

## 神奈川県における酸性降水物の経年的動向 (第2報)

小山恒人  
(大気環境部)

### Annual trend of acid precipitation in Kanagawa Prefecture (Part. 2)

Tsuneto KOYAMA  
(Air Quality Division)

キ - ワ - ド : 酸性沈着量, ろ過式採取法, 地域分布, 経年変化,  $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$  当量比

#### 1. はじめに

酸性雨による環境汚染は, 大気汚染物質の国境を越えた長距離輸送に起因するものとして国際的な問題となっている<sup>1)</sup>。特に近年では, 東アジア地域でのめざましい経済成長に伴うエネルギー - 消費量の増加による深刻な大気汚染が懸念されており, 東アジア地域における国際的な酸性雨対策への取り組みとして, 2000年1月から「東アジア酸性雨モニタリングネットワーク」が本格稼働した。

我が国の状況については, 環境省ではこれまで, 酸性雨による生態系への影響については明確な兆候はみられていないが, 現状程度の酸性雨が継続した場合, 将来顕在化する恐れもあり, 引き続き酸性雨による影響の未然防止に努めていくことが極めて重要であるとしている<sup>2)</sup>。

前報<sup>3)</sup>では, 神奈川県内で1991年度から1996年度までの6年間継続した酸性降水物調査の結果により, イオン成分沈着量の地域的, 経年的な変化について検討した。その中で,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  沈着量が, 東部地域で多いこと, 東部, 中部地域では西部地域と比べ, 酸性成分が中和される割合が高いのに対して, 西部地域では中和成分の供給が少なく, 最初に生成した酸として残存する可能性の高いこと, また, 1992年度から1993年度にかけてみられた  $\text{ss-SO}_4^{2-}$  沈着量や  $\text{SO}_2$  濃度の減少傾向は, 軽油中の硫黄分の低減効果が, 環境中に反映されたと考えられたこと等を報告した。

本報では, 1997年度から2001年度までの5年間の状況について報告する。この5年間では, 更に軽油中の硫黄分の低減が実施されたが, 一方, 2000年8月頃より三宅島噴火による火山ガスの環境への影響が懸念されている。

#### 2. 調査方法

県内の6地点で, 1997年度から2001年度の5年間

の調査期間に, ろ過式採取装置 (環境庁酸性雨等調査マニュアル<sup>4)</sup>) により, 酸性降水物の実態調査を実施した。

##### (1) 調査地点

酸性降水物を採取した地点を図1に示した。前報では酸性降水物の採取地点は県内23地点で行った調査結果 (1990年6月～1993年3月)<sup>5)</sup> により地域区分し, 都市域6地点と山間部1地点を選んだが, 今回の採取地点は都市域の6地点とした。東部地域は臨海部の県庁 (横浜), 三浦半島沿岸部の横須賀, 中央地域は相模湾沿岸南部の平塚, 内陸中部の厚木, 北部の相模原, 西部地域は小田原である。これらの地点は平塚を除きいずれも一般環境大気測定局の設置場所である。

##### (2) 試料の採取と分析方法

酸性降水物の採取<sup>6)</sup> に使用したろ過式採取装置は, 採取口 - ト (口径18cm, 深さ25cmのポリエチレン製) と採取びん (5～10 ポリエチレン製) の間にメンブランフィルタ (ミロア, 直径47mm, ポアサイズ 0.8  $\mu\text{m}$ ) 装着のフィルタ - リタ - を接続したものである。常時開放型のこの簡易装置は, 降水による湿性降水物 (湿性沈着) と

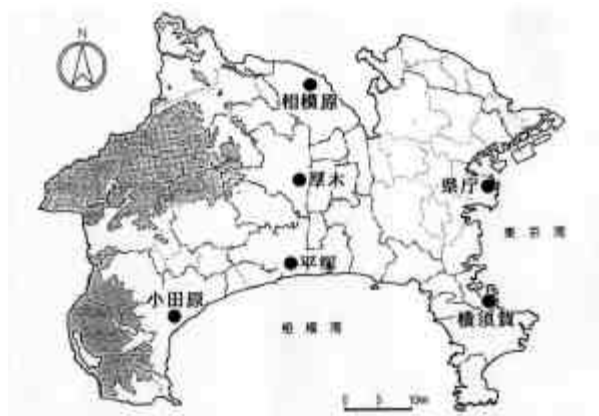


図1 酸性降水物の採取地点

ともに、非降水時においては、ガス状物質や粒子状物質などによる乾性降水物（乾性沈着）が採取される。

ろ過式採取装置は各地点の建物の屋上に、採取口 - ト部の高さが約1.5mになるように設置した。酸性降水物は、1ヶ月ごとにバルク（貯留）試料として採取した。

採取したバルク試料（ろ液）について、液量を測定後、導電率（EC）、pH測定とともに、陽イオン（ $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ ）と陰イオン（ $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ ）をイオンクロマトグラフィ - により分析した。

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 イオン成分沈着量の地域分布

表1に各地点における1997年度から2001年度までのイオン成分の年間沈着量及びその平均値を示した。各地点におけるイオン成分沈着量は月毎のバルク試料のイオン成分濃度とろ液量から求めた降水量との積で月間量を算出し、これを年度毎に（4月から翌年の3月まで）積算して年間量とした。

$\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ については、 $\text{Na}^+$ のすべてを海塩由来として海塩組成<sup>7)</sup>より海塩由来の部分（sea salt, ss-）を求め、その部分を全体から差し引き、非海塩由来部分（non-sea salt, nss-）として区分した。算出した非海塩由来の沈着量が負の場合には沈着量を0とし、すべてが海塩由来によるものとした。

6地点の年間降水量は、890～2090mmであり、相模原、小田原で多め、平塚、県庁で少なめであった。ECは15～57  $\mu\text{S}/\text{cm}$ の範囲であり、東部地域の横須賀、県庁で高めであった。pHは4.49～5.22の範囲であり、約半数のデータが4.6以下であった。EC及びpHは降水量で重み付けした加重平均値である。

##### (1)陽イオン沈着量

$\text{H}^+$ 年間沈着量は6～51 $\text{meq}/\text{m}^2$ の範囲であり、相模原、小田原では調査期間中の平均が40 $\text{meq}/\text{m}^2$ を超えていた。中和物質である $\text{NH}_4^+$ 年間沈着量は20～120 $\text{meq}/\text{m}^2$ の範囲であり、調査期間中の平均は横須賀、厚木、相模原で60 $\text{meq}/\text{m}^2$ を超えていたが、西部の小田原では37 $\text{meq}/\text{m}^2$ と少ない地域分布を示した。

海塩由来と考えられる $\text{Na}^+$ 年間沈着量は35～270 $\text{meq}/\text{m}^2$ の範囲であり、東部沿岸部の横須賀における2001年度に年間沈着量が最も多かった。横須賀では調査期間中の平均値は150 $\text{meq}/\text{m}^2$ と多く、他地点の2～3倍の年間沈着量であった。中部地域では平塚、厚木、相模原の順に（内陸に入るにつれ）減少しており海洋からの影響を示す地域分布といえる。 $\text{nss-Ca}^{2+}$ は、 $\text{NH}_4^+$ とともに主な中和物質であるが、多くは道路ダストや黄砂などからの乾性沈

着により供給されているものと考えられる<sup>7)8)9)</sup>。

$\text{nss-Ca}^{2+}$ 年間沈着量は15～124 $\text{meq}/\text{m}^2$ の範囲であり、調査期間中の平均によると東部地域の県庁、横須賀で多く、西部地域の小田原で少なかった。

$\text{Mg}^{2+}$ 及び $\text{K}^+$ の年間沈着量は、海塩由来部分が相当量含まれており、各地点の調査期間中の平均では、 $\text{Mg}^{2+}$ 沈着量は71～93%、 $\text{K}^+$ 沈着量は35～55%が海塩由来と算出された。非海塩由来の年間沈着量は $\text{Mg}^{2+}$ が1.6～5.9 $\text{meq}/\text{m}^2$ 、 $\text{K}^+$ が1.4～3.2 $\text{meq}/\text{m}^2$ の範囲であった。

陽イオン年間沈着量について前回の6年間（1991～1996年度）と今回の5年間（1997～2001年度）の6地点の平均値を比べると $\text{Na}^+$ は13 $\text{meq}/\text{m}^2$ の増加、 $\text{nss-Ca}^{2+}$ は5.6 $\text{meq}/\text{m}^2$ の減少であり、その他では1 $\text{meq}/\text{m}^2$ 程の違いであった。

##### (2)陰イオン沈着量

$\text{nss-SO}_4^{2-}$ 年間沈着量は27～139 $\text{meq}/\text{m}^2$ の範囲であり、調査期間中の平均値は東部の横須賀、県庁で88,73 $\text{meq}/\text{m}^2$ と多かった。内陸部の相模原、厚木では60 $\text{meq}/\text{m}^2$ を超えていたが、沿岸部の平塚、小田原では50 $\text{meq}/\text{m}^2$ 以下となる地域分布であった。 $\text{NO}_3^-$ 年間沈着量は24～83 $\text{meq}/\text{m}^2$ の範囲であるが、調査期間中の平均では34～48 $\text{meq}/\text{m}^2$ の範囲となり地域差は小さい。 $\text{Cl}^-$ 沈着量のほとんどは海塩由来と考えられ、 $\text{Na}^+$ 沈着量と同様の地域分布となっているが、過剰分である $\text{nss-Cl}^-$ 沈着量は5年間の平均で3.1～15 $\text{meq}/\text{m}^2$ の範囲であった。

陽イオンと同様に前回と比べると、今回では $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 年間沈着量が6.1 $\text{meq}/\text{m}^2$ の増加、 $\text{NO}_3^-$ 年間沈着量が0.3 $\text{meq}/\text{m}^2$ の増加、 $\text{nss-Cl}^-$ 年間沈着量が6.6 $\text{meq}/\text{m}^2$ の減少であった。

##### (3)各種イオン成分沈着量間の関連

表2に、各地点における調査期間中のイオン成分沈着量の平均値から、酸性化現象を考慮する際に重要な指標となる酸と塩基に関する当量比などを求めた。

$\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 比は、東部地域（県庁、横須賀）では0.53～0.59、中部地域（平塚、厚木、相模原）では0.72～0.77、西部地域（小田原）では0.86であった。これは従来同様に酸性化への寄与として東部地域では $\text{nss-SO}_4^{2-}$ が大きく、一方、西部地域では $\text{NO}_3^-$ の方が大きい地域特性が認められた。

$\text{NH}_4^+$ 及び $\text{nss-Ca}^{2+}$ はともに酸を中和する主な成分であり、 $\text{NH}_4^+/\text{nss-Ca}^{2+}$ 比が1よりも小さい東部地域の県庁では $\text{nss-Ca}^{2+}$ が、横須賀では同程度、その他の地点では $\text{NH}_4^+$ の方が中和物質として寄与が大きかった。

各地点における海塩の主要成分である $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$ 比は1.21～1.41（平均1.32）と海水中（1.18）と比べて大きく、非海塩由来の $\text{Cl}^-$ の寄与によるものと考え

表1 各地点における年間イオン成分沈着量（1997年度～2001年度）

地点	年度	降水量 mm	pH	EC μS/cm	イオン成分沈着量 (meq/m <sup>2</sup> /年)											
					H <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	n-Ca <sup>2+</sup>	n-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	n-Cl <sup>-</sup>
県庁	1997	910	4.52	45	27	43	3.4	74	69	24	87	52	104	66	78	17
	1998	1730	4.52	35	30	42	3.8	58	58	18	79	43	73	56	72	4.6
	1999	890	4.89	30	12	20	2.6	61	59	18	57	31	76	56	49	4.2
	(2000)	1410	4.72	38	26	55	4.5	55	80	21	98	41	87	77	92	23
	4年間の平均沈着量					24	40	3.6	62	67	20	80	42	85	64	73
横須賀	1997	1440	4.80	34	23	45	5.0	151	73	35	99	43	180	66	81	29
	1998	1650	4.64	31	38	75	5.8	138	48	30	87	41	149	42	70	0
	1999	1100	4.97	28	12	22	6.0	103	40	23	55	24	126	35	42	5.3
	2000	1290	4.52	38	40	71	3.3	82	70	25	118	52	131	66	108	34
	2001	1670	4.54	57	48	105	11	274	137	71	173	66	346	124	139	24
5年間の平均沈着量					32	64	6.2	150	74	37	106	45	186	67	88	13
平塚	1997	1120	4.96	27	12	48	2.9	79	45	22	56	41	107	42	47	14
	1998	1570	4.86	23	22	52	3.4	109	31	19	50	36	113	26	36	0
	1999	1070	5.22	19	6.4	28	2.6	57	31	14	34	27	69	28	27	1.6
	2000	1450	4.50	32	46	36	3.4	62	48	18	81	32	103	45	74	31
	2001	1210	4.58	36	31	42	2.7	98	36	25	69	32	123	32	57	7.8
5年間の平均沈着量					23	41	3.0	81	38	20	58	34	103	34	48	11
小田原	1997	1590	4.59	24	40	36	3.2	66	29	19	56	54	80	26	48	3.0
	1998	1910	4.77	18	32	64	2.7	76	30	19	47	38	74	27	38	0
	1999	1610	4.70	18	32	28	1.9	41	20	9.6	35	32	49	15	30	1.0
	2000	1540	4.51	23	50	20	2.1	41	29	12	65	27	58	28	60	11
	2001	1530	4.49	31	49	39	4.1	77	22	19	58	31	92	18	48	1.1
5年間の平均沈着量					41	37	2.8	60	26	16	52	36	71	23	45	3.2
厚木	1997	1810	4.57	35	48	121	3.9	84	71	27	123	83	135	67	112	36
	1998	1470	4.83	23	22	61	3.0	83	31	16	53	41	88	27	43	0
	1999	1320	5.05	15	12	38	2.5	35	32	10	37	31	47	31	33	6.1
	2000	1410	4.54	26	40	37	2.2	39	42	12	75	30	67	40	70	21
	2001	1260	4.60	34	31	55	3.7	76	42	20	75	35	99	39	66	10
5年間の平均沈着量					31	62	3.1	63	44	17	73	44	87	41	65	15
相模原	1997	1580	4.68	27	33	68	2.7	54	48	16	70	63	66	45	64	2.1
	1998	2090	4.72	21	39	84	3.8	72	41	17	61	60	78	37	52	0
	2000	1600	4.49	26	51	40	4.4	35	52	12	84	29	64	51	80	23
	2001	1720	4.59	27	44	57	2.2	48	42	15	81	42	65	40	75	8.5
	4年間の平均沈着量					42	62	3.3	52	46	15	74	49	68	43	68

注1) 県庁の2000年3月及び2001年度、相模原の1999年度は欠測。 注2) 降水量は雨量より算出。 n-=nss-

表2 各地点におけるイオン成分沈着量間の当量比（1997年度～2001年度の平均値）

地点	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /n-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /n-Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup> /Na <sup>+</sup>	(NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> +n-Ca <sup>2+</sup> ) /NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> +n-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	TC /TA	陽イオン構成比率%*			陰イオン構成比率**		
						H <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	n-Ca <sup>2+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	n-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	n-Cl <sup>-</sup>
県庁	0.59	0.62	1.38	0.91	1.01	18.3	30.5	51.2	33.7	57.5	8.8
横須賀	0.53	1.01	1.27	0.96	1.11	19.7	38.4	41.9	31.9	60.6	7.5
平塚	0.77	1.25	1.30	0.94	1.10	22.0	42.4	35.6	39.1	51.5	9.4
小田原	0.86	1.70	1.21	0.75	1.22	41.1	36.3	22.6	43.7	53.0	3.3
厚木	0.72	1.54	1.41	0.96	1.12	22.7	46.1	31.2	37.0	52.8	10.2
相模原	0.77	1.49	1.37	0.91	1.19	28.6	41.8	29.6	39.5	54.1	6.4
平均値	0.71	1.27	1.32	0.91	1.13	25.4	39.3	35.3	37.5	54.9	7.6

n-=nss-, TC=(H<sup>+</sup>+NH<sub>4</sub><sup>+</sup>+n-Ca<sup>2+</sup>), TA=(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>+n-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>+n-Cl<sup>-</sup>), (H<sup>+</sup>+NH<sub>4</sub><sup>+</sup>+n-Ca<sup>2+</sup>=100%), (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>+n-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>+n-Cl<sup>-</sup>=100%)

えられるが、前回(平均1.52)と比べると小さい。

NO<sub>3</sub><sup>-</sup>とnss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は、大気中で前駆物質から酸として生成され、その一部が中和され、中和物質から生成するNH<sub>4</sub><sup>+</sup>やnss-Ca<sup>2+</sup>と存在するものと考えられる。(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>+nss-Ca<sup>2+</sup>)/(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>+nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)比は、各地点とも1以下であるが、小田原(0.75)では他地点(0.91~0.96)と比べ小さく、中和物質の供給が少なく、酸として残存性の高いことが示された。

次に、3種のイオン(H<sup>+</sup>+NH<sub>4</sub><sup>+</sup>+nss-Ca<sup>2+</sup>)と3種の陰イオン(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>+nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>+nss-Cl<sup>-</sup>)の比は、各地点とも1.01~1.22とよく一致したイオンバランスであり、各々3種のイオン成分による構成比率を求めた。陽イオンは前回の調査と同様に、東部地域(県庁、横須賀)ではnss-Ca<sup>2+</sup>が、中央部の地域(平塚、厚木、相模原)ではNH<sub>4</sub><sup>+</sup>が、西部地域(小田原)ではH<sup>+</sup>がそれぞれ40%を超える高い比率と

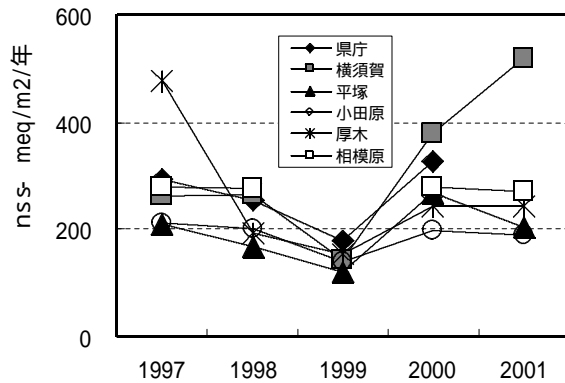


図2 非海塩由来沈着量の経年変化

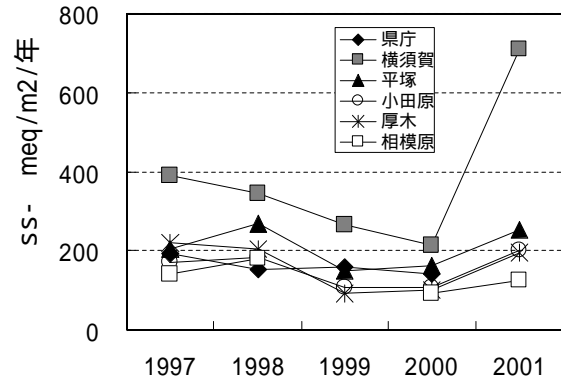


図3 海塩由来沈着量の経年変化

なる地域的な特徴がみられた。

陰イオンでは、東部地域をはじめすべての地点で  $nss-SO_4^{2-}$  の比率が52～61% (平均値54%) と高く、これは前回 (平均値50%) と比べても高く、硫酸の寄与の大きいことが示された。小田原では  $NO_3^-$  も40%を超える高い比率であった。非海塩由来の  $Cl^-$  の比率は、3～10% (平均値8%) であり、前回 (平均値14%) と比べほぼ半減しており、1997年頃からのダイオキシン対策に伴う廃棄物焼却施設に対する規制強化の影響などが考えられた<sup>10)</sup>。

### 3.2 酸性成分沈着量の海塩由来と非海塩由来の区分

酸性成分沈着量の総量について、人為的な汚染物質 (非海塩由来) による部分と海塩由来による部分に区分して評価した。図2, 3に、各地点における非海塩及び海塩由来の沈着量 (総量) の経年変化を示した。

非海塩由来物質の年間沈着量は、1997年度から1999年度にかけて減少傾向を示し、2000年度で上昇する経年変化を示した。地域分布は調査期間中の平均で190～310meq/m<sup>2</sup>の範囲であり、横須賀で多く、平塚、小田原で少なかった。1997年度の厚木と2001年度の横須賀では約500meq/m<sup>2</sup>と多かった。

海塩由来物質の年間沈着量は横須賀で1997年度から2000年度までは減少傾向であったが、2001年度に700meq/m<sup>2</sup>と著しく上昇し、調査期間中の平均で380meq/m<sup>2</sup>となり、非海塩由来の沈着量を上回っていた。その他の地点では130～210meq/m<sup>2</sup>の範囲と比較的少ない経年変化であった。酸性成分沈着量の総量に占める海塩由来部分の割合は、調査期間中の平均で横須賀では55%と高く、中央部の地域では沿岸部の平塚から厚木 (海岸からの距離15km)、相模原 (30km) の内陸に入ると52%, 39%, 33%と減少しており、海洋からの影響の距離減衰が明らかになった。

### 3.3 酸性成分沈着量の経年変化

各地点の年度毎の酸性成分 ( $NO_3^-$ ,  $nss-SO_4^{2-}$ ), 中和成分 ( $NH_4^+$ ,  $nss-Ca^{2+}$ ) 及び残存する酸 ( $H^+$ ) の沈着量などについて図4～図11に示した。

図4は、 $NO_3^-$  沈着量の経年変化であるが、1999年度は各地点とも24～32meq/m<sup>2</sup>と他の年度に比べて減少していた。2000年度以降は横須賀で増加している他は横ばい傾向であった。

図5に  $nss-SO_4^{2-}$  沈着量の経年変化を示した。各地点の  $nss-SO_4^{2-}$  沈着量は  $NO_3^-$  沈着量と同様に1999年度までは減少傾向であり、1997年度から1999年度にかけての沈着量の減少 (年間12～79meq/m<sup>2</sup>) は、前回と同様に、1997年7月から軽油中の硫黄分を低減 (0.2wt%から0.05wt%) した効果が反映されているものと考えられた。前回の調査の中では1992年10月の軽油中の硫黄分の低減 (0.5wt%から0.2wt%) による効果について報告した<sup>3)</sup>。こうした結果から、県内の1991年度から1999年度までの  $nss-SO_4^{2-}$  沈着量の経年変化については関東地域<sup>11)</sup> におけると同様に、1992年と1997年における軽油中の硫黄分の低減対策の効果が表れているものと考えられた。また、2000年度以降では後述するように三宅島の噴火の影響を受けているものと考えられた<sup>11)12)13)</sup>。

図6は酸性成分の比率 ( $NO_3^-/nss-SO_4^{2-}$  比) の経年変化である。 $NO_3^-/nss-SO_4^{2-}$  比は、1999年度までは、東部地域の2地点が0.6程度、その他の地点が1前後で推移する地域性がみられたが、2000年度以降は各地点とも0.4～0.6程度の値となり、 $nss-SO_4^{2-}$  の寄与が大きくなったことを示しており、三宅島の噴火の影響と考えられた。

図7は、 $H^+$  沈着量の経年変化であり、1999年度には小田原 (年間32meq/m<sup>2</sup>) を除く地点は6～12meq/m<sup>2</sup>の範囲に減少していた。しかし、2000年度には沈着量が増加しており26～51meq/m<sup>2</sup>となった。小田原では、32～50meq/m<sup>2</sup>の範囲の推移であり他地

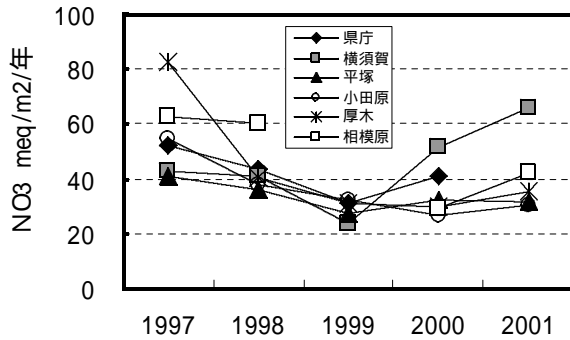


図4  $\text{NO}_3^-$ 沈着量の経年変化

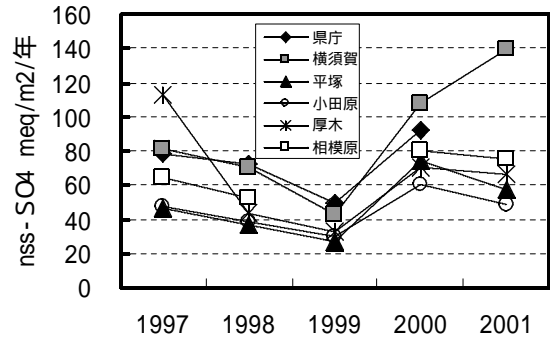


図5 nss- $\text{SO}_4^{2-}$ 沈着量の経年変化

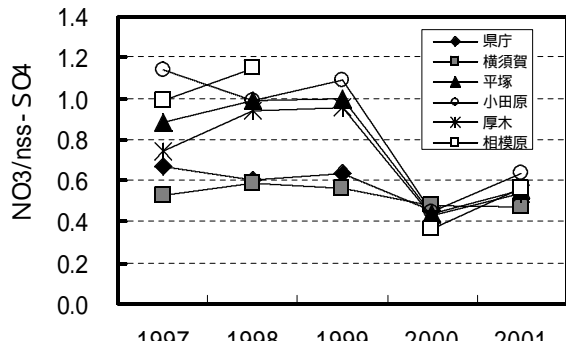


図6  $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 比の経年変化

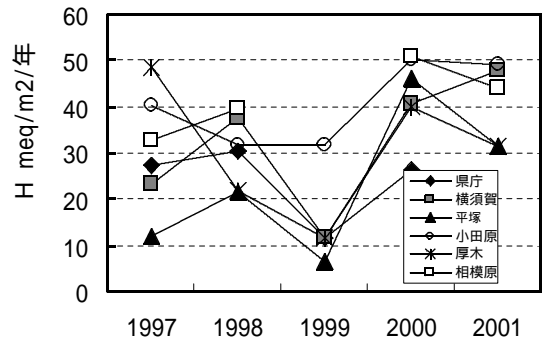


図7  $\text{H}^+$ 沈着量の経年変化

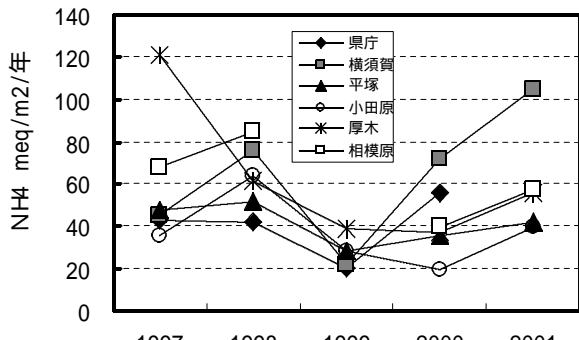


図8  $\text{NH}_4^+$ 沈着量の経年変化

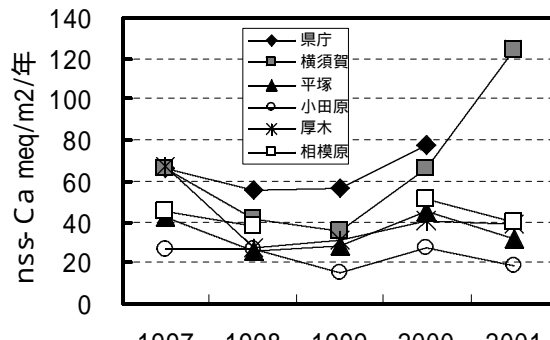


図9 nss- $\text{Ca}^{2+}$ 沈着量の経年変化

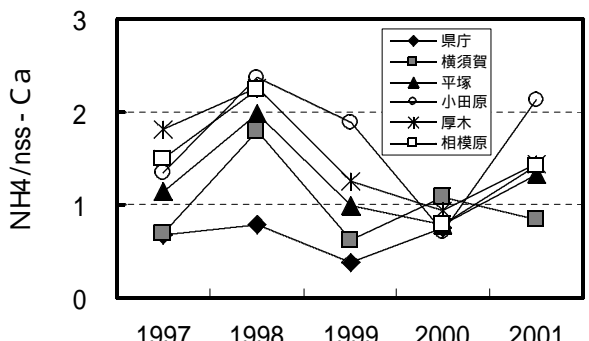


図10  $\text{NH}_4^+/\text{nss-Ca}^{2+}$ 比の経年変化

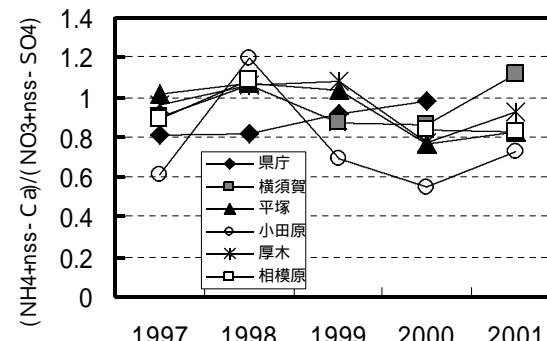


図11  $(\text{NH}_4^+ + \text{nss-Ca}^{2+}) / (\text{NO}_3^- + \text{nss-SO}_4^{2-})$ 比の経年変化

点と比べ変化が小さかった。

図8は $\text{NH}_4^+$ 沈着量の経年変化であり、1999年度には20~38meq/m<sup>2</sup>の範囲であったが、1998年度からの沈着量の減少は23~53meq/m<sup>2</sup>と大きかった。

2000年度以降では横須賀における増加が著しかった。

図9にnss- $\text{Ca}^{2+}$ 沈着量の経年変化を示した。nss- $\text{Ca}^{2+}$ 沈着量は横須賀あるいは厚木の一部の年度を

除くと、他の成分の沈着量と比べて経年変化は小さい。横須賀では2000年度以降で沈着量の増加が著しいが、他の地点では変化は小さく、その供給量が比較的に変わらないものと考えられた。

図10は中和成分の比率( $\text{NH}_4^+/\text{nss-Ca}^{2+}$ )の経年変化であり、各地点の $\text{NH}_4^+/\text{nss-Ca}^{2+}$ 比は2000年度には同程度の沈着量であることを示す1前後となっていた。この比は、その他の年度では東部地域(県庁,横須賀)で1以下となる年度が多いが、中部及び西部地域の4地点では各年度ともほぼ1以上であった。

図11は酸性成分に対する中和成分の比率を示す( $\text{NH}_4^+ + \text{nss-Ca}^{2+} / (\text{NO}_3^- + \text{nss-SO}_4^{2-})$ )比の経年変化である。小田原で1998年度に1.2となったのを除くと0.6~0.7程度であり最初に生成した酸のまま残存する割合の高いことが明らかであった。小田原以外の地点では0.8~1.1の範囲の変化であり、酸を中和するのに対応したアンモニアやカルシウムが供給されているものと考えられた。

### 3.4 大気中 $\text{SO}_2$ , $\text{NO}_x$ 濃度

各地点における酸性成分( $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 及び $\text{NO}_3^-$ の沈着量)の前駆物質となる大気中の $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ の濃度の経年変化を常時監視ビデオ<sup>14)</sup>により図12, 13に示した。

6地点の $\text{SO}_2$ 濃度は今回の5年間で年平均4~8ppbであり、前回の6年間(1991~1996年度)の年平均6~12ppbと比べ低くなっていたが、東部地域(県庁,横須賀)で高めとなる地域性は同様であった。

$\text{NO}_x$ 濃度は、今回の5年間で平均すると33~66ppbであり、前回の6年間の32~79ppbと同程度で推移しており、東部地域の県庁で高く、西部地域の小田原で低かった。 $\text{NO}_x$ 濃度は自動車総合対策等の推進にも係わらず、各地点ともほぼ横ばいで推移していた。

$\text{SO}_2$ 濃度は各地点で1997年度から1999年度にかけて年平均値として1ppb減少し、その後の2000年度以降では1~2ppb上昇していた。5年間の $\text{SO}_2$ 濃度については、1997年度から1999年度にかけた濃度減少は、前回と同様に、1997年7月から軽油中の硫黄分が低減(0.2wt%→0.05wt%)された効果が反映されているものと考えられた。なお、前回の1991年度から1996年度の6年間の調査の中では、1992年10月から実施された軽油中の硫黄分の低減(0.5wt%→0.2wt%)による効果について報告した<sup>3)</sup>。

2000年度以降の濃度上昇については、2000年8月頃から三宅島の噴火により火山ガスとして放出された $\text{SO}_2$ の影響を受けているものと考えられた。なお、三宅島火山ガスの放出が激しかった2000年9月末までの期間では、県内の $\text{SO}_2$ 常時監視測定値に

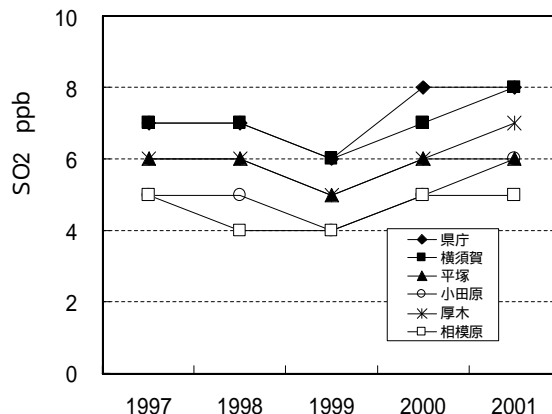


図12  $\text{SO}_2$ 濃度の経年変化

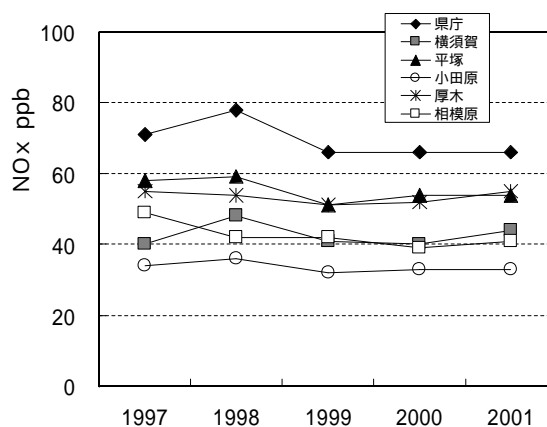


図13  $\text{NO}_x$ 濃度の経年変化

よると環境基準(100ppb)を超える高濃度が観測された日数は10日に及んでいた<sup>13)</sup>。

### 3.5 $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 沈着量, $\text{SO}_2$ 濃度及び $\text{NO}_3^-$ 沈着量, $\text{NO}_x$ 濃度と降水量との関係

6地点における $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 及び $\text{NO}_3^-$ 沈着量, $\text{SO}_2$ 及び $\text{NO}_x$ 濃度並びに降水量の経月変化を図14, 15に示した。

図14は $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 沈着量, $\text{SO}_2$ 濃度と降水量の経月変化である。 $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 沈着量は三宅島噴火により火山ガスの放出が増大した2000年9月に多量の降水量と共に著しく上昇して24meq/m<sup>2</sup>/月となった。三宅島噴火の前後の期間、1997年4月~2000年7月, 2000年8月~2002年3月における $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 沈着量は0.4~9.6(平均値4.4)meq/m<sup>2</sup>/月, 1.5~24(平均値7.0)meq/m<sup>2</sup>/月であり, $\text{SO}_2$ 濃度は3.3~7.5(平均値5.5)ppb, 4.3~8.5(平均値6.4)ppbであった。このように県内の $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 沈着量は三宅島噴火以降、火山ガスの $\text{SO}_2$ の影響を受け、多くなっていることが明らかとなった。

同様に、図15は $\text{NO}_3^-$ 沈着量, $\text{NO}_x$ 濃度と降水量の

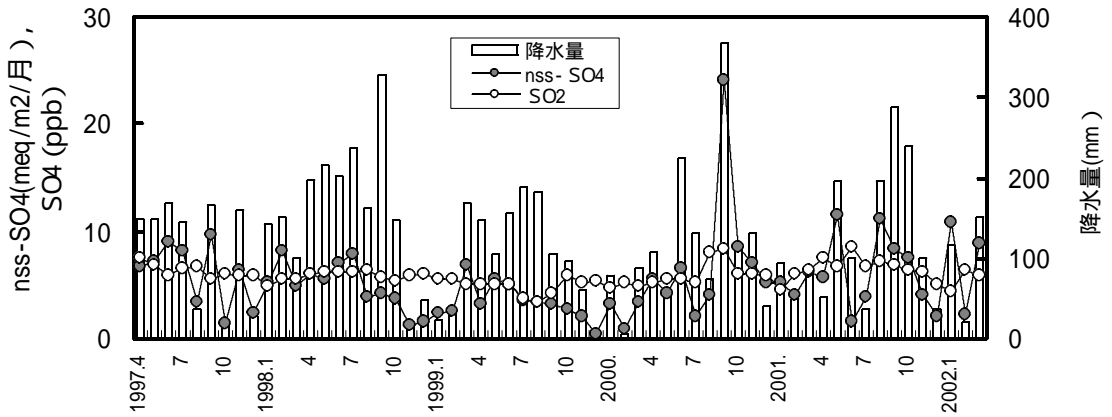


図14 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>沈着量とSO<sub>2</sub>, 降水量の月別変化

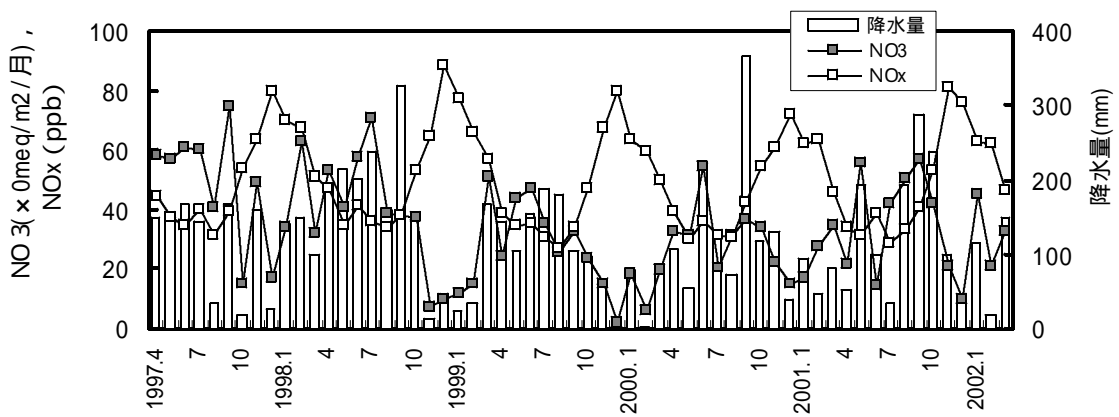


図15 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>沈着量とNO<sub>x</sub>, 降水量の月別変化

経月変化であるが、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>沈着量、NO<sub>x</sub>濃度の三宅島噴火の前後期間での差異は小さく、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の平均沈着量は3.6、3.1meq/m<sup>2</sup>/月であり、NO<sub>x</sub>の平均濃度は49、51ppbであった。降水量の多い夏期では、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>沈着量が多く、NO<sub>x</sub>濃度は低くなり、反対に降水量の少ない冬期ではNO<sub>3</sub><sup>-</sup>沈着量が少なく、NO<sub>x</sub>濃度は高くなる傾向がみられた。

### 3.6 2000年9月の酸性成分沈着量

2000年の9月に入ると三宅島では火山灰を含む噴煙を連続的に噴出しており、火山ガスの放出量が次第に増加し、その影響が懸念された。

県内の6地点では、図14に示したように、2000年9月のnss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>沈着量が著しく多量となるピークがみられた。図16に、各地点における2000年9月の酸性成分の沈着量を中和成分沈着量等と対比させて示した。2000年9月のnss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>沈着量は14~30 meq/m<sup>2</sup>/月、nss-Cl<sup>-</sup>沈着量は3.2~18meq/m<sup>2</sup>/月と上昇したのに対して、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>沈着量は0.4~6.4meq/m<sup>2</sup>/月と特に上昇はみられなかった。これは三宅島噴火により放出される火山ガスにはNO<sub>x</sub>がほとんど含まれず、SO<sub>2</sub>、HClが主体となるため<sup>13)</sup>、nss-

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、nss-Cl<sup>-</sup>の沈着量の上昇は三宅島火山ガスの影響によるものと考えられた。中和成分等のイオンバランスによればH<sup>+</sup>沈着量の比率が高く、台風によりもたらされた多量の降水にSO<sub>2</sub>ガスが相当量取り込まれ、nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>沈着量が増加したと考えられた。

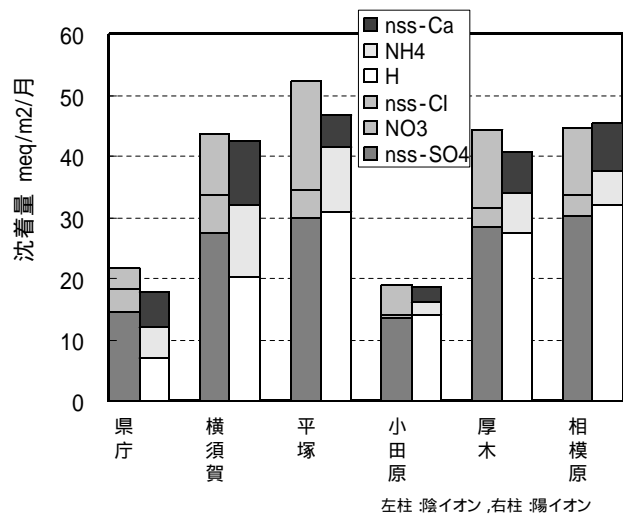


図16 各地点における2000年9月の酸性沈着量

#### 4. まとめ

県内都市部の共通する6地点において、前回(1997年度から1996年度までの6年間)に引き続き、5年間(1997年度から2001年度まで)にろ過式採取装置により酸性降下物を採取し、各種イオン成分沈着量の地域的、経年的な変化について検討した結果、以下のことが明らかになった。

(1)6地点の年間降水量は 890～2090mm、ECは15～57  $\mu$ S/cm、pHは4.49～5.22の範囲であった。各イオン成分沈着量は  $H^+$ 年間沈着量が6～51meq/m<sup>2</sup>、 $NH_4^+$ 年間沈着量が20～120meq/m<sup>2</sup>、nss- $Ca^{2+}$ 年間沈着量が15～120meq/m<sup>2</sup>であり、nss- $SO_4^{2-}$ 年間沈着量が27～140meq/m<sup>2</sup>、 $NO_3^-$ 年間沈着量が24～83meq/m<sup>2</sup>、nss- $Cl^-$ 年間沈着量が3～15meq/m<sup>2</sup>の範囲であった。

(2)イオン成分沈着量の地域分布は 前回と同様であり、東部地域ではnss- $Ca^{2+}$ 、中部地域では $NH_4^+$ により酸性成分が中和される割合が高いのに対して、西部地域では中和成分の供給が少なく酸として残存する可能性の高いことが推定された。

(3)イオン成分沈着量の経年変化は、酸性成分及び中和成分とも1999年度に沈着量が減少していた。1999年度では、県内のSPM濃度についても経年的な濃度減少が大きく、それらの要因として、特に夏期における光化学反応等による大気活性化が十分でなく、前駆物質の酸への変換が促進されず沈着物や二次粒子の生成が少なかったためと考えられた<sup>15)</sup>。

(4)酸性成分のnss- $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$ 沈着量の経年変化は、2000年度以降の全体的な傾向として $NO_3^-$ 沈着量と比べ、nss- $SO_4^{2-}$ 沈着量が上昇する傾向であった。 $NO_3^-$ /nss- $SO_4^{2-}$ 当量比をみても2000年度以降は各地点とも0.5程度となり、nss- $SO_4^{2-}$ の寄与が大きくなっていった。

$SO_2$ 濃度の経年変化と対比させると nss- $SO_4^{2-}$ 沈着量の1997年度から1999年度にかけての濃度減少は、1997年7月からの 軽油中の硫黄分の低減効果が反映され、また2000年度以降の濃度上昇については、三宅島噴火の火山ガスとして放出されている  $SO_2$ の影響を受けていると考えられた。

(5)2000年8月頃より三宅島噴火による火山ガスの影響が懸念され、県内では9月にnss- $SO_4^{2-}$ 沈着量が、これまでにない上昇をみせた。三宅島噴火による影響は残念ながら、いまだに続いており、関東地域のみならず広範な地域に及ぶ状況である<sup>16)</sup>。

#### 参考文献

- 1) 地球環境工学ハンドブック編集委員会:地球環境工学ハンドブック,オーム社,p615-629(1991)
- 2) 環境庁:第3次酸性雨対策調査中間取りまとめ(1997)
- 3) 小山恒人:神奈川県環境科学センター-研究報告,20,25-30(1997)
- 4) 環境庁大気保全局:酸性雨等調査マニュアル(1988)
- 5) 神奈川県:酸性雨に係る調査研究報告書,p25-48(1994)
- 6) 大気汚染研究協会関東支部大気質調査部会:酸性降下物のモニタリングをめぐる諸問題(1990)
- 7) 慶應義塾大学理工学部:首都圏のネットワーク観測による酸性雨の研究(1990～2000)
- 8) 古明地哲人,朝来野国彦:大気汚染学会誌,29(2),p65-70(1994)
- 9) 小山恒人:全国公害研会誌,20(4),p15-20(1995)
- 10) 伊藤憲男,溝畑朗:第42回大気汚染学会年会講演要旨集,145(2001)
- 11) 関東地方公害対策(環境対策)推進本部大気環境部会:酸性雨調査報告書(1991-2002)
- 12) 大気環境学会:三宅島噴火と広域大気汚染(2001)
- 13) 梅田てるみ,加藤善徳:横浜市環境科学研究所報,26,p139-142(2002)
- 14) 神奈川県:神奈川の大気汚染(1997-2001)
- 15) 小山恒人:大気環境学会関東支部粒子状物質部会講演要旨集(2001)
- 16) 全国環境研会誌:第3次酸性雨調査報告書(平成12年度),27(2),2-60(2002)