

# 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ました。

尾張県民事務所海部県民センター（以下、「津島」とする。）

尾張県民事務所知多県民センター（以下、「半田」とする。）

西三河県民事務所（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。）

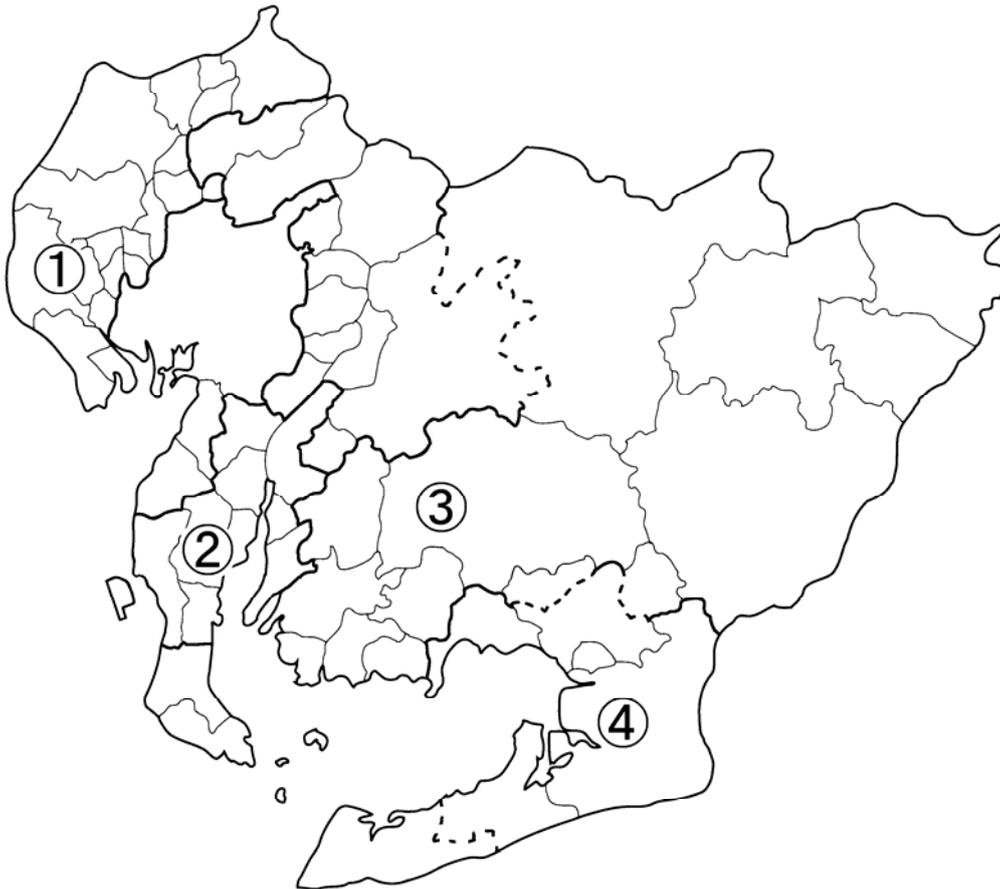


図6-1 調査地点

## イ 調査項目及び分析方法

調査項目及び分析方法は表 6 - 1 のとおりとしました。

表 6 - 1 調査項目及び分析方法

調査項目	分析方法	調査項目	分析方法
pH	ガラス電極法	アンモニウムイオン ( $\text{NH}_4^+$ )	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 ( $\text{Na}^+$ )	
硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ )	イオンクロマトグラフ法	カリウムイオン ( $\text{K}^+$ )	
硝酸イオン ( $\text{NO}_3^-$ )		カルシウムイオン ( $\text{Ca}^{2+}$ )	
塩化物イオン ( $\text{Cl}^-$ )		マグネシウムイオン ( $\text{Mg}^{2+}$ )	

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 20 年 3 月 31 日から平成 21 年 3 月 30 日まで

## エ 試料採取方法

試料の採取に当たっては、図 6 - 2 に示す降雨時開放型捕集装置を用い、各降雨の全量を採取しました。

降雨時開放型捕集装置は、感雨センサーにより、降雨時は湿性沈着物採取用の受水部が開き、非降雨時は受水部が閉じる自動開閉方式となっています。

また、平成 16 年度調査より、平成 15 年度以前の調査で採用していた各降雨の全量を採取する方法から、原則、1 週間(7 日)毎に降雨の全量を採取する方法へ変更しました。

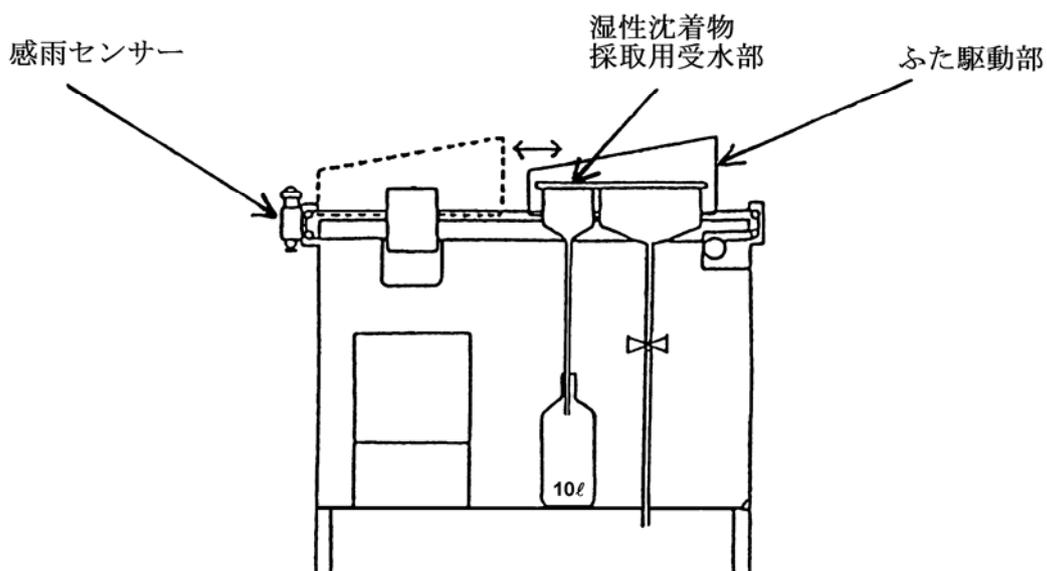


図 6 - 2 降雨時開放型捕集装置

## (2) 調査結果

### ア 試料採取状況

平成 20 年度に採取した総検体数は 177 検体で、その内訳は、津島：38 検体、半田：48 検体、岡崎：44 検体及び豊橋：47 検体でした。

### イ 年間降水量及び pH、EC、成分別濃度の年平均値

年間降水量及び降水の pH、EC、各イオン濃度（モル濃度で表す。以下同じ。）の年平均値は表 6 - 2 のとおりです。

pH の平均値は、H<sup>+</sup> 濃度の降水量の重みつき平均値から算出しました。EC と各イオン濃度の平均値は、降水量の重みつき平均値を算出しました（全県平均も同様に算出。）

表 6 - 2 年間降水量及び pH、EC、成分別濃度の年平均値

項目	単位	津島	半田	岡崎	豊橋	全県平均	19年度 全県平均
降水量	mm/年	1435.2	2210.2	1569.7	1887.8		
pH	-	4.53	4.33	4.71	4.87	4.55	4.69
EC	mS/m	2.11	2.83	1.35	1.28	1.94	1.91
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	μmol/L	22.5	23.9	12.4	13.0	18.2	20.1
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		21.5	22.4	11.9	11.8	17.1	19.1
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		22.5	37.0	18.9	13.5	23.9	25.9
Cl <sup>-</sup>		21.6	31.4	11.7	23.1	22.8	20.7
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>		25.3	28.7	18.1	13.5	21.6	28.9
Na <sup>+</sup>		16.1	25.4	9.5	20.4	18.7	16.3
K <sup>+</sup>		1.0	1.1	0.6	0.7	0.9	1.2
Ca <sup>2+</sup>		5.6	6.5	3.3	6.0	5.5	6.7
nss-Ca <sup>2+</sup>		5.2	5.9	3.1	5.6	5.1	6.4
Mg <sup>2+</sup>		2.9	3.8	1.6	2.9	2.9	2.8

注 1) 降水量は試料体積を捕集面積で割り算出した。

注 2) 非海塩性硫酸イオン濃度 [nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]及び非海塩性カルシウムイオン濃度[nss-Ca<sup>2+</sup>]は、以下の方法で算出した。

$$[nss-SO_4^{2-}] = [SO_4^{2-}] - (28.23 \div 468.3) \times [Na^+] = [SO_4^{2-}] - 0.06028 \times [Na^+]$$

$$[nss-Ca^{2+}] = [Ca^{2+}] - (10.12 \div 468.3) \times [Na^+] = [Ca^{2+}] - 0.02161 \times [Na^+]$$

(海水中の濃度を Na<sup>+</sup> :468.3mmol/L, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> :28.23mmol/L, Ca<sup>2+</sup> :10.12mmol/L とする。気象庁編：海洋観測指針，第 1 部，財団法人気象業務支援センター，pp31(1999))

注 3) 電気伝導率（EC）は、電気抵抗率の逆数で単位は「mS(ミリ・メンス)/m(メートル)」で表す。

注 4) 岡崎については、平成 20 年 12 月 26 日から平成 21 年 3 月 30 日まで採取口の蓋開閉装置故障により蓋を常時開放した。この期間の調査結果は、乾性沈着物の影響を受けているため、年平均値の算出から除外した。

### (7) pH

pH の地点別年平均値の範囲は 4.33（半田）～4.87（豊橋）でした。

これらの値は、環境省が公表した「平成 19 年度酸性雨調査結果」の地点別年平均値の範囲（4.48～4.99）及び全国平均値（4.67）と同程度でした。

pHの年平均値の経年変化は図6-3のとおりです。

また、pHを0.5きざみに区切った分布状況は図6-4のとおりです。

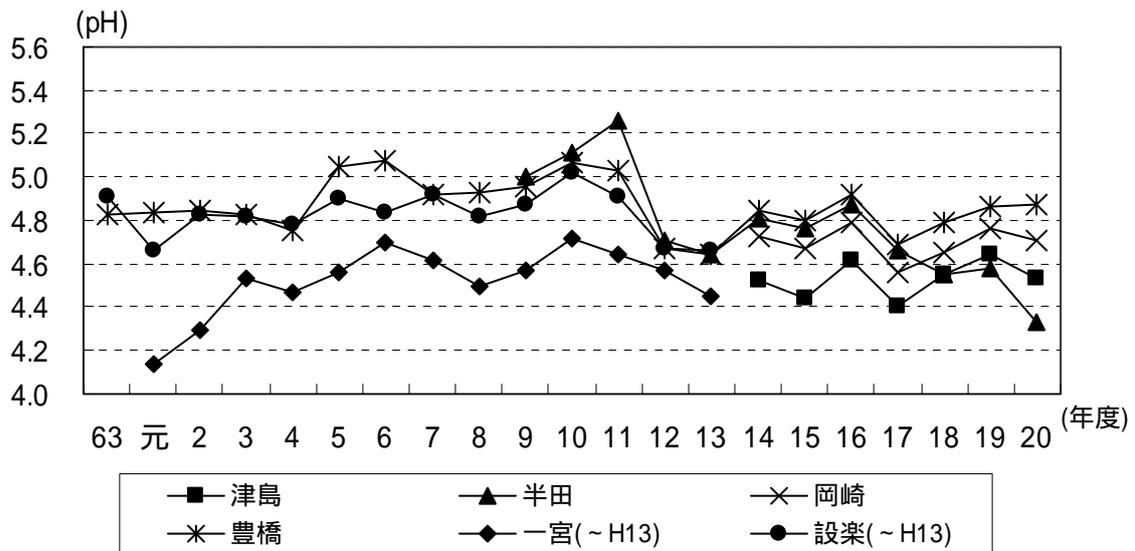


図6-3 pHの年平均値の経年変化

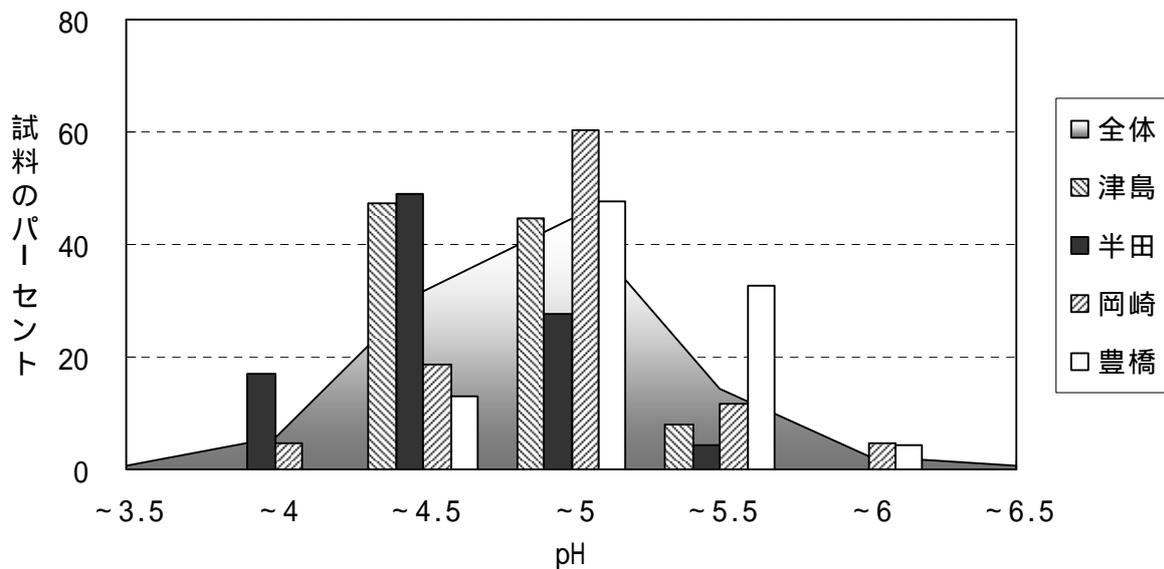


図6-4 全降雨のpHの分布状況

#### (イ) 電気伝導率 (EC)

地点別年平均値の範囲は、1.28(豊橋)～2.83(半田)mS/m であり、昨年と同様の傾向を示した。

#### (ロ) 陰イオン

陰イオンの地点別年平均値の範囲は、次のとおりでした。

SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	: 12.4 (岡崎) ~ 23.9 (半田)	μmol/L
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	: 11.8 (豊橋) ~ 22.4 (半田)	μmol/L
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	: 13.5 (豊橋) ~ 37.0 (半田)	μmol/L
Cl <sup>-</sup>	: 11.7 (岡崎) ~ 31.4 (半田)	μmol/L

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 及び NO<sub>3</sub><sup>-</sup> は昨年同様に津島及び半田で高く、岡崎及び豊橋で低めの値でした。

Cl<sup>-</sup> は海水の主要成分であり、内陸部ほど低い値でした。

#### (ハ) 陽イオン

陽イオンの地点別年平均値の範囲は、次のとおりでした。

NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	: 13.5 (豊橋) ~ 28.7 (半田)	μmol/L
Na <sup>+</sup>	: 9.5 (岡崎) ~ 25.4 (半田)	μmol/L
K <sup>+</sup>	: 0.6 (岡崎) ~ 1.1 (半田)	μmol/L
Ca <sup>2+</sup>	: 3.3 (岡崎) ~ 6.5 (半田)	μmol/L
nss-Ca <sup>2+</sup>	: 3.1 (岡崎) ~ 5.9 (半田)	μmol/L
Mg <sup>2+</sup>	: 1.6 (岡崎) ~ 3.8 (半田)	μmol/L

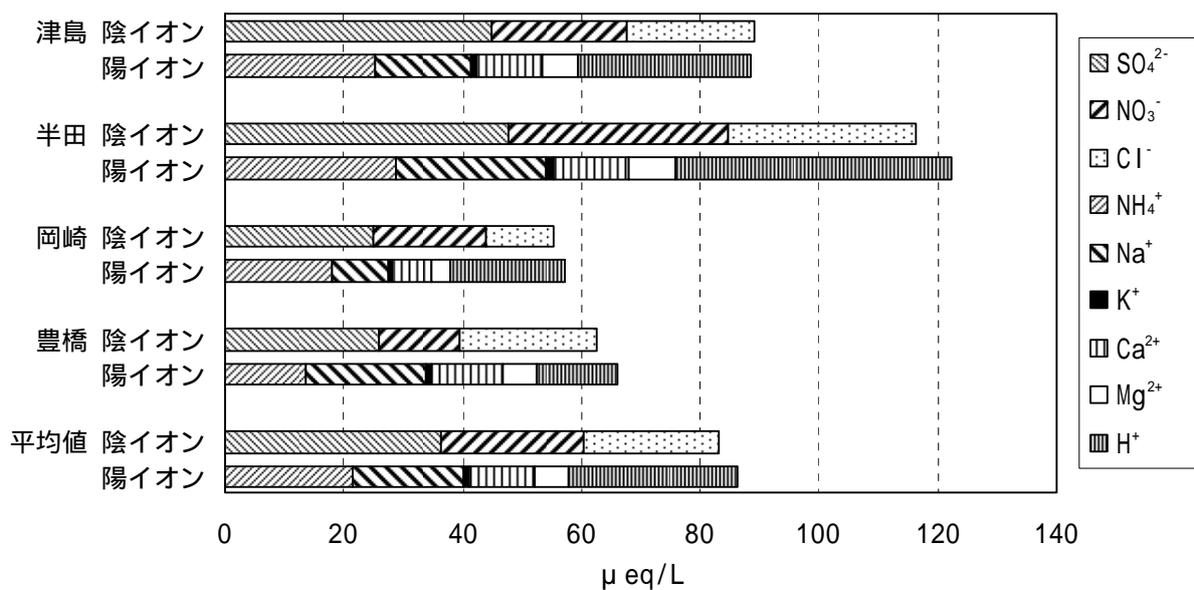
NH<sub>4</sub><sup>+</sup> が他のイオン濃度に比べて高い傾向でした。

Na<sup>+</sup> は海水の主要成分であり、内陸部ほど低い値でした。

#### (ニ) 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6-5のとおりでした。

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ました。



(注) eq: 等量の単位

図 6 - 5 イオン成分組成

(カ) イオン成分の年間沈着量

平成 20 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 1 m<sup>2</sup> 当たり沈着した量を求め、表 6 - 3 及び図 6 - 6 に示しました。また、図 6 - 7 に降水量と全イオンの湿性沈着量の関係を示しました。

各イオンの湿性沈着量をみると、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> は半田で最も多く、次いで津島、豊橋、岡崎の順でした。NO<sub>3</sub><sup>-</sup> は半田で最も多く、次いで岡崎、津島、豊橋の順でした。各陽イオンについては、いずれも半田が最も高い値でした。

年間降水量は半田が最も多く、次いで豊橋、岡崎、津島の順でした。

各地点の年間湿性沈着量は、年間降水量、各成分濃度の年平均値がともに高い半田が最も多い結果になりました。

表 6 - 3 イオン成分の年間沈着量（湿性沈着物）

（単位：mmol/m<sup>2</sup>・年）

項目	津島	半田	岡崎	豊橋	全県平均	19年度 全県平均
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	32.3	52.8	22.8	24.6	33.1	32.7
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	30.9	49.4	21.7	22.3	31.1	31.1
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	32.3	81.8	34.7	25.6	43.6	42.2
Cl <sup>-</sup>	30.9	69.4	21.4	43.6	41.3	33.6
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	36.2	63.4	33.1	25.5	39.6	47.1
Na <sup>+</sup>	23.0	56.1	17.4	38.5	33.8	26.5
K <sup>+</sup>	1.5	2.4	1.1	1.4	1.6	1.9
Ca <sup>2+</sup>	8.0	14.3	6.1	11.3	9.9	11.0
nss-Ca <sup>2+</sup>	7.5	13.1	5.7	10.5	9.2	10.4
Mg <sup>2+</sup>	4.2	8.5	2.9	5.5	5.3	4.6
H <sup>+</sup>	42.1	102.8	35.3	25.6	51.5	33.5

注) 沈着量の算出は、イオン濃度が有効な試料から年間の降水量重みつき濃度平均値を算出し、それに年間の降水量を乗じて算出した（欠測期間中も平均値濃度の降水があるという仮定をして算出している。）

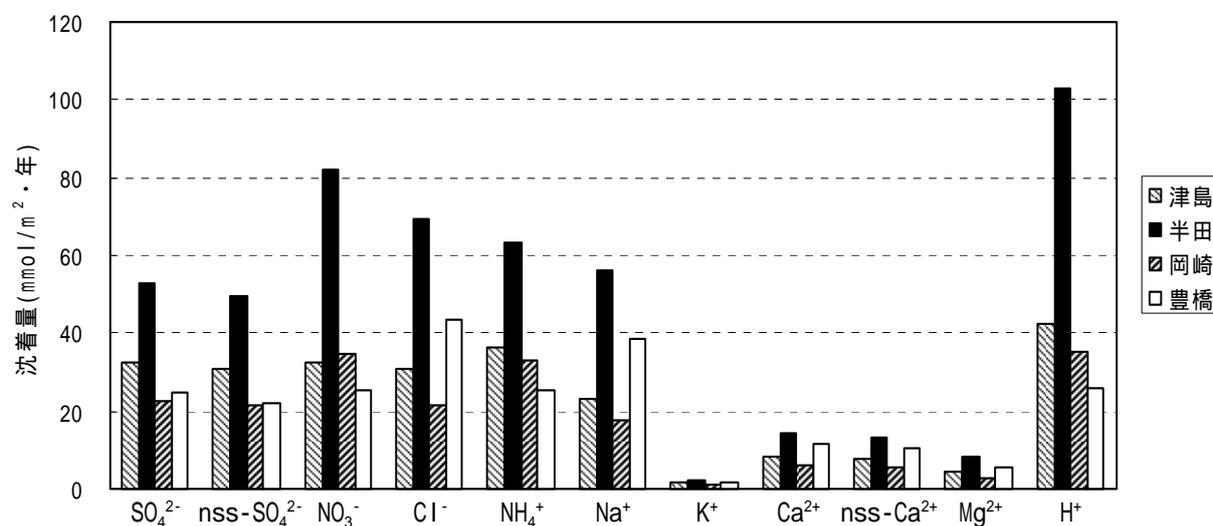


図 6 - 6 イオン成分の年間沈着量（湿性沈着物）

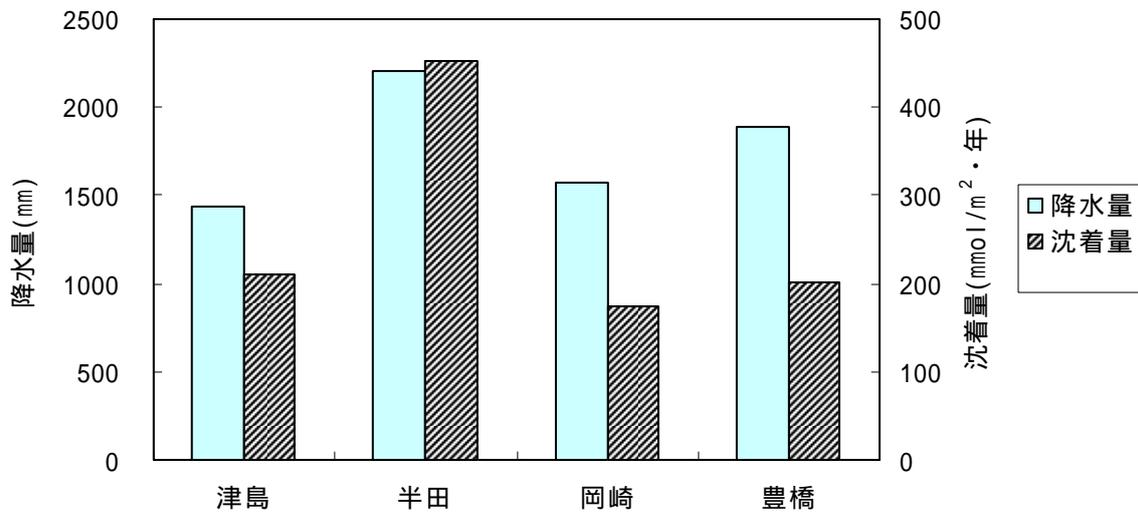


図6 - 7 降水量と湿性沈着量の関係

### 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

調査項目及び分析方法は表 6 - 4 のとおりとしました。

表 6 - 4 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 <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )、HNO <sub>3</sub> (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )、 HCl (Cl <sup>-</sup> )、NH <sub>3</sub> (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	湿性沈着物調査と同じ
エアロゾル成分	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 、NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 、Cl <sup>-</sup> 、NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 、Na <sup>+</sup> 、 K <sup>+</sup> 、Ca <sup>2+</sup> 、Mg <sup>2+</sup>	

ガス成分については、処理を行い( )内の成分として分析した。

##### ウ 調査期間

平成 20 年 3 月 31 日から平成 21 年 3 月 30 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）による調査を行いました。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いました。

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

- ・ F0 段：PTFE ろ紙（口径 0.8 μm）：エアロゾル成分を捕集採取
- ・ F1 段：ポリアミドロ紙：HNO<sub>3</sub>、HCl、SO<sub>2</sub> 及び NH<sub>3</sub> ガスの一部を捕集
- ・ F2 段：6%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 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 SO<sub>2</sub> 及び HCl ガスなどを捕集
- ・ F3 段：5%H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 2%グリセリン含浸セルロースろ紙：NH<sub>3</sub> ガスを捕集

採取装置の概略図を図 6 - 8 に示します。

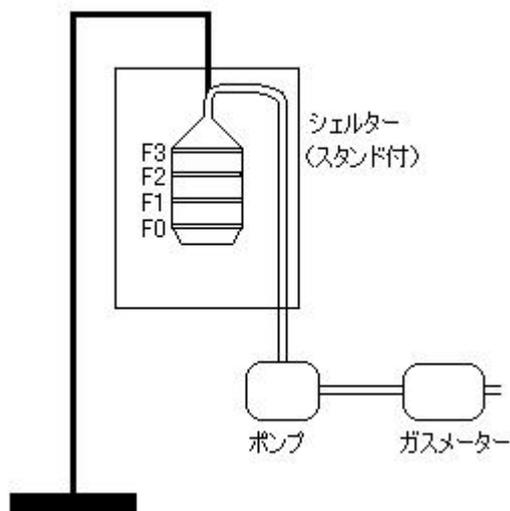


図 6 8 乾性沈着物採取装置

(2) 調査結果

ア 試料採取状況

平成 20 年度に採取した総検体数は 51 検体でした。

イ 分析結果

乾性沈着のガス成分、及びエアロゾル成分の分析結果（モル濃度で表す。以下同じ。）を月ごとに平均し、その最大値、最小値及び年平均値を求めました。その結果は表 6 - 5 のとおりです。

表 6 - 5 乾性沈着のガス成分及びエアロゾル成分

〔ガス成分〕 (nmol/m<sup>3</sup>)

	SO <sub>2</sub>	HNO <sub>3</sub>	HCl	NH <sub>3</sub>
年平均値	51.4	26.7	27.9	206.8
最大値	78.6	64.1	48.4	340.9
最小値	34.3	6.1	13.0	121.4

〔エアロゾル成分〕 (nmol/m<sup>3</sup>)

	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
年平均値	52.9	43.6	16.5	100.7	35.5	4.3	10.4	5.3
最大値	92.5	63.3	36.7	152.0	46.7	6.5	17.9	7.4
最小値	28.7	32.4	5.5	63.7	19.7	3.5	5.0	2.9

注) 年平均値は各月の測定日数を加重して求めた。

### (ア) ガス成分濃度

大気中のガス成分の月別濃度を図6-9に示しました。ガス4成分のうちアンモニア(NH<sub>3</sub>)濃度が最も高く、春から夏に高く冬季に低くなる傾向がありました。アンモニア濃度は全体の6割強を占めました。

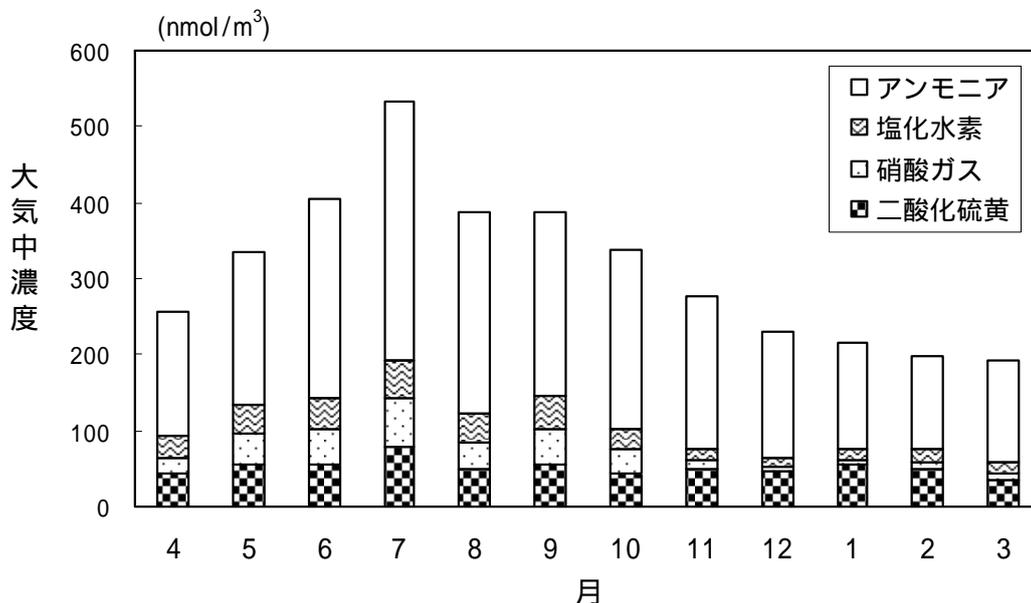


図6-9 ガス成分の経月変化

### (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6-10に示しました。エアロゾル成分8成分のうちアンモニウムイオン(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)濃度が年間を通して高く、全体の4割弱を占めました。

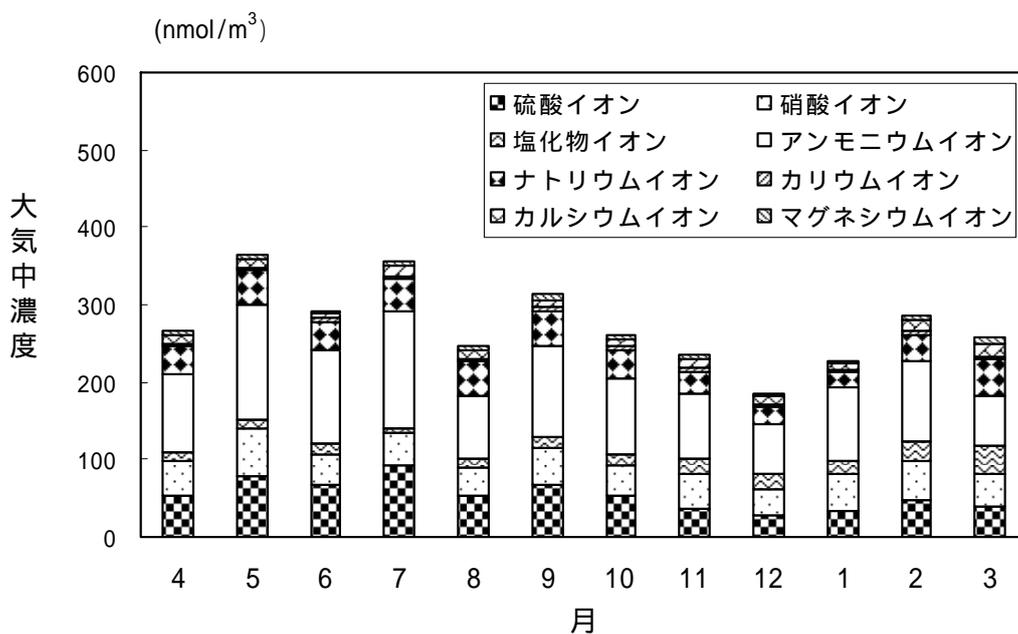


図6-10 エアロゾル成分の経月変化

(ウ) ガス、エアロゾル、total (ガス+エアロゾル)の経月変化

図6-11にガス成分、エアロゾル成分、ガス+エアロゾル成分の経月変化を示しました。春季にエアロゾル成分が高く、夏季にガス成分が高くなる傾向がみられました。また、秋・冬季には両者ともに低くなる傾向は例年どおりでした。総濃度では夏が最も高くなりました。

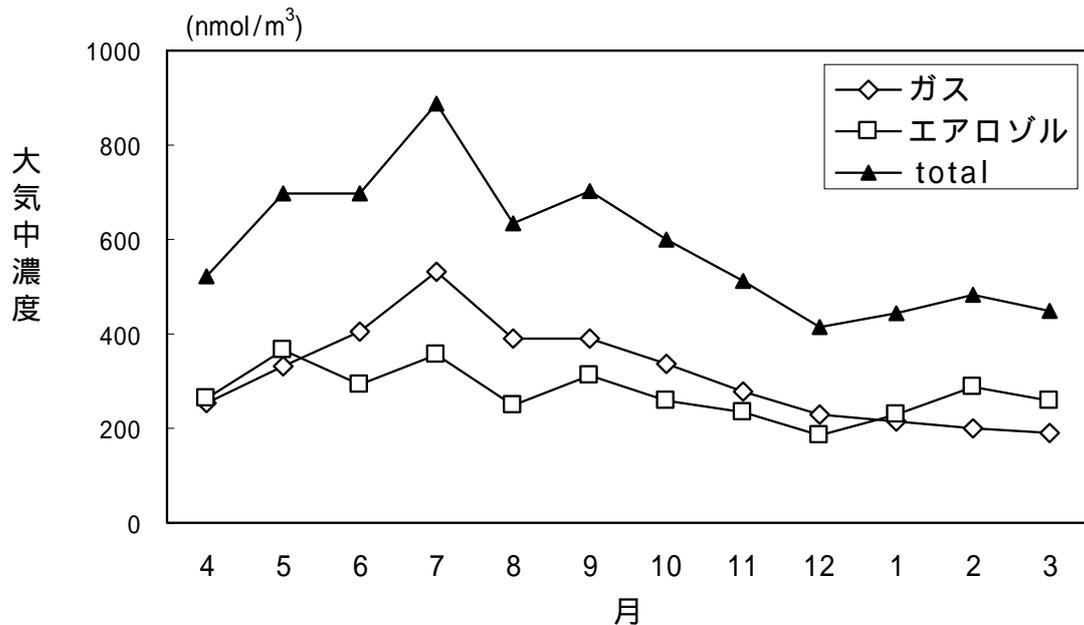


図6-11 ガス、エアロゾル、total (ガス+エアロゾル)の経月変化

(I) 各成分別ガスおよびエアロゾルの経月変化

乾性沈着の各成分の大気中濃度の経月変化を図6-12に示しました。

ガス成分では、硝酸ガス、塩化水素、アンモニアが春季から夏季に高くなる傾向があり、エアロゾル成分では、硫酸イオンが春季から夏季に高くなる傾向がありました。

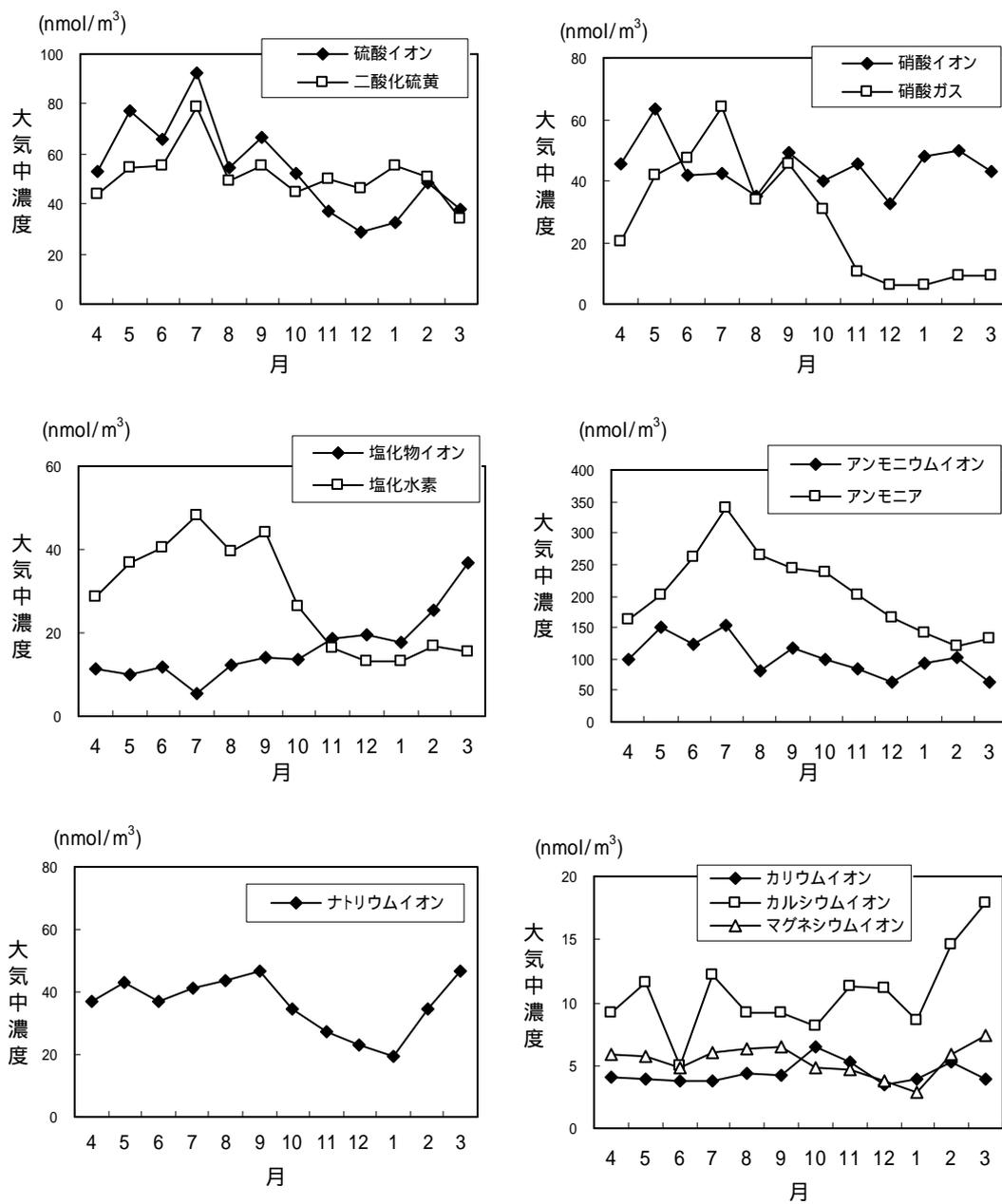


図6 12 乾性沈着各成分の大気中濃度の経月変化

## 4 酸性霧調査結果

### (1) 調査方法

#### ア 調査地点

図6 - 13に示す新城市作手B & G海洋センター（新城市作手白鳥字西畑）で調査を実施しました。



図6 - 13 調査地点

#### イ 調査項目及び分析方法

pH、電気伝導率 (EC)、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$

分析方法は、湿性沈着物調査と同じ。

#### ウ 調査期間

平成20年7月から12月まで

#### エ 試料採取方法

霧の採取については、図6 - 14に示す自動霧水捕集装置（臼井工業研究所製FWG - 800型）を用いました。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、細かいテ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す。

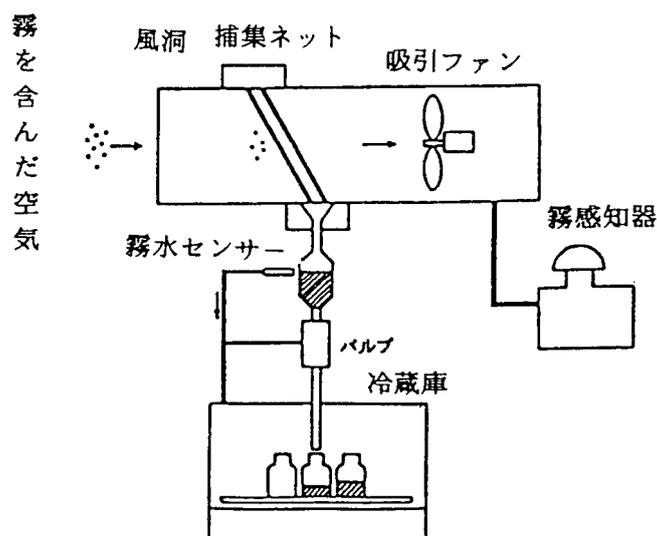


図 6 - 1 4 自動霧水捕集装置

## (2) 調査結果

### ア 試料採取状況

分析に必要な量（約 20mL 程度）が採取できたのは、19 検体でした。

### イ 霧の pH、EC 及び成分別濃度

霧の pH、EC 及び成分別濃度（モル濃度で表す。以下同じ。）は表 6 - 6 のとおりです。また、平成 19 年度の霧及び本調査と同時期の雨（同じ地点で簡易降水採取器により採取した雨試料の分析結果。以下、この調査結果において「雨」という。）の調査結果についても併せて示しました。

表 6 - 6 霧の pH、EC 及び各成分濃度の地点別結果

項目		pH	EC	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
		-	mS/m	μ mol/L							
霧	平均値	4.5	45	437	1610	1080	697	1800	282	300	277
	最大値	6.9	381	3560	21400	8090	5540	21600	1990	3410	3210
	最小値	3.6	7.2	65	177	91	117	78	40	60	28
平成19年度	平均値	5.6	32	270	1240	695	570	1040	150	319	187
雨	平均値	4.6	1.6	13	13	22	5.6	18	1.0	2.9	2.3
霧 / 雨比率		-	28	34	124	49	124	100	282	103	120

注 1) 霧の平均値は、霧水採取量の重みつき平均値。

注 2) 雨の平均値は、降水量の重みつき平均値。

### (7) pH 及び電気伝導率 (EC)

pH 及び EC の結果は図 6 - 15 のとおりであり、検体ごとの変動が大きい結果でした。

pH の最大値は 6.9、最小値は 3.6、平均値は 4.5 であり、平成 19 年度の平均値 5.6 よりやや低い結果となりました。また、雨と比較すると、雨の pH の 4.6 に対しほぼ同じ平均値を示しました。

EC の最大値は 381mS/m、最小値は 7.2mS/m、平均値は 45mS/m、であり、平成 19 年度の平均値 32mS/m より高い値となりました。また、雨と比較すると、平均値で 28 倍と高い値となりました。

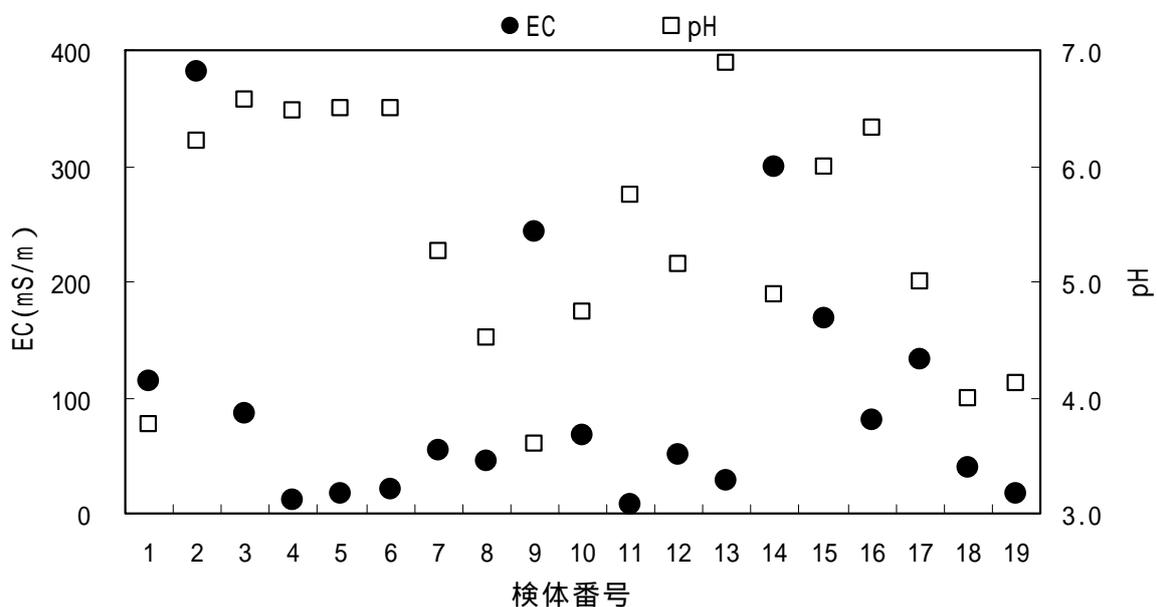


図 6 - 15 霧の pH と EC の変動

### (4) イオン成分

イオン成分の平均濃度を比較してみると、陰イオン濃度の平均値は、硝酸イオン ( $\text{NO}_3^-$ ) > 塩化物イオン ( $\text{Cl}^-$ ) > 硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) の順でした。

陽イオン濃度の平均値は、

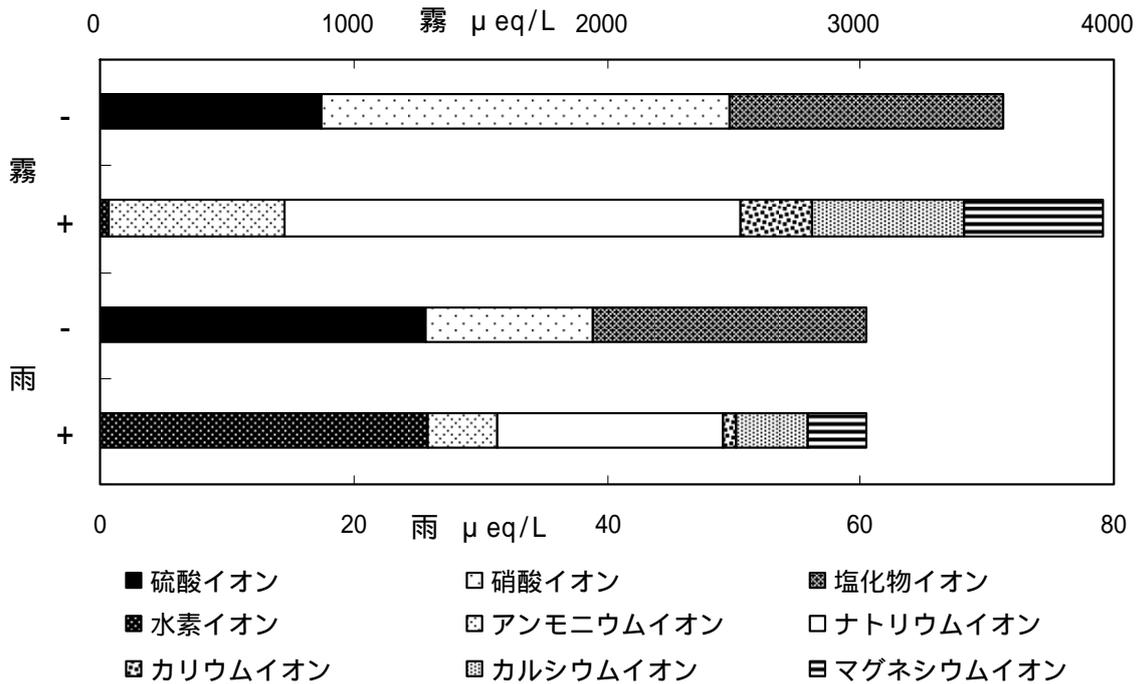
ナトリウムイオン ( $\text{Na}^+$ ) > アンモニウムイオン ( $\text{NH}_4^+$ ) > カルシウムイオン ( $\text{Ca}^{2+}$ ) > カリウムイオン ( $\text{K}^+$ ) > マグネシウムイオン ( $\text{Mg}^{2+}$ ) の順でした。

(ウ) イオン成分組成

霧及び雨のイオン成分の平均濃度の当量組成は図6-16のとおりです。

雨と比較すると陰イオンでは、霧の方が硝酸イオンの割合が高く、硫酸イオンの割合が低い傾向にありました。

また、陽イオンでは、霧の方がカリウムイオンの割合が高く、水素イオンの割合が低い、という傾向が見られました。当量濃度で見ると霧は雨に比べ約60倍イオン濃度が高いという結果でした。



注) 雨のデータは、濃度軸を拡大している。

図6-16 イオン成分組成