

### 3. 降水の酸性化(酸性雨)

北海道環境科学センター 研究員 野 口 泉

#### 1. はじめに

日本では雨の名称だけでも霧雨、小雨、雷雨、大雨、五月雨、梅雨、秋雨、時雨、氷雨、驟雨、夕立、長雨、霜雨、通り雨・・・など、雨や雪(降水)に関する名称は数多い。これは日本人が降水に強い関心をもっていることを示している。降水は作物の出来不出来を左右し、多く降れば水害、土砂崩れなどを、降らなければ干ばつ、飲料水不足などを引き起こす。これらは雨の名称に示されるように、降水量、降水時間、季節(気温)などに関する要素の影響が大きく、これらの要素は降水の物理的性質と言える。

一方、降水は自然界の水の循環の一部分であるが、水は様々な物質を溶かすことができる最も優れた溶媒である。例えばスープの種類の多さと味の複雑さは、水が数多くの物質を溶かすことができるからである。また水は生物の体内でも栄養分を溶かして運ぶなど、生物になくてはならない役割を果たしている。そのため別の視点からみると、水の循環は水に含まれた物質の移動とみなすことができる。すなわち降水は大気から土壤、河川・湖沼へ物質を運ぶ現象と考えることができる。これらは、降水の化学的性質と言える。この降水の化学的性質が、現在重大な問題になっている。

#### 2. 降水の化学的性質

降水の中には大気中に存在する様々な物質が溶けている。従来は土壤や植物及

び海(海塩)などが主な発生源であった。しかし、産業革命以降の人間の活動、特に石油や石炭などの化石燃料の使用量が増加するに従って、大気中に二酸化硫黄( $\text{SO}_2$ )や窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )などのいわゆる大気汚染物質が多く排出されるようになった。これらが降水に多く含まれるようになり、湖沼や森林に影響を与えるようになった(図1参照)。これらの大気汚染物質は硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )や硝酸( $\text{HNO}_3$ )として降水に取り込まれるため、この環境問題は「酸性雨」(降水の酸性化)と呼ばれる。

降水中に溶けている物質は分離し、成分として検出される場合が多い。特に酸性雨に関する物質はイオン成分として降水中に存在する。主なイ

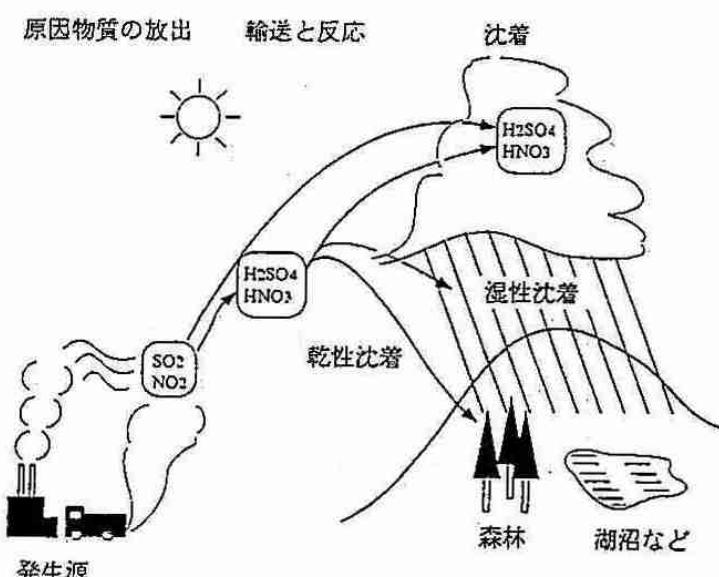


図1 酸性雨の全体像(原、1991)

オン成分は、硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ )、硝酸イオン ( $\text{NO}_3^-$ )、塩化物イオン ( $\text{Cl}^-$ )などの陰イオン、水素イオン ( $\text{H}^+$ )、ナトリウムイオン ( $\text{Na}^+$ )、カリウムイオン ( $\text{K}^+$ )、カルシウムイオン ( $\text{Ca}^{2+}$ )、マグネシウムイオン ( $\text{Mg}^{2+}$ )及びアンモニウムイオン ( $\text{NH}_4^+$ )などの陽イオンである(図2参照)。

$\text{H}^+$ 濃度は、新聞などでしばしば報道される「pH」という指標で表されることが多い。これは酸の強さを表す指標で、数字が小さいほど酸が強く、 $\text{H}^+$ 濃度が高いことを示す。またpHは4と3では10倍、4と2では100倍 $\text{H}^+$ 濃度が高いことを表す。 $\text{H}^+$ 濃度や沈着量(濃度×降水量)は、後述する臨界負荷量などに用いられ、降水の酸性化のみならず、土壤や陸水の酸性化を予測するための重要な指標である。なお、 $\text{H}^+$ 濃度は他の成分(陽イオン、陰イオン)のバランスによって決定され、陰イオンの和から $\text{H}^+$ を除く陽イオンの和を引いた値が $\text{H}^+$ になる。

$\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ は、日本では主に海塩由来の成分と考えられている。 $(\text{SO}_4^{2-})$ 、 $(\text{Ca}^{2+})$ などは海塩に由来する成分と他の発生源に由来する成分があり、 $\text{Na}^+$ を基準に海塩組成比から非海塩由来の $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ を算出し、これらをnss- $\text{SO}_4^{2-}$ 、nss- $\text{Ca}^{2+}$ と表す(nss-はnon sea saltの略)。

nss- $\text{SO}_4^{2-}$ は、火山から排出されるガス、微生物活動によって排出される硫化水素などの自然発生源由來の場合があるが、主に化石燃料の燃焼によって発生する硫黄酸化物に由来する成分であり、硫酸として降水に含まれることが多い。そのため、その濃度や沈着量は降水の酸性化、土壤や陸水の酸性化に関する重要な指標である。

$\text{NO}_3^-$ は、主に化石燃料の燃焼によって発生する窒素酸化物に由来する成分であり、硝酸として降水に含まれることが多い。そのため、降水においてはnss- $\text{SO}_4^{2-}$ とともに酸性成分と呼ばれる。しかし土壤中では、微生物の活動に使われる際に土壤の酸性化を抑制する働きをする場合がある。また陸水では、湖沼の富栄養化の原因となる栄養塩である。その濃度や沈着量は $\text{H}^+$ 、nss- $\text{SO}_4^{2-}$ と同様に降水の酸性化、土壤や陸水の酸性化などに関する重要な指標である。

$\text{NH}_4^+$ は、農業で使われる肥料や酪農の家畜の糞尿、さらに化石燃料の燃焼などに由来する成分である。降水においては酸を中和するアルカリ成分であるが、土壤中では微生物の活動に使われる際に土壤の酸性化を促進する働きをする場合がある。また $\text{NO}_3^-$ と同様に、陸水では湖沼の富栄養化の原因となる栄養塩である。その濃度や沈着量は $\text{H}^+$ 、 $\text{NO}_3^-$ と共に土壤の酸性化などの重要な指

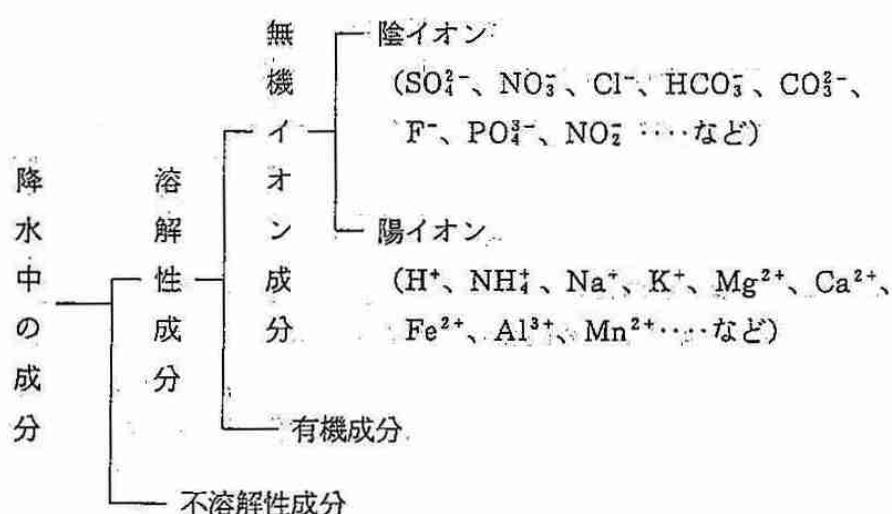


図2 降水中の成分

標である。

$nss\text{-Ca}^{2+}$ は、土壤粒子（黄砂など）、道路粉塵等に由来する成分であり、酸を中和するアルカリ成分である。 $H^+$ 濃度、沈着量の増加は、 $nss\text{-Ca}^{2+}$ 濃度、沈着量の減少によっても引き起こされることから、降水の酸性化に関する重要な指標である。

$K^+$ 濃度や沈着量は、降水試料が植物の種子や葉、鳥の糞尿などに汚染されていないことを調べる上で重要な指標である。

これらの成分は、前述したように陽イオン、陰イオンに分けられるが、陰イオンの和と陽イオンの和がほぼ等しくなることなどによって、分析結果の精度を確認する方法が確立されている。

### 3. 降水の酸性化の評価

降水の酸性化の評価方法は2種類あり、一つは降水のpH、もう一つはイオン成分の負荷量である。

pHの場合、しばしばpH5.6という値が用いられる。これは蒸留水に大気中の二酸化炭素が十分とけ込んだ時のpH値であるため用いられる。しかし実際の環境では、火山の周辺地域やアルカリ成分を多く含んだ土壤地帯もあり、自然由来の成分によっても降水のpHは大きく変わる。また前述したように降水中では酸性化に働くが、土壤や陸水中では酸性化を抑制する成分( $NO_3^-$ )やその逆の働きをする成分( $NH_4^+$ )もあり、陽イオンと陰イオンのバランスで決定されるpHのみでは、降水による環境への影響を把握することは難しい。

イオン成分の負荷量による評価方法としては臨界負荷量と呼ばれる指標がある。負荷量とは、各成分の沈着する総量のことである（例えば1年間に1m<sup>2</sup>当たり何トンの $H^+$ が降ってきたか？など）。臨界負荷量は、被害が発生する限界の負荷量を経験的に求めた値である。すなわち、欧州や北米などにおいて実際に酸性化した湖に降っていた降水中の成分の量を基準にする方法である。しかし、影響を受ける陸水や土壤の酸に対する緩衝

作用等は複雑で、現在も様々なモデルが提案されており、これらは各地域の地質、植生、気候及び風土などによっても異なることから、まだ検討しなければならない問題が多く残されている。

これらのことから、現在はまだ酸性雨の明確な基準を設定することは難しいと考えられている。

### 4. 降水の酸性化の歴史

欧州、北米及び日本における酸性雨に関する主な歴史的経緯を表1に示す。

酸性雨（Acid rain）という言葉は、19世紀後半、英国のアンガス・スマスが著書

「大気と雨」において当時の大気汚染を形容するのに初めて用いた言葉である。しかし、当時は健康被害を引き起こす局地的な大気汚染問題が主であり、降水の酸性化はその副産物でしかなかった。むしろ降水は大気汚染物質を取り除いてくれるまさに「恵みの雨」であったのである。その後、局地的な大気汚染問題を解消するため、欧州などでは煙突を高くして大気汚染物質を遠くへ拡散させる対策をとった。これにより、工場近くの大気中の汚染物質濃度は減少したが、排出される量は増加の一途をたどった。そのため、大気汚染物質の発生源から遠く離れた地域でありながら、降水中には多くの大気汚染物質が含まれるようになったのである。これらの地域の中には土壤の耐酸性が弱い地域もあり、生態系を破壊するほどの土壤や陸水の酸性化がみられるようになってしまった。この時、降水の酸性化、いわゆる酸性雨問題がはじめて認識されたのである。このような降水の酸性化は欧州や北米では改善されつつあるが、世界的には大気汚染物質の排出量は減少しておらず、産業革命以来進行しつづけていると考えられている（図3参照）。特に現在、アジアなどの発展途上国におけるエネルギー消費量の増加は著しい。そのため降水の酸性化に関わる世界の研究者は、東アジアを今後最も被害が予想される地域として指摘しており、日本もこの地域に含まれている。

日本において初めて降水の酸性化が認識されたのは、1970年代に目や皮膚の刺激などの霧雨によ

表1 酸性雨に係わる取り組みの移り変わり（抜粋）

## ヨーロッパ

1872年	英国のアンガス・スミスが著書「Air and Rain」の中で初めて酸性雨という言葉を用い、当時の英國の大気汚染を形容した。
1880年	死者1200人を出す「ロンドン・スマッグ」が発生する。
1911年	ノルウェー南部で初めてのサケの大量死。
1948年	スウェーデンのハンス・エグナーは初めての広域調査となる降水モニタリングを始めた。
1952年	死者4000人を出す最悪の「ロンドン・スマッグ」が発生する。
1957年	「国際地球観測年」を契機に全欧洲の観測網が整備された。
1968年	スウェーデンのスパンテ・オーデンは北欧の酸性雨の原因物質が英國や欧洲中部から飛来することを検証した。
1972年	ストックホルムで第1回国連環境会議が開催され、国境を越えた大気汚染が議題になる。
1977年	大気汚染物質の監視と長距離輸送の評価に関する協同研究計画(EMEP)が発足する。
1979年	欧洲経済委員会(UNECE)において、国際間で協力して酸性雨に取り組むことをうたった「ジュネーブ条約」を採択した。
1985年	大気汚染、降水調査のためのヨーロッパ監視評価計画(EMEP)が実施される。
1992年	SO <sub>2</sub> の排出量を30%削減することを定めた「ヘルシンキ議定書」が締結される。
	「環境と開発に関する国連会議」(地球サミット)にて「アジェンダ21」が採択される。

## アメリカ、カナダ

1948年	ピットバーグの郊外ドノラでスマッグ発生、6000人が健康被害を受け、20人が死亡。
1963年	「大気浄化法」が制定される。
1963年	ジーン・ライケンスが降水の観測を始める。
1970年	「大気浄化法」が改正される。
1972年	カナダのハロルド・ハーベイが、湖の酸性化と魚類の死滅に関して発表。
1973年	全米の中学生による酸性雨調査が行われる。
1976年	「大気降下物評価計画」(NADP)が発足する。
1978年	「酸性降下物調査計画」(NAPAP)がNADPを母体として発足する。
1979年	UNECEにおいて、国際間で協力して酸性雨に取り組むことをうたった「ジュネーブ条約」を米国、カナダも同時に採択した。
1980年	アメリカで「酸性降下物法」が制定される。
1984年	カナダで「SO <sub>2</sub> 排出削減計画」が策定される。
1980年	アメリカで「新大気浄化法」が制定される。
1992年	「環境と開発に関する国連会議」(地球サミット)にて「アジェンダ21」が採択される。

## 日本

1884年	足尾銅山で銅の精錬が始まる。
1973年	関東地方を中心に霧雨による目や皮膚の刺激などに対する住民の訴えが相次ぎ、キュウリやタバコの葉が茶褐色に枯れる。
1974年	関東地方を中心に前年を大きく越える3万人以上の住民の訴えがある。
1975年	関東地方で「湿性大気汚染調査」が始まる。
1983年	環境庁の「第一次酸性雨対策調査」が始まる。
1985年	関東地方のスギ枯れと酸性雨、オキシダントに関して初めて報告される。
1988年	環境庁の「第二次酸性雨対策調査」が始まる。
1990年	中部山岳地帯の河川のpHが低下しつつあることが報告される。
1992年	「環境と開発に関する国連会議」(地球サミット)にて「アジェンダ21」が採択される。
1993年	環境庁の「第三次酸性雨対策調査」が始まる。
	「第1回東アジア酸性雨モニタリングネットワークに関する専門家会合」が開催される。

る健康影響によってであった。その後健康影響に関する報告は減少したが、降水の酸性化の影響に関する調査研究は全国に拡大した。その中では、関東地方のスギ枯れや苫小牧地方のストローブマツの異常落葉、広島の松の立ち枯れ、神奈川の大山、群馬の赤城山、さらに記憶に新しい奥日光における種々の樹木の立ち枯れや日本海側の地域におけるナラ類の枯死などの植物影響が観測されており、酸性降水や酸性霧との関連が検討されている。また陸水への影響についても、中部山岳地帯の河川のpH低下などが報告されている。

## 5. 降水の酸性度

実際に土壤、陸水の酸性化が起こった欧州や北米の降水の平均pHの分布を図4、5に、また日本の平均pHの分布を図6、7に示す。また世界の降水中の $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 濃度及び沈着量を図8、9に示す。

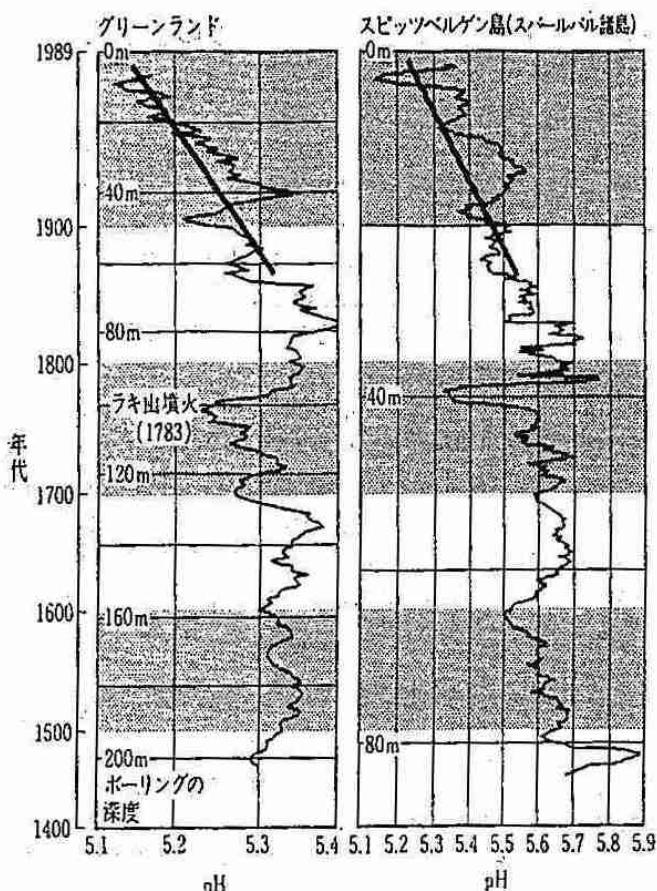
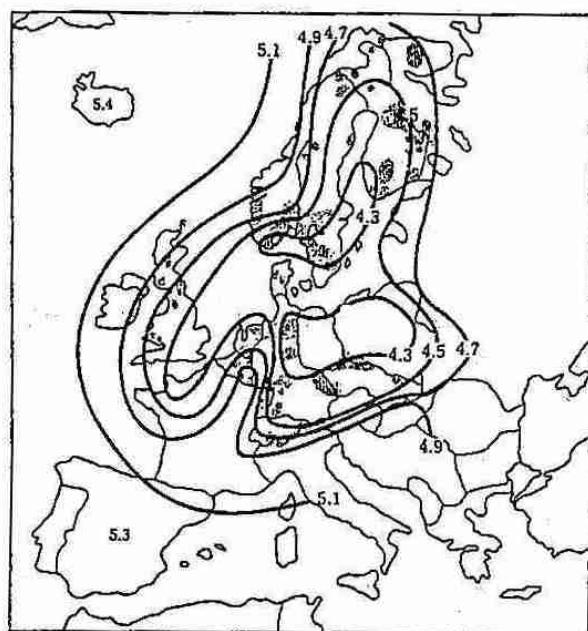


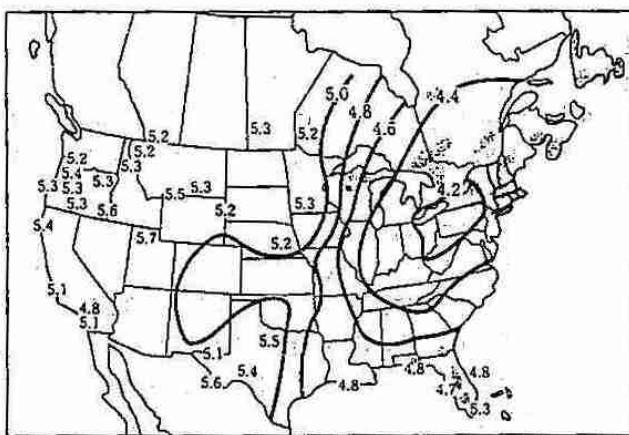
図3 18世紀後半から酸性が強くなってきた北極圏の氷雪層（藤井理行、1991）



●は河川湖沼の酸性化した地域。

出典：Co-operative Program for Monitoring and Evaluation of the Long-Range Transmission of Air Pollutants in Europe.

図4 欧州の酸性雨の状況



●は河川湖沼の酸性化した地域。

出典：Pacific Northwest Laboratory.

図5 北米での酸性雨の状況



モモ  
5.3/5.5/5.0/5.1

— : 未測定  
 ( ) : 有効測定基準により算出された年平均値 (参考値)  
 \*\* : 冬季に有効取扱を適用したため算出された平均値

(注) 1) 第2次調査は、平成元年度から4年度までの平均値である。  
 2) 札幌、新潟、夏岳、倉敷は平成5年度と6年度以降では測定対象が異なる。  
 3) 東京は第2次調査と平成5年度以降では測定所位置が異なる。  
 4) 倉橋島は平成5年度と平成5年年度では測定所位置が異なる。

小笠原  
5.1/5.1/5.3/5.3

図 6 第3次酸性雨対策調査中間結果

欧州や北米では、いずれもpH5.0以下の範囲で河川や湖沼の酸性化した地域がみられ、pH4.5以下ではより多くなっていることがわかる。一方、日本においてもほとんどの地域でpHは5.0以下を示しており、一部地域では年平均pHが4.5以下を示す場合もみられる。また世界の降水中の $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 濃度及び沈着量の50%値をみると、日本の値はいずれも欧州と北米の中間の値を示している。これらのことから、日本の降水はpH、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 濃度及び沈着量とも欧州や北米と同程度であり、土壤などの緩衝作用が同程度であればいつなんらかの被害が発生してもおかしくない状況にある。一方、土壤の耐酸性に関する実験結果では日本の土壤は酸に対する緩衝能力に優れている土壤が多く、欧州や北米のような土壤、陸水の酸性化は起こりにくいと考えられている。

しかし、前述したようにエネルギー消費量の増加が著しいアジアでは、近い将来、過去の欧州や北米以上の大気汚染物質が排出されると考えられており、日本においてもこれらの影響は避けられない。そのため降水の酸性化が進むと、将来は土壤、陸水の酸性化が出現することが考えられる。なお、現在の降水が降り続いた場合に自然生態系に影響が出るまでには、10~40年程度かかるという報告がある。

北海道の降水のpHを図10、11に示す。北海道では、都市部である札幌圏及び旭川などで平均pHは低い値を示し、全道的には日本海側でpHが低い傾向がみられる。また $\text{SO}_4^{2-}$ は道央部や日本海側の地域で濃度が高く、沈着量が多い傾向がみられ、 $\text{NO}_3^-$ は道央部の地域で濃度が高く、沈着量が多い傾向がみられている。

## 1991~93年度 平均pH

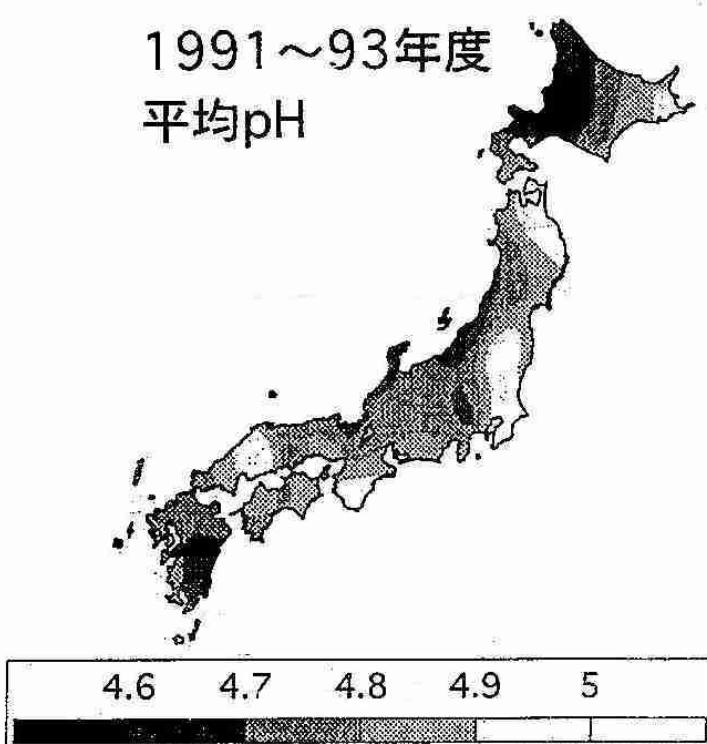


図7 1991~93年度全国公害研酸性雨合同調査結果

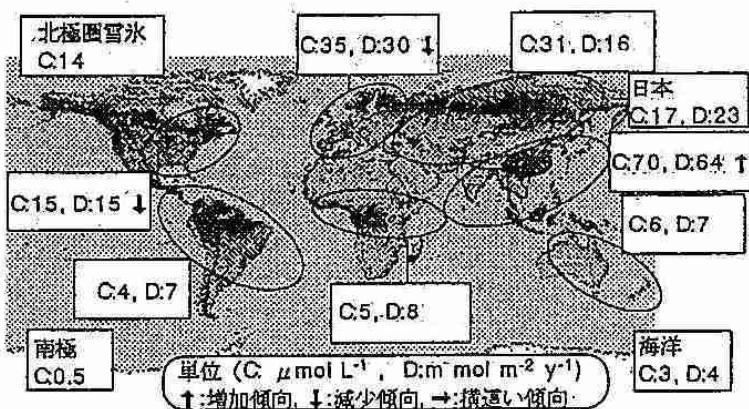
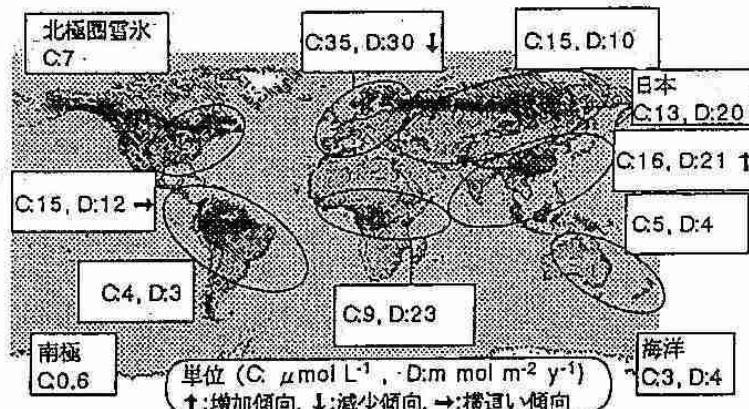
図8 世界の $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度(C)及び沈着量(D)の50%値図9 世界の $\text{NO}_3^-$ 濃度(C)及び沈着量(D)の50%値



図10 北海道各地の降水のpH  
(昭和57～昭和63年度)

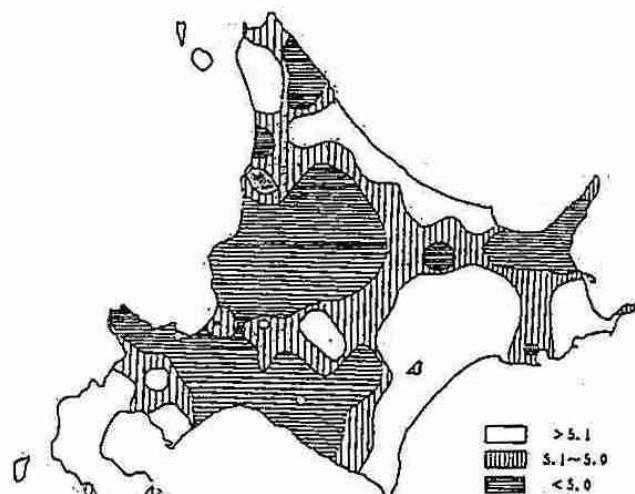


図11 北海道全域の雨水のpH分布  
(1988年8月～10月)

札幌における長期調査結果を図12に示す。1990年前後を境に、pHが低下し、 $H^+$ 沈着量が増加する傾向がみられる。これは、アスファルト粉じんが減少したため、降水中のnss- $Ca^{2+}$ 濃度、沈着量が減少したことに起因する。酸性成分であるnss- $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$ は濃度、沈着量とも減少か横這いの傾向にあり、アルカリ成分の減少による降水の酸性化が起こっていると考えられる。この酸性化は冬期に顕著であり、程度や時期の差はあるが、道内の各地域でも同様の傾向がみられている。また北海道と同じくスパイクタイヤを使用していた東北地域においても、同様の雪の酸性化が進んでいる。なお、酸性雨を中和していたアスファルト粉じんには石油精製の残さ等が含まれており、アスファルト粉じん問題が続いていたならば、重金属や化学物質による環境汚染が問題となっていたことが考えられる。この様に、様々な環境問題は複雑に関連していることを示しており、環境問題の対策は難しいことが分かる。

北海道における降水を考える場合、雪の降水量は多く、降水時間は長いため、雨と同程度かそれ以上に雪を重要視しな

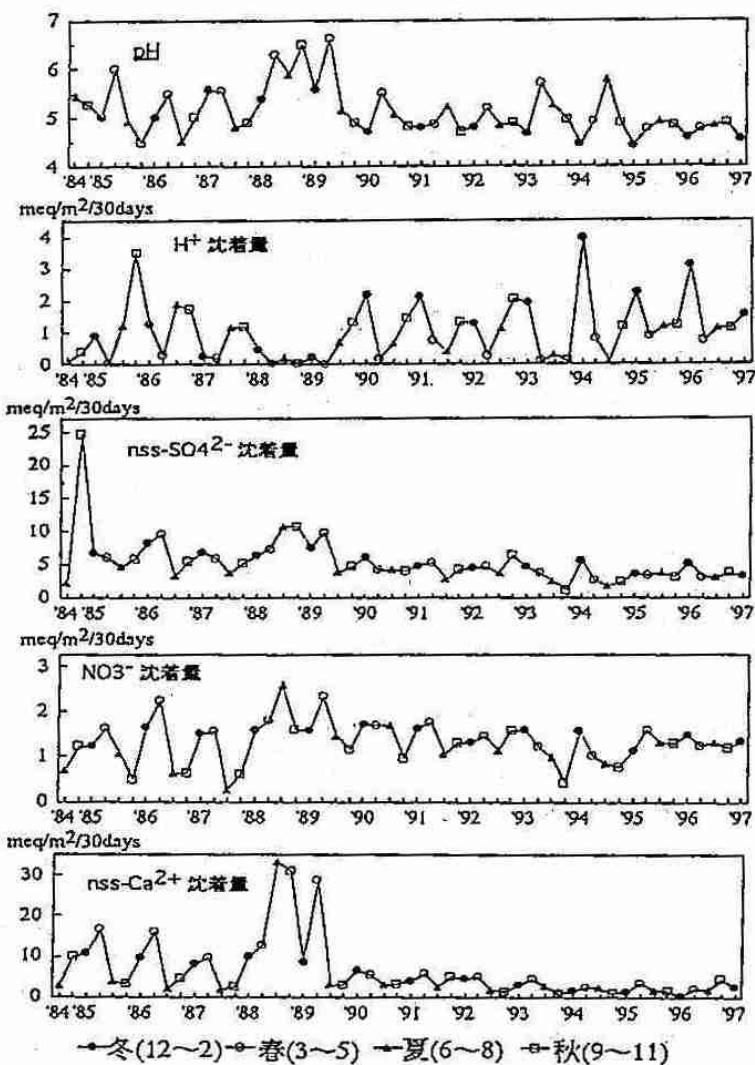


図12 札幌における降水調査結果の長期的変動

ければならない。しかしながら、酸性雪は環境への影響に関して雨と異なる作用をすることはそれほど知られていない。雨は降ると同時に、植物や土壤に接触し、河川や湖に比較的短時間で流出するが、雪は積雪として春先の融雪時まで蓄えられる。この時雪に含まれる酸性成分も同様に積雪中に蓄えられる。東北などでは積雪期間中も成分の溶出が起こるが、北海道では春先の融雪時まで蓄積される。積雪中の成分は融雪率20%で50%の成分が、融雪率50%で80%の成分が流出するという報告がある。そのため融雪初期には濃縮されたpHの低い融雪水が流出する。春先はまだ土壤が凍っている場合も多く、また融雪水は積雪中の氷板を伝って流出することも多いため、土壤の緩衝をあまり受けずに河川や湖沼に作用する。そのため融雪水の陸水生態系に及ぼす影響は、短期的であるが雨の場合に比べて大きいと考えられている。

北海道の積雪のpH分布、及びその長期的変動を図13に示す。積雪水量の多い日本海側の地域でpHが低い傾向が見られる。また前述したようにアスファルト粉じんが減少したため、1988年と比べ、1992年、1996年はpHが低下している。そのため、日本海側などの地域では融雪水による環境への影響が顕著に増大していると考えられる。北海道においては、平成9年度から融雪水の陸水に対する影響について調査研究を始めているところであり、今後の結果が待たれる。

## 6. 将來の酸性雨対策

1992年の地球サミットにおいて採択されたアジェンダ21では、越境大気汚染の観測・評価、抑制のための地域協定の制定・実施、排出物の削減およびそのための戦略の策定が目標として規定された。

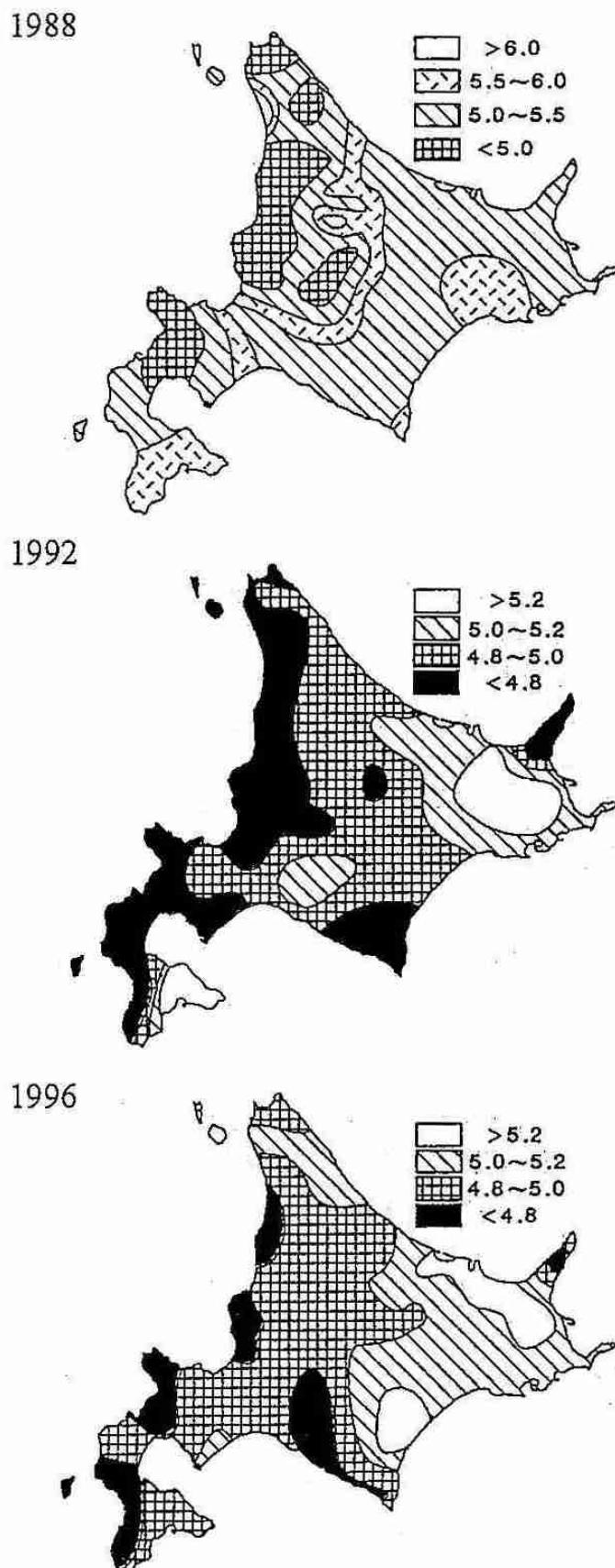


図13 北海道の積雪のpH分布

その後環境庁は、国内では環境の酸性化の未然防止を図るべく、種々のリサーチを行いつつある。また国際的には、欧州(EMEP)、北米のモニタリングネットワーク(NAPAP)に続いて環境の酸性化が顕在化すると懸念されている東アジアにおける酸性雨モニタリングネットワークの構築に先頭に立って取り組んでいる(2000年にはモニタリングが開始される予定である)。また地方公共団体においては国内300か所を越える酸性雨モニタリングを、民間では電力中央研究所が日本、中国及び韓国等で酸性雨モニタリングを行っている。さらに気象庁も世界気象機構とともに日本やアジアの降水化学に対するモニタリングを始めている。このようなリサーチやモニタリング結果により、「どこの国から排出された大気汚染物質が、どこの国のどの地域にどれだけ影響を及ぼすか?」、また「どこで森林の衰退や河川、湖沼の酸性化が進んでいるか?」などの課題が明らかに

されるであろう。さらにこの結果を世界に公表することによって、各国の対策を促し、酸性雨の原因となる大気汚染物質の排出を抑制することが可能となる。

## 7. おわりに

ここでは降水の酸性化を中心に示したが大気の酸性化は降水のみでなく、酸性霧(雲)、またガス・エアロゾルによる乾性沈着によっても引き起こされ、その影響は森林、農作物、土壤、陸水のみでなく、建物や文化財、人間の健康、災害にまで及ぶと考えられている。環境の酸性化は局地的な被害が発生する問題であり、北海道のような地方公共団体が対応すべき点が多い。しかし一方では越境大気汚染が原因となる問題でもあり、北海道だけでは解決できない問題である。また前述したアスファルト粉じんと酸性雨の問題のように、酸性雨の問題は他の環境問題とも関連があり(図14に参照)、地方自治体、国、国際レベルの連携による総合的、科学的な調査研究、対策が必要である。

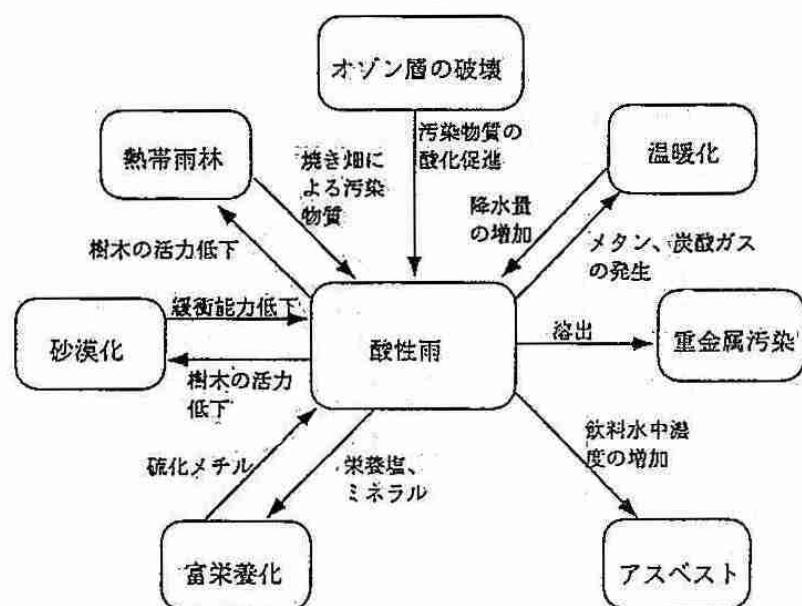


図14 酸性雨を取りまく環境問題

## 参考図書

1. 石 弘之: 「酸性雨」、岩波新書、1992
2. 村野健太郎: 「酸性雨と酸性霧」、裳華房、1993
3. 溝口 次夫ら: 「酸性雨の科学と対策」丸善、1994