

八方尾根における酸性雨の特徴とろ過式採取法の精度

原田 勉¹・中込和徳¹・宮川あし子¹

大気汚染調査の一環として、八方尾根で実施したろ過式採取法による酸性雨調査結果について、同調査法で実施した県内の4都市と比較した。また、調査方法は異なるが、調査地点が隣接する国設酸性雨測定所の調査結果と比較した。その結果、酸性雨による汚染実態を把握するのに重要な硫酸イオン及び硝酸イオンを合わせた年沈着量は $49\text{mmol/m}^2/\text{year}$ で、4都市の平均値 $28\text{mmol/m}^2/\text{year}$ の約1.8倍であった。国設酸性雨測定所との比較では、硫酸イオン、硝酸イオン及び水素イオンの年沈着量は降水量を標準雨量計で補正することで、国設酸性雨測定所の値に対してそれぞれ1.03倍、1.09倍及び1.06倍とほぼ一致した。

キーワード：酸性雨，酸性沈着，ろ過式採取法，八方尾根

1. はじめに

当所では北アルプスの北部に位置する唐松岳八方尾根の中腹（標高1850m）において、常時開放型のろ過式採取装置（以後、県ろ過式と略す。）により1993年4月から酸性雨調査を行っている¹⁾。この方法は、設置場所に電源を必要とせず、降水による湿性沈着に加えて、非降水時の乾性沈着も簡易的に把握することが可能で、酸性雨問題が増えだした1980年代から国内で採用されている方法である。

また、環境省においても県の調査地点に隣接して1994年に国設酸性雨測定所を設置し、1998年から東アジア酸性雨モニタリングネットワークのモニタリングサイトとして酸性雨の他、ガス状物質等の観測を行っている。

本報告では、八方尾根における調査結果を八方尾根と同じ県ろ過式により酸性雨調査を行っている県内4都市の調査結果と比較し、また、国設酸性雨測定所で行っている降水時開放型降水採取装置（以後、国設と略す。）の調査結果²⁾と比較した。

2. 調査方法

2.1 調査地点及び比較期間

調査地点は白馬村：八方尾根（標高1850m）、長野市：環境保全研究所（同360m）、松本市：松本合同庁舎（同587m）、飯田市：飯田合同庁舎（同

490m）及び上田市：上田合同庁舎（同462m）の5地点。八方尾根以外は盆地に位置し、八方尾根との標高差は最も低い長野市と約1490mある。

国設の配置は図1のとおりで、八方尾根の県ろ過式の設置場所から南東へ約4.5m、降水採取面の地上高は国設が高く、その高低差は無降雪期が約2m、降雪期は約1.2mで、同じ高さに標準雨量計が併設されている。

八方尾根と県内4都市の沈着量は、現況を比較するため、比較期間を直近の5年間（2010年4月から2015年3月）とした。また、八方尾根における県ろ過式の精度を確認するため、国設との比較は期間を延長して17年間（1998年4月から2015年3月）とした。

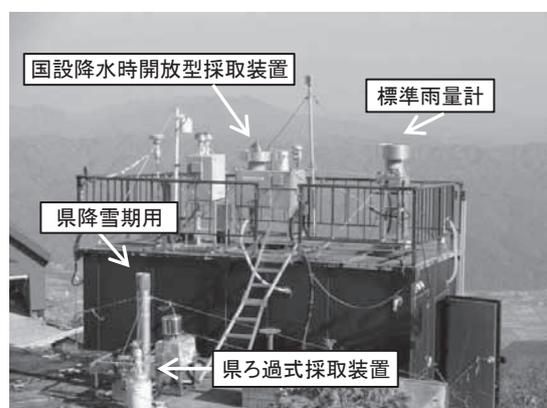


図1 八方尾根における採取装置等の配置図

1 長野県環境保全研究所 大気環境部 〒380-0944 長野市安茂里米村1978

2.2 降水採取方法

八方尾根で使用した県ろ過式の採取装置を図2に示した。採取単位は概ね1ヶ月で、5月から10月の無降雪期は受水部に口径9.0cm（面積63.6cm²）のガラス製ロートを用い、ガラスろ過器に取り付けた孔径0.8 μmのメンブランフィルターを通して、10Lの遮光ポリエチレン製ビンで採取し、降雪期の11月から4月は口径16.5cm（面積213.8cm²）、長さ150cmのステンレス製の筒内に入れたビニール袋に直接採取し、実験室に持ち帰った後、同フィルターでろ過した。なお、降水量が少ない長野市、上田市、飯田市及び松本市は通年で口径17.7cm（面積246.1cm²）のポリエチレン製ロートを用いた。

国設の採取単位は1日（9時から翌日9時）で、感雨センサーにより降水時にロート上面の蓋が開き降水を採取する方式で、非降雨時の沈着物質を除いている。また、降雪期はロート部が融雪ヒーターで保温され雪が融ける構造になっている。八方尾根における県ろ過式と国設の降水採取方法の概要を表1に示した。

2.3 測定方法

採取した降水のpH、電気伝導率（EC）、SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻、NH₄⁺、Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺は酸性雨等調査マニュアル³⁾及び湿性沈着モニタリング手引書^{4),5)}に準じて測定した。なお、降水量は貯水量からの算

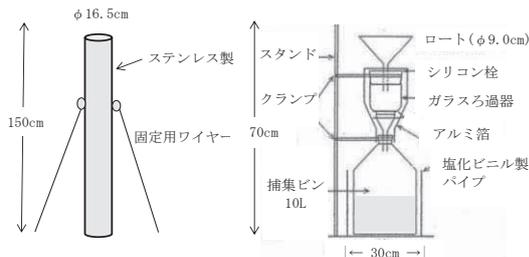


図2 八方尾根における県ろ過式採取装置
降雪期（左）、無降雪期（右）

出値と国設酸性雨測定所の標準雨量計（小笠原計器製作所 RS-222）の値を用いた。

2.4 沈着量の算出方法

県ろ過式は、約1ヶ月ごとに採取した試料中のイオン濃度と貯水量から算出した降水量から沈着量を算出した。月沈着量は採取試料の成分量を30日換算[30日/採取日数]して、採取日数による沈着量の差を整合させた。なお、単位は県大気汚染等測定結果¹⁾の質量(g/m²)を国設に合わせてモル(mol/m²)に換算した。

国設は、降水日に採取した試料中のイオン濃度と標準雨量計による同日の降水量から1日ごとに沈着量を算出した。なお、月沈着量は、月に14日以上欠測月を除いて求め、更に、県ろ過式と比較するため30日換算を行った。

3. 結果および考察

3.1 八方尾根と県内4都市の比較

県ろ過式の貯水量から求めた各地点の降水量を図3に示す。長野市と上田市は年降水量が1000mm未満、飯田市と松本市はそれぞれ1543mm、1045mmであるのに対して、八方尾根は4都市の1.7から3.4倍の2692mmであった。なお、月降水量は、5地点とも冬期より夏期に多かった。

酸性雨の原因となる主な物質は、火山等から噴出する二酸化硫黄の他、石炭や石油などの化石燃料の燃焼により発生する硫酸化合物及び窒素化合物などである。これらの物質は雲中または雨水が地上へ落下する途中で雨水に取り込まれ、それぞれ硫酸イオン及び硝酸イオンとして雨水中に存在する。そのため、降水に含まれるこれらのイオン量を測定することで酸性雨の原因となる酸性物質沈着量を推定する

表1 八方尾根における降水採取方法の概要

	県ろ過式	国設
採取単位	概ね1月	1日（9:00から翌日9:00）
採取方式	ろ過式、常時開放（5～10月） 貯水（雪）式、常時開放（11～翌年4月） ※孔径0.8 μmのメンブランフィルター	降水時開放型（通年） ※フィルターなし
採取（集水）面積	63.6cm ² （Φ9.0cm）5～10月 213.8cm ² （Φ16.5cm）11～翌年4月	314.2cm ² （Φ20.0cm）
試料保存温度	外気温度	5℃（冷蔵庫）

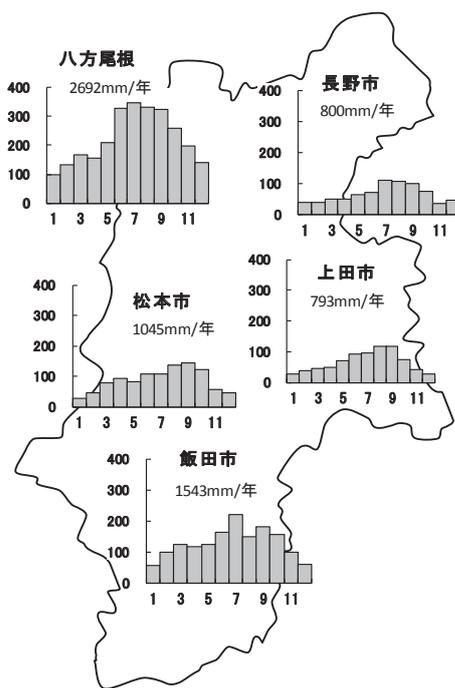


図3 調査地点の降水量（県ろ過式からの算出値）
2010年度から2014年度の月及び年平均値
グラフの横軸は月、縦軸は降水量（mm）

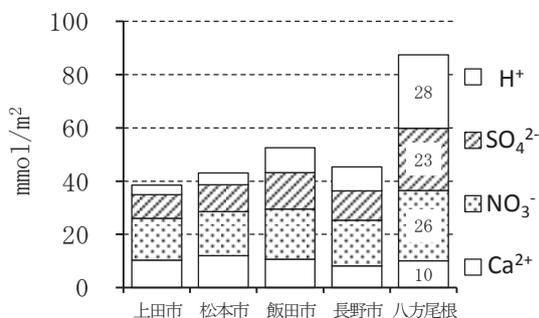
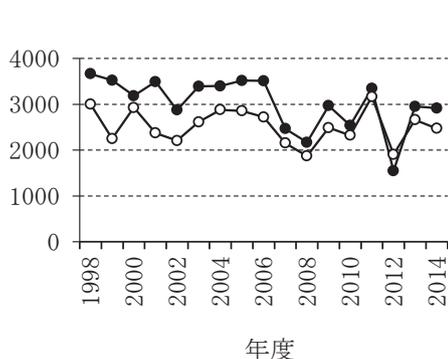


図4 主要イオンの沈着量
2010年度から2014年度の年平均値



ことが可能である。

主要イオン成分の年沈着量を図4に示す。沈着量は[成分濃度×降水量]で求めるため、各イオンの合計沈着量は降水量の多い八方尾根が最も多く、また、硫酸イオン及び硝酸イオンを合わせた年沈着量は49mmol/m²で、4都市の平均値28mmol/m²の約1.8倍であった。しかし、カルシウムイオンの沈着量は4都市の平均値(10mmol/m²)と同じであった。カルシウムイオンは主に大気中の炭酸カルシウムを含んだ粒子が雨水に取り込まれ、雨水中の硫酸及び硝酸等の酸と反応して生じる。その際、雨水に取り込まれた炭酸カルシウムの量が同じ場合は、硫酸及び硝酸等が多いほど水素イオンが増加する。八方尾根では水素イオンの年沈着量が28mmol/m²で、4都市の平均値(6.5mmol/m²)の約4.3倍になっているが、その理由として、雨水に取り込まれた炭酸カルシウムに対して硫酸及び硝酸が多いためと考えられた。

3.2 八方尾根における県ろ過式と国設の比較

3.2.1 降水量

県ろ過式から求めた降水量と標準雨量計の値を年及び月で比較した(図5)。本来、差が無いと考えられる同一地点で降水量に差が生じていた。特に、2006年度以前は差が大きく、月別では7月が大きかった。県ろ過式による降水量は標準雨量計に対して、年降水量で0.81から1.57倍(平均1.20倍)、月降水量で0.89から1.48倍(平均1.18倍)であった。誤差の原因としては降水採取機器に問題があると考えられた。つまり、標準雨量計の口径は20.0cmであるが、県ろ過式は八方尾根の降水量が多いこと及び地理的条件から回収頻度に制限があることから口

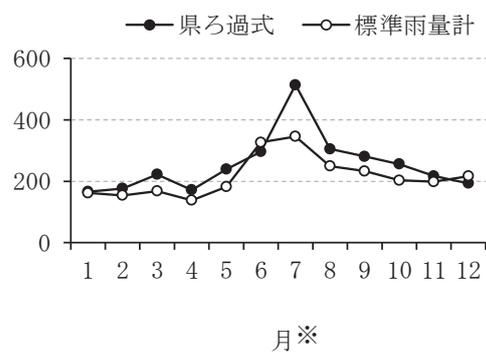


図5 県ろ過式から算出した降水量と標準雨量計の比較
※1998年度から2014年度の月平均値(単位:mm)

径を縮小している。また、無降雪期のロートは外径10.0cm、内径9.0cmのガラス製ロートで受水口部の肉厚が0.5cmと厚くなっている。そのため、雨が縁を伝わって流入することも考えられ、最大で採取口径が外径の10cmまで(1cmの増加)広がる可能性がある。同様に、降雪期は円柱状のビニール袋をステンレス製の筒(内径16.5cm)に入れ、受水口部は外側にビニール袋を折り曲げて設置しているため、袋によじれ等があると無降雪期と同様に採取面積に誤差を生じる。仮に、このような原因で設定値と実際の採取面積に差が生じたと考え、計算上は口径1cmの違いで、降水量は無降雪期で約2割、降雪期は約1割の誤差を生じることになる。年降水

量において標準雨量計との差が平均1.20倍であったことを考慮すると受水口部の縁の厚みに一因があると考えられた。

3.2.2 イオン沈着量

イオン沈着量を比較するにあたり、県ろ過式の降水量に誤差が認められたため、県ろ過式と国設の各イオン沈着量の比較は、県ろ過式の値に加えて、標準雨量計の降水量で補正した沈着量についても行った。

酸性沈着で重要な水素イオン、硫酸イオン及び硝酸イオンの年及び月沈着量を県ろ過式と国設について比較した(図6)。3成分とも年及び月沈着量の変動はよく一致していた。しかし、沈着量は県ろ過

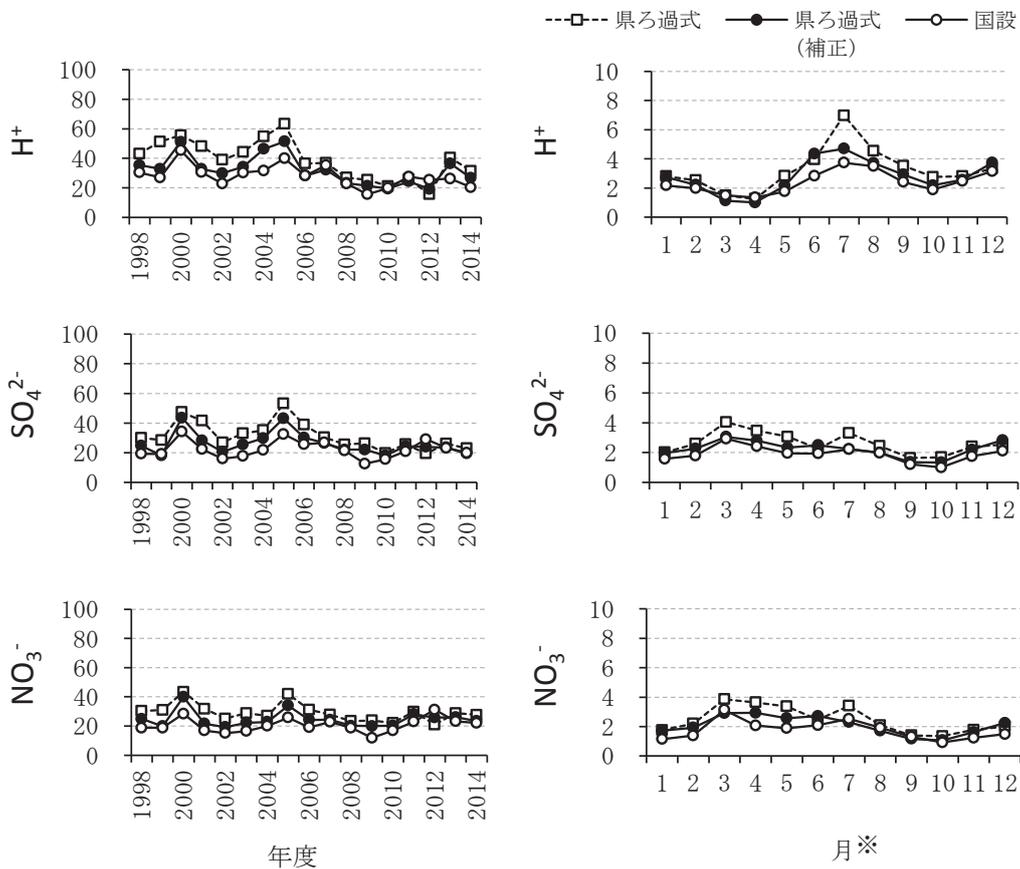


図6 県ろ過式による水素イオン、硫酸イオン及び硝酸イオンの沈着量と国設値の比較
 ※ 1998年度から2014年度の月平均値(単位: mmol/m²)

表2 県ろ過式による沈着量の国設値に対する比率
 2010年度から2014年度の年平均値から算出(県ろ過式/国設)

沈着イオン	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	H ⁺
降水量補正(無)	1.09	1.15	1.10	0.99	1.03	1.64	1.24	1.11	1.14
降水量補正(有)	1.03	1.09	1.06	0.94	0.98	1.56	1.18	1.06	1.06

式が多い傾向にあり、標準雨量計による補正後でも国設を少し上回ることが多かった。図5において県ろ過式の採取誤差が少なかった直近の2010年度から2014年度の5年間について県ろ過式と国設の年沈着量を比較(県ろ過式/国設)した(表2)。標準雨量計による降水量の補正により硫酸イオン、硝酸イオン及び水素イオンは国設に対してそれぞれ1.03倍、1.09倍及び1.06倍とほぼ一致した。しかし、カリウムイオン及びカルシウムイオンはそれぞれ1.56倍、1.18倍で、他の成分と比べて県ろ過式の沈着量が大きかった。このことは、県ろ過式は採取口を常時開放しているため、非降水(雪)時に乾性沈着としてこれらのイオン成分がロート又は雪面で採取されたことによると考えられた⁶⁾。

月沈着量の変動(図6)において、水素イオン沈着量が春先の3月から4月に減少していた。しかし、同時期の硫酸イオン及び硝酸イオンの沈着量は増加していることから、硫酸や硝酸を中和する成分がこの時期に増えたと考えられる。降水において酸を中和する主なアルカリ成分としては、炭酸カルシウムやアンモニアなどであるが、これらが酸と反応して生成するカルシウムイオン及びアンモニウムイオンについて、モル当量で硫酸イオン及び硝酸イオンと比較した(図7)。硫酸イオンと硝酸イオンの合計沈着量に対するカルシウムイオン及びアンモニウムイオンの各モル当量比は、それぞれ3月、4月が最大で、3月は両イオンの合計が0.96($\text{Ca}^{2+}:0.60, \text{NH}_4^+:0.36$)であった。また、気象庁が国内59地点(長野市を含む)で行った1998年度から2014年度(17年間)の黄砂観測日数⁷⁾の月平均を図8に示すが、黄砂の観測日数は3月から4月に多く、カルシウムイオンとアンモニウムイオンの沈着量の月変化と類似していた。図7において、アンモニウムイオンとカルシウムイオンのモル当量比($\text{NH}_4^+/\text{Ca}^{2+}$)は、夏期の6月から8月は1.0以上であるが、3月は0.6と小さく、黄砂が多い時期はアンモニウムイオンの比率が少なかった。これらのことから、この時期の水素イオンの減少は主に大陸から飛散してくる黄砂に含まれる炭酸カルシウムによる影響と考えられた。

3.2.3 pH

酸性雨の指標として、pH(水素イオン濃度)がある。調査期間(17年間)における各採取試料のpHは、県ろ過式が4.33から6.29(平均4.99)、国

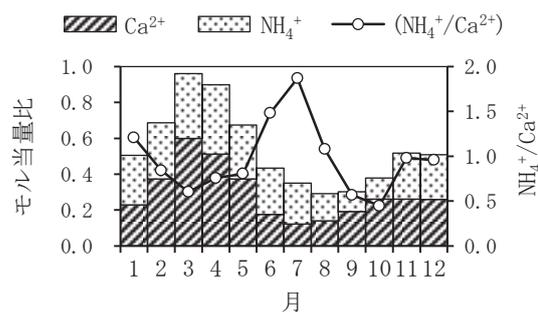


図7 硫酸イオンと硝酸イオンの合計沈着量に対するカルシウムイオン及びアンモニウムイオンのモル当量比。折れ線グラフはカルシウムイオンに対するアンモニウムイオンのモル当量比を示す。1998年度から2014年度の月平均値、県ろ過式(補正後)

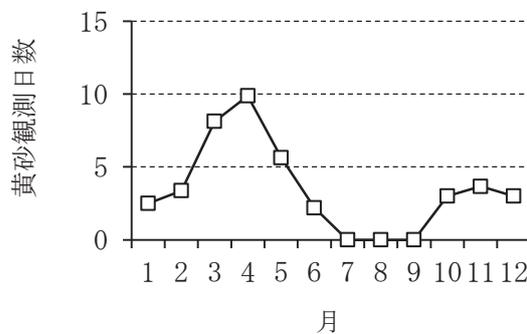


図8 黄砂の月平均観測日数
気象庁観測資料から引用
(国内59地点での統計、1998年度から2014年度)

設は3.73から7.42(同4.96)で範囲に違いはあるが平均値はほぼ一致した。また、年度ごとに水素イオン沈着量と降水量の加重平均から求めたpHは、県ろ過式が4.75から5.11(平均4.91)、国設は4.79から5.20(同4.96)で、範囲及び平均値ともほぼ一致した。

4. まとめ

八方尾根(標高1850m)において、常時開放型のろ過式採取装置を使用して実施した酸性雨調査から以下の結果を得た。

- 八方尾根と同じ方法で酸性雨調査を行った長野市、松本市、飯田市及び上田市と比較して、酸性雨の原因となる硫黄酸化物及び窒素酸化物から生じる硫酸イオン及び硝酸イオンを合わせた年沈着量は 49mmol/m^2 で、4都市の平均値 28mmol/m^2 の約1.8倍であった。
- 八方尾根の水素イオンの年沈着量は 28mmol/m^2

で4都市の平均値(6.5mmol/m²)の約4.3倍であった。

- 八方尾根で水素イオンの沈着量が多い理由として、硫酸イオン及び硝酸イオンの年沈着量が4都市の平均値の1.8倍であるのに対して、カルシウムイオンの沈着量は4都市の平均値(10mmol/m²)と同じであることから、酸の中和成分である炭酸カルシウムに対して硫酸及び硝酸が多いためと考えられた。
- ろ過式採取法による降水量と標準雨量計の値に差が生じた。精度を上げるには採取口の縁を薄くして常に設定した採取面積を保つ必要があった。
- 八方尾根で調査した県ろ過式による各成分の沈着量について、県ろ過式に隣接して設置された国設酸性雨測定所の値と比較した。その結果、硫酸イオン、硝酸イオン及び水素イオンの年沈着量は降水量を標準雨量計で補正することで、国設酸性雨測定所の値に対してそれぞれ1.03倍、1.09倍及び1.06倍とほぼ一致した。しかし、カリウムイオン及びカルシウムイオンはそれぞれ1.56倍、

1.18倍と大きく、乾性沈着の影響によると考えられた。

文 献

- 1) 長野県環境部水大気環境課(1993-2014)大気汚染等測定結果
- 2) 湿性沈着分析結果, 環境省委託業務結果報告書(1998-2014)
- 3) 環境庁大気保全局(1990)酸性雨等調査マニュアル(改訂版)
- 4) 環境省大気規制課(1998)湿性沈着モニタリング手引書
- 5) 環境省水・大気環境局(2001)湿性沈着モニタリング手引書(第2版)
- 6) 全国環境研協議会(2001)第3次酸性雨全国調査報告書(平成11年度), 全国環境研会誌, 26(2):84-86
- 7) 気象庁ホームページ, 地球環境のデータバンク, 黄砂観測日数表

Characteristics of acid deposition at Happo-one and accuracy of filtration sampling method

Tsutomu HARADA¹, Kazunori NAKAGOMI¹ and Ashiko MIYAGAWA¹

¹ Atmospheric Environment Division, Nagano Environmental Conservation Research Institute, 1978 Komemura Amori, Nagano 380-0944, Japan