

報告

神奈川県における酸性降下物の経年的動向

小山 恒人
(大気環境部)

Note

Annual trend of Acid Deposition in Kanagawa Prefecture

Tsuneto KOYAMA
(Air Quality Division)

キーワード：酸性降下物，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、北欧、北米にみられるように、森林被害や湖沼水の酸性化といった自然生態系への影響として強く現れており、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。¹⁾

一方、我が国の状況については、平成5年度から7年度までの調査結果が「第3次酸性雨対策調査中間取りまとめ」²⁾として報告されたところである。これによれば、欧米並の酸性雨が広く観測されているが、生態系への影響については明確な兆候がみられていない。しかしながら、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ると述べられており、さらに引き続いて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。また、神奈川県内の酸性雨については、丹沢・大山の森林に対しての影響が懸念されている。

ここでは、県内で1990年6月から継続実施しているろ過式採取装置による酸性降下物の測定の結果により、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。イオン成分沈着量は生態系などに対する酸性成分の長期的な影響を把握するための有効な指標とされる。

2. 調査方法

県内の7地点で、1991年度から1996年度までの6年間、ろ過式採取装置（環境庁酸性雨等調査マニュアル³⁾に準じた）を用いて、酸性降下物の実態調査を実施した。

(1) 調査地点

酸性降下物の採取地点を図1に示した。採取地点は県内の23地点で1990年6月から1993年3月までの期間に行った調査結果⁴⁾により地域区分し、1993年度以降はその中の都市域6地点と山間部1地点を選び継続した。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、西部地域は小田原と対照地点の丹沢山地南側の松田である。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。

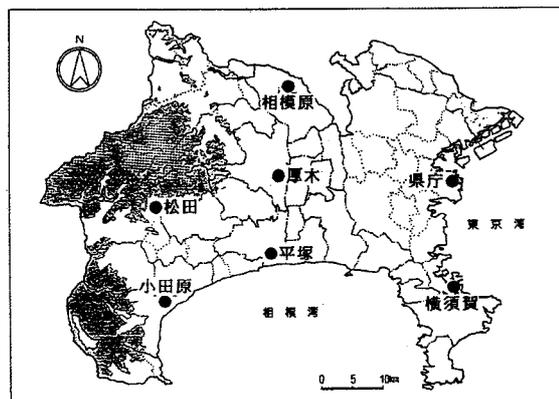


図1 酸性降下物の採取地点

(2) 試料の採取と分析方法

酸性降下物の採取⁵⁾に使用したろ過式採取装置は、採取ルート（口径18cm、深さ25cmのポリエチレン製）と採取びん（5～10ℓポリエチレン製）の間にメンブランフィルター（ミリポア、直径47mm、ポアサイズ0.8μm）装着のフィルターホルダーを接続した構成となっている。常時開放型のこの簡易装置は、降水に伴う湿性降下物（湿性沈着）とともに、非降水時においては、ガス状や粒子状の汚染物質などによる乾性降下物（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、採取ルート部の高さが約1.5mになるように設置した。酸性降下物は、1991年度から1993年度までは半月ごとに1994年度以降は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、pH測定とともに、イオン成分として陽イ

オン (Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺) と陰イオン (Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻) をイオンクロマトグラフィーにより分析した。

3. 結果及び考察

3.1 イオン成分沈着量の地域分布

表1に各地点におけるイオン成分の年間沈着量を6年間の平均値で示した。なお、県庁の1996年度については、未測定となる月間があったため、欠測として扱った。表2には、酸性化現象を考慮する際に重要な指標となるイオン成分沈着量間の当量比を6年間の平均値で示した。SO₄²⁻、Cl⁻、Ca²⁺等については、海塩からの由来分をNa⁺を基準とした海塩組成から求め、その由来分を差し引き、非海塩由来部分 (non-sea salt, nss-) として示した⁹⁾。

降水量は湿性沈着量に及ぼす大きな因子となるが、都市域の6地点では年間1280~1710mmの範囲であり、小田原、横須賀、相模原で多く、平塚、厚木で少なかった。山間部の松田では年間1490mmであり、都市域の平均降水量と同程度であった。

(1) 陽イオン沈着量

H⁺沈着量は年間21~46meq/m²の範囲であったが西部地域の小田原で多く、松田でも都市域の平均値程度

となっており、地域的に酸としての沈着量が多かった。中和物質であるNH₄⁺の沈着量は東部から中央部の地域では年間46~60meq/m²の範囲であったが、西部の小田原では36meq/m²、松田ではさらに18meq/m²と少なかった。Ca²⁺はNH₄⁺とともに主な中和物質であり、nss-Ca²⁺の多くは道路ダスト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^{7) 8)}。nss-Ca²⁺沈着量は年間21~80meq/m²と地域差が大きく、東部地域の県庁、横須賀で多く、西部地域の小田原、松田で少なかった。

Mg²⁺及びK⁺沈着量のうち海塩由来は、Mg²⁺が21~45%、K⁺が59~86%であった。Mg²⁺沈着量はNa⁺沈着量と同様に東部沿岸部の横須賀で特に多く、内陸に入るにつれ減少しており、海塩の影響を示していた。

(2) 陰イオン沈着量

nss-SO₄²⁻沈着量は東部の県庁、横須賀で年間各々、71、68meq/m²と多く、他の都市域では年間49~58meq/m²の範囲であったが、山間部の松田では年間31meq/m²と少なかった。NO₃⁻沈着量は、都市域では年間34~51meq/m²の範囲であり地点間の差異は小さく、松田で年間28meq/m²と少なかった。

Cl⁻沈着量のほとんどは海塩由来と考えられるが、非海塩由来分は年間5~25meq/m²の範囲であり、県庁、

表1 各地点における年間イオン成分沈着量 (1991年度~1996年度の平均値)

地点	降水量 mm/年	イオン成分沈着量 (meq/m ² /年)											
		H ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	n-Ca ²⁺	n-SO ₄ ²⁻	n-Cl ⁻
県庁	1,470	21.0	48.1	4.0	62.5	82.7	21.1	78.6	34.4	97.7	80.0	71.1	24.8
横須賀	1,670	33.9	45.7	6.9	127.9	61.7	38.2	83.5	39.2	159.4	56.2	68.1	10.3
平塚	1,280	22.6	53.9	3.9	66.2	44.8	19.0	56.7	38.9	91.4	42.0	48.8	14.3
小田原	1,710	46.4	36.3	3.0	54.2	31.8	15.7	55.0	44.3	70.4	29.4	48.5	7.3
厚木	1,280	24.9	57.1	3.2	42.4	51.9	13.9	62.7	39.7	71.2	50.0	57.6	21.8
相模原	1,610	37.3	59.5	3.1	35.0	49.1	12.4	60.6	50.5	64.2	47.6	56.4	23.4
平均値	1,500	31.0	50.1	4.0	64.7	53.7	20.1	66.2	41.2	92.4	50.9	58.4	17.0
松田	1,490	30.2	17.6	4.2	25.8	22.4	10.6	33.9	27.6	34.9	21.3	30.8	5.1

n=nss-

表2 各地点におけるイオン成分沈着量間の当量比 (1991年度~1996年度の平均値)

地点	NO ₃ ⁻ /n-SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺ /n-Ca ²⁺	Cl ⁻ /Na ⁺	(H ⁺ +NH ₄ ⁺ +n-Ca ²⁺) /(NO ₃ ⁻ +n-SO ₄ ²⁻ +n-Cl ⁻)	陽イオン構成比率%*			陰イオン構成比率%**		
					H ⁺	NH ₄ ⁺	n-Ca ²⁺	NO ₃ ⁻	n-SO ₄ ²⁻	n-Cl ⁻
県庁	0.49	0.60	1.58	1.16	14.1	32.3	53.6	26.4	54.6	19.0
横須賀	0.58	0.81	1.27	1.17	24.9	33.7	41.4	33.3	57.9	8.8
平塚	0.81	1.30	1.39	1.16	19.1	45.5	35.4	38.2	47.8	14.0
小田原	0.91	1.23	1.30	1.12	41.4	32.4	26.3	44.2	48.5	7.3
厚木	0.70	1.12	1.71	1.11	18.8	43.3	37.9	33.4	48.3	18.3
相模原	0.90	1.25	1.85	1.11	25.8	41.2	33.0	38.8	43.3	17.9
平均値	0.73	1.05	1.52	1.14	24.0	38.1	37.9	35.7	50.1	14.2
松田	0.89	0.85	1.36	1.11	43.7	25.5	30.8	43.5	48.5	8.0

n=nss-, *(H⁺+NH₄⁺+n-Ca²⁺=100%), ** (NO₃⁻+n-SO₄²⁻+n-Cl⁻=100%)

相模原、厚木で多く、小田原、松田で少なかった。

(3) 各種イオン成分沈着量の比

$\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 当量比は、酸である HNO_3 と H_2SO_4 の寄与の比を示すことになるが、東部地域の県庁、横須賀では各々、0.49、0.58と他地点の0.70~0.91に比べ小さく、地域的に硫酸の寄与の大きいことを示していた。

酸を中和する成分である $\text{NH}_4^+/\text{nss-Ca}^{2+}$ 当量比が1以下の東部地域の県庁、横須賀及び山間部の松田では nss-Ca^{2+} の方が中和物質としての寄与が大きく、1以上のその他の地点では NH_4^+ の方が寄与の大きいことを示していた。

海塩の主要成分は Cl^- 、 Na^+ であるが、全地点の Cl^-/Na^+ 比は、1.27~1.85と海水中の比(1.16)と比べすべて大きく、非海塩由来の Cl^- の寄与によるものであり、この傾向は特に中部、北部の内陸地域で大きい。

3種の陽イオン($\text{H}^+ + \text{NH}_4^+ + \text{nss-Ca}^{2+}$)と3種の陰イオン($\text{NO}_3^- + \text{nss-SO}_4^{2-} + \text{nss-Cl}^-$)の比は、各地点とも1.11~1.17とよく一致したイオンバランスとなっていた。そこで、表2に示すとおり、陽、陰イオンについて各々3種のイオン成分による構成比率を求めた。陽イオンの構成比率によれば、東部地域(県庁、横須賀)では nss-Ca^{2+} が、中央部の地域(平塚、厚木、相模原)では NH_4^+ が、西部地域(小田原、松田)では H^+ がそれぞれ40%を超える高い比率となる地域的な特徴がみられた。特に H^+ の比率については地域差が大きく、西部地域では他地域と比べ酸としての残存率が高く、中和物質の供給の少ないことを示しているものと考えられた。

陰イオンの場合では、東部地域をはじめとして全地点でいずれも nss-SO_4^{2-} の比率が43~58%と高く、共通して酸として硫酸の寄与が大きいことを示している。西部地域では NO_3^- についても nss-SO_4^{2-} と同程度(40%を越える)の高い比率となっており、硝酸の寄与の大きいことを示していた。非海塩由来の Cl^- は、7~19%の範囲の比率であり、西部地域で低い傾向であった。

表3に、全地点における6年間の年間値により、3種の陰、陽イオン成分沈着量間の相関係数を示した。酸性成分と中和成分の間で高い相関性(有意水準1%)のあった組み合わせは、 nss-SO_4^{2-} と nss-Ca^{2+} 、 NH_4^+ 、 NO_3^- と NH_4^+ 、 H^+ 、 nss-Cl^- と NH_4^+ 、 nss-Ca^{2+} であった。最も高い相関性を示した nss-SO_4^{2-} と nss-Ca^{2+} の関係については、降水中に SO_2 ガスが直接あるいは粒子に吸着して取り込まれ酸性化するのに伴ない、難溶性のCa塩の一部が溶け出す過程が推測される。 H^+ と相関性を示したのは NO_3^- であり、中和されずに残っている酸としては硝酸の可能性の高いことが示された。また、各酸

性成分とも共通して NH_4^+ と高い相関関係を示しており、大気中で存在した酸と NH_3 ガスとが反応し二次的に生成された粒子の影響を受けているものと考えられる。この二次生成粒子については粒子組成、粒子化傾向の季節的な違いが明らかとなっており⁹⁾、酸性成分の沈着については季節的な検討が重要となる。

表3 イオン成分沈着量間の相関係数 (n=41)

成分	H^+	NH_4^+	nss-Ca^{2+}
nss-SO_4^{2-}	0.126	0.648*	0.768*
NO_3^-	0.482*	0.733*	0.236
nss-Cl^-	0.206	0.543*	0.503*

*p<0.01

これらの結果から、東部地域から中央部の地域では西部地域と比べ、酸性成分が nss-Ca^{2+} や NH_4^+ により中和される割合の高いことがわかった。一方、西部地域では中和成分の供給が少なく酸としての残存率が高くなっており、この場合では硝酸として存在する可能性の高いことが推定された。

3.2 酸性成分沈着量の経年変化

酸性物質として寄与する主な成分である nss-SO_4^{2-} と NO_3^- は、ガス状汚染物質 SO_2 、 NO_x の酸化によって生成する酸やこれらの酸が前駆物質となり生成する粒子状の塩(NH_4 塩、Ca塩)等として形成されているものと考えられる。

(1) nss-SO_4^{2-} 、 NO_3^- 沈着量

図2に各地点における nss-SO_4^{2-} 、 NO_3^- 沈着量の1991年度から1996年度までの6年間の経年変化を示した。6年間の nss-SO_4^{2-} 、 NO_3^- 沈着量は、都市域6地点では各々、年間40~92、27~55meq/m²であり、山間部松田では年間24~38、18~36meq/m²であった。東部地域の県庁では両沈着量の1992年度から1993年度にかけて減少幅が他地点と比べ大きい。都市域の6地点では全体的に、 nss-SO_4^{2-} 沈着量では1993年度における減少以降は横ばいから幾分上昇傾向であり、 NO_3^- 沈着量では、1993年度以降は幾分上昇傾向となっていた。都市域6地点で1992年度から1993年度にかけて共通してみられた nss-SO_4^{2-} 沈着量の減少(年間8~31meq/m²)傾向は、軽油中の硫黄分がJISの改正により、0.5wt%以下から0.2wt%以下に規定された時期(1992年10月)と合致しており、この低減効果を反映していることがうかがえる¹⁰⁾。

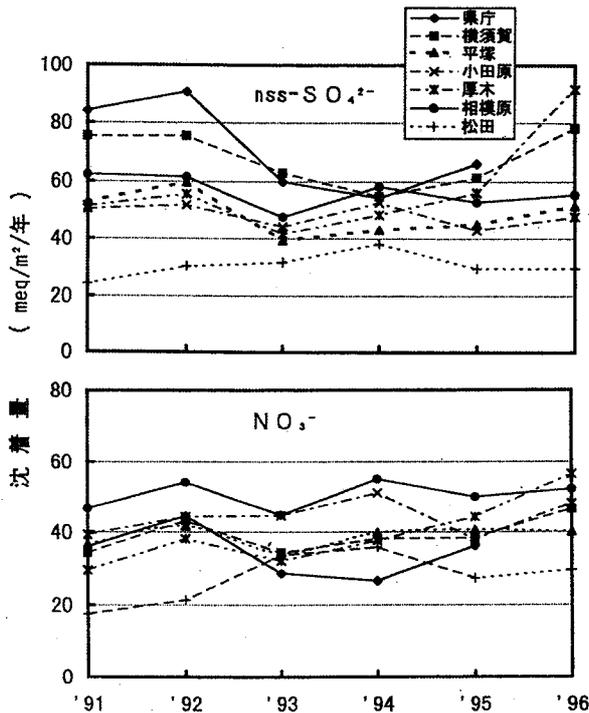


図2 酸性成分沈着量の経年変化

(2) $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 当量比 (N/S比)

図3は各地点におけるN/S比の経年変化であるが、N/S比は東部地域の県庁で0.43~0.55、横須賀で0.45~0.70と他地点と比べ小さく、 NO_3^- 沈着量に比べnss- SO_4^{2-} 沈着量の多いことが示された。一方、山間部松田を含む中部・西部の地点では1992年度以降N/S比が上昇から横ばい傾向であり、その比が1程度となる地点が多く、前述のようなnss- SO_4^{2-} 沈着量の減少と NO_3^- 沈着量の上昇の両傾向の影響を示すものと考えられた。

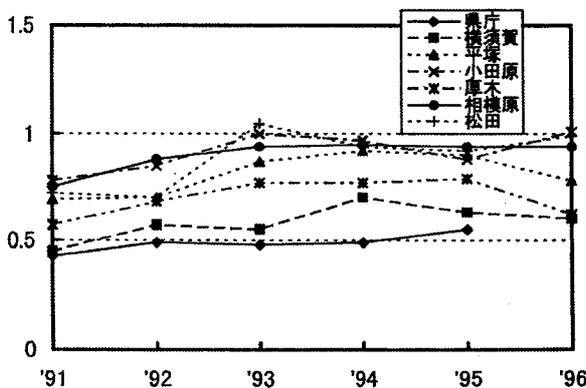


図3 $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 当量比の経年変化

(3) SO_2 濃度とnss- SO_4^{2-} 沈着量及び NO_x 濃度と NO_3^- 沈着量の関係

各地点（一般環境大気測定局、平塚のみ近傍の測定局）における常時監視データ¹¹⁾により、ガス状汚染物

質 SO_2 、 NO_x 濃度の経年変化を図4に示した。nss- SO_4^{2-} 、 NO_3^- 沈着量の前駆物質となる SO_2 、 NO_x の大気中の濃度について検討すると、都市域6地点の SO_2 濃度は6年間で年平均6~12ppbの範囲であったが、東部地域（県庁、横須賀）で高めとなっていた。 NO_x 濃度は、6年間で平均すると32~79ppbの地域分布であったが、東部地域の県庁で高く、西部地域の小田原で低かった。山間部の松田では SO_2 濃度が2~3ppb、 NO_x 濃度が8~9ppbと低い濃度で推移していた。 NO_x 濃度は各地点ともほぼ横ばいで推移しているのに対して、 SO_2 濃度はほとんどの地点で1993年度までは減少する傾向となっている。この減少傾向は前述したように、軽油中の硫黄分の減少によるものと考えられ、軽油を燃料として使用するディーゼル自動車の走行の著しい自排局では明らかな濃度減少を伴うことが報告されている。¹²⁾

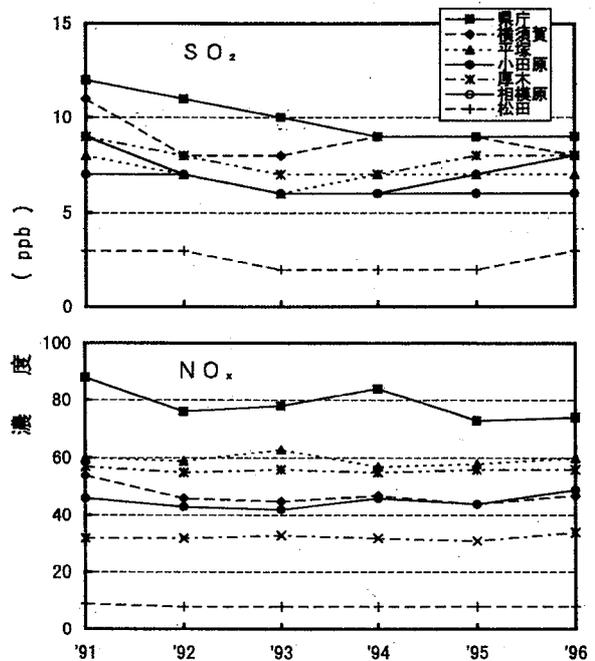


図4 大気中の SO_2 、 NO_x 濃度の経年変化

図5は全地点における6年間の平均nss- SO_4^{2-} 沈着量と常監データによる年平均 SO_2 濃度とをプロットしたものである。両者の関係では正の相関性（有意水準1%）が認められ、 SO_2 濃度が年平均1ppb低下するとnss- SO_4^{2-} 沈着量が年間5.3meq/m²程度減少するものと予測された。同様に、 NO_3^- 沈着量と NO_x 濃度の関係を示した図6では、明らかな傾向とはなっていない。

3.3 硫酸化物、窒素酸化物の排出量と沈着量の関係

ここでは、県内における硫酸化物、窒素酸化物の排出量と沈着量について含有する硫黄(S)、窒素(N)の量的な関係(収支)から検討した。

1993年度(平成5年度)の県内における硫黄酸化物、窒素酸化物の排出量(神奈川県公害防止推進協議会浮遊粒子状物質対策検討部会)¹³⁾を表4に示した。単位面積当たり(県面積2,400km²)の発生密度は硫黄酸化物(SO₂として計算)、窒素酸化物(NO₂として計算)で各々4.7t S/km²/年、9.5t N/km²/年の排出量と概算された。そこで、1993年度に酸性降下物中のnss-SO₄²⁻、NO₃⁻沈着量を測定した結果からS、Nの沈着量を同様の単位で求めてみると、表5に示すように、各々790kg S/km²/年、510kg N/km²/年(都市域6地点の年平均値により算出)となった。こうした結果から、硫黄酸化物、窒素酸化物の各排出量に対してSは17%、Nは5.4%程度が酸性降下物として沈着しているものとおおまかに見積もられた。

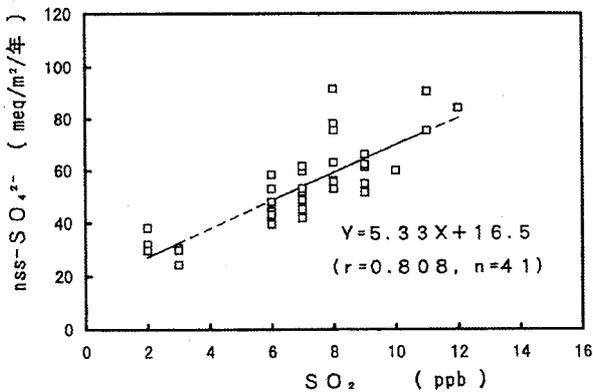


図5 大気中SO₂濃度とnss-SO₄²⁻沈着量の関係

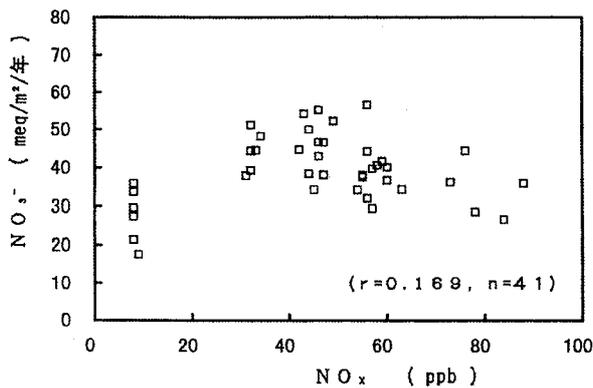


図6 大気中NO_x濃度とNO₃⁻沈着量の関係

4. まとめ

県内の7地点(都市部6地点、山間部1地点)において、1991年度から1996年度までの6年間に、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、経済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) 全地点の6年間の平均値によると、降水量は年間1280~1710mmの範囲であった。各イオン成分沈着量

はH⁺沈着量が年間21~46meq/m²、NH₄⁺沈着量が年間18~60meq/m²、nss-Ca²⁺沈着量が年間21~80meq/m²であり、nss-SO₄²⁻沈着量が年間28~71meq/m²、NO₃⁻沈着量が28~51meq/m²、nss-Cl⁻沈着量が年間5~25meq/m²の範囲であった。

表4 神奈川県内におけるSO_x、NO_x排出量(1993年度)

		発生源	SO _x	NO _x
排出量 (t/年)	工場・事業所		11,283	31,291
	自動車		5,261	35,402
	船舶		5,616	4,265
	法対象外施設*		563	3,587
	合計		22,723	74,545
単位面積当たりの排出密度 (神奈川県面積2,400km ² により算出)			4.7 (t S/km ² /年)	9.5 (t N/km ² /年)

* (一般家庭・簡易焼却炉・簡易ボイラー)

表5 神奈川県内におけるnss-SO₄²⁻、NO₃⁻沈着量(1993年度)

沈着量(meq/m ² /年)		nss-SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
都市域 6地点	範囲	39.5~63.0	28.6~44.8
	平均値	49.4	36.5
対照地点(松田)		32.0	21.4
単位面積当たりの沈着密度(都市域6地点の年平均値により算出)		790 (kg S/km ² /年)	510 (kg N/km ² /年)

(2) イオン成分沈着量の地域分布から、東部から中央部の地域では西部地域と比べ、酸性成分がnss-Ca²⁺やNH₄⁺により中和される割合の高いことがわかった。西部地域では中和成分の供給が少なく硝酸として残存する可能性の高いことが推定された。

(3) 酸性沈着に寄与する主な物質であるnss-SO₄²⁻、NO₃⁻沈着量の経年変化では、全体的な傾向としてnss-SO₄²⁻沈着量は1993年度における減少以降は横ばいから幾分上昇し、NO₃⁻沈着量はほぼ上昇して推移していた。

NO₃⁻/nss-SO₄²⁻当量比は東部地域で他地点と比べ小さく、各年度ともnss-SO₄²⁻の影響の強いことが示された。一方、中部・西部の地点では1992年度以降、上昇から横ばい傾向となり、その比が1程度となる地点が多く、nss-SO₄²⁻沈着量の減少とNO₃⁻沈着量の上昇の両傾向の影響を示すものと考えられた。

(4) 都市域で1992年度から1993年度にかけて共通して

みられた nss-SO_4^{2-} 沈着量や SO_2 濃度の減少傾向は、軽油中の硫黄分の減少効果が、環境に反映された可能性を示すものと考えられ、将来にわたる環境の変化を予測し未然に防ぐためには、さらに広域的な環境と発生源の状況を把握していくことが必要である。

(5) 1993年度(平成5年度)の県内における硫酸化物、窒素酸化物の排出量(神奈川県公害防止推進協議会)から単位面積当たりの発生源密度を概算した結果と、酸性降下物中の nss-SO_4^{2-} 、 NO_3^- の沈着量を測定した結果から、排出量に対してSは18%、Nは5.4%程度が沈着するものと見積もられた。

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) 環境庁大気保全局：酸性雨等調査マニュアル(1988)。
- 4) 神奈川県：酸性雨に係る調査研究報告書，p25-48(1994)。
- 5) 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)。
- 6) 原 宏：大気汚染学会誌，26(3)，51-59(1991)。
- 7) 古明地哲人，朝来野国彦：大気汚染学会誌，29(2)，p65-70(1994)。
- 8) 小山恒人：第36回大気環境学会年会講演要旨集，p231(1995)。
- 9) 小山恒人：全国公害研会誌，20(4)，15-20(1995)。
- 10) 伊藤政志，宇田川満：第35回大気汚染学会講演要旨集，p587(1994)。
- 11) 神奈川県：神奈川の大気汚染(1991-1996)。
- 12) 山上真紀子，大場和生，大野隆史，北瀬勝，酒井哲男：第36回大気環境学会年会講演要旨集，p255(1995)。
- 13) 神奈川県公害防止推進協議会：浮遊粒子状物質対策調査事業総括書，p41(1997)。