

第12章 北陸地域の酸性雨・酸性雪

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-10-05 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/2297/2483

第 12 章

北陸地域の酸性雨・酸性雪

富山市科学文化センター

朴木 英治

email: honoki@tsm.toyama.toyama.jp

1. はじめに

石油や石炭などの化石燃料の燃焼に伴って排出された硫黄酸化物や窒素酸化物などがもととなって大気中の酸性化が起こり、これが雨や雪の酸性化を引き起こす。強い酸性雨が継続して降ると、最悪の場合には土壌の中和能力が失われ、地下水の酸性化が起き、これによって、河川や湖沼の水の酸性化が起き水生生物が死滅する場合がある。さらに、酸性雨が直接、間接の原因となって森林の枯死が起きる場合もある。

酸性雨の防止対策として、硫黄酸化物に関しては精製過程での燃料中の硫黄分の低減や工場・火力発電所での排煙脱硫装置の設置が有効である。また、窒素酸化物についても、工場・火力発電所での排煙脱硝装置の設置と自動車の排ガス対策装置が有効である。これらのように酸性雨は現在の技術を駆使すれば（コストの問題があるが）十分に対策が可能な環境問題で、この面では、同じ化石燃料の燃焼が原因となる地球温暖化（大気中の炭酸ガス濃度の増加が一因となっている）とは異なる点である。

酸性雨は発生源に近い場所で問題を引き起こす地域レベルの環境問題としての性格と、風による輸送を通じて発生源とは異なる地域に問題を引き起こす広域的な環境問題としての性格の 2 つの顔を持っている。北陸地域は冬期にはアジア大陸から吹き出す北西の季節風による雨や雪が降るが、この雨や雪の中にはアジア大陸起源の酸性物質と国内起源の酸性物質とが混合しており、広域的な環境問題を見ることができる。

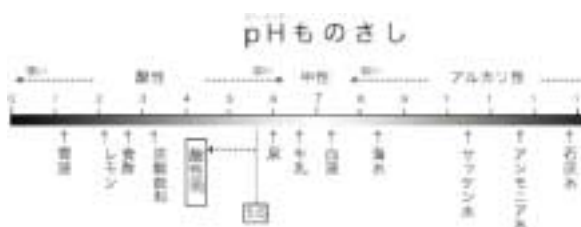


図 1. pH の目盛りと身近な水溶液の pH

2. 酸性雨とは何か

自然の中の水の水質で重要な項目の一つが酸性度を示す pH（ピーエイチ（英語）、ペーハー（ドイツ語））で、河川や湖沼などの水域では、この値によって生物が生存できるかどうかも左右される。

図 1 は pH の目盛りを示している。pH7 が中性、7 以下が酸性、7 以上がアルカリ性である。この値は水の中の水素イオン濃度を指数表記、 10^{-a} で示したときの a の値を示したもので、その数字の性質上、ある水溶液の pH の値が比較する水溶液の値と比べて 1 小さいと酸の強さは 10 倍強く、2 小さいと $10 \times 10 = 100$ 倍、3 小さいと $10 \times 10 \times 10 = 1,000$ 倍強いことを示す。逆に、数字が 1, 2, 3 大いと、酸の強さは $1/10$, $1/100$, $1/1,000$ となる。

pH の値は 0～14 の範囲をとるが、これは、水のイオン積

$$[H^+] \times [OH^-] = 1.008 \times 10^{-14} \quad (\text{式 1})$$

からきている。

さて、酸性雨とはどんな雨かという、雨水の pH を測定し、その値が 5.6 以下の場合を酸性雨とよぶ。雪の場合は酸性雪と呼ぶこともある（雪を解かして pH を測定する）。この pH5.6 という意味は、大気中に存在する炭酸ガス（現在の炭酸ガス濃度は 360ppmv 程度で、空気 1m^3 中では 360cc になる）が水に溶けたときにできる炭酸が示す pH である(1)。

3. 酸性雨の原因

酸性雨の原因となるものが、セクション 1 でも少し紹介したように、化石燃料の燃焼に由来する硫黄酸化物と窒素酸化物である。大気中で起こる様々な化学反応により、硫黄酸化物からは硫酸が、窒素酸化物からは硝酸が生成し、降水の酸性化に寄与するが、自然界にはこれらを中和する物質も存在しており、降水の pH は酸性物質の量と中和物質の量とのバランスで決まる。これに関してはセクション 5 で紹介する。

硫黄酸化物の人為的な発生源を個別に見ると、最

大の発生源としては火力発電所があり、次いで工場などがある。これらの事業所は、排出場所が移動しないので固定発生源と呼ばれる。固定発生源に対しては大気汚染防止法によって、事業所が立地する地域と煙突の高さに応じて硫黄酸化物を排出できる量が決められており、おおざっぱな見方として、高い煙突を持っている事業所ほど、硫黄酸化物の排出量が多いと考えることができる。これは、煙突を高くすることで排煙が地上に降りてくるまでに長距離を移動することになり、この間に硫黄酸化物が広く拡散して大気中の濃度を低くすることができるためである。

大量に燃料を使用する工場では、燃料の価格が安いC重油を使うことが多く、火力発電所では、C重油の他に原油や石炭も使用する（ボイラーの設計によってどれを使うかが異なる）。これらの燃料には硫黄分が比較的多く含まれるため、排煙は排煙脱硫装置を使って硫黄酸化物のかなりを除去した後、大気中に排出される。別の固定発生源としては、脱硫装置を設置していない小規模な工場があるが、ここでは硫黄分を低くしたA重油が使われる。また、ビルの空調用や家庭で使用されるボイラーには、灯油やLPガス、都市ガスなどが使われている（いずれも硫黄分は少ない）。

平成11年度における国内の固定発生源から排出された硫黄酸化物の量は629,000トンで(2)、この数字には規制対象外の事業所からの排出分は含まれ

表1. JIS（日本工業規格）から見た燃料中の硫黄分の推移

	JISK2202 ガソリン	JISK2203 灯油1	JISK2204 軽油
1988	—	<0.015	<0.5
1989	—	<0.015	<0.5
1990	—	<0.015	<0.5
1991	—	<0.015	<0.5
1992	—	<0.015	<0.2
1993	—	<0.015	<0.2
1994	—	<0.015	<0.2
1995	—	<0.015	<0.2
1996	<0.01	<0.008	<0.2
1997	<0.01	<0.008	<0.05

ていない。

硫黄酸化物のもう一つの発生源は自動車で、発生源が移動するので、移動発生源と呼ばれている。移動発生源からの硫黄酸化物を減らすためには、燃料中の硫黄分を低下させる方法が採られており、ガソリン車では窒素酸化物を低下させる三元触媒が硫黄に弱いので、精製過程でガソリン中の硫黄分を低くしてある。ディーゼル車の燃料となる軽油の硫黄分も同様に削減され始めたが、まだ、軽油中の硫黄分はガソリンと比べると5倍高い（表1）。

図2は富山県における平成11年度の硫黄酸化物排出量の月別変化を硫酸イオンに換算して示したもの

表2. 地球上の硫黄の放出量の推定値（×100万トン）

陸上起源	北半球	南半球
人為起源		
化石燃料燃焼	71.0	7.7
バイオマス燃焼		2
自然起源		
火山噴火		9.3
土壌・池沼など		0.3-8.0
海洋起源		
DMS		15

秋元他 2002 より (3)

で、硫酸イオンとして13,300トン（硫黄酸化物として8,850トン）で、内訳として、火力発電36.8%、工場など57.3%、軽油（ディーゼルエンジン）3.8%、

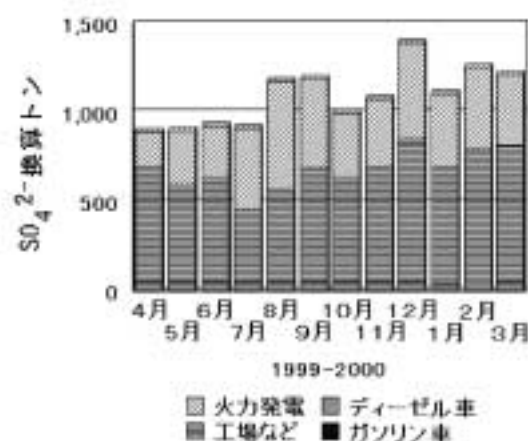


図2. 富山県における月別の硫黄酸化物排出量（1999年4月～2000年3月、硫酸イオン量に換算したもの）

ガソリン1.0、その他1.2%と見積もられた。富山県内の硫黄酸化物排出量は夏と冬に多くなり、夏は冷房用電力の需要のため、火力発電からの排出量が多くなる。

表2は地球レベルで硫黄の放出量を見たもので、北半球の人為起源による硫黄の放出が最も多く、北半球の人為起源の硫黄酸化物量は7,100トンで(3)、中国からは2,000万トン～2,800万トン(4)、アメリカ合衆国も同様に2,000～2,500万トンの硫黄酸化物を排出していると見積もられている(5)。

自然起源による硫黄酸化物の排出源としては火山があり、例えば、2000年9月に噴火を始めた三宅島は、最盛期には1日に3～5万トン程度の硫黄酸化物を放出したと見積もられており、1ヶ月で、日本から人為的に排出される硫黄酸化物の年間総排出量を超える量となる。

火山よりも大きな排出源として、海洋のプランクトンなどの生物が作る硫化ジメチルは大気中で酸化されて硫黄酸化物となる。この単位面積当たりの発生量は少ないが、地球の表面積の7割を海洋が占めることから、全体の発生量は無視できない量となる。

酸性雨のもう一つの原因成分である窒素酸化物は、

燃料中に含まれる窒素を含んだ成分が燃焼することのできる部分もあるが、多くは燃焼の高温によって空気中の窒素と酸素が直接結びついて生成する。ボイラーで効率よく燃料を燃やすと高温になり、窒素酸化物の生成量も多くなるので、硫黄酸化物と比べると対策がやっかいである。

火力発電所や工場などの固定発生源で大量に化石燃料を使用する施設では、窒素酸化物の生成を少なくする燃焼技術や排煙脱硝装置の設置によって、窒素酸化物の排出量を減らしている。平成 11 年度における国内の固定発生源からの窒素酸化物排出量は 837,000 トンであった (2)。

移動発生源である自動車では、ガソリン車に関してはエンジンとマフラーの間に窒素酸化物を減らすための三元触媒が付けられ、排気ガス中の窒素酸化物濃度を低下させており、排出規制の改定による技術の進歩で、現在のガソリン車の排気ガスは過去のものとは比べてきれいになっている。

ガソリン車に対してディーゼル車の排ガス対策はこれからというところで、乗用車の 10・15 モード試験で比較した場合、ガソリン車の窒素酸化物排出量の規制値は 0.17g/km (平成 12 年規制) であるのに対し、ディーゼル車では 0.55 g/km (小型車平成 9 年, 中型車平成 10 年) である。

酸性雨は地域的な環境問題の側面も持ち、地域的な対策として、その原因成分である硫黄酸化物や窒素酸化物の排出量を減らすことで状況を改善することが可能と考えられる。図 3 は、過去の国内の硫黄酸化物と窒素酸化物の排出量の推移を示したものであるが、硫黄酸化物に関しては 1970 年頃までの低下が著しく、その後も現在に至るまで徐々に減少している。これは、火力発電所や工場などでの排煙脱硫装置の設置の増加、および、各種燃料中の硫黄分の低下によるものである。これに対して窒素酸化物は 1970 年頃までは低下したがその後は横ばい状態である。最近の窒素酸化物の排出源として自動車の寄与が大きい、ディーゼル車の排ガス対策がガソリン車並みに進めば、大気中の窒素酸化物濃度はもう少し下がる可能性もある。

4. 酸性雨の被害

ヨーロッパや北アメリカ、中国では、酸性雨による被害が発生している地域がある。土壌の酸性化とそれに伴う湖沼の水の酸性化、および、それに伴う魚類や水生生物の死滅、森林の枯死などがその代表的なものである。もともと、酸性雨という環境問題の存在が明らかとなったのは、1950 年代から 60 年代にかけて北欧の湖沼で魚がいなくなった事の原因を探る過程でわかってきたものである (1)。魚類を含めて水に住む一般の生物は中性付近の水で生活しており、pH が 5 以下の水では生きが難しくなるとい

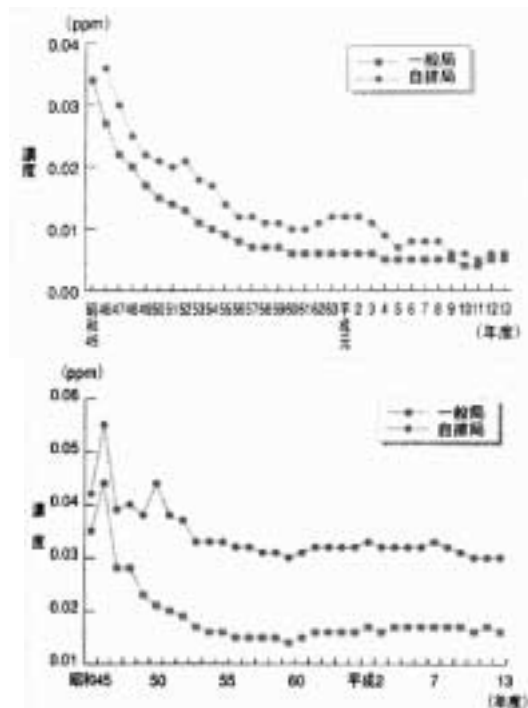


図 3. 二酸化硫黄 (上), 二酸化窒素濃度 (下) の年平均の推移 (環境白書平成 15 年版より)

われている。森林の枯死は、酸性雨による土壌の酸性化によって土壌中のアルミニウムが溶出して根をいためることのほか、オゾンなどの大気汚染物質が葉の表面を痛たりし、これが直接の原因となって木が枯れたり、これらの原因で木が弱っているところに病害虫が発生して木が枯れるなど、様々な要因が複合して作用しているようである。

日本では、森林の被害としては奥日光や丹沢山系などで木が枯れる現象と酸性雨や酸性霧との関係が疑われているが、土壌の酸性化や湖沼の酸性化については目立った変化は起きておらず、海外のような目立った酸性雨被害は現在のところ確認されていない (6)。

もう一つの問題として、酸性雨に含まれる硝酸(雨を酸性化する成分)とアンモニア(雨を中和する成分)は植物などの栄養塩であり、降水によってこれらの物質が大量に環境中に負荷されることによって、環境の富栄養化が起きる。この被害の一つとして、森林に木が使い切れなくなるほど硝酸やアンモニアが供給される結果渓流水に高濃度で硝酸イオンが検出されるようになる窒素飽和現象が起きてくると考えられている。富山市内の呉羽丘陵の渓流水ではこの窒素飽和現象が見られる (7)。

5. 降水の pH の決定

雨や雪に溶けている主要なイオン成分は陽イオン

では、ナトリウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、アンモニウムイオンと pH の値を決定する水素イオンの 6 種類である。このうち、ナトリウムイオンとマグネシウムイオンはそのほとんどが海水を起源としており、カリウムイオンは化石燃料の燃焼やゴミ消却などの燃焼起源と海水起源を持ち、カルシウムイオンのほとんどは土壌起源と考えられている。アンモニウムイオンは生物起源の他、都市部ではガソリン車の排ガスも起源の一つと考えられるので、(8) 燃焼による起源も持っている。

陰イオン成分では、塩化物イオン、硫酸イオン、硝酸イオンの 3 種類が主なイオンで、塩化物イオンは海水起源、硫酸イオンは人為起源と海水起源、硝酸イオンは人為起源である。この他に、時々検出される成分として、降水の pH が高い場合などに亜硝酸イオン（燃焼起源）、ナトリウムイオンや塩化物イオンなどの海塩起源成分濃度が高い場合に臭素イオン（海水起源）が検出される。

セクション 3 でも紹介したように、降水を酸性化するのは、大気中の硫黄酸化物から生成する硫酸と窒素酸化物から生成する硝酸であるが、大気中に存在する。カルシウムとアンモニアはこれらの酸性物質を中和する働きがある。降水の pH の値は雨を酸性にする人為起源の硫酸イオンと硝酸イオンの当量濃度の合計値から中和成分である土壌起源などのカルシウムイオンとアンモニウムイオンの当量濃度の合計値を差し引いた値に比例して変化する。雨や雪の中に含まれる海水起源のイオン成分は酸性雨には関与しない（海水そのものは pH8.4 の弱アルカリ性である。図 1）。

雨や雪の中の硫酸イオンとカルシウムイオン濃度から人為起源の硫酸イオン濃度、土壌などを起源とするカルシウムイオン濃度を求めるために、それぞれのイオンの分析値から海水起源分を差し引いた値を求め、その値をそれぞれ非海塩性硫酸イオン、非海塩性カルシウムイオンとして、酸性雨の解析に用いる。この前提として、降水中のナトリウムイオンは全て海水が起源で、しかも、降水中のナトリウムイオンとその他の海水を起源とする成分との比率は海水中の値が保たれているとされている。

非海塩性硫酸イオン (non sea-salt $\text{SO}_4^{2-} = \text{nss } \text{SO}_4^{2-}$)

$$\text{nss } \text{SO}_4^{2-} = \text{SO}_4^{2-} - \text{Na}^+ \times (\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+)_{\text{海水}} \quad (\text{式 2})$$

非海塩性カルシウムイオン (non sea-salt $\text{Ca}^{2+} = \text{nss } \text{Ca}^{2+}$)

$$\text{nss } \text{Ca}^{2+} = \text{Ca}^{2+} - \text{Na}^+ \times (\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+)_{\text{海水}} \quad (\text{式 3})$$

ここで、 SO_4^{2-} は硫酸イオン、 Ca^{2+} はカルシウムイオン、 Na^+ はナトリウムイオンを示す。海水中の $(\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+)$ の値は、濃度の表記が mg/l の場合は 0.251, meq/l (当量濃度) の場合は 0.12 である。また、海水中の $(\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+)$ の値は、濃度の表記が mg/l の場合は 0.038, meq/l の場合は 0.043 である。

酸性雨は雨や雪を解かした水の pH を計ることで簡単に調べることができる。ただ、注意が必要な点は、pH の値は酸性物質の濃度合計と中和物質の濃度合計の差によって決まってくるため、酸性雨が強い＝大気が汚染されている、という簡単な図式は成り立たない場合もあるということを念頭に置いて調査する必要がある。

同じ市や町の中でも市街地や工場地帯と郊外とを比較した場合、郊外の方が酸性雨が強い場合がある。図 4 がその一例で、富山市の市街地（科文）、工場地帯（萩浦）と比べて、南の郊外にある月岡や北の海

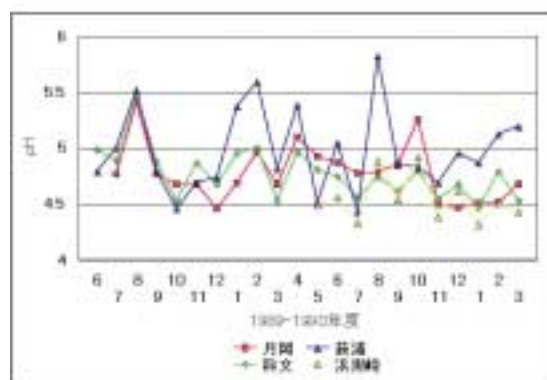


図 4. 富山市内の場所の違いによる降水の pH の違い
科文：市街地、萩浦：工場地帯、浜黒崎：海岸部
(市街地北部)、月岡：田園地域（市街地南部）

岸に面した浜黒崎では酸性雨が強まっている月が多かった。市街地や工場地帯では雨や雪の中の非海塩性硫酸イオン濃度や硝酸イオン濃度が高いが、中和成分である非海塩性カルシウムイオン濃度やアンモニウムイオン濃度も高く、結果として酸性雨が弱まっていた。酸性雨に関係するイオン成分濃度が高いことは、大気が汚れていることを示す。これに対して郊外では、市街地と比べて大気がきれいなため、非海塩性硫酸イオンや硝酸イオン濃度は市街地と比べて低い、非海塩性カルシウムイオンやアンモニウムイオン濃度はさらに低くなり、酸性成分に対して中和成分の方が足りないために pH が低くなり、強い酸性雨となっていた。

酸性雨を調べることは簡単であるが、その原因を考えようとする場合、雨や雪に溶けているイオン成分の分析が必要となってくる。

6. pH の測定方法とイオン成分の測定

雨や雪などの降水が酸性雨かどうかを調べる方法として、ガラス電極を使った pH メーターが使われる。しかし、pH メーターは高価であるため、家庭でちょっと調べてみたいという場合には向かない。家庭で手軽に酸性雨を調べる方法としては pH 試験紙などを利用した比色法がある。降水は pH の変化を

おさえる働きの緩衝作用がほとんどないため、試験紙に降水をつけただけでは試験紙に塗られた pH 指示薬の持つ pH に影響されてうまく測定できないが、10ml 程度の試料を試験管やガラス瓶に入れ、これに、試験紙を適量(例えばアドバンテック東洋社製の pH 試験紙 BCG (ブロムクレゾールグリーン：pH 測定範囲は 4.0～5.6) を 1/2 枚) 入れ、試験紙から溶けだした指示薬の色を色見本と合わせることで、pH メーターの測定値と比較的近い値を測定することができる。

イオン成分の測定には、最近ではイオンクロマトグラフという装置を使うことで、比較的短時間(20 分程度)でイオン成分を分析することができる。しかし、装置が高価で、しかも、全イオンを同時に分析する際には、陰イオン分析用と陽イオン分析用の 2 セットをそろえる必要があるため、研究機関以外での利用はむづかしいと思われる。

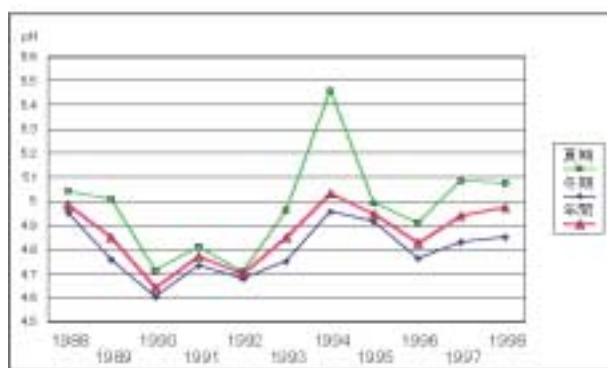


図 5. 富山市の市街地(西中野)における降水の pH の夏期(4 月～9 月)と冬期(10 月～翌年 3 月)別の平均値の推移

7. 国内の酸性雨の状況

国内の酸性雨の状況の監視は、環境省が 1983 年から全国規模で観測を開始し(第 1 次酸性雨対策調査)、国内の各地の都市で酸性雨が降っていることが確認された。現在の第 4 次酸性雨対策調査(平成 10 年～12 年)の結果が報告されているが、各年度の全国の平均値は pH4.72-4.90 の範囲内で、第 3 次調査(平成 5～9 年)の結果 pH4.7～4.9 とほぼ同レベルであった(6)。第 4 次酸性雨対策調査の観測点の中で、輪島では平成 11 年度の降水の pH の年間平均値は 4.6 で、平成 12 年度は 4.71 であった(6)。

環境省が行っている全国規模の調査結果を見る限り、酸性雨が過去と比べて特に強くなっていると思われるところはあまりない。富山市の市街地にある富山市科学文化センターでの観測結果でも観測を開始した 1988 年頃と比べて、横ばいか若干の改善がみ

られるといった状況である(図 5)。図 3 からわかるように、国内の硫黄酸化物排出量はここ 10 年ほどは緩やかに減少し、窒素酸化物は横ばいとみてよいが、環境省が行っている酸性雨対策調査結果から見られる酸性雨の推移(酸性雨が強まる傾向が見られない)と国内の硫黄酸化物、窒素酸化物排出量の推移とは関連があると考えられる。

北陸地域を含めた日本海側の地域の酸性雨だけに見られる特徴として、冬型気圧配置による降水が多くなる冬の期間には降水の pH が夏の期間と比べて低下して酸性雨が強まる傾向があり(図 5)、その原因成分と考えられる非海塩性硫酸イオンの濃度や沈着量が夏の期間と比べて増加する現象がみられる。この原因としてアジア大陸から吹き出す季節風に含まれる中国を中心として排出された酸性物質が日本海側地域の降水に含まれるためと考えられており、酸性雨の広域的な環境問題としての側面をみることができる。この件についてはセクション 9 以降で詳しく説明する。

8. 冬型気圧配置時の降水のメカニズム

北陸地域の冬の酸性雨・酸性雪の特徴はセクション 7 で少しふれたように、日本海で 1,000 km 以上も隔てられたアジア大陸起源の酸性物質の影響を受けていることで、その輸送のメカニズムを考えるためには冬型気圧配置時の雨や雪の降り方を考える必要がある。

北陸地域での典型的な冬の気象の変化は次のようになる。日本に良い天気をもたらした移動性高気圧が東の太平洋上に去り、その高気圧を追いかけようとして低気圧や前線がやってきて、降水をもたらす。低気圧や前線に向かって南の太平洋岸から暖かい空気が吹き込むため、気温はまだ高く、北陸地方では雪とならずに雨として降ってくる場合が多い。低気圧や前線通過時の降水でも、上空では雪として降っており、降ってくる途中で解けて雨となったと考えて良い。ちなみに、雨になるか雪になるかの確率は、地上付近の気温が 2℃の時で半々といわれている。

低気圧や前線に吹き込んだ南からの風は上昇して雲を作り、雨や雪を降らせるため、雨や雪のもととなる水蒸気の供給源は主に太平洋と考えることができる。この点では、夏に降る雨と同じで、この雨や雪に含まれる酸性物質も主に国内起源のものと考えることができる。

前線や低気圧が通過した後は、大陸上の高気圧から低気圧や前線に向かって吹き出す大気の中に入り、気温が急激に下がって、いよいよ、日本海側地域にだけ雨や雪が降る西高東低の冬型気圧配置となる。

冬型気圧配置によってアジア大陸から日本海に吹き出した大気は冷たく、乾燥している。この大気の中にアジア大陸起源の酸性物質も含まれている。日本海には黒潮から別れた対馬暖流が流れており、北陸域の沖合では厳冬期でも 10℃ 程度の水温がある。

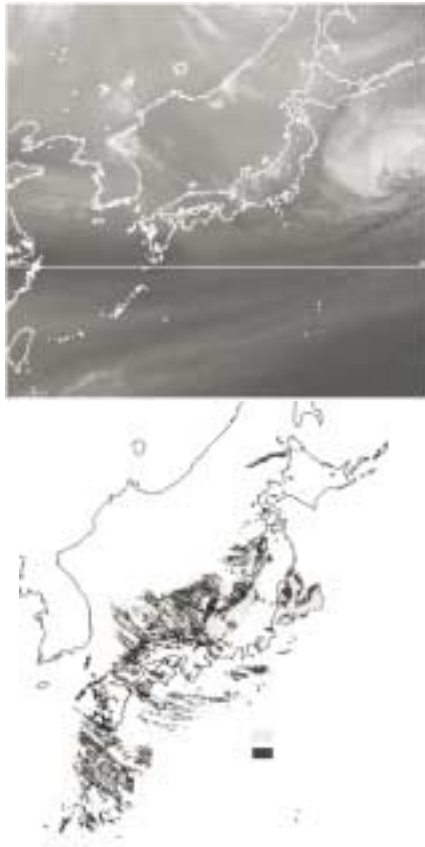


図 6. ひまわり画像による雲の様子(上)とレーダーアメダス解析画像による降水の様子(下)(2002 年 1 月 2 日 21 時)(気象衛星観測月報、レーダー・アメダス解析雨量年報より、気象庁提供)

アジア大陸から吹き出す季節風と日本海の海水との温度差によって海水の蒸発が起これ、上昇気流が発生して積乱雲の一種である雪雲が生成する。この時、日本海の波浪によって生成した微小な海水の飛沫から生成した海塩エアロゾル、アジア大陸起源の硫酸化合物や窒素化合物から生成した硫酸塩や硝酸塩のエアロゾル、さらに土壌粒子などが雲粒の凝結核となり、これらの物質が雲粒の中に取り込まれる。冬型気圧配置時には日本海の上空 2,000 m 程度の所に逆転層が形成されるため、上空の寒気が弱い場合には、雪雲の雲頂高度はこの逆転層の高さまでとなる。しかし、上空に強い寒気がきた場合には、この逆転層が破れて雪雲の雲頂は 5,000 m 程度まで上昇する。この時には平野部に豪雪がもたらされる里雪型となる(9)。

寒気が強い場合には、アジア大陸から日本海に季節風が吹き出すとすぐに雲ができるため、気象衛星

ひまわりの雲画像では、日本海の海面がアジア大陸と雪雲の間に少しだけ見える程度であるが、寒気が過ぎ去って冬型気圧配置のピークが過ぎてくると、アジア大陸と雪雲との間に見える日本海の海面がどんどん広がり、雲が出来始める位置はどんどん日本列島に近づいてくる。

冬型気圧配置時にレーダーアメダス解析画像を見ると、北陸域では沖合 100 km~200 km あたりですでに雪が降り始めていることがわかる。陸上域で雪が降る範囲は、後でも研究例を紹介する石川県羽咋市から北西季節風の風下の富山県富山市を通過するラインでは、長野県大町市の後立山連峰の山麓部でのおよそ 110 km 程度の距離である。

9. 冬型気圧配置の降水によるアジア大陸起源の物質の輸送

セクション 8 で説明したように、冬型気圧配置時の降水は日本海から蒸発した水蒸気が雲粒(0℃以下であるが液体の状態、過冷却状態にある)となって雲を作る。この雲粒の一部が凍結して氷晶ができ、これが成長して大きな雪の結晶となって雲の中から地上へと落ちてくる。雪の結晶の成長は昇華(水蒸気が結晶の表面で直接氷となって成長するもので、液体の水は経由しない)過程で起きるが、雲の内部の気流などの作用により結晶表面に雲粒が衝突して雲粒付きの結晶となることが多い。あられは雲粒同士が衝突して凍結したもので、表面をルーペなどで観察すると小さな丸い氷の粒が集まったように見える。雪の結晶のまわりに大量の雲粒がついてあられとなったものもある。11 月や 12 月頃の初冬期では地上付近の気温がまだ高く、雪は途中で解けて雨となる場合もある。この場合、前線や低気圧が通過する時に降る雨と冬型気圧配置となって気温が高いために降ってくる雨は連続して降ることになるが、塩分濃度や組成でみると違いが見られる。

冬型気圧配置による降水に含まれる日本海起源の海塩やアジア大陸起源の酸性物質は、雲粒の中に取り込まれており、これらの物質は雪と共に雲の中から地上へと落ちてくることになる(これをレインアウトと呼ぶ)。また、雪や雪が途中で解けた雨は雲から地上へと落ちてくる間に国内の汚染源から発生した汚染物質を取り込んで落ちてくる(これをウォッシュアウトとよぶ)。このようにして、雲の中の物質、大気中の物質が地上へと運ばれてくる。

雪雲が日本海から陸上に上陸した直後に降らせた雪と、陸上を降り進んだ時の雪とではその中に含まれる成分濃度が大きく異なる場合がある。特に日本海を起源とする海塩成分(例えばナトリウムイオンや塩化物イオン)は、海岸部では濃度が高く、内陸に進むにつれて濃度が低下する現象が見られる。これは内陸効果と呼ばれ、指数関数で近似することができる。図 7 は石川県羽咋市柴垣の海岸線から富山

県富山市にかけての区間で採取した新雪試料（1995年から2000年にかけて合計10回採取した）から解析した海岸線からの距離に対するナトリウムイオン濃度を示したものである。

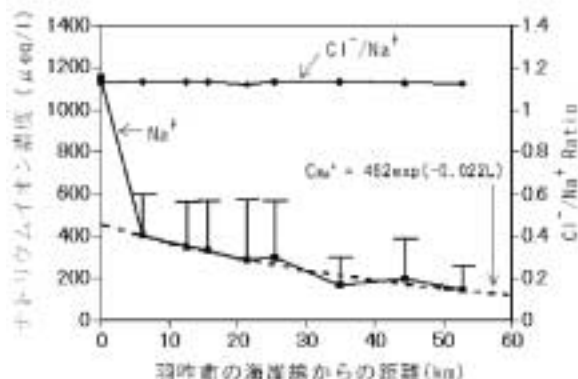


図7. 羽咋市の海岸線上からの距離に対する新雪中のナトリウムイオン濃度

海岸線からの距離に対する濃度の低下は以下の式で近似することができた (10)。

$$Na^+ = 462 \exp(-0.022L) \quad (\text{式4})$$

ここで、 Na^+ はナトリウムイオン濃度（当量濃度 $\mu\text{eq/l}$ ）、 L は海岸線からの距離（km）である。自然現象がこのような単純な式で近似できるということはたいへん面白いことであり、そこにどのようなメカニズムが働いているのか興味がつきないが、そのメカニズムの詳細はまだよくわかっていない。

図7からわかるように、海岸付近の雪では海塩成分の濃度はかなり高く、近似式から大きくはずれているが、これは、風によって海の波しぶきが直接かかるため、これらは風送塩とも呼ばれる。この風送塩の影響は図7でわかるように、海岸線から10 km以内でなくなる。

同じ新雪中の非海塩性硫酸イオンや硝酸イオンについて見ると図8のようになり、非海塩性硫酸イオンでは羽咋市から富山市に向けて徐々に濃度が低下し、硝酸イオンではほとんど低下せず、場所によっては濃度がかなり高くなることもある (11)。

ここで、酸性物質合計濃度（非海塩性硫酸イオン濃度＋硝酸イオン濃度：当量濃度）に対する硝酸イオン濃度の比率 R とすると、

$$R = \frac{\text{硝酸イオン濃度}}{\text{非海塩性硫酸イオン濃度} + \text{硝酸イオン濃度}} \quad (\text{式5})$$

で表される（以下、硝酸寄与比とする）。新雪中の酸性物質の R の値を同様にプロットすると（図8下図）、羽咋市の海岸線上で最も低い0.14を示し、富山市方向に向けて徐々に上昇し、硝酸イオン濃度が高かつ

た地点では大きく上昇した。アジア大陸で汚染物質を大量に排出している中国では石炭燃焼による硫黄酸化物排出量が多いため、アジア大陸起源の酸性物質の硝酸寄与比の値は小さく、これに対して、自動

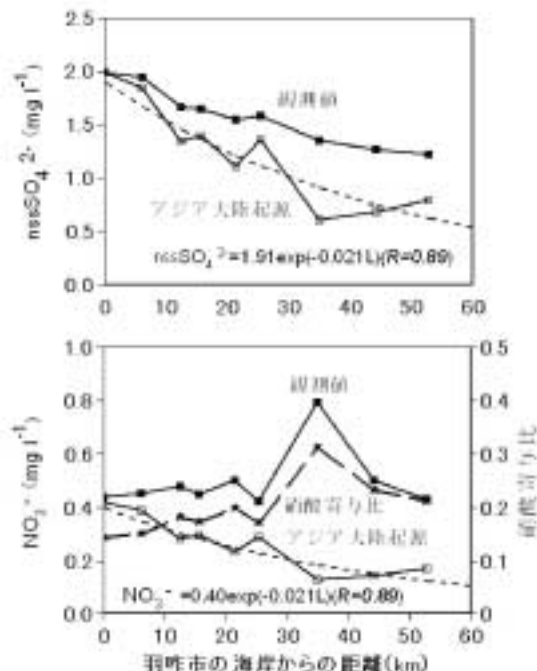


図8. 海岸線からの距離に対する新雪中の非海塩性硫酸イオン濃度（上）、硝酸イオン濃度、および、硝酸寄与比（下）

車などによる窒素酸化物排出量が多い国内の酸性物質は硝酸寄与比の値が大きい。羽咋市の海岸線上での新雪の硝酸寄与比の値0.14をアジア大陸起源の酸性物質の硝酸寄与比の値とし、国内起源の酸性物質の硝酸寄与比の値を夏の期間の観測値から求めた値（富山市での1995年から1999年までの夏の期間の平均値は0.32であった）とすると、図8下で、富山市方向に向けて硝酸寄与比の値が上昇した理由は、富山市方向（風下方向）に向けて国内起源の酸性物質の混合比率が大きくなっているためと考えることができる。

冬期の雨や雪に含まれる酸性物質の起源が単純に国内起源とアジア大陸起源とした場合、次のような計算式を使うと、非海塩性硫酸イオンと硝酸イオンの両方についてアジア大陸起源と国内起源の両方の濃度を求めることができる。

冬期降水中の非海塩性硫酸イオンの平均濃度を T_s ($\mu\text{eq/l}$)、このうちのアジア大陸起源の濃度を x とすると、国内分は $(T_s - x)$ となる。同様に、硝酸イオンの冬期の降水中の平均濃度を T_n ($\mu\text{eq/l}$)、アジア大陸起源分を y とすると、国内起源分は $(T_n - y)$ となる。アジア大陸起源の酸性物質の硝酸寄与比の値を $R1$ 、国内起源の酸性物質の硝酸寄与比の値を $Rc2$ とすると、

$$R1 = y / (y + x) \quad (\text{式6})$$

$$Rc2 = (Tn - y) / ((Ts - x) + (Tn - y)). \quad (式7)$$

となる。

これから x, y を求めると以下のような展開式となる (11)。

$$x = \frac{Rc2(1 - Rc1)(Ts + Tn) - (1 - Rc1)Tn}{(Rc2 - Rc1)} \quad (式8)$$

$$y = \frac{Rc1}{(1 - Rc1)} x \quad (式9)$$

(式8)、(式9)にそれぞれの観測値濃度、アジア大陸起源の酸性物質の硝酸寄与比の値 0.14, 国内起源の酸性物質の硝酸寄与比の値 0.32 を入れて、各観測点についてアジア大陸起源の非海塩性硫酸イオン濃度と硝酸イオン濃度を求め、図8の中に併せてプロットしてある。図からアジア大陸起源の非海塩性硫酸イオン、硝酸イオンは海岸線からの距離に対して減少することがわかり、回帰式を求めると、指数部分の係数(減少係数)はナトリウムイオンとほぼ同じであることがわかった。

これは、アジア大陸起源の酸性物質が日本海に起源を持つ海塩成分と同様、雪雲の中にあるものが雪の結晶と共に落ちてくるレインアウトプロセスによって地上に運ばれてくることを示している。

10. バルクサンプラー観測による冬期降水中のアジア大陸起源の酸性物質の寄与

冬期の北陸地域では冬型気圧配置による降水だけが降るわけではなく、低気圧や前線通過による降水もある。雨や雪を受ける容器を継続的に屋外に設置しておくと、これら全ての降水を採取することができ、この試料を使ってアジア大陸起源の酸性物質の寄与を知ることは、より実体に近い状況を知ることができる。

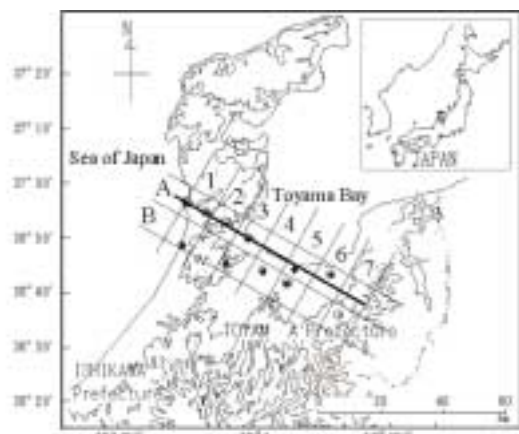


図9. アジア大陸起源の酸性物質の寄与を観測するための調査地点(太い実線が解析ライン)

図9は石川県羽咋市から富山市までの7カ所にバルクサンプラーを設置して冬期におけるアジア大陸起源の酸性物質の寄与を見積もった際の調査地点で、各調査地点の降水試料を同一の日に採取することにより、1999年12月から2000年3月中旬まで連続して降水の採取を行い解析した。

図10の上図はバルクサンプラー試料を使って海岸線からの距離に対する海塩性硫酸イオン、非海塩性硫酸イオンの濃度の変化をプロットしたものである。たいへん面白いことに、バルクサンプラー試料の場合でも、新雪試料と同様な回帰式が海塩成分に対して得られ、その減衰係数は新雪の場合と全く同じ値となった。非海塩性硫酸イオン濃度は羽咋市の海岸線よりも山裾側で濃度が高くなり、氷見市で濃度が低下して、富山市方向にやや濃度が高まった(11)。

これに対して硝酸イオン濃度(図10の下図)は羽咋市の海岸線上で高く、富山県内では山がでこぼこしており、一見すると海塩成分と同様の変化、つまり、海岸部の羽咋市から内陸の富山市に向けて濃度が減少しているように見える。しかし、硝酸寄与比の値は羽咋市の海岸で0.30と非常に高く、その他の観測点でも0.25~0.28と高い値を示し、国内起源の酸性物質の寄与が比較的高いものと考えられた(11)。羽咋の海岸線上では硝酸寄与比の値が高かったが、国内起源が主体となる夏期に観測した結果では0.59という非常に高い値が得られた。この原因については現在のところ不明である。そこで、羽咋市の海岸線上における観測値を(式8)、(式9)に入れ、アジア大陸起源の酸性物質の硝酸寄与比の値を0.14、国内起源の硝酸寄与比の値を0.59として計算すると、非海塩性硫酸イオンでは観測値濃度 72.8 $\mu\text{eq/l}$ に対して、アジア大陸起源分は 57.1 $\mu\text{eq/l}$ で、寄与率は78%であった。硝酸イオンでは、観測値濃度 31.9 $\mu\text{eq/l}$ に対してアジア大陸起源分は9.3 $\mu\text{eq/l}$ で寄与率は29%であった。

さて、新雪による解析では、海岸線からの距離に対する海塩成分の濃度の回帰式の減少係数とアジア大陸起源の酸性物質の回帰式の減少係数とは同一の値であることがわかっている。これは大変便利な関係で、アジア大陸起源の酸性物質の濃度と海塩成分の濃度との比の値を計算すると、どの観測点で求めても同じ値となる。この関係がバルクサンプラー試料についても適応できると考えれば、羽咋市の海岸線上で求めたアジア大陸起源の非海塩性硫酸イオン濃度、硝酸イオン濃度と海岸線上における海塩成分濃度(回帰式から求める)との比の値を求めておけば、その値と各観測点の該当する海塩成分濃度とを掛けることで、アジア大陸起源の非海塩性硫酸イオン、硝酸イオン濃度が自動的に求まることになる。

そこで、ナトリウムイオン濃度の海岸線からの距離に対する濃度の回帰式を求め、その海岸線上での濃度から海塩性硫酸イオン濃度を求めると（海水中の硫酸イオン／ナトリウムイオンの比を掛ける） $51.2 \mu\text{eq/l}$ であった。

これらから、アジア大陸起源の非海塩性硫酸イオン濃度／海塩性硫酸イオン濃度＝ 1.12 ，アジア大陸起源の硝酸イオン濃度／海塩性硫酸イオン濃度＝ 0.182 であった。この計算によって求めた海岸線からの距離に対するアジア大陸起源の非海塩性硫酸イオン、硝酸イオンの濃度は図 10 の中に併せてプロットしてある。図 11 はアジア大陸起源の非海塩性硫酸イオンと硝酸イオンの寄与率を海岸線からの距離に対してプロットしたものである。アジア大陸起源の硝酸イオンは羽咋市の海岸も富山市内も寄与率は小

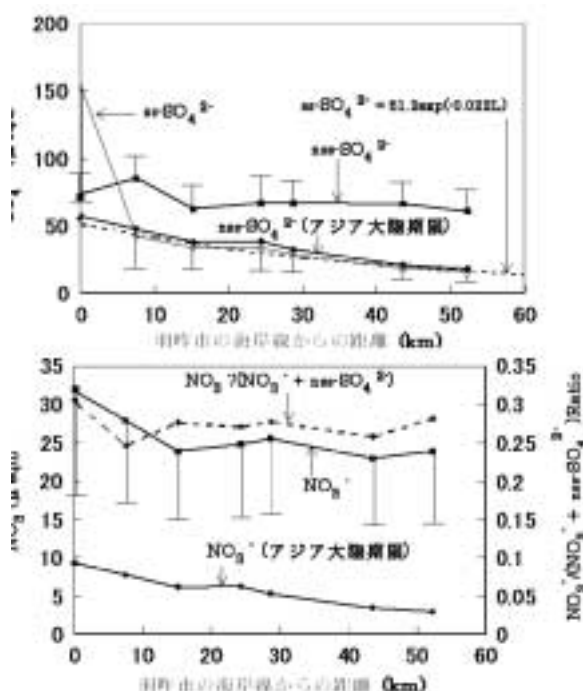


図 10. バルクサンプラー試料による海岸線からの距離に対する海塩性硫酸イオンと非海塩性硫酸イオン濃度（上図），硝酸イオン濃度と硝酸寄与比（下図）

さい。これに対してアジア大陸起源の非海塩性硫酸イオンは羽咋市では寄与が大きく富山市内では比較的小さかった（29%）（12）。

11. 国内起源の非海塩性硫酸イオンと硫黄酸化物排出量との関係

セクション 10 の計算では各観測点の濃度が求まったが、これと降水量とを掛けると単位面積あたりの沈着量を求めることができる。図 9 では、調査地点の他に $10 \text{ km} \times 10 \text{ km}$ （ 100 km^2 ）のメッシュが書

き込まれているが、解析に使った観測点とその他の補助観測点での観測結果から、観測エリア内の 7 列 $\times$ 2 段のメッシュについてアジア大陸起源分と国内起源分の非海塩性硫酸イオンを計算し、特に富山県内分については硫黄酸化物排出量（図 2）との比較も行った。その結果を表 3 に示す（12）。

全調査エリア（ $1,400 \text{ km}^2$ ）に沈着した非海塩性硫酸イオンは 3,350 トンで、1,679 トンがアジア大陸起源、1,671 トンが国内起源であった。

このうち、富山県内分の $1,200 \text{ km}^2$ で見ると、非海塩性硫酸イオンの全沈着量は 2,837 トンでアジア大陸起源が 1,289 トン、国内起源が 1,548 トンであった。これに対して、調査期間に富山県内で排出された硫黄酸化物量は硫酸イオンに換算して 4,515 トン（図 2 の 12 月～2 月までの合計と 3 月分の 17/30 との合計値）であったので、調査エリア内に沈着した

表 1. 各調査メッシュ毎の非海塩性硫酸イオン沈着量のアジア大陸起源分と国内起源分（単位 $\text{ton}/100 \text{ km}^2$ ）

メッシュ	A*	D*	S*	メッシュ	A*	D*	S*
A1	176	94	270	B1	215	28	244
A2	168	110	278	B2***	168	110	278
A3	151	113	265	B3	150	109	258
A4**	120	127	246	B4	120	127	246
A5	71	156	227	B5	85	166	250
A6	63	151	214	B6***	63	151	214
A7**	66	114	180	B7	66	114	180
計	814	866	1,680	計	866	805	1,671

集計	A*	D*	S*
調査地域合計（ $1,400 \text{ km}^2$ ）	1,679 t	1,671 t	3,350 t
富山県内合計（ $1,200 \text{ km}^2$ ）（A2,B2 から A7,B7 合計）	1,289 t	1,548 t	2,837 t

*A：アジア大陸起源，D：国内起源，S：合計

B ラインデータ使用，*A ラインデータ使用

国内起源の非海塩性硫酸イオンの量は調査期間に富山県内で排出された量の 34% に相当した。

12. おわりに

2030 年の国内の硫黄の沈着量は現在と比べて 10～20% 増加，窒素沈着は約 30% の増加で降水の pH は 0.1 程度低下し、現行の環境対策法令が遵守される限り、酸性雨の被害は起きないと予測されている（13）。また、この沈着量、酸性度には中国の動向によって左右されるということである（13）。

中国からの留学生の話によれば、中国では地上付

近の硫黄酸化物や窒素酸化物濃度の低下のため、煙突を現行よりも高くしているそうである。中国の大気汚染の現状は過去の日本と同様、煙突高さが低いことも一因と考えられる。煙突が高くなれば高くなるほど排煙は遠くまで輸送されるようになるため、地表面に沈着する量と長距離輸送に回る分との分配比が変化し、排出量そのものを減らさない限り、かえって日本に多くの物質が運ばれるようになる可能性もある。

日本の酸性雨研究は酸性雨被害が早くから現れた欧米と比べてかなり遅れて始まり、気がついて調べてみたら酸性雨が降っていた状況であったが、日本の酸性雨の状況が欧米の酸性雨と比べて大きく異なると考えられる点は、日本では昭和40年代後半に起きた深刻な大気汚染の解決のため、大気汚染防止法が制定され、煤煙や粉塵、硫黄酸化物、窒素酸化物の排出規制が行われるようになった。酸性雨の発生を防ぐためには、原因となる硫黄酸化物と窒素酸化物の排出量を減らすことが最も重要で、日本では大気汚染防止の観点から進められた対策が酸性雨に対しても効果が出ているように思われる(30年以上前から酸性雨対策が進められたと考えても良い)。アメリカやヨーロッパでは硫黄酸化物排出量の減少の取り組みが最近行われるようになり、その成果も見え始めている。このあたりに欧米の酸性雨問題と日本の酸性雨問題の違いがあるように思われる。

参考文献

- [1] 村野健太郎, “酸性雨と酸性霧,” 裳華房, pp 1-6, 1993.
- [2] 環境省編, “環境白書平成15年版,” pp 111-120, 2003.
- [3] 秋元肇・河村公隆・中澤高清・鷺田信昭, “対流圏大気の化学と地球環境,” 学会出版センター, pp 78, 2002.
- [4] 山本浩平・星野順至・吉田知央・笠原三紀夫, “東アジア地域における人為起源硫黄酸化物排出量地図の作製,” 大気環境学会誌, Vol. 34(6), pp 435-444, 1999.
- [5] 水ハンドブック編集委員会編, 水ハンドブック, 丸善, pp 76, 2003.
- [6] 環境省編, 環境白書平成15年版, ぎょうせい, pp 99-101, 2003.
- [7] 水ハンドブック編集委員会編, 水ハンドブック, 丸善, pp 78, 2003.
- [8] 青井透・池田正芳・阿部聡, “首都圏と群馬県での大気中窒素化合物の広域移動と降雨中アンモニア態窒素への自動車排気ガスの関与,” 第39回水環境フォーラム講演集 B-22, pp 92-94, 2002.
- [9] 中村和郎・木村竜治・内嶋善兵衛, 日本の気候, 岩波書店, pp 8-17, 1996.
- [10] Honoki, H., Tsushima, K. and Hayakawa, K., 2001, “Inorganic constituents in snow accompanied by winter wind and their origin in the Hokuriku districts,” Journal of Health Science, Vol. 47 (6), pp 559-564.
- [11] 水ハンドブック編集委員会編, 水ハンドブック, 丸善, pp 79, 2003.
- [12] 朴木英治・安田洋・川上智規・早川和一, “富山県の冬期に沈着した国内起源の非海塩性硫酸イオンの量と富山県内の硫黄酸化物排出量との比,” Journal of Ecotechnology Research, Vol. 8(2), pp 264-265, 2002.
- [13] 市川陽一, “環境影響評価のための物質輸送・大気拡散予測手法の開発,” 大気環境学会誌, Vol. 38(3), pp 117-132, 2003.