

2014～2018 年度前橋における酸性雨調査

坂本祥一 田子博

Acid Deposition Monitoring in Maebashi (2014～2018)

Shoichi SAKAMOTO, Hiroshi TAGO

1.はじめに

酸性雨について、日本では 1970 年代に健康被害等の問題が大きく取り上げられ、その後、全国的に酸性雨調査が行われてきた。

地方自治体の環境研究機関で組織する全国環境研協議会では 1991 年度から酸性雨全国調査を開始した。2016 年度からは第 6 次調査が始まり、日本全域における大気汚染物質濃度及びその沈着量の把握を目的として湿性沈着及び乾性沈着のモニタリングを行っている（全国環境研協議会、2018）。群馬県もこれに参加し調査を継続している。

本報では 2008～2013 年度について取りまとめた既報（田子ら、2014）に、2014～2018 年度の降水成分濃度及びガス状物質・粒子状物質濃度の分析結果を加え、長期の経年変化や季節変動等について報告する。

なお、大気汚染物質の地上への汚染状況を把握するには、成分濃度に降水量又は沈着速度を掛けた沈着量として見積り、評価を行う必要があるが、本報では成分濃度についてのみ記載することとした。

2.調査方法

2.1. 試料採取

降水は前橋市郊外にある群馬県衛生環境研究所（標高 103 m）の屋上（地上約 20 m）で、降水時開放型捕集装置（Wet-only サンプラー）を用いて採取した。冬季はロート部をヒーターで加温し、雪を融解させながら採取した。採取期間は原則として概ね 2 週間とし、その間の降水を一括して分析した。

ガス状物質・粒子状物質の採取は 4 段フィルターパック（FP）法を用い（全国環境研協議会、2003）、1 段目（F0）で粒子状物質を、2 段目（F1）、3 段目（F2）で酸性ガス（SO₂、

HNO₃、HCl）を、4 段目（F3）でアンモニアガス（NH₃）を採取した。大気の吸引流速は約 2 L/min とし、吸引量はマスフローメーターで測定した。採取期間約 2 週間でおおよそ 40 m³ の空気を捕集した。

2.2. 測定対象物質と分析

降水は採取後に留水量、pH 及び電気伝導率（EC）を測定し、0.45 μm のメンブレンフィルターで濾過後、イオンクロマトグラフでイオン成分（SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻、NH₄⁺、Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺）を測定した。詳細は湿性沈着モニタリング手引き書（第 2 版）（環境省、2001）に従った。

ガス状物質・粒子状物質は FP 法により採取した濾紙を 20 ml の超純水（F2 のみ 0.05% 過酸化水素水）で抽出（超音波洗浄器で 15 分間、続いて振とう器で 20 分間）した。抽出液を降水と同様に濾過後、イオンクロマトグラフによってイオン成分を測定し、大気中ガス濃度に換算した。

なお、本文中の降水成分、ガス状物質・粒子状物質濃度の平均値はいずれも降水量又は大気吸引量を加味した加重平均値である。

3.結果および考察

3.1. 降水

表 1 に 2014～2018 年度の降水分析結果と 2016 年度の全国値（全国環境研協議会、2018）を示す。なお、「nss-」は非海塩由来のイオンを示す。2014～2018 年度の 5 年間平均値と全国平均値を比較すると、前橋では pH は高く、EC は低かった。nss-SO₄²⁻濃度は全国平均値に近いが NO₃⁻、NH₄⁺濃度は高かった。また、前橋は内陸部に位置するため、主として海塩由来成分である Na⁺、Cl⁻、Mg²⁺は低かった。

表 1 降水の pH、EC、各イオン濃度（2014～2018 年度、平均は加重平均値、全国値は 2016 年度）
 単位 EC：mS/m、各イオン：μmol/L

| | | pH | EC | SO ₄ ²⁻ | nss-SO ₄ ²⁻ | NO ₃ ⁻ | Cl ⁻ | NH ₄ ⁺ | Na ⁺ | K ⁺ | Ca ²⁺ | nss-Ca ²⁺ | Mg ²⁺ |
|-------------|----|------|------|-------------------------------|-----------------------------------|------------------------------|-----------------|------------------------------|-----------------|----------------|------------------|----------------------|------------------|
| 2014 | 最大 | 6.30 | 3.47 | 43.5 | 42.1 | 72.7 | 27.9 | 121.0 | 26.5 | 3.1 | 14.3 | 13.7 | 4.9 |
| | 最小 | 4.70 | 0.64 | 6.0 | 5.7 | 11.4 | 4.1 | 22.8 | 2.7 | 0.4 | 0.9 | 0.8 | 0.5 |
| | 平均 | 5.03 | 1.24 | 11.5 | 11.2 | 25.4 | 6.8 | 35.2 | 4.9 | 0.7 | 3.4 | 3.3 | 1.1 |
| 2015 | 最大 | 5.91 | 2.48 | 33.7 | 32.9 | 60.2 | 20.3 | 122.4 | 19.1 | 3.0 | 17.7 | 17.5 | 3.8 |
| | 最小 | 4.67 | 0.66 | 5.3 | 4.8 | 7.4 | 4.9 | 19.0 | 2.4 | 0.1 | 0.9 | 0.8 | 0.8 |
| | 平均 | 4.97 | 1.40 | 13.6 | 13.1 | 24.1 | 11.1 | 39.0 | 7.2 | 0.5 | 2.9 | 2.7 | 1.3 |
| 2016 | 最大 | 6.03 | 2.10 | 22.1 | 21.5 | 46.6 | 33.4 | 86.1 | 22.0 | 3.8 | 29.2 | 28.7 | 5.2 |
| | 最小 | 4.74 | 0.39 | 2.8 | 2.6 | 5.3 | 3.2 | 18.5 | 2.8 | 0.2 | 1.3 | 1.2 | 0.5 |
| | 平均 | 5.17 | 1.07 | 9.4 | 9.1 | 23.6 | 7.6 | 37.0 | 4.9 | 0.4 | 2.7 | 2.6 | 0.9 |
| 2017 | 最大 | 5.77 | 2.44 | 25.9 | 25.0 | 74.1 | 27.9 | 97.1 | 20.4 | 3.7 | 18.5 | 18.0 | 3.6 |
| | 最小 | 4.65 | 0.43 | 3.7 | 3.6 | 5.8 | 4.5 | 14.7 | 2.0 | 0.1 | 0.3 | 0.2 | 0.5 |
| | 平均 | 5.04 | 1.03 | 9.6 | 9.3 | 18.5 | 8.2 | 28.4 | 4.8 | 0.8 | 2.4 | 2.3 | 1.0 |
| 2018 | 最大 | 6.16 | 2.09 | 26.9 | 19.8 | 67.4 | 135.3 | 65.9 | 117.0 | 9.2 | 66.6 | 64.0 | 16.9 |
| | 最小 | 4.92 | 0.64 | 4.4 | 4.2 | 12.4 | 4.3 | 20.2 | 1.3 | 0.1 | 1.7 | 1.6 | 0.7 |
| | 平均 | 5.28 | 0.96 | 8.2 | 7.7 | 18.0 | 11.7 | 31.3 | 8.3 | 0.6 | 2.6 | 2.4 | 1.4 |
| 5年間 平均値 | 平均 | 5.08 | 1.15 | 10.6 | 10.2 | 22.2 | 9.0 | 34.5 | 6.0 | 0.6 | 2.8 | 2.7 | 1.1 |
| 全国値 2016 | 最大 | 5.86 | 6.17 | 34.5 | 33.8 | 23.6 | 346.6 | 39.3 | 297.6 | 7.2 | 14.9 | 14.7 | 34.0 |
| | 最小 | 4.60 | 0.57 | 5.4 | 4.1 | 4.6 | 4.8 | 4.6 | 4.1 | 0.4 | 1.6 | 0.5 | 0.9 |
| | 平均 | 4.87 | 1.81 | 13.8 | 10.7 | 13.6 | 61.4 | 15.5 | 52.3 | 1.7 | 4.0 | 2.8 | 6.2 |

3.1.1. 経年変化

図 1 に pH、EC 及び主要イオン濃度（nss-SO₄²⁻、NO₃⁻及び NH₄⁺）の 2008 年度から 2018 年度までの経年変化を示す。pH は上昇傾向、EC は低下傾向であり、降水中の nss-SO₄²⁻、

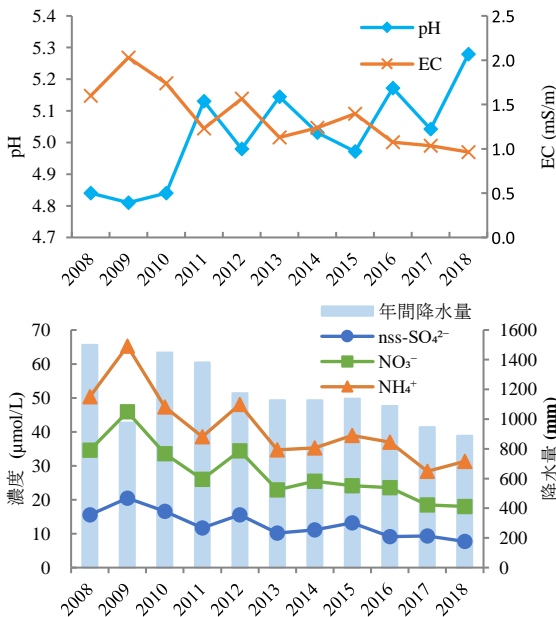


図 1 降水中の pH・EC（上）、イオン濃度・降水量（下）の経年変化

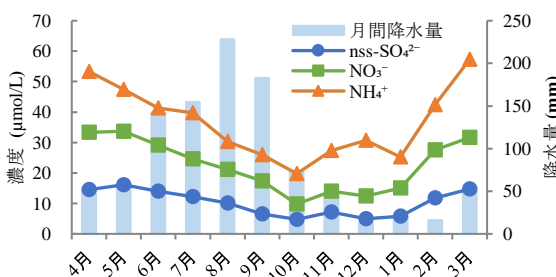


図 2 降水中のイオン濃度・降水量の季節変動（2014～2018 年度月間平均値）

NO₃⁻、NH₄⁺濃度は減少傾向であった。降水量は 2010 年以降減少傾向であったため、これらのイオン濃度の低下は降水による希釈効果ではないと考えられ、降水中の汚染物質は近年減少傾向にあるといえる。

3.1.2. 季節変動

図 2 に降水量と主要イオン濃度の季節変動（2014～2018 年度月間平均値）を示す。各季節の区分は 3 月～5 月を春、6 月～8 月を夏、9 月～11 月を秋、12 月～2 月を冬として記す。降水量は夏に多く、冬に少なかった。nss-SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺濃度はいずれも春に高く、秋に低くなる傾向となっていた。一般に、降水量が多くなると希釈効果によりイオン濃度が低下するが、図 2 に示されるように降水量が多い夏においても比較的高いイオン濃度であった。この理由として、nss-SO₄²⁻、NO₃⁻濃度は夏に活発になる光化学反応により SO₂ や NO_x から SO₄²⁻ や NO₃⁻ に変換されやすくなること、NH₄⁺濃度は前駆体である NH₃ ガスの発生が気温上昇により多くなることが考えられる（全国環境研協議会、2003）。また、群馬県の場合、暖候期は海風によって首都圏で発生した SO₂ や NO_x が輸送過程で反応しながら関東内陸部へ流入しやすくなること理由として考えられる（熊谷ら、2010）。

3.2. ガス状物質及び粒子状物質

表 2 に 2014～2018 年度のガス状物質及び粒子状物質濃度、2016 年度の全国値（全国環境研協議会、2018）を示す。なお、以降の成分名に付記する(g)はガス状物質、(p)は粒子状物質

表2 ガス状物質及び粒子状物質濃度（2014～2018年度、平均は加重平均値、全国値は2016年度）
単位 nmol/m³

| | | ガス状物質 | | | | 粒子状物質 | | | | | | | | | |
|-------------|----|------------------|-----------------|------|-----------------|-------------------------------|-----------------------------------|------------------------------|-----------------|-----------------|----------------|------------------|----------------------|------------------|------------------------------|
| | | HNO ₃ | SO ₂ | HCl | NH ₃ | SO ₄ ²⁻ | nss-SO ₄ ²⁻ | NO ₃ ⁻ | Cl ⁻ | Na ⁺ | K ⁺ | Ca ²⁺ | nss-Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | NH ₄ ⁺ |
| 2014 | 最大 | 61.2 | 22.1 | 22.4 | 611.7 | 43.8 | 43.3 | 80.7 | 21.4 | 22.4 | 6.1 | 23.5 | 23.2 | 5.2 | 113.4 |
| | 最小 | 0.9 | 10.5 | 3.3 | 280.2 | 2.1 | 2.0 | 2.4 | 1.6 | 2.4 | 0.4 | 2.9 | 2.8 | 0.5 | 3.5 |
| | 平均 | 19.4 | 16.4 | 13.2 | 366.5 | 27.1 | 26.2 | 36.3 | 9.5 | 13.5 | 3.5 | 12.0 | 11.7 | 3.0 | 59.8 |
| 2015 | 最大 | 45.7 | 38.1 | 33.3 | 551.1 | 52.4 | 51.1 | 65.6 | 20.9 | 37.9 | 7.2 | 32.4 | 31.9 | 6.6 | 101.1 |
| | 最小 | 4.0 | 14.5 | 7.0 | 297.4 | 10.2 | 9.6 | 22.0 | 2.4 | 7.0 | 1.2 | 4.7 | 4.1 | 1.3 | 15.9 |
| | 平均 | 18.6 | 22.7 | 15.4 | 447.7 | 27.8 | 26.8 | 41.5 | 10.4 | 17.0 | 3.5 | 12.4 | 12.0 | 3.5 | 66.3 |
| 2016 | 最大 | 51.6 | 38.4 | 33.3 | 740.9 | 46.6 | 44.7 | 76.6 | 19.6 | 38.4 | 10.6 | 25.6 | 24.9 | 7.0 | 103.4 |
| | 最小 | 4.0 | 7.2 | 7.5 | 217.4 | 13.0 | 11.8 | 20.4 | 2.6 | 8.1 | 1.9 | 7.4 | 7.2 | 1.8 | 23.7 |
| | 平均 | 23.5 | 16.8 | 20.1 | 461.3 | 28.9 | 27.6 | 41.5 | 10.8 | 20.6 | 4.2 | 12.5 | 12.0 | 3.8 | 62.4 |
| 2017 | 最大 | 73.1 | 24.6 | 28.0 | 683.9 | 43.2 | 42.5 | 73.6 | 18.6 | 23.9 | 6.7 | 21.0 | 20.5 | 22.7 | 102.2 |
| | 最小 | 4.1 | 8.8 | 6.3 | 260.0 | 12.7 | 11.2 | 22.1 | 3.7 | 11.3 | 0.5 | 2.0 | 1.5 | 2.1 | 31.7 |
| | 平均 | 25.4 | 16.8 | 17.7 | 477.1 | 26.2 | 25.1 | 43.4 | 10.5 | 17.3 | 3.9 | 12.1 | 11.8 | 5.0 | 64.5 |
| 2018 | 最大 | 51.1 | 23.4 | 32.3 | 752.7 | 46.1 | 44.6 | 70.8 | 19.8 | 38.0 | 28.0 | 26.8 | 25.9 | 9.5 | 85.8 |
| | 最小 | 3.8 | 6.2 | 6.5 | 335.7 | 14.1 | 13.1 | 19.2 | 3.8 | 13.1 | 2.5 | 6.2 | 5.7 | 2.5 | 22.4 |
| | 平均 | 21.6 | 14.9 | 18.5 | 520.7 | 27.2 | 25.9 | 38.6 | 12.1 | 20.5 | 5.9 | 14.2 | 13.7 | 4.1 | 55.7 |
| 5年間 平均値 | 平均 | 21.7 | 17.5 | 17.0 | 454.7 | 27.4 | 26.3 | 40.3 | 10.6 | 17.8 | 4.2 | 12.6 | 12.2 | 3.9 | 61.7 |
| 全国値 2016 | 最大 | 34.1 | 109.6 | 39.6 | 3510.8 | 83.5 | 81.0 | 53.7 | 152.1 | 161.7 | 6.1 | 39.9 | 37.9 | 21.0 | 134.8 |
| | 最小 | 2.3 | 5.7 | 5.5 | 12.0 | 16.8 | 15.7 | 5.9 | 1.9 | 10.8 | 1.1 | 1.4 | 1.0 | 1.2 | 23.2 |
| | 平均 | 13.8 | 29.8 | 23.1 | 234.5 | 34.6 | 31.5 | 27.7 | 36.9 | 50.6 | 3.3 | 7.4 | 6.3 | 6.2 | 55.1 |

であることを示す。

2014～2018年度の5年間平均値と全国平均値を比較すると、ガス状物質ではNH₃(g)濃度は高く、HNO₃(g)濃度は高かった。SO₂(g)濃度は低い値であった。粒子状物質でも前駆体であるガス状物質と同様の傾向であり、5年間平均値と全国平均値を比較するとNH₄⁺(p)、NO₃⁻(p)濃度は高く、SO₄²⁻(p)濃度は低かった。

3.2.1. 経年変化

図3にガス状物質濃度及び粒子状物質濃度の経年変化を示す。ガス状物質濃度はいずれの成分も2012年度頃まで減少傾向であったが、その後HNO₃(g)、NH₃(g)濃度は増加傾向に転じていた。SO₂(g)濃度は2015年度に高い値であったが、おおむね横ばい傾向であった。特にNH₃(g)濃度は2013年度以降の上昇が顕著であった。前橋においては畜産や農業による寄与が大きいとされ、既報（田子ら、2014）ではNH₃(g)濃度は2013年度までは減少していると報告されている。群馬県において耕地面積は減少傾向、家畜飼育数は概ね横ばい又は減少傾向（作物統計調査、畜産統計調査（農林水産省））であり、農業活動からの排出量が増えたとは考えにくい。近年のNH₃(g)濃度上昇の理由は定かではないが、今後も推移を注視する必要があると考えられる。

粒子状物質のSO₄²⁻(p)、NO₃⁻(p)、NH₄⁺(p)濃度は2012年度以降横ばい又は緩やかな増加傾向がみられた。

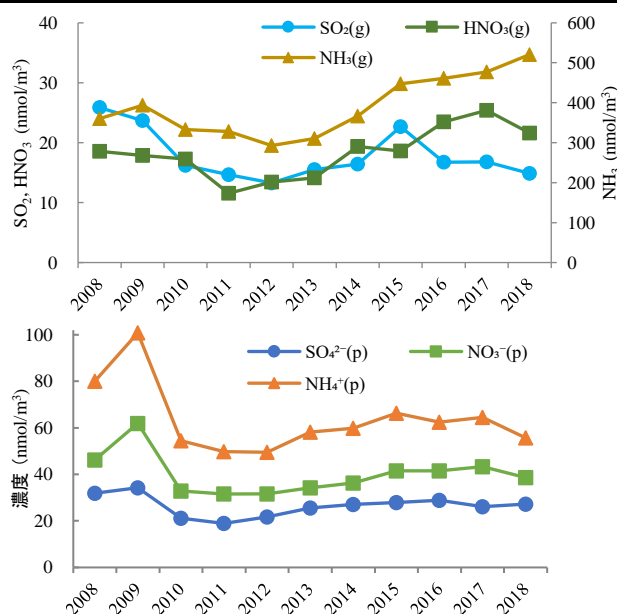


図3 ガス状物質濃度（上）及び粒子状物質濃度（下）の経年変化

3.2.2. 季節変動

図4にガス状物質濃度及び粒子状物質濃度の季節変動（2014～2018年度月間平均値）を示す。

SO₂(g)濃度は春夏に若干高い傾向がみられ、これは暖候期の海風による移流の影響を受けているものと考えられた（田子ら、2016）。

HNO₃(g)濃度は夏に高く、冬に低くなる顕著な変動を示した。夏には、光化学反応が活発になることにより、NO_xからHNO₃(g)への酸化が促進されることや半揮発性粒子であるNH₄NO₃などへの粒子化が起こりにくくなることによるものと考えられた。

NH₃(g)濃度は、春から夏に高く、冬に低い傾向がみられた。気温上昇により農地からの揮散量が増えることや、前述した粒子化が起こりにくくなるためであると考えられた（全国環境研協議会、2016）。

粒子状物質の SO₄²⁻(p)濃度は、SO₂(g)と同様に春と夏に高く、冬になると低くなる傾向がみられた。NO₃⁻(p)と NH₄⁺(p)濃度は、春に高く、夏と冬には低くなるが、11月頃にも濃度上昇を示す二山型の季節変動を示した。そこで、図5の全硝酸濃度（HNO₃(g) + NO₃⁻(p)）と粒子化率の変動を見ると、全硝酸濃度は春から夏にかけて高く、12月～1月に最も低く変動し、粒子化率は秋から春に高く、気温の高い夏に低くなる変動を示した。このことから春に高濃度となる理由として、春は夏に比べて粒子化率が高く、全硝酸濃度も高いため、HNO₃(g)と前橋に豊富に存在する NH₃(g)が反応して粒子形成が進むことが考えられた。このことは熊谷ら（2010）

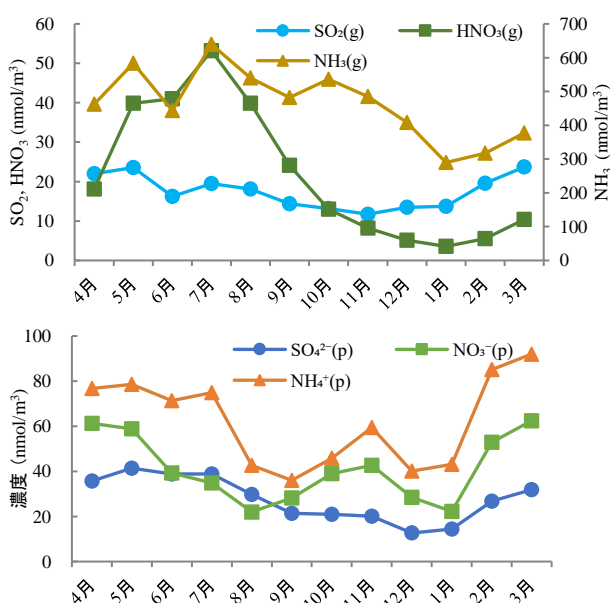


図4 ガス状物質濃度（上）及び粒子状物質濃度（下）の季節変動（2014～2018年度月間平均値）

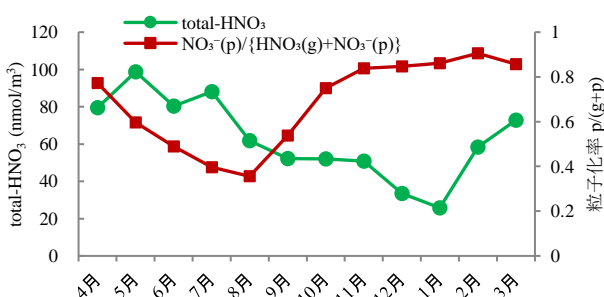


図5 全硝酸濃度及び粒子化率の季節変動

によって報告されている結果と同様であった。また、11月頃に極大を示すのは全硝酸濃度が比較的高く、粒子化率も高いためであると考えられた。すなわち、NO₃⁻(p)と NH₄⁺(p)濃度は全硝酸濃度と粒子化率の関係により変動するものと考えられた。

4.まとめ

経年変化について、降水の pH は上昇傾向、主要イオン成分である nss-SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺は減少傾向が見られ、降水の汚染物質は近年減少していた。一方で、HNO₃(g)、NH₃(g)は2013年度頃より増加傾向、NO₃⁻(p)、NH₄⁺(p)も緩やかな増加傾向であり、今後の濃度推移に注視する必要がある。

季節変動について、降水の nss-SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺濃度は春に高く、降水量の多い夏でも比較的高濃度であり、暖候期の光化学反応や NH₃(g)の増加、首都圏からの移流等の影響によるものと考えられた。SO₂(g)と SO₄²⁻(p)は暖候期に若干高く、HNO₃(g)と NH₃(g)は夏に高い傾向が見られた。NO₃⁻(p)と NH₄⁺(p)は春と11月頃に高くなる二山型の特徴的な変動をし、これは全硝酸濃度と粒子化率の関係による結果であると考えられた。

文献

全国環境研協議会酸性雨広域大気汚染調査研究部会. 2018. 第6次酸性雨全国調査報告書（平成28年度）. 全国環境研会誌. **43(3)**:79-119.

田子博, 一条美和子. 2014. 前橋における酸性雨調査. 群馬県衛生環境研究所年報. **46**:33-37.

全国環境協議会. 2003. 第3次酸性雨全国調査報告書（平成11～13年度のまとめ）. 全国環境研会誌. **28**:2-196.

環境省. 2001. 湿性沈着モニタリング手引き書 第2版.

熊谷貴美代, 飯島明宏, 田子博, 小澤邦壽, 坂本和彦. 2010. 群馬県平野部および山岳部における微小粒子状物質の季節特性. 大気環境学会誌. **45**:10-20.

田子博, 木村真也, 一条美和子, 齊藤由倫, 熊谷貴美代. 2016. 群馬県における無機ガス調査. 群馬県衛生環境研究所年報. **48**:38-43.