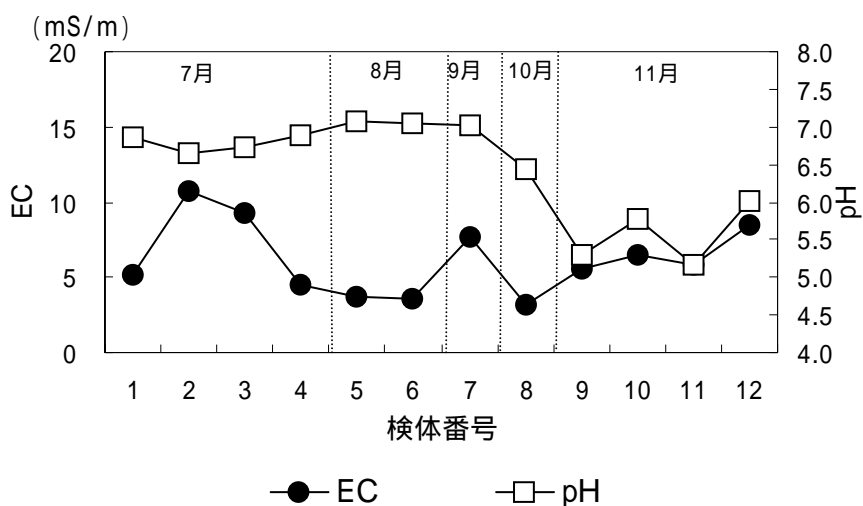


図6-19 霧のpHとECの変動

(イ) イオン成分

イオン成分の平均濃度を比較してみると、陰イオンは $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ の順であり、陽イオンは $\text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ の順であった。

14年度と比べ、全てのイオンで濃度が低下していた。

なお、検体ごとのイオン成分濃度について、陰イオン濃度は図6-20、陽イオン濃度は図6-21のとおりである。

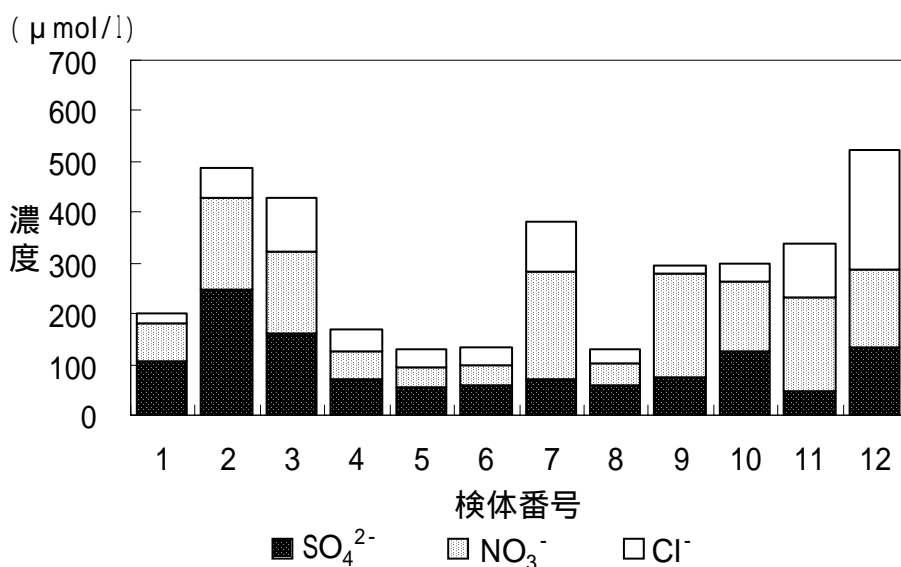


図6-20 霧中の陰イオン濃度

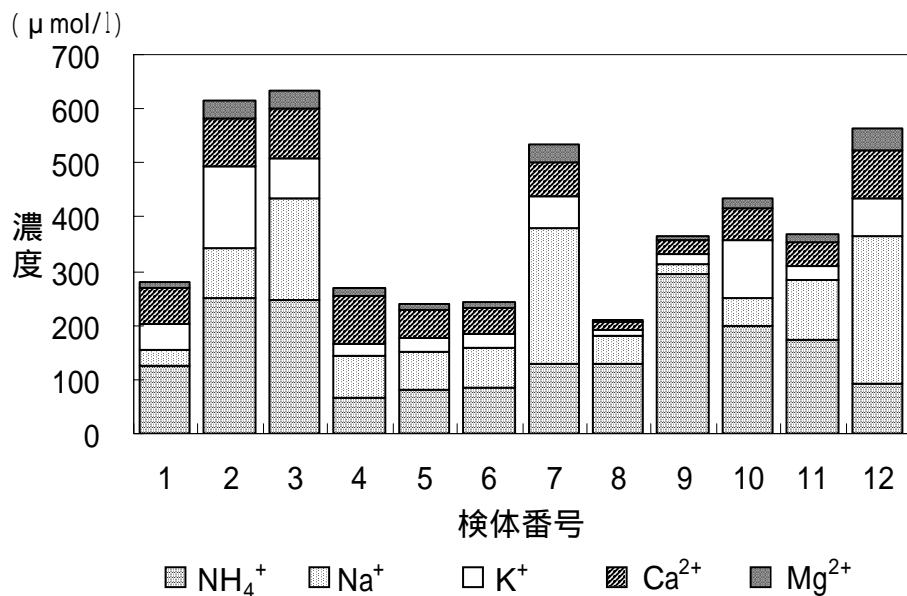


図 6 - 21 霧中の陽イオン濃度

(ウ) イオン成分組成

霧及び同時期の雨のイオン成分の平均濃度の当量組成は図 6 - 22 のとおりである。

霧と雨を比較すると、霧は酸性成分である SO_4^{2-} の割合が全イオンの 23%であるのに対し雨は 14%と低くなっていた。それに対し、 NO_3^- 霧では 14%、雨では 18%であり際だった差はなかった。また、霧は雨に比べて陰イオンが約 4 倍、陽イオンが約 3 倍と高い値であった。

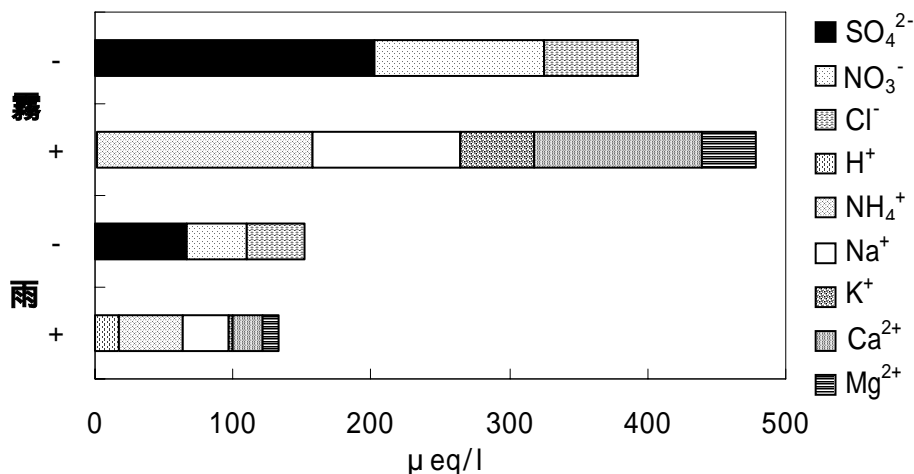


図 6 - 22 イオン成分組成

(I) 平成 15 年度と 14 年度におけるイオン成分の平均濃度の比較

平成 15 年度のイオン成分の平均濃度を 14 年度と比較すると、図 6 - 23 のとおりである。

全てのイオン濃度は昨年度の平均値を下回った。SO₄²⁻、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺が昨年度の約 20%、Na⁺、Cl⁻が約 30%、NO₃⁻、Ca²⁺は約 40%であった。

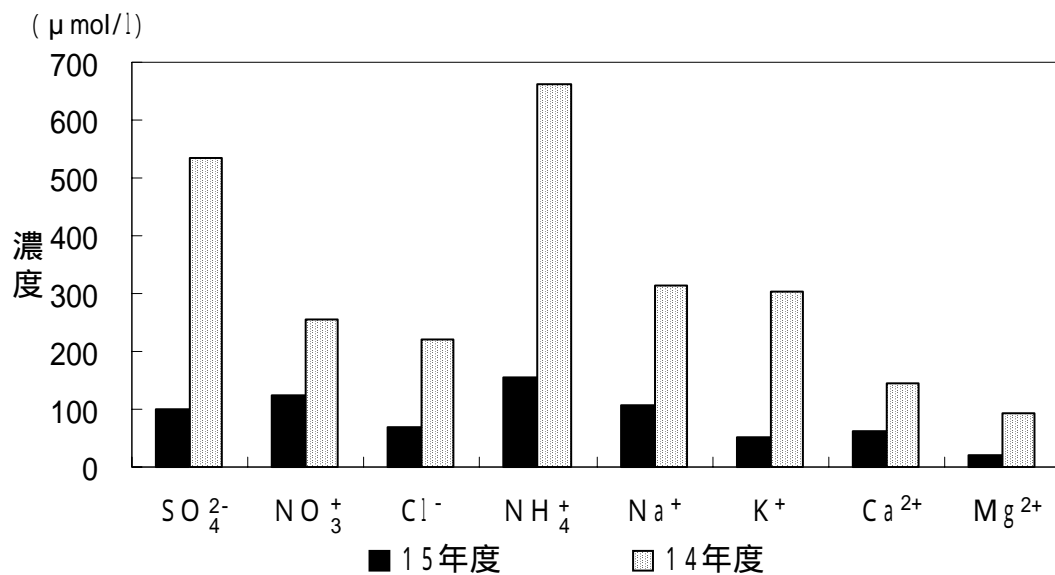


図 6 - 23 平成 15 年度と 14 年度におけるイオン成分の比較