

田子 博 一条美和子

## Acid Deposition Monitoring in Maebashi

Hiroshi TAGO, Miwako ICHIJO

前橋における酸性雨の長期的挙動と全国と比較しての特徴について考察した。硫酸、硝酸およびアンモニアといった人為汚染の主要成分が減少する一方、天然成分のカルシウムやナトリウムはほとんど変化がなかった。とくに含硫黄成分の減少幅が大きく、その結果汚染物質の N/S 比は 2 を越え、これは全国的に見て最高レベルとなった。これらの人為汚染物質の減少は、自動車排ガス規制や農業からの排出の減少によってもたらされたと考えられたが、2010 年以降はほぼ横ばいとなっていた。

また、降水中の各主要イオン成分が減少したことで、炭酸水素イオンが降水成分のイオンバランスへ与える影響が相対的に大きくなった。

Key words : 二酸化硫黄 Sulfur dioxide, 窒素酸化物 Nitrogen oxides, アンモニア Ammonia, イオンバランス Ion balance

## 1. はじめに

日本における酸性雨の問題は 1980 年代から 90 年代にかけてピークを迎え、樹木の立ち枯れとの関連から様々な議論が行われてきた (Sekiguchi *et al.*, 1986, 井川, 1999)。しかしながら、樹木の立ち枯れと酸性雨の直接的な因果関係は明らかになったとは言えず、その後徐々に酸性雨は改善に向かったこともあり、この問題が解決したとは言えないまでも、世間で取り上げられることは少なくなった。

群馬県においても、前橋で pH2.86 という非常に酸性度の高い雨が降った (関口ら, 1983) こともあり、県内 10 カ所以上で降水のモニタリングを行っていたが、その後調査は段階的に縮小され、現在では前橋で行われているのみである。このように降水のモニタリングは縮小傾向にあるものの、全国 53 機関が参加している全国環境研協議会が行っている全国調査 (以下、全環研調査とする) は第 5 次調査を数え (全国環境研協議会, 2013)、群馬県もこれに参加している。この中で乾性沈着量の評価を目的に行われている無機ガス調査は、今般問題となっている PM<sub>2.5</sub> の前駆体でもあるため、その面から

も注目すべき物質であると言える。

本報では主として 2008~2013 年度の前橋における降水成分ならびにガス/エアロゾルの濃度について報告する。なお、これ以降は特に断りの無い限り酸性雨とは降水とガス/エアロゾルを合わせたものを指す。

## 2. 調査方法

### 2.1. 試料採取

酸性雨は前橋市郊外にある群馬県衛生環境研究所の屋上 (地上約 20 m) で採取した。降水は自動開閉式の採取装置を用い、wet only のサンプリングで、ヒーターを装備しているため、雪も支障なく採取できる。原則として 2 週間分の降水を一括して分析した。

ガス/エアロゾルは濾紙を 4 段に重ねたフィルターパック (FP) 法を用い (全国環境研協議会, 2003)、1 段目 (F<sub>0</sub>) で粒子状物質を、2 段目 (F<sub>1</sub>)、3 段目 (F<sub>2</sub>) および 4 段目 (F<sub>3</sub>) で酸性ガスとアンモニアガスを採取した。大気の吸引流速は約 2 L/min とし、2 週間でおおよそ 40 m<sup>3</sup> の空気を捕集した。

### 2.2. 測定対象物質と分析

降水は採取後直ちに pH および 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主要イオン (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>) を測定した。また、必要に応じて滴定法 (EANET、2010) を用いて HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> も測定した (2013 年度のみ)。HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> を測定する目的は分析精度管理上の必要性からで、イオンバランスが大きく崩れた場合にのみ行った。

ガス/エアロゾルは FP 法により採取した濾紙を 20 ml の超純水、(F<sub>2</sub> のみ 0.05% 過酸化水素水) で抽出 (超音波洗浄器で 15 分、続いて震とう器で 20 分) した。抽出液を濾過後、イオンクロマトグラフによって主要イオンを測定し、大気中ガス濃度に換算した。

### 3. 結果および考察

#### 3.1. 降水

##### 3.1.1. 精度管理

測定値の信頼度の評価は全環研調査の手法 (全国環境研協議会、2013) をそのまま利用し、イオンバランス (R<sub>1</sub>) および電気伝導率バランス (R<sub>2</sub>) によって行った。多くの試料において R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> とともに許容範囲内に収まっていたが、R<sub>1</sub> については、一部逸脱する試料もあった。これらの試料は共通して高 pH (概ね 5.5 以上) であり、R<sub>1</sub>>0 (すなわち、陽イオンが陰イオンより多い)、R<sub>2</sub> は許容範囲内であるものの、R<sub>2</sub><0 (すなわち、イオン濃度の実測値が EC から計算された値より小さい) という特徴が見られた。このことから、これらの試料においては陰イオンを過小評価していると考えられた。

許容範囲を逸脱した検体について再分析を行ったが、全ての試料において得られた測定値は元の値と同等と見なせた。さらに当研究所は年 1 回、外部精度管理を受けており、ここ数年は問題点を指摘されていないことから、それぞれの分析値は信頼に足るものと考えられた。

以上のことから、測定対象とした主要イオン以外の陰イオンの存在がイオンバランスに影響している可能性が高く、炭酸水素イオンの存在が強く疑われた。そこで、2013 年度に採取され、イオンバランスが許容範囲外となった試料

について炭酸水素イオンの測定を行った。炭酸水素イオン濃度は 10.6~28.7 μmol/L であり、この結果を考慮すると、該当した全ての試料 (試料量が少なく、炭酸水素イオンが分析不能であったものを除く) について、イオンバランスが改善され、許容範囲に収まった。このことから、イオンバランスの偏りは炭酸水素イオンが原因であると判断した。

通常 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> が許容範囲外の場合には測定値の信頼性が疑われ、解析から除く場合もあるが、上記のことから、本論ではイオンバランスが許容範囲外の試料であっても、主要イオン等の推移を考察するには支障がないと判断した。2013 年度以外の試料については、炭酸水素イオンの測定を行っていないが、本論では 2013 年度と同様と見なすこととし、全ての測定値を解析対象とした。

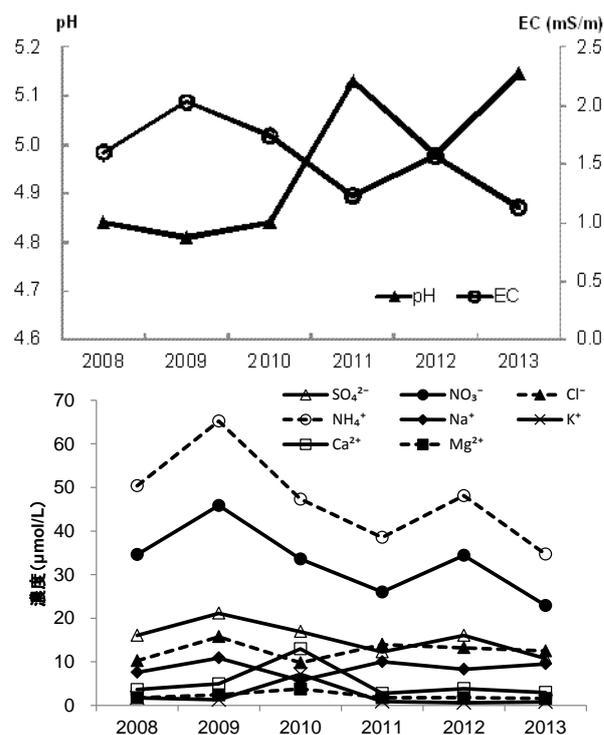


図 1 降水中の pH、EC (上段) および各イオン成分 (下段) 濃度の推移

##### 3.1.2. 経年変化

図 1 に降水成分の推移を示す。pH は上昇傾向、EC は低下傾向であった。また、降水の酸性化 (汚染) に寄与する硫酸および硝酸イオン、そのカウンターイオンであるアンモニウムイオンはいずれも同じ挙動を示し、年々減少傾向に

表 1 前橋と全国における降水中の各成分濃度（前橋は 2008～2013 年度、全国は 2011 年度、平均は加重平均値）  
EC : mS/m、各イオン :  $\mu\text{mol/L}$

		pH	EC	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{NH}_4^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$
前橋	最大	5.14	2.03	21.1	45.9	15.8	65.2	10.9	7.2	13.0	3.8
	最小	4.81	1.13	10.8	22.9	9.8	34.7	5.7	0.6	2.7	1.6
	平均	4.95	1.55	15.5	32.7	12.3	47.1	8.4	2.3	5.5	2.2
全国	最大	5.98	11.54	48.7	34.0	817.6	73.8	711.6	15.9	22.5	80.8
	最小	4.52	0.72	6.0	6.3	5.2	6.7	3.3	0.5	1.0	0.9
	平均	4.76	2.30	17.4	15.0	85.2	17.7	73.5	2.5	5.1	8.7

あった。図には示さないが、降水量は横ばいないし減少傾向であり、これらのイオン成分濃度の低下は多量の降水による希釈効果のためではないと考えられる。実際に、自然由来が多いナトリウム、カルシウム、マグネシウムの各イオンはほぼ横ばいであることもそれを支持している。

以上から前橋の大気は汚染成分が減少し、清浄になってきたと言える。これについては、3.2 節でも触れる。

### 3.1.3. 前橋での降水の特徴

表 1 に 2008～2013 年度の降水分析結果をまとめた。比較のため全国環境研協議会（2013）が実施した全国の値（2011 年度）も掲載した。表 1 の全国の値は調査した全 66 地点（含前橋）中での最大、最小、平均である。前橋はこれらの測定地点の中でも海岸からの距離が遠いため、海塩由来成分濃度が少ない。硫酸イオンは海塩の影響を考慮してもほぼ全国平均値であるのに対し、硝酸イオンおよびアンモニウムイオンが高い。

硝酸イオンについては東京湾沿岸部での窒素酸化物排出量が多く、移流中に大気中でこれが硝酸に変化すると考えられており、関東内陸部では軒並み高濃度となっていた。アンモニウムイオンについてはより局地的な影響が強く、畜産や畑作農業のさかんな赤城山南麓地域の影響が大きいと思われた。これらの特徴は 3.2 節で述べる大気中のガスやエアロゾル濃度でも明確であり、大気の状態が降水にはっきりと反映されていた。

硫酸イオンと比較して、硝酸イオンが高いという結果、降水中の両者のイオン比率（N/S 比）は 2.1 と非常に高くなっている、全国的に

も N/S 比が 2 を越える地点はほぼ関東内陸部に限られており、前橋の大きな特徴と言える。

## 3.2. ガス状物質およびエアロゾル

### 3.2.1. 経年変化

図 2 に無機ガス濃度の推移を示した（参考までに解析期間以前のデータも掲載した）。全てのガス濃度が減少傾向にあり、とくに 2008 年度までの減少幅が大きい。

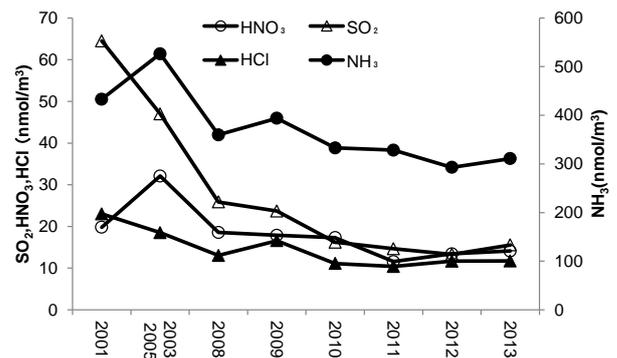


図 2 前橋におけるガス状物質濃度の推移

環境省（2013）によると、軽油中の硫黄濃度の規制が、2004 年度には 500 ppm から 50 ppm へ、さらに 2007 年度には 10 ppm へと大幅に強化されてきた。二酸化硫黄の濃度がこの規制と連動するように減少していることから、規制の効果が大気中二酸化硫黄濃度に現れたと考えられる。硝酸ガスについては、オフロード車規制等、自動車排ガスに係わる種々の規制が窒素酸化物排出量の減少に寄与し、その結果が現れたのかも知れない。

一方、アンモニアについては畜産や畑作等の農業からの寄与が減少したのが濃度低下の一因と考えられる。農林水産省畜産統計調査 (<http://www.maff.go.jp/j/tokei/kouhyou/tikusan/index.html#>)によると、群馬県内における家畜（牛、豚、鶏）飼育数は横ばいあるいはやや減

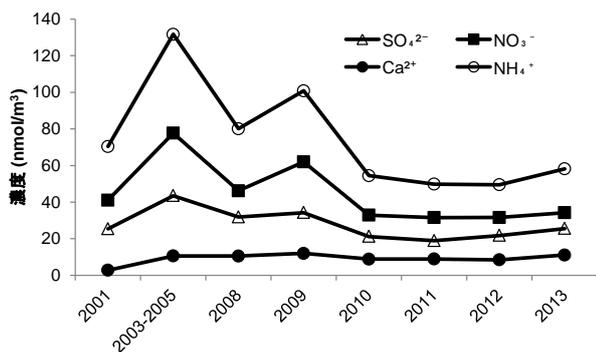


図 3 前橋におけるエアロゾル中主要成分濃度の推移

少傾向にあることに加え、1999年に地下水保全を主目的として制定された家畜排泄物法（2004年完全施行）により、家畜糞尿の取り扱いが適正化された効果が現れているのかも知れない。主目的は地下水の保全ではあるが、これにより野放図に野積みされていた家畜排泄物はたとえ一部であっても、着実に処理施設に投入されるようになったり、保管・管理が適切に行われるようになったりして、結果として大気中へのアンモニアの揮散も減少したと考えられるからである。また、施肥に関しても地下水保全や生産コスト削減の観点から、その量を減少させる傾向があることもアンモニアガス減少の一助となっているであろう。ただし、群馬県における施肥量の減少を裏付けるデータは見つからなかった。

そうした動きが一段落ついた最近では、ガス状物質はほぼ横ばいになっているのは、それを反映しているのではないだろうか。2011年の原子力発電所の事故以降、火力発電が急増しているが、今のところ群馬県の大気環境にその影響は見られていない。

表 2 前橋と全国におけるガス状物質濃度（評価年度は表 1 と同じ） nmol/m<sup>3</sup>

	SO <sub>2</sub>	HNO <sub>3</sub>	HCl	NH <sub>3</sub>	
前橋	最大	25.9	18.6	16.6	393.8
	最小	13.3	11.6	10.4	292.9
	平均	18.2	15.5	12.4	336.4
全国	最大	116.3	30.8	34.9	2681
	最小	10.8	2.3	5.9	14.9
	中央	33.0	11.6	21.6	98.6

図 3 にはエアロゾルの主要成分濃度の経年変化を示した。前駆体であるガス濃度と類似した挙動を示している。天然由来が多いと思われるカルシウムイオンについては一定の値で変動が小さかった。

どの成分についても、ガスと比較して濃度の低下幅は小さく、とくに硫酸エアロゾルでは 2001 年度と 2013 年度の濃度がほぼ同じであり、同期間での二酸化硫黄濃度が 1/4 程度まで低下したのと対照的であった。

このことと、アンモニアガスは酸性ガスを中和するのに十分に過剰に存在すること、硫酸エアロゾルは硝酸エアロゾルと異なり不可逆的に粒子化することを考えると、前橋で観測された硫酸エアロゾルが主としてその場で生成したとは考えにくく、相当量が外部からエアロゾルの形で流入していると思われる。二酸化硫黄濃度の低下は火山の影響が大きい地域を除けば全国的な現象（全国環境研協議会、2013）であるから、この場合外部とは国外、すなわち越境汚染の影響が無視できないと考えられる。

### 3.2.2. 前橋のガス/粒子の特徴

表 2 にガス状物質濃度を、表 3 にエアロゾル中イオン成分濃度をそれぞれまとめた。全国値は表 1 と同様、全国環境研協議会（2013）がとりまとめたものを使用した（測定地点数：36）。全国における二酸化硫黄とアンモニアについては、特異的な発生源近傍（それぞれ、火山、畜舎）での測定値が含まれており、平均値がこれに大きく引張られていたため、ガス状物質は中央値を記載した。

前橋ではアンモニアガス濃度が高い一方、二酸化硫黄や硫酸エアロゾルといった含硫黄成分濃度が低い。アンモニアガス濃度が高いのは測定地点の赤城山南麓が畜産の盛んな地域である（測定地点近傍には畜舎は存在しないため、特定の畜舎の影響ではない）ためであろう。

硝酸ガスについては全国平均（中央値）に近い一方で前述したように、硝酸エアロゾルは全国と比較しても高かった。これは相当量の硝酸ガスが周辺の高いアンモニアガスによって中和されているためと考えられ、前橋における硝酸

表 3 前橋と全国におけるエアロゾル中イオン成分濃度（評価年度は表 1 と同じ）  
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>
前橋	最大	34.3	62.0	15.6	100.8	17.6	4.8	12.0	3.8
	最小	18.9	31.6	8.4	49.5	10.9	2.9	8.5	2.5
	平均	25.6	39.8	11.4	65.5	13.9	3.8	10.0	2.9
全国	最大	65.5	66.0	263.0	104.1	155.3	7.8	67.4	24.3
	最小	18.9	6.3	1.1	26.1	10.2	2.0	1.4	1.5
	平均	40.4	29.9	37.2	66.3	46.6	4.0	11.7	6.3

## 文献

ガスによる汚染は実際には少なくないと思われる。前橋だけでなく、アンモニアガス濃度が高い地域において、同様の傾向が報告されている（横山、2014）。降水と同様に汚染物質の N/S 比が非常に高く、窒素による汚染が大きいのが前橋の特徴といえる。

## 4. まとめ

前橋における酸性雨は長期的に改善方向にあったが、ここ数年は横ばいであった。降水に含まれる硫酸や硝酸といった汚染物質濃度が低くなったため、降水中のイオンバランスに炭酸水素イオンが及ぼす影響が無視できない場合が多くなってきた。

前橋における酸性雨の主因は硝酸であり、N/S 比が高いのが前橋（関東内陸部）の特徴である。二酸化硫黄濃度は大きく低下したのに対し、硫酸エアロゾル濃度の減少は小さかったことから、越境汚染の影響が疑われた。

硝酸対策については、二酸化窒素の環境基準が全国的にほぼ達成されたこともあり、早急な改善は望めないかも知れない。しかしながら、電気自動車の普及等、改善の余地は残されており、今後の濃度推移が注目される。

EANET, 2010: Technical Manual for Wet Deposition Monitoring in East Asia -2010. pp. 48-51.

井川学、1999: 酸性降下物と生態系影響 丹沢・大山における森林衰退と酸性霧、環境科学会誌、**12**、233-240.

環境省、2013: 平成 25 年版環境白書・循環型社会白書・生物多様性白書、pp.229-231.

関口恭一、狩野和男、氏家淳雄、1983: 前橋市に降った pH2.86 の雨について、大気汚染学会誌、**18**、1-7.

Sekiguchi K., Hara Y., Ujiye A., 1986: Dieback of Cryptomeria japonica and distribution of acid deposition and oxidant in Kanto District of Japan, *Environ. Technol. Lett.*, **7**, 263-268.

横山新紀、2014: 千葉県における窒素化合物実態調査、全国環境研会誌、**29**、31-38.

全国環境研協議会、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.

全国環境研協議会、2013: 第 5 次酸性雨全国調査報告書（平成 23 年度）、全国環境研会誌、**38**、84-126.