

# 新潟県の酸性雨・酸性雪

大泉 毅\*

## 1 環境問題としての「酸性雨」<sup>1)</sup>

環境問題としての「酸性雨」は、単に「酸性の雨」あるいは「雨が酸性になること」のみを指しているのではなく、主に人間活動を原因として大気、陸水および土壌等が酸性化する過程およびそのことが生態系などに与える影響全体を示す言葉として用いられている。

化石燃料の燃焼によって大気中に放出される硫黄や窒素の酸化物は、大気中を移流・拡散する過程で酸化性物質と化学反応し、硫酸や硝酸に変わる。これらの酸によって大気は酸性化される。生成した酸の一部はアンモニアガスやカルシウムエアロゾルなどの塩基性物質によって中和されるが、反応しなかった硫黄や窒素の酸化物、酸化性物質、硫酸や硝酸は最終的に地上に沈着し、陸水や土壌を酸性化する。大気から地上への沈着経路は2つあり、1つは硫酸エアロゾルや硝酸ガスが降水に溶解せず地上に拡散、吸着するもので乾性沈着と呼ばれる。雨のない酸性雨である。もう1つは、酸が雨や雪に溶け込むことによって、それらを酸性化し、酸性の降水として地上に沈着するもので、これは湿性沈着と呼ばれる。酸性物質の土壌や植生への影響の大きさは、その沈着量に左右されるが、湿性と乾性の沈着量の比率は地表の状態により異なり、アルカリ土壌地域や針葉樹林地帯などでは乾性沈着が相対的に大きいと考えられている。

## 2 酸性雨の影響と被害

乾性や湿性沈着により地上に降下した酸やその関連物質は、森林、土壌、陸水、建造物あるいは人体などに影響を与える。

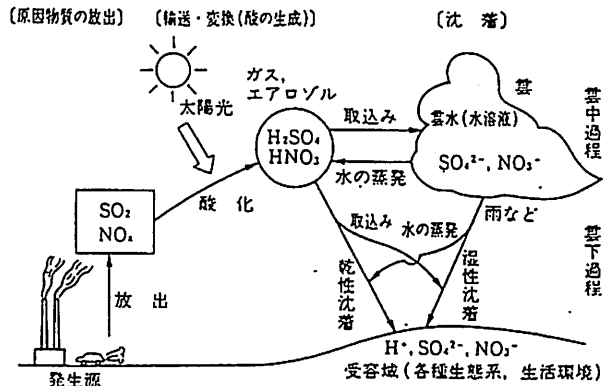


図1 酸性雨の全体像<sup>1)</sup>

日本の酸性雨問題は人体被害から始まった。昭和48年～51年の梅雨期に、関東地方で霧雨にあたった人々が目の痛みを訴える被害が続出したことが発端となり、雨の酸性度と被害の関係が調査された。被害時にはpH3-4程度のかなり強い酸性を示す降水も採取され、酸性雨注意報の発令も検討されたようである。しかし、その後に被害がないことや、当時頻発した光化学スモッグとの関連から、これらの人体被害が今日でいう硫酸や硝酸による酸性雨の被害であったかどうかは不明で、他に刺激性の物質の関与も推察される。しかし、このことが発端で酸性の雨に対する関心が高まり、関東地域を中心として広域的な調査が開始された。その後、スカンジナビア半島やドイツ、アメリカ、カナダなどでの酸性雨被害の実態も紹介されるようになり、日本においても酸性雨の影響を検討する上での対象が人体から陸水や土壌植生へと移行していった。幸いなことに日本では酸性雨によると断言されるような被害は報告されていないが、1) 欧米の例にみるように被害が発生してからの対策には莫大な労力を要する。2) 日本の生態系に影響を与えることが予想されるエリア内での酸性雨原因物質の発生量は増加の傾向にある。ことなどから、精度の高いモニタリングにより現状の把握と将来予測を行い、被害の

\*新潟県保健環境科学研究所

未然防止の観点から必要な対策を講ずるべきと考えられる。

### 3 酸性雨調査の方法

酸性雨の原因物質である硫黄や窒素の酸化物の大気中での滞留距離（時間）はガスとしては500km程度、粒子としては2000km程度であることから<sup>1)</sup>、酸性雨は大陸規模の広がりをもった環境問題であり、その調査も広域的に行う必要がある。

図2に沈着物採取装置を示す。2000年度に正式稼働した東アジアモニタリングネットワークでは、測定部分を省いた自動採取装置が主に用いられる<sup>2)</sup>。

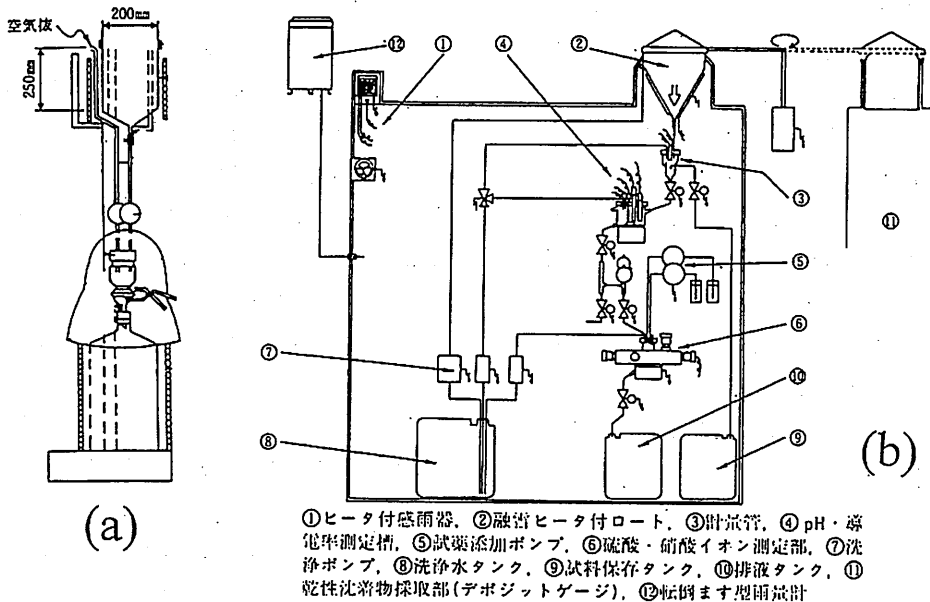


図2 沈着物の採取装置  
(a)ろ過式採取装置, (b)自動採取測定装置

ろ過式採取装置や自動採取装置で採取した試料は、実験室で以下の10項目が測定される。

- 1) pH: H<sup>+</sup> (pHメータ)
- 2) 電気伝導率: Λ (EC計)
- 3) 硫酸イオン: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>
- 4) 硝酸イオン: NO<sub>3</sub><sup>-</sup>
- 5) 塩化物イオン: Cl<sup>-</sup>
- 6) ナトリウムイオン: Na<sup>+</sup>
- 7) カリウムイオン: K<sup>+</sup>
- 8) カルシウムイオン: Ca<sup>2+</sup>
- 9) マグネシウムイオン: Mg<sup>2+</sup>
- 10) アンモニウムイオン: NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (以上イオンクロマトグラフ法)

通常、これらのイオンの間には次の2つの

関係が成り立つ。

- 1) 陰イオン当量濃度の和 = 陽イオン当量濃度の和

(電気的中性原理)

- 2) 電気伝導率 = Σ [(イオン濃度) × (イオンの伝導率)]

この関係が成り立つことは、沈着物中に存在する主要なイオンが上記9種であることを示している。酸性雨調査では、他の環境測定と異なりこの関係を使って測定値の信頼性に関してのセルフチェックが容易に行える。

### 4 全国規模の酸性雨調査

昭和58年度から環境庁により酸性雨対策調査が開始され、現在も継続中である。また、平成3年度から全国公害(現在、環境)研協

議会による全国調査も開始された。これらの調査により日本における沈着物中のイオン組成、酸性成分の沈着量、その地域差や季節的変動など、およびその原因が徐々に明らかになってきた(表1)。

環境庁第3次調査(平成5年度～9年度)の取りまとめから降水モニタリング結果の概要を以下に示す<sup>3)</sup>。

全国 48ヶ所の測定所における酸性雨モニタリング調査の結果、降水の年平均 pH は 4.7 ~ 4.9 (年度毎の全地点平均値) で、第 2 次調査結果 (昭和 63 年度 ~ 平成 4 年度、同 pH4.7 ~ 4.9) と比較して同レベルであった。降水の酸性化に硫酸と硝酸のどちらが寄与しているかの指標である硝酸イオンと硫酸イオンの当量濃度比 (N/S 比) は、平成 5 年度 0.44 から平成 9 年度 0.53 と近年増加しており、酸性化に対して硝酸の寄与が大きくなる傾向にある。

冬季の日本海側地域において、硫酸イオンと硝酸イオンの濃度および沈着量の高い傾向がみられ、大陸からの影響が示唆された。(以上、平成 11 年 3 月 19 日 環境庁発表「第 3 次酸性雨対策調査の取りまとめについて」より)<sup>7)</sup>

また、環境庁の第 2 次調査では pH や電気伝導率の自動測定も試みられたが、植物に対して急性被害が心配される pH3.0 未満の降水は観測されなかった<sup>8)</sup>。

表 1 全国規模で実施された主な酸性雨調査<sup>3)-6)</sup>

調査名	環境庁 第 1 次	環境庁 第 2 次	環境庁 第 3 次	全公研 第 1 次
年度	1986-1987	1989-1992	1993-1997	1991-1993
地点数	29	28	48	158
主な採取法	ろ過式	湿性自動 (自動測定)	湿性自動	ろ過式
平均値				
降水量 (mm・y <sup>-1</sup> )	1755	1403	1493	1726
濃度 (μeq・L <sup>-1</sup> )				
pH	4.7	4.8	4.8	4.7
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	15.5	13.8	14.4	18.1
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	44.6	37.2	29.2	39.8
H <sup>+</sup>	20.0	17.2	15.8	18.9
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	21.6	18.5	17.9	24.2
nss-Ca <sup>2+</sup>	23.5	12.8	9.7	21.6
沈着量 (meq・m <sup>-2</sup> ・y <sup>-1</sup> )				
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	27.0	19.4	21.6	31.2
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	78.2	52.2	43.6	68.6
H <sup>+</sup>	33.5	24.2	23.7	32.7
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	37.6	25.9	26.7	41.7
nss-Ca <sup>2+</sup>	38.6	18.0	14.5	37.3

沈着物中のイオン組成は陽イオンと陰イオンのバランスがとれており、また、海塩に由来する成分 (ss-Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, ss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>) を差し引いた 5 成分 (H<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, nss (非海塩性)-Ca<sup>2+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) でもほぼバランスがとれている。このことは、硝酸や硫酸がアンモニアやカルシウム塩などにより中和された結果として沈着物の酸性度 (pH) が決定されていることを示している。我が国の沈着物中の酸に由来する成分の濃度は地域的にそれほど違いがないのに対し、pH にみられる地域差や地点差は、この中和の程度の違いが原因していると考えられる。

### 5 酸性雨の地域的特徴

環境庁の第 2 次から第 3 次 (~ 1996 年度) 調査を通して集計した年間降水の地域別イオン組成と、主な地域の酸性成分濃度と沈着量の季節変動を図 4 と図 5 に示した。

年降水量は全国平均で約 1400mm で、南西諸島が 2 倍以上と多い他は比較的地域差が小さい。全成分合計濃度は地域差が大きい、その大部分は海塩由来成分の濃度差である。降水を酸性化する物質の指標となる成分 (酸性成分) である NO<sub>3</sub><sup>-</sup> と nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> の合計濃度は、南西諸島を除くと非常に地域差が小さく、酸性化を抑制する物質の指標と考えられる成分 (塩基性成分) である NH<sub>4</sub><sup>+</sup> と nss-Ca<sup>2+</sup> の合計濃度は酸性成分よりやや地域差が大きい。いずれの地域でも NO<sub>3</sub><sup>-</sup> に比べ nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> が濃度が高いことから、降水酸性化には硫黄酸化物の寄与がより大きいといえる。しかしながら、経年的にみると、関東地域をはじめとして全国的に NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 濃度の上昇が観測されていることから、降水酸性化に対する窒素酸化物の寄与が増加の傾向にある。

nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> は全ての地域で冬季に濃度の上昇がみられるが、太平洋側、瀬戸内海沿岸および東シナ海沿岸では、濃度上昇が降水量の低下と共に観測され、濃度と降水量の積で求められる沈着量は冬季に減少傾向にある。これに

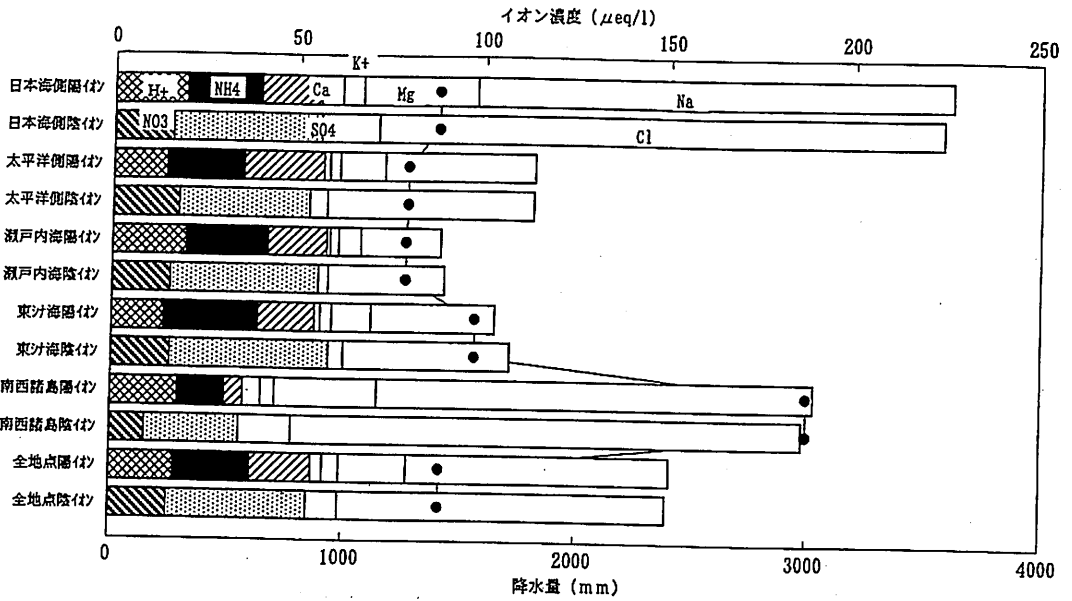


図4 年間降水の地域別平均組成 (環境庁第2次～第3次)<sup>4)9)</sup>

対し、日本海側、特に新潟県を含む本州中北部の日本海側では、濃度上昇が降水量の増加とともに観測されるため、沈着量の冬季の増加傾向が顕著である。図6は全国公害(環境)研協議会が全国60地点(網走～沖縄大里)を対象として実施した第2次酸性雨調査から、冬季にnss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が非常に高濃度を示した降水(雪)の観測地点と、その降水をもたら

した気団の流入経路を示したものである。これらの降水のほとんどが中国大陸において工業活動の盛んな地域を通過していることが特徴的にみられる。これらの事実から、日本海側地域における冬季のnss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度上昇の原因として、硫黄酸化物が日本海を越えて運ばれてきている可能性が示唆されている。

NO<sub>3</sub>はnss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>に比べ増加率は小さいが、多くの地域で冬季に濃度の上昇がみられ、山陰、東シナ海沿岸、南西諸島はその割合が他の地域に比較して大きい。

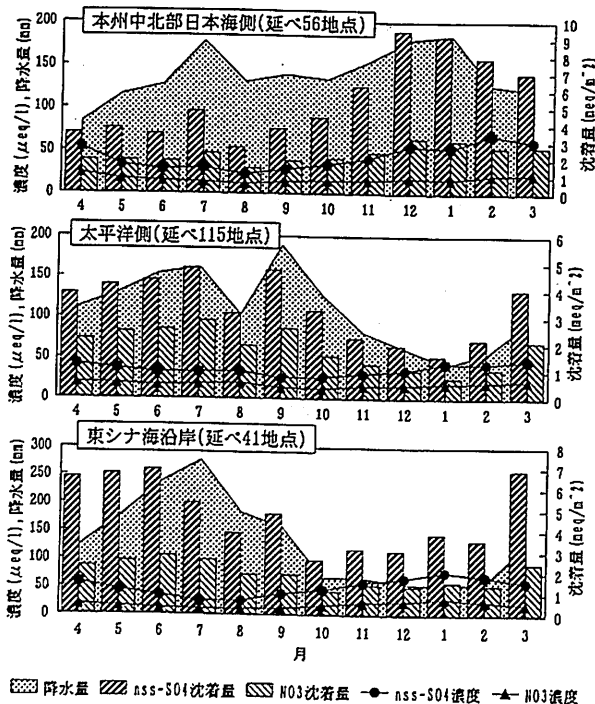


図5 酸性成分の濃度と沈着量の季節変動<sup>4)5)</sup>

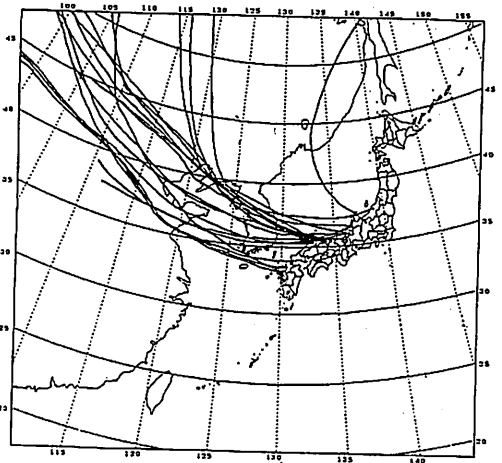


図6 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が特異的に高濃度(全体分布の中で上位10%)を示した降水の観測地点と降水をもたらした気団の流入経路<sup>9)</sup>

## 6 新潟県の酸性雨の特徴

### 6.1 酸性雨の年平均組成と季節変動

表2に新潟県内の長期モニタリング4地点（新潟、長岡、六日町、上越）での15年間にわたる調査から、沈着物中成分の平均濃度を示した。表1に示した全国調査の結果と比較すると、新潟県の大気降下物中の酸性成分濃度は、同程度かやや高く、新潟以外は降水量が全国平均値より多いために沈着量としては多い傾向にある。

4地点間の比較では、酸性成分濃度は地点差が非常に小さいのに対し、塩基性成分では上越の $\text{NH}_4^+$ が他の3地点に比べ濃度が低い。このことから、上越が4地点中で沈着物の酸性度が最も高い一因として、アンモニアガスによる中和の程度の違いが考えられる。

表2 新潟県の長期モニタリング地点における沈着物の平均組成(昭和60年度から平成11年度の平均、ただし上越は平成4年度から11年度の平均)

地点	新潟	長岡	六日町	上越
降水量( $\text{mm}\cdot\text{y}^{-1}$ )	1469	2195	2045	2060
pH	4.73	4.75	4.78	4.57
濃度 ( $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$ )				
$\text{H}^+$	18.4	17.9	16.7	26.7
$\text{NH}_4^+$	34.9	34.1	36.5	22.1
nss- $\text{Ca}^{2+}$	18.3	16.8	13.1	12.9
ss- $\text{Ca}^{2+}$	7.5	6.7	3.2	7.2
$\text{K}^+$	7.1	5.3	3.3	5.1
$\text{Mg}^{2+}$	44.2	39.0	19.1	40.0
$\text{Na}^+$	173.1	152.6	72.6	163.9
$\text{NO}_3^-$	19.7	19.1	19.0	19.6
nss- $\text{SO}_4^{2-}$	42.1	47.8	40.9	44.4
ss- $\text{SO}_4^{2-}$	20.8	18.3	8.7	19.7
$\text{Cl}^-$	200.2	176.9	83.7	188.6

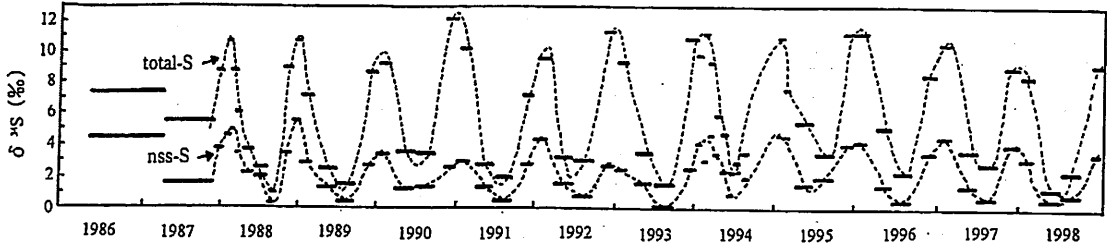
他の中北部日本海側と同様に、新潟県においても、冬季に酸性成分濃度の上昇は降水量の増加とともに観測され、nss- $\text{SO}_4^{2-}$ 沈着量の冬季の増加は顕著である。この現象に対して、新潟県では以下に示す硫黄同位体比を指標とした研究により、その原因についての検討を行っている。

### 6.2 硫黄同位体比を指標とした酸性雨研究<sup>10)-12)</sup>

大気中へ供給される硫黄の同位体比は発生源により範囲が異なるため、沈着物中硫黄の供給源の推定に利用することができる。日本海側地域での非海塩性硫酸イオン沈着量の冬季増加の原因を解明するため、新潟県長岡市において沈着物の硫黄同位体比を長期に観測すると共に、発生源として重油燃焼排ガスや中国炭燃焼ガスの硫黄同位体比の測定、またローカルな汚染が少ない清浄地域での沈着物の測定などを行っている。

沈着物の硫黄同位体比は冬季に高く、夏季に低い非常に大きな季節変動を示す(図7)。硫黄同位体比の季節変動の観測は山形<sup>13)</sup>、金沢<sup>14)</sup>でも行われており、同様の結果が得られている。その主な原因は沈着物に含まれる海塩であるが、その寄与分を差し引いてもなお、硫黄同位体比は冬季に高く、ローカルな硫酸化物の発生源である工場排ガスの硫黄同位体比とは明らかに異なり、中国炭の燃焼ガスの値に近づく傾向にある。この沈着物の同位体比の変動は火山ガスや生物活動の自然発生源からの硫黄の供給では説明することができない。石炭燃焼排ガスの指標元素とされるセレン<sup>15)</sup>、テルル<sup>16)</sup>、フッ化物<sup>17)</sup>の沈着物中濃度や沈着量も冬季に高く夏季に低い変動を示すことと合わせて、冬季には北東アジア地域からの石炭燃焼由来成分が日本海を越えて日本海側地域に流入していることが推察される。

夏季には北東アジア地域からの硫酸化物の寄与がないと仮定して、その他の期間の硫黄同位体比の増加に対して海塩、石炭燃焼ガスの2つの寄与を想定することにより、各期間の発生源寄与割合を試算した(図8)。その結果、冬季の $\text{SO}_4^{2-}$ 全沈着量に対して北東アジア地域での石炭燃焼による寄与が1989年から1997年の平均で約20%程度あると見積もられた。

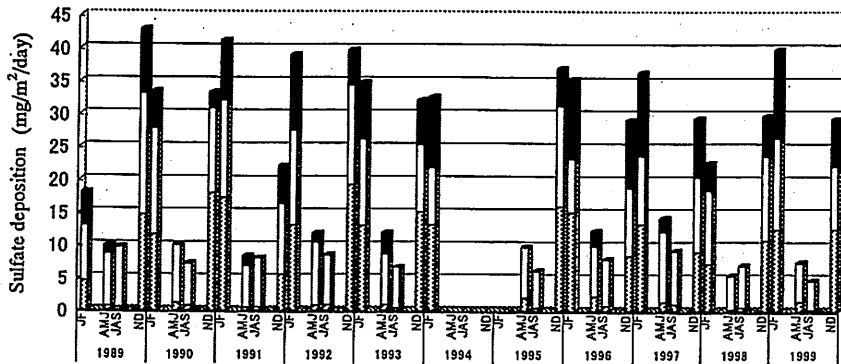


$$\text{硫黄同位体比: } \delta^{34}\text{S} (\text{‰}) = \left\{ \frac{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{試料}}}{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{標準}}} - 1 \right\} \times 1000$$

$$\text{非海塩由来硫黄同位体比: } \delta^{34}\text{S}_{\text{nss}} (\text{‰}) = (\delta^{34}\text{S} - 20.3 \cdot f_{\text{ss}}) / (1 - f_{\text{ss}})$$

$$f_{\text{ss}} = \text{ss-SO}_4^{2-} / \text{SO}_4^{2-}$$

図7 沈着物の硫黄同位体比の変動(新潟県長岡市)



田海塩 □ローカル人為活動—生物活動—火山活動 ■石炭燃烧

図8 硫黄同位体比から求めた硫酸イオンの発生源別沈着量(新潟県長岡市)

### 6.3 酸性成分沈着量の経年変化

現在までのところ降水中の酸性成分は、全国的にみても多くの地点で硫酸化合物に由来する  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  が窒素化合物由来の  $\text{NO}_3^-$  より高濃度であり、降水の酸性化は硫酸によるところが大きいと考えられる。しかし、先に述べたように、経年的にみるとその濃度差は徐々に減少の傾向にあり、特に関東地方内陸部を中心とした地域では、短期的には逆転現象もみられ始めている。図9に先の4地点における酸性成分沈着量の経年変化を示した。図から明らかなように、新潟県内において上述の現象が最も明確にみられるのが魚沼地域と考えられ、六日町の N/S 比(環境庁3次調査取りまとめ参照)は、他の地点に比較して大きな値を示し、また、その傾向が経年的に顕著

なりつつある。窒素化合物は硫酸化合物に比較して、大気中での滞留時間が一般的に短く、したがって、降水の硝酸による酸性化は硫酸に比べ、よりローカルな発生源の影響を反映していると考えられる。新潟県では六日町に大気汚染測定局を設置し、種々の汚染物質の濃度を測定しているが、同測定局における大気中窒素化合物濃度は、冬季には他の地域と比較して高い傾向がみられている。これは県内の他の地域に比較して冬季の平均風速が小さく、大気拡散が十分に行われないことが一因と考えられる<sup>18)</sup>。したがって、同地域は他の地域に比較して、原因物質の排出量の増加がより直接的に大気中濃度の増加および降水物中の濃度増加に結びつく可能性が高いと考えられる。

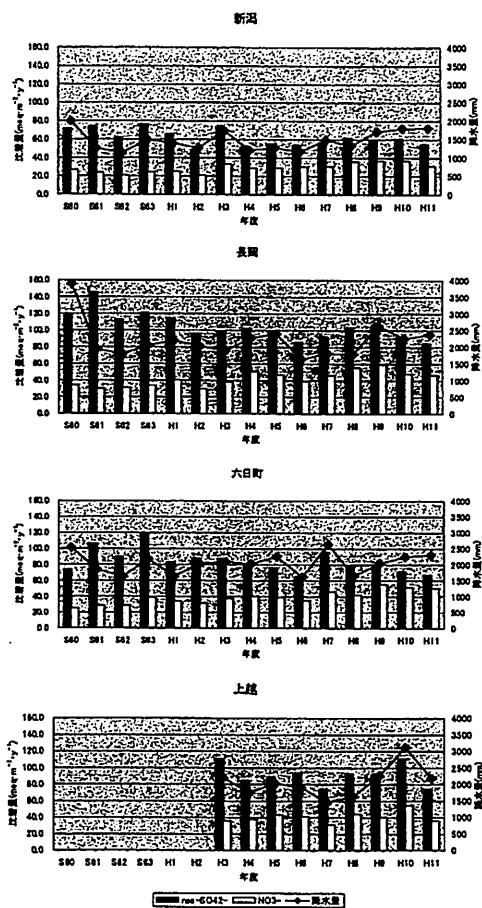


図9 酸性成分沈着量の経年変化

#### 6.4 融雪影響

新潟県の山間地域は冬季に降雪量の多い地域であり、降雪中の酸性成分が積雪中に蓄積され、春先の融雪時に酸性成分が濃縮されて溶出するいわゆるアツシドショック現象が懸念される地域でもある。新潟県でも山間部での降雪の捕集や、積雪の採取などにより、監視を行っている。幸いなことに、本県のような比較的温暖な多雪地帯では、降雪時にある程度の酸性成分は溶出し、降雪中に含まれる酸性成分の全てが積雪中に保存されるわけではないようである。しかし、平成6年度に入広瀬村の鏡ヶ池周辺で実施した調査によれば、最大積雪時から2週間後の積雪中の酸性成分量の減少割合は、積雪自体の減少率よりはるかに大きく、したがって、この期間の融雪水

は降雪に比較して高濃度の酸性成分を含んでいたと推測される(図10)。しかし、同時期に実施した湖沼水や河川水の調査では、生態系に深刻な影響を与えるようなpHの低下などは観測されず、このことは、陸水自体や土壌の緩衝作用が、現在までのところ有効に機能している結果と考えられる。

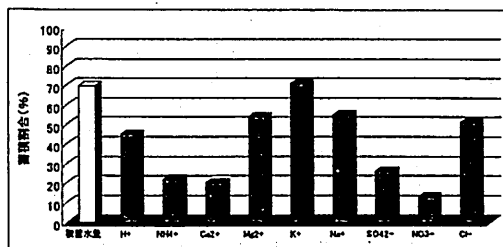


図10 積雪中含有成分量の融雪時における変化<sup>19)</sup>  
(最大積雪時から2週間後の減少量、平成6年度：入広瀬村鏡ヶ池周辺)

#### おわりに

近年、国内の硫黄酸化物排出量は排ガス処理技術の進歩や軽油中S分の削減などにより低下の傾向が顕著である<sup>20)</sup>。この効果か全国的に $nss-SO_4^2-$ 沈着量は減少の傾向にある<sup>3)</sup>。しかし、日本海側地域を中心として国外からの汚染物質の流入が示唆されていることを考えると、我が国の酸性雨に影響を与える発生源は国内に留まらずより広い範囲で捕捉される必要がある。2000年に東アジア酸性雨モニタリングネットワーク(EANET)が正式稼働を開始した。統一した手法による大陸規模でのモニタリングにより、汚染物質の長距離輸送に関して、国際的な議論の材料となりうるデータが整備されつつある。

#### 文献

- 1) 原宏：身近な地球環境問題－酸性雨を考える－，(社)日本化学会・酸性雨問題研究会，コロナ社，pp.2-18(1997)。
- 2) 環境庁：Guidelines and Technical Manuals for Acid Deposition Monitoring Network in East Asia(1997)。
- 3) 酸性雨対策検討会大気分科会：酸性雨対策

- 調査報告書, p.23, p.28 (1990).
- 4) 環境庁酸性雨対策検討会：第2次酸性雨対策調査結果, p.38-44 (1994).
  - 5) 環境庁酸性雨対策検討会：第3次酸性雨対策調査とりまとめ, p.80-92 (1999).
  - 6) 全国公害研協議会酸性雨調査研究部会：酸性雨全国調査結果報告書, 全国公害研会誌, 20, 57 (1995).
  - 7) 環境庁：第3次酸性雨対策調査の取りまとめについて, p.1 (1999).
  - 8) 大泉毅, 田畑亨, 北村森次, 瀬戸信也, 竹内正, 出口輝之, 野口泉, 森淳子, 原宏：日本化学会誌, 1997, 632 (1997).
  - 9) 新潟県：平成10年度国立環境研究所委託業務結果報告書, 全国酸性雨調査データの気象解析研究, 平成11年3月 (1999).
  - 10) 大泉毅, 福崎紀夫, 森山登, 漆山佳雄, 日下部実：日本化学会誌, 1991, 675 (1991).
  - 11) 大泉毅, 福崎紀夫, 日下部実：日本化学会誌, 1994, 822 (1994).
  - 12) Tsuyoshi Ohizumi, Norio Fukuzaki and Minoru Kusakabe: Atmospheric Environment, 31, 9, 1339 (1997).
  - 13) Fumitaka Yanagisawa, Yutaka Obinata, Akira Ueda and Junichi Shida: Proceeding of International Congress of Acid Snow and Rain 1997, p.143 (1997).
  - 14) 北村守次, 杉山実, 大橋哲二, 中井信行：地球化学, 27, 109 (1993).
  - 15) 横尾保子, 福崎紀夫, 大泉毅, 森山登：大気環境学会誌, 30, 276 (1995).
  - 16) 横尾保子, 福崎紀夫：日本化学会誌, 1996, 852 (1996).
  - 17) 大泉毅, 福崎紀夫：日本化学会誌, 1991, 427 (1996).
  - 18) 大泉毅, 福崎紀夫：新潟県衛生公害研究所年報, 12, 105-108 (1996).
  - 19) 新潟県環境対策課：酸性雨調査報告書 (平成6-8年度), 平成9年12月 (1997).
  - 20) 環境庁大気保全局大気規制課：平成8年度一般環境大気測定局測定結果報告, pp.77-86 (1997).