

## 17. 横須賀市での酸性雨の長期モニタリング

A LONG-TERM MONITORING OF ACID RAIN AT YOKOSUKA CITY

山口 晴幸<sup>1</sup>・ウィトゥン・ジラワッタナパン<sup>2</sup>・斎藤 和伸<sup>2</sup>・黒島 一郎<sup>3</sup>  
Hareyuki YAMAGUCHI, Witune JIRAWATTANAPHAN, Kazunobu SAITO, Ichiro KUROSHIMA

**ABSTRACT :** In Japan, the natural environment has been harmed by air pollution such as acid rain. In recent years, the problem has become more and more serious as the acidities of rainfall and snowfall decrease. Acid rain is generally defined as rain, snow and fog with a concentration of hydrogen ions (pH) less than 5.6. The large causes for acid rain are the pollutants of NOx and Sox generated from waste gas and factory exhausts due to the human activities. Both pollutants are converted into the ions of  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  in the atmosphere, and these ions are dissolved in rainfall as  $\text{HNO}_3$  and  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , respectively. That is, the acid rain is rainfall with very high concentrations of  $\text{HNO}_3$  and  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . In this investigation, based on the measurement of pH value and the results of chemical microanalyses, some conclusions are formed about the real condition and ion-composition of acid rain at Yokosuka city, Kanagawa. The authors have carried out the monitoring on rainfalls since May 1991 at Yokosuka city near the Tokyo Bay. It has been observed that the rainfalls at this city have very high concentrations of  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$ .

**KEYWORDS :** acid rain, rainfall, pH value, ion-concentration, air pollution,  $\text{NO}_3^-$  &  $\text{SO}_4^{2-}$

### 1 はじめに

「京都議定書」の批准により「環境税」や「炭素税」の導入検討など、二酸化炭素削減に向けた具体的な行動が活発化しつつある。二酸化炭素問題は、人類の存続にも関わる世界的取り組みが不可欠な地球規模的環境問題であることは言うまでもない。この二酸化炭素の発生起源と同体とも言える化石燃料の燃焼によって生成される大気汚染ガスは、また「酸性雨」と言う甚大な地球規模的環境汚染問題を引き起こしていることを忘れてはならない。近年では、この深刻な酸性雨問題が二酸化炭素問題に隠れ気味の傾向にあるが、二酸化炭素問題と同レベルで常に喚起し続けていくことが重要であると考えている。環境省が最近公表した資料(平成14年9月28日新聞紙上)によると、降水の水素イオン濃度(pH)の全国平均値は1998年が4.90、1999年が4.85、2000年が4.72と年々確実に低下しており、日本の降水の酸性度は徐々に高まりつつあることが指摘されている。

本報告では、大都市に近接する市街地の事例として神奈川県横須賀市での降水の長期モニタリング結果について論述する。主に、降水のpH推移や主要溶存化学成分量、年間の酸性雨量や降下硫酸・硝酸量などの基本的事項についての分析・評価を試みている。ちなみに本シンポジウムが始まった第1回発表会(1993.7)では1991年から1993年までのデータに基づいて報告した。これ以降もモニタリングを継続し、今回提示する

1 : 防衛大学校 システム工学群建設環境工学科 〒236-8686 横須賀市走水1-10-20 Tel 046-841-3810

2 : 防衛大学校 理工学研究工学科前期課程学生 〒236-8686 横須賀市走水1-10-20 Tel 046-841-3810

3 : 三井建設(株) 土木技術部 〒261-0023 千葉県美浜区中瀬1-9-1 Tel 043-212-7545

データは2002年12月までの約11年間を取りまとめたものである。これまで、筆者らは神奈川県丹沢山系大山、鹿児島県屋久島、東京都御藏島、沖縄県西表島、富士山・八ヶ岳・北アルプスなどの山岳域などを対象に、地域的に酸性雨の実態調査を実施し、酸性雨と河川水や湧水などの水質との化学的因果関係や地盤を構成する各種土質のイオン交換性・吸着性などとの界面化学的因果関係等について、化学組成レベルから考察を試みている。

## 2 酸性雨の実情

周知のように、大気中には1気圧下で約0.03%の二酸化炭素( $\text{CO}_2$ )が含まれている。この二酸化炭素が雲滴や降水に溶け込むと炭酸( $\text{H}_2\text{CO}_3$ )が生成される。これは弱い酸なので、雲滴や降水は弱い酸性を示す。大気中の二酸化炭素が十分に降水に溶け込むと、降水のpHは約5.6となる。これに硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )や硝酸( $\text{HNO}_3$ )などの強い酸がさらに溶け込むと、降水のpHは5.6より低下する。広義の意味で、pHが5.6より低い、強い酸性の雨・霧・雪を総称して酸性雨と呼ぶ。一般に酸性雨としての降水には、硫酸や硝酸が含まれることが注目される。車両の排気ガスや工場煤煙などの化石燃料の燃焼などから発生する窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )や硫黄酸化物( $\text{SO}_x$ )が主因を成している。大気中での複雑な光化学反応によって生成された二酸化窒素( $\text{NO}_2$ )や二酸化硫黄( $\text{SO}_2$ )などの気体が、硝酸( $\text{HNO}_3$ )や硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )の可溶性物質に転換し、降水に溶けて酸性雨となって降下する。

旧環境庁の「酸性雨対策検討会」が、昭和63年から平成2年の年度別全国23箇所の降水平均pH値が欧米並みの4.3～5.3を記録していることを中間報告として公表して以来、降水の酸性度が年々徐々に強まっていることが警告されている。最近では、我が国の酸性雨には大陸からの大気汚染物質の飛来の影響が4割程度関与しているとの報告もなされている。まさに日本列島全域に酸性度の強い酸性雨が降り注いでいると言つても過言ではない。そのため、酸性雨の影響が主因と思われる森林の立枯れや木々の白骨化現象が全国的に顕在化しつつあるとの指摘もある。筑波山(ブナ・スギ)、奥日光白根山(スギ)、男体山・念佛平(オオシラビソ・ダケカソバ・コメツガ)、赤城山(シラカバ・カラマツ・モミなど)、尾瀬アヤメ平(オオシラビソ・ネズコ)、谷川岳(ミネカエデ・ムシカリ)、奥秩父甲武信岳(シラビソ・ダケカソバ)、丹沢大山(モミ)、丹沢蛭ヶ岳(ブナ)など関東一円では、広大な範囲に亘って森林の立枯れ現象が起こっており、酸性雨との因果関係が懸念されている。森林破壊を引き起こすことのみならず、酸性雨の被害としては湖水・河川水・地下水が酸性化し、水生生物の生態系にも影響を及ぼすことは言うまでもない。また土壤の酸性化汚染が進行すると、土粒子に吸着しているアルミニウムイオン( $\text{Al}^{3+}$ )などが溶出し易くなり、それが水生生物などにさらに有害な影響を及ぼし、生態系に与える負荷に拍車がかかることになる。特に広大な森林破壊は、土石流・地すべり・ガリ浸食などの大規模な地盤災害を引き起こす危険性もはらんでいる。さらに重要な歴史文化遺産への影響も全国的に深刻化している。青銅製や大理石(主成分は炭酸カルシウム)の屋外彫刻は、酸性雨に含まれている硫酸や硝酸などと化学反応を起こすため劣化が進行する。国宝に指定されている鎌倉大仏(神奈川県鎌倉市)が、近年の酸性雨の影響によって目・口・首・背中などが激しく腐食劣化していることは良く知られた事実である。

## 3 横須賀市走水地区での降水の長期モニタリング

### 3.1 降水の調査・分析

降水のモニタリング地点は、東京湾と相模湾に挟まれた三浦半島の東京湾沿いに位置し標高約80mの高台にある防衛大学校校舎屋上(神奈川県横須賀市走水)である。東京湾沿いには、東京都・神奈川県・千葉県といった交通網の発達した大都市圏や産業経済圏が広がっている。また、東京湾沿いとその近傍は我が国でも人為的活動の極めて活発な地域であり、多くの人口密集地域を抱えている。横須賀市走水地区での降水のモニタリングは1991年5月から約11年間継続している。ほぼ毎回降水の全量(ほぼ1日間)を採水し、水素イオン濃度(pH)と電気伝導度(EC)の測定に加え、イオンクロマトグラフィーによる主要溶存化学成分

の分析を試みている。

### 3.2 降水の水素イオン濃度(pH)と電気伝導度(EC)

1991年5月からモニタリングを開始した降水のpHの推移を図1に、また年毎に降水の酸性雨状況をまとめた結果を表1に示している。降水のpH値の推移は各年でかなり異なっており、規則的な推移傾向があるか否かを読み取ることは難しい。しかし pH が 5.6 以下の酸性雨の頻度がこの数年で徐々に増加している傾向が伺われる。2002年12月までの時点で測定した781回の降水の分析結果では、酸性雨と定義される降水 (pH が 5.6 以下) の回数は658回で84%の頻度で酸性雨となっていることが分かる。その内 pH が 3 台の降水が42回(5%)、4台の降水が379回(49%)で、4台以下の強い酸性雨の頻度比率は54%に及んでいる。各年における降水のpH年間平均値の推移(図2)をみると、近年確実に低下する傾向が認められる。加えて、酸性雨の

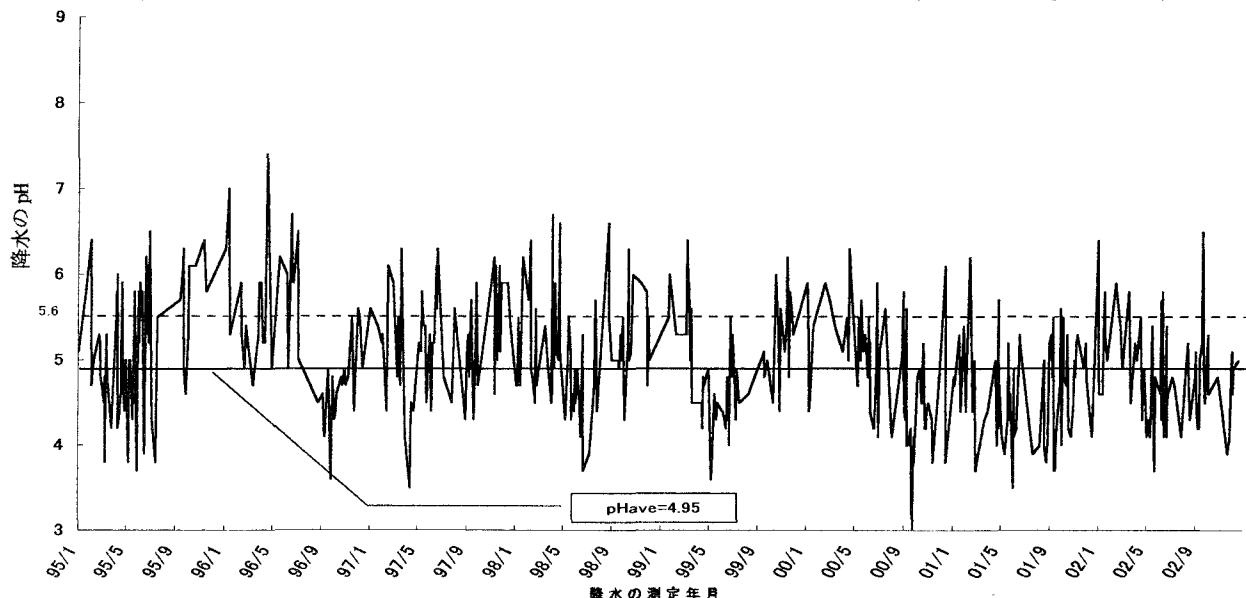


図1 神奈川県横須賀市走水地区での降水のpHの推移状況(1991.5~2002.12)

表1 横須賀市走水での降水の酸性雨の状況

降水測定 年月日	測定 回数 (回)	降水のpHと測定回数の状況						酸性雨回 数の頻度 (%)	年降水量 (mm)	年酸性雨量 (mm)	年酸性雨量 の比率(%)				
		最低値 pH	最高値 pH	平均値 pH	酸性雨(pH5.6以下)の回数										
					pH3台	pH4台	pH5~5.6								
1991.5月~12月	40	4.2	7.8	5.37	0	13	16	11	73	1747.0	1439.5				
1992.1月~12月	72	3.1	8.0	4.81	10	36	16	10	86	1715.2	1442.2				
1993.1月~12月	101	3.6	6.5	4.57	8	73	17	3	97	1818.5	1807.0				
1994.1月~12月	67	3.8	6.8	4.86	2	38	22	5	93	1161.5	1079.5				
1995.1月~12月	73	3.7	6.5	5.21	5	21	22	25	66	1378.0	923.0				
1996.1月~12月	54	4.1	7.0	5.27	0	23	15	16	70	1495.5	1317.5				
1997.1月~12月	54	3.5	6.3	5.26	1	16	21	16	70	1186.5	911.5				
1998.1月~12月	74	3.7	6.7	5.09	2	31	29	12	84	1491.0	1321.5				
1999.1月~12月	54	3.6	6.4	4.96	1	28	18	7	87	1043.5	987.5				
2000.1月~12月	61	3.0	6.3	4.89	4	27	21	9	85	1502.0	1440.0				
2001.1月~12月	67	3.5	6.2	4.65	7	37	21	2	97	1492.5	1419.5				
2002.1月~12月	64	3.7	6.5	4.85	2	36	19	7	89	1533.0	1377.5				
総 計	781回	3.0~ 4.2	6.2~ 8.0	4.57~ 5.37	42回 (5%)	379回 (49%)	237回 (30%)	123回 (16%)	84%	1043.5~ 1818.5mm	923.0~ 1180.7mm	88%			
					658回(84%)										

注) 降水の全量を用いて測定

頻度のみならず降水の酸性度が徐々に高まっていることが分かる。1995から1997年までのpH年間平均値はいずれも5.2であったが(1992から1994年までpHは4台である)、1999年からは再び4.96と4台に低下し、2000年には4.89、2001年には4.65、2002年には4.85となっている。この3年間では、192回の測定回数中174回が酸性雨で、その降水頻度は90%に達している。

環境省が最近公表した資料

(2002年9月28日新聞紙上)による

と、全国48地点での年間測定結果から算出した各地点ごとのpH年間平均値は4.47~6.15範囲にあるが、pH全国平均値は1998年が4.90、1999年が4.85、2000年が4.72と報告されており、横須賀市走水地区の降水は全国平均値並のpHを呈していると言える。

このような酸性雨の頻度実態からも予想されることではあるが、降水のほとんどが酸性雨であることから、年間の降水量に占める酸性雨量の比率は80~90%以上に達している(表1と図2)。横須賀市走水地区でのこの11年間のモニタリング期間では、年降水量は1043.5mm~1818.5mm範囲にある。その内pHが5.6以下の酸性雨としての降水量分は923~1807mm範囲にあり、この11年間での年降水量に占める年酸性雨量の平均的比率は88%に達している。

表2には降水の電気伝導度(EC)の状況をまとめている。EC値は降水に溶存している化学成分の量的目安となる指標である。1993年1月からの各年でのECの最低値は8~16 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 範囲、最高値は270~550 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 範囲にある。全測定回数669回中、ECが50 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 以下の降水の回数は316回で47.3%を占めているが、半数以上は50 $\mu\text{s}/\text{cm}$ を超える降水となっている。100 $\mu\text{s}/\text{cm}$ を超える降水も148回(22.1%)観測され、溶存化学

表2 横須賀市走水での降水の電気伝導度(EC)の状況

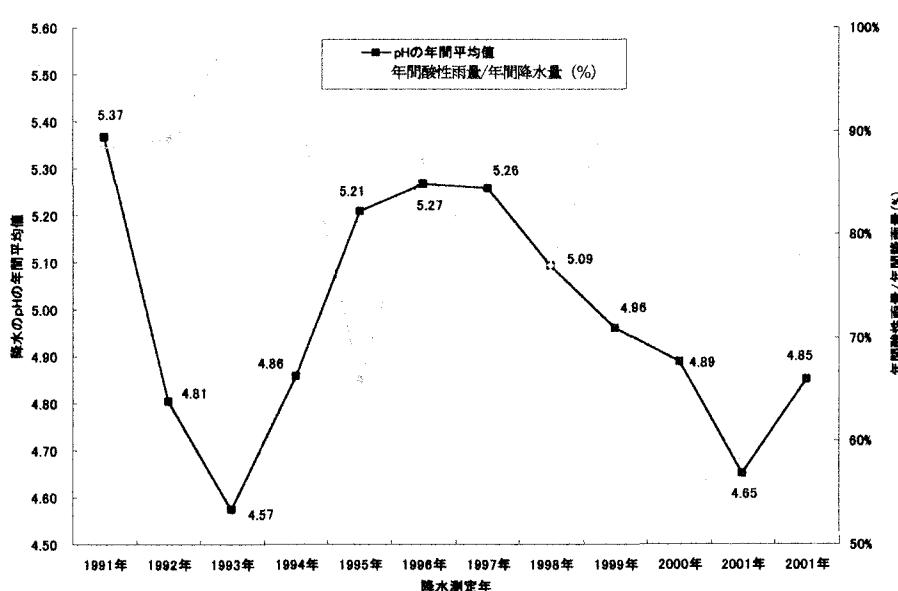


図2 横須賀市走水地区での降水の酸性雨化の進行状況

表2 横須賀市走水での降水の電気伝導度(EC)の状況

降水測定年月日	降水の電気伝導率(EC)の状況 ( $\mu\text{s}/\text{cm}$ )					
	最低値 $\mu\text{s}/\text{cm}$	最高値 $\mu\text{s}/\text{cm}$	10 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 以下	10~50 $\mu\text{s}/\text{cm}$	50~100 $\mu\text{s}/\text{cm}$	100 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 以上
1991.5月~12月			未測定			
1992.1月~12月			未測定			
1993.1月~12月	11 $\mu\text{s}/\text{cm}$	530 $\mu\text{s}/\text{cm}$	0回	47回	32回	22回
1994.1月~12月	16 $\mu\text{s}/\text{cm}$	270 $\mu\text{s}/\text{cm}$	0回	25回	23回	19回
1995.1月~12月	15 $\mu\text{s}/\text{cm}$	380 $\mu\text{s}/\text{cm}$	0回	24回	27回	22回
1996.1月~12月	13 $\mu\text{s}/\text{cm}$	440 $\mu\text{s}/\text{cm}$	0回	24回	15回	15回
1997.1月~12月	11 $\mu\text{s}/\text{cm}$	550 $\mu\text{s}/\text{cm}$	0回	26回	18回	10回
1998.1月~12月	8 $\mu\text{s}/\text{cm}$	430 $\mu\text{s}/\text{cm}$	1回	46回	17回	10回
1999.1月~12月	8 $\mu\text{s}/\text{cm}$	330 $\mu\text{s}/\text{cm}$	1回	33回	11回	9回
2000.1月~12月	16 $\mu\text{s}/\text{cm}$	540 $\mu\text{s}/\text{cm}$	0回	34回	20回	7回
2001.1月~12月	8 $\mu\text{s}/\text{cm}$	330 $\mu\text{s}/\text{cm}$	1回	32回	22回	12回
2002.1月~12月	14 $\mu\text{s}/\text{cm}$	340 $\mu\text{s}/\text{cm}$	0回	22回	20回	22回
総計 全測定回数 669回	8~16 $\mu\text{s}/\text{cm}$	270~550 $\mu\text{s}/\text{cm}$	3回 (0.5%)	313回 (46.8%)	205回 (30.6%)	148回 (22.1%)

成分量のかなり高い降水の頻度の多いことが予想できる。降水のEC値は、年間の最小値と最大値との差が非常に大きいことからも分かるように、各年でかなり変動していた。降水中の溶存化学成分量は降水状況に左右されているものと考えられる。一般に晴天が長期間続いた後で少量の降水があった場合に、降水は非常に高いEC値を示す傾向にあった。即ち大気の汚染状況と降水の頻度と量にかなり左右される傾向にあった。またモニタリング地点は海岸に近接していることから、海塩粒子飛沫の混入状況にも大きく影響を受ける傾向にあった。

### 3.3 降水の主要溶存化学成分

周知のように、降水の酸性雨化現象を表す主要なイオン成分は排気ガスや煤煙などから発生する大気汚染ガスから生成される硝酸イオン( $\text{NO}_3^-$ )と硫酸イオン( $\text{SO}_4^{2-}$ )である。そこでまず、酸性雨化の指標となる硝酸イオンと硫酸イオンに加え、塩害などの要因となる塩素イオン( $\text{Cl}^-$ )の陰イオンの濃度状況を表3～5にまとめている。また図3には各イオン濃度の推移状況を経時的に図化している。表3での $\text{NO}_3^-$ の分析結果をみると、1992年1月～2002年12月までの738回の測定回数中、 $\text{NO}_3^-$ 濃度が $5\text{ }\mu\text{g}/\text{ml}$ 以下の降水の回数は520回で70.5%を占め、 $5\sim 10\text{ }\mu\text{g}/\text{ml}$ 範囲の降水が118回(16%)であるが、 $10\text{ }\mu\text{g}/\text{ml}$ を超える高濃度の降水の回数も100回(13.5%)となっている。各年の最高値は $21.4\sim 84.0\text{ }\mu\text{g}/\text{ml}$ 範囲にある。同様に表4での $\text{SO}_4^{2-}$ の状況をみると、

各年での濃度の最高値は $19.6\sim 92.3\text{ }\mu\text{g}/\text{ml}$ 範囲にある。全測定回数738回中、 $5\text{ }\mu\text{g}/\text{ml}$ 以下の濃度の場合が382回

(51.8%)で、 $5\sim 10\text{ }\mu\text{g}/\text{ml}$ 範囲の場合が224回(30.4%)であるが、 $10\text{ }\mu\text{g}/\text{ml}$ を超える場合も132回(17.8%)観測されている。

酸性雨化の主因を示すこの $\text{NO}_3^-$ と $\text{SO}_4^{2-}$ の両イオンは、いずれの降水においても同時に検出される場合がほとんどである。モニタリング期間での $\text{NO}_3^-$ と $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度の平均値はそ

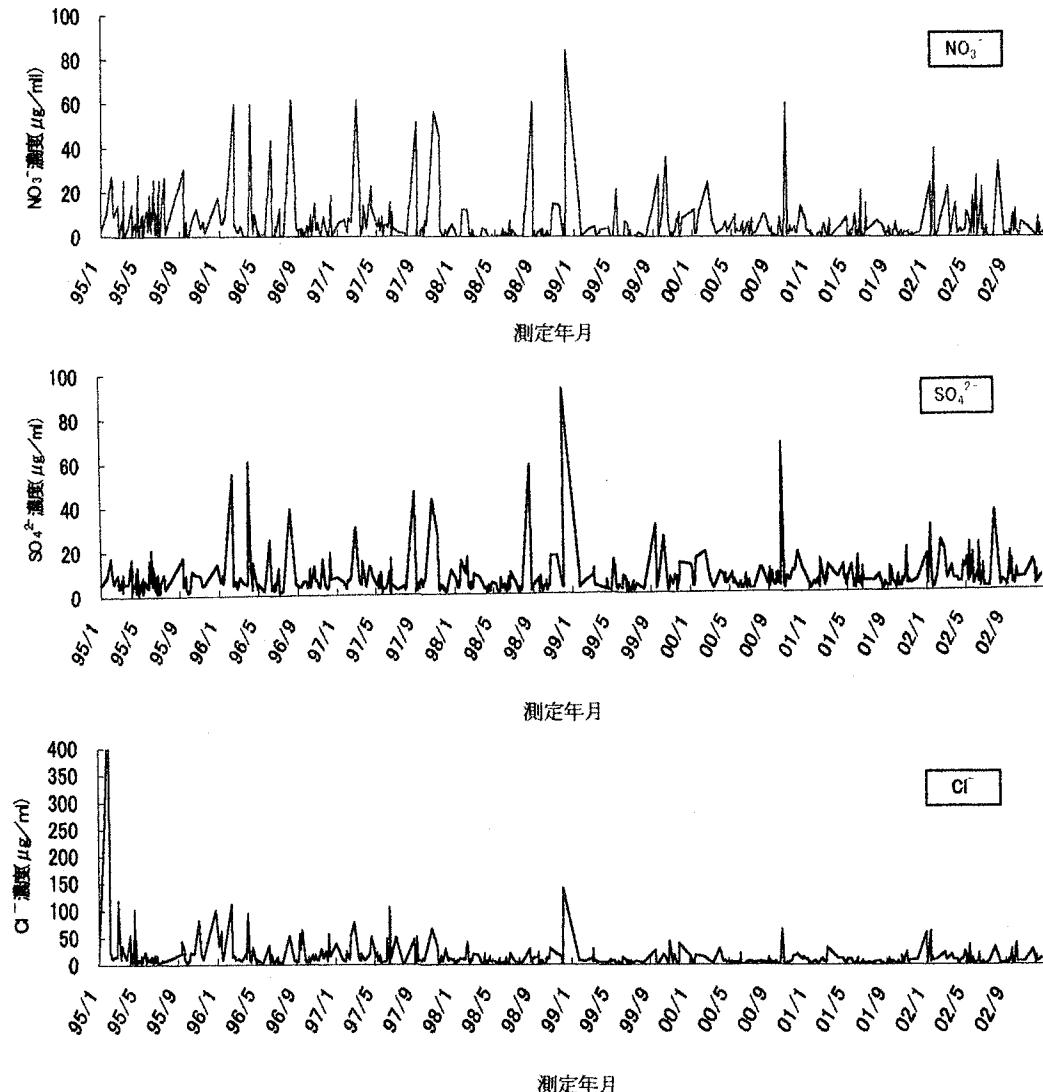


図3 硝酸イオン( $\text{NO}_3^-$ )、硫酸イオン( $\text{SO}_4^{2-}$ )、塩素イオン( $\text{Cl}^-$ )濃度の推移状況

れぞれ  $6.0 \mu\text{g}/\text{ml}$  と  $6.9 \mu\text{g}/\text{ml}$  で、上述したように、両イオンの濃度は概ね  $20 \mu\text{g}/\text{ml}$  範囲内で変動する傾向にあるが、その値をかなり超える高い濃度の降水も観測される。各年を通して、両イオン濃度の変動には規則的傾向は認められず、降水によって両イオン濃度間にはかなり差異のある場合が多い。これは、大気汚染状況や気象条件が降水中の溶存化学成分量に敏感に反映されているためと考えられる。当然、 $\text{NO}_3^-$  と  $\text{SO}_4^{2-}$

(一部海塩粒子から供給)  
は人為的活動に基づく汚染

物質の指標となることから、走水地区での降水中の  $\text{NO}_3^-$  と  $\text{SO}_4^{2-}$  の検出は、降水が人為的活動に起因する汚染物質の影響をかなり強く受けていることを立証していると言える。

図 4 は  $\text{NO}_3^-$  と  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度との関係をプロットしたものである。走水地区の降水では、概ね  $\text{NO}_3^-$  の 1 に対して  $\text{SO}_4^{2-}$  が 0.87 の濃度比率となっているが、かなりばらつきが認められる。特に、

$10 \mu\text{g}/\text{ml}$  以下の濃度範囲では  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度の方が多少高い傾向にある。この  $\text{NO}_3^-$  と  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度の比率は、車両等の排気ガスや工場煤煙などの人為的汚染源のタイプに依存し、交通網の発達した大都市近傍の市街地などでは、一般に降水中の  $\text{NO}_3^-$  濃度が高くなることが指摘されている。なお  $\text{SO}_4^{2-}$  には人為的活動に起因するもの

表 3 横須賀市走水での降水の硝酸イオン ( $\text{NO}_3^-$ ) 濃度の状況

降水測定 年月日	降水の硝酸イオン ( $\text{NO}_3^-$ ) 濃度の状況 ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )				
	最高値 $\mu\text{g}/\text{ml}$	5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 以下	5~10 $\mu\text{g}/\text{ml}$	10~20 $\mu\text{g}/\text{ml}$	20 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 以上
1991.5月~12月		未測定			
1992.1月~12月	45.6 $\mu\text{g}/\text{ml}$	57回	7回	4回	4回
1993.1月~12月	24.1 $\mu\text{g}/\text{ml}$	74回	16回	9回	2回
1994.1月~12月	30.6 $\mu\text{g}/\text{ml}$	42回	12回	11回	2回
1995.1月~12月	30.4 $\mu\text{g}/\text{ml}$	32回	22回	11回	8回
1996.1月~12月	60.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$	37回	10回	4回	3回
1997.1月~12月	61.6 $\mu\text{g}/\text{ml}$	30回	16回	3回	5回
1998.1月~12月	84.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$	65回	2回	5回	2回
1999.1月~12月	35.8 $\mu\text{g}/\text{ml}$	41回	7回	2回	3回
2000.1月~12月	60.8 $\mu\text{g}/\text{ml}$	45回	11回	3回	2回
2001.1月~12月	21.1 $\mu\text{g}/\text{ml}$	54回	7回	3回	1回
2002.1月~12月	39.7 $\mu\text{g}/\text{ml}$	43回	8回	7回	6回
総計 全測定回数 738回	21.1~84.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$	520回 (70.5%)	118回 (16.0%)	62回 (8.4%)	38回 (5.1%)

表 4 横須賀市走水での降水の硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) 濃度の状況

降水測定 年月日	降水の硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) 濃度の状況 ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )				
	最高値 $\mu\text{g}/\text{ml}$	5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 以下	5~10 $\mu\text{g}/\text{ml}$	10~20 $\mu\text{g}/\text{ml}$	20 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 以上
1991.5月~12月		未測定			
1992.1月~12月	44.9 $\mu\text{g}/\text{ml}$	36回	20回	10回	6回
1993.1月~12月	37.6 $\mu\text{g}/\text{ml}$	61回	23回	12回	5回
1994.1月~12月	29.4 $\mu\text{g}/\text{ml}$	25回	26回	12回	4回
1995.1月~12月	20.9 $\mu\text{g}/\text{ml}$	28回	32回	12回	1回
1996.1月~12月	60.6 $\mu\text{g}/\text{ml}$	25回	18回	8回	3回
1997.1月~12月	46.3 $\mu\text{g}/\text{ml}$	28回	17回	6回	3回
1998.1月~12月	92.3 $\mu\text{g}/\text{ml}$	52回	16回	4回	2回
1999.1月~12月	30.7 $\mu\text{g}/\text{ml}$	32回	14回	5回	2回
2000.1月~12月	67.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$	32回	20回	8回	1回
2001.1月~12月	19.6 $\mu\text{g}/\text{ml}$	37回	17回	11回	0回
2002.1月~12月	36.2 $\mu\text{g}/\text{ml}$	26回	21回	12回	5回
総計 全測定回数 738回	19.6~92.3 $\mu\text{g}/\text{ml}$	382回 (51.8%)	224回 (30.4%)	100回 (13.5%)	32回 (4.3%)

表 5 横須賀市走水での降水の塩素イオン ( $\text{Cl}^-$ ) 濃度の状況

降水測定 年月日	降水の塩素イオン ( $\text{Cl}^-$ ) 濃度の状況 ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )				
	最高値 $\mu\text{g}/\text{ml}$	5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 以下	5~10 $\mu\text{g}/\text{ml}$	10~20 $\mu\text{g}/\text{ml}$	20 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 以上
1991.5月~12月		未測定			
1992.1月~12月	140.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$	27回	14回	16回	15回
1993.1月~12月	131.9 $\mu\text{g}/\text{ml}$	42回	24回	19回	16回
1994.1月~12月	63.9 $\mu\text{g}/\text{ml}$	26回	15回	14回	12回
1995.1月~12月	502.7 $\mu\text{g}/\text{ml}$	9回	18回	24回	22回
1996.1月~12月	111.1 $\mu\text{g}/\text{ml}$	13回	11回	16回	14回
1997.1月~12月	106.2 $\mu\text{g}/\text{ml}$	7回	19回	14回	14回
1998.1月~12月	140.3 $\mu\text{g}/\text{ml}$	33回	18回	13回	10回
1999.1月~12月	42.3 $\mu\text{g}/\text{ml}$	24回	17回	8回	4回
2000.1月~12月	65.4 $\mu\text{g}/\text{ml}$	37回	14回	6回	4回
2001.1月~12月	32.4 $\mu\text{g}/\text{ml}$	34回	18回	10回	3回
2002.1月~12月	61.8 $\mu\text{g}/\text{ml}$	21回	21回	11回	11回
総計 全測定回数 738回	32.4~502.7 $\mu\text{g}/\text{ml}$	273回 (37.0%)	189回 (25.6%)	151回 (20.5%)	125回 (16.9%)

(nss- $\text{SO}_4^{2-}$ ) と海塩粒子から供給される自然界起源のものがある。特に、本モニタリング地点のように東京湾岸に近接した位置では、海塩粒子起源の  $\text{SO}_4^{2-}$  もかなり溶存している可能性がある。図5に示す人為的起源の硫酸イオン濃度(nss- $\text{SO}_4^{2-}$ )と降水中の硫酸イオン濃度( $\text{SO}_4^{2-}$ )との関係をみると、降水中の  $\text{SO}_4^{2-}$  の約 83%は人為的起源から供給されたもので、約 17%が海塩起源の自然界からの供給源となっていることがわかる。

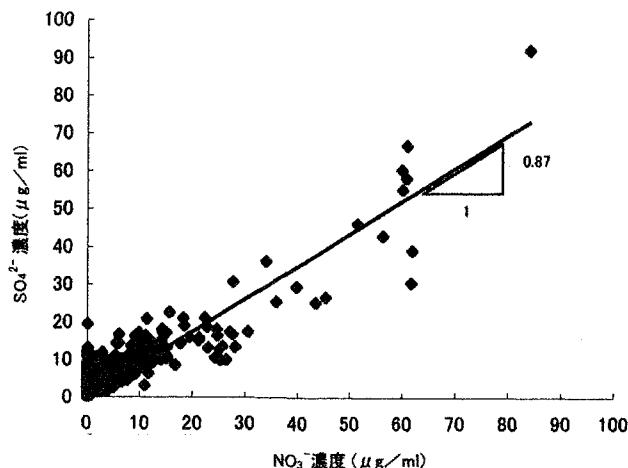


図4 降水中の  $\text{SO}_4^{2-}$  と  $\text{NO}_3^-$  濃度との関係

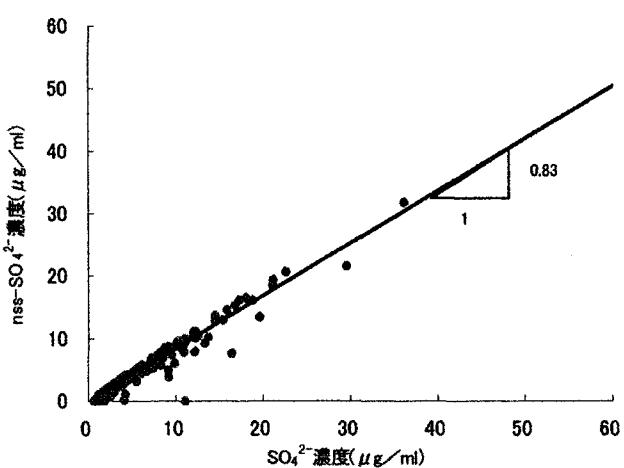


図5 降水中に占める人為的起源の nss- $\text{SO}_4^{2-}$  濃度比率

表5には塩素イオン ( $\text{Cl}^-$ ) 濃度の状況をまとめている。四方を海に開まれた我が国では、降水中の塩素イオンの起源は海塩粒子による自然界からの供給がほとんどとなる。しかし塩化ビニルなどの塩素を含んだ化学物質の燃焼からも発生するので、近年では、廃棄物焼却施設などの煤煙からの人為的供給起源も考えられる。海岸域に近接する走水地区での降水では、図3に示すように、 $\text{Cl}^-$ は  $\text{NO}_3^-$  や  $\text{SO}_4^{2-}$  よりも比較的高い濃度傾向を示しており、モニタリング期間でのイオン濃度の平均値は  $14.8 \mu\text{g}/\text{ml}$  である。 $50 \mu\text{g}/\text{ml}$  を超える濃度の降水も多く検出されるが、大部分の降水では  $20 \sim 30 \mu\text{g}/\text{ml}$  範囲にある。表5に濃度状況をまとめているように、1992年1月から2002年12月までの各年の最高値は、 $32.4 \sim 502.7 \mu\text{g}/\text{ml}$  範囲と大きくばらつきはあるが、半数以上の年で  $100 \mu\text{g}/\text{ml}$  を超えている。738回の測定回数中、 $\text{Cl}^-$ 濃度が  $10 \mu\text{g}/\text{ml}$  を超える回数が276回(37.4%)の頻度を占め、その内  $20 \mu\text{g}/\text{ml}$  を超える降水も125回(16.9%)観測されている。このように、かなり高い濃度の塩素イオンが検出される主因としては、降水のモニタリング地点が湾岸に近接していることで、海塩粒子起源の供給効果が大きいことに因っている。

他に汚染指標となる溶存イオンはアンモニウムイオン ( $\text{NH}_4^+$ ) で、やはり多くの降水から検出される。2001年の分析結果を図6に例示している。濃度としては  $10 \mu\text{g}/\text{ml}$  以下ではあるが、概ね  $5 \mu\text{g}/\text{ml}$  範囲内で検出される場合が多く、図3で示した硝酸や硫酸イオンよりはかなり低い濃度を呈している。 $\text{NH}_4^+$ は、牧畜・家畜の排泄物、都心部・人口密集地では人的発汗・体臭などが発生源

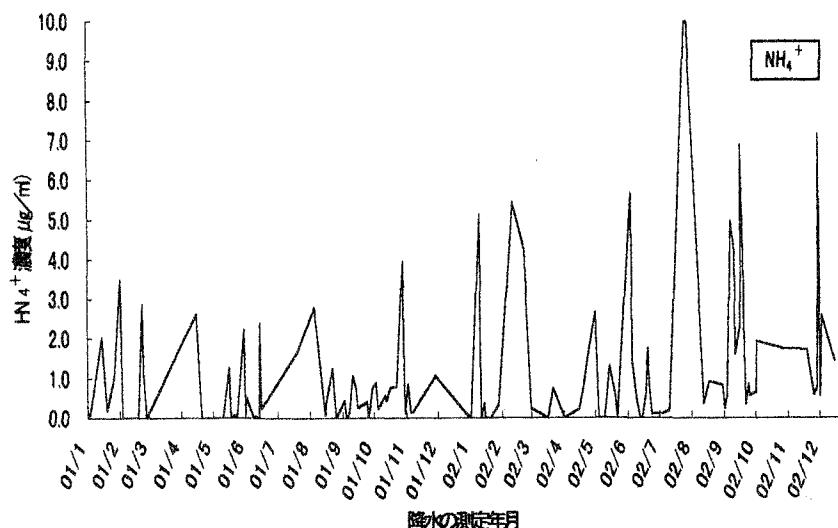


図6 アンモニウムイオン ( $\text{NH}_4^+$ ) 濃度の推移状況

と言われている。 $\text{NH}_4^+$ はアンモニア( $\text{NH}_3$ )が溶解したアルカリの陽イオンであるが、酸化すると水素イオン( $\text{H}^-$ )を放出するため潜在的な酸とみなされ、土の酸性化に影響を与える可能性がある。また土中で酸化して硝酸イオン( $\text{NO}_3^-$ )に変容することから環境汚染指標とみなされる。そこで、 $\text{NH}_4^+$ はモニタリングの必要なイオンとなっている。

### 3.4 硫酸・硝酸イオンの降下量

ここでは、長期的にモニタリング分析した硫酸・硝酸イオン濃度と降水量のデータを利用し、両イオンの降下量を試算している。イオン降下量はイオン濃度( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )と降水量(mm)の積で評価し、単位面積( $1\text{m}^2$ )当りの降下物量(mg)として、単位は [ $\text{mg}/\text{m}^2$ ] を用いて表すことにする。このように試

算した降水による硫酸イオンと硝酸イオンの降下量の代表例を図7に示している(2000年の降水データ)。また、図8には1992年から2002年までの年間降下量の推移を示している。

図7の2000年のデータをみると、硝酸と硫酸の両イオンの降下量が、 $200\text{ mg}/\text{m}^2$ 範囲内の降水がほとんどであるが、中には $500\text{ mg}/\text{m}^2$ を超える降水も観測される。また年間当たりの両イオンの降下量を示した図8をみれば、硫酸イオンは $3000\sim10000\text{ mg}/\text{m}^2/\text{year}$ 範囲、硝酸イオンは $1000\sim6000\text{ mg}/\text{m}^2/\text{year}$ 範囲で推移している。即ち、横須賀市走水地区では、1年間の降水量によって地上に降下する硫酸イオンの質量は $1\text{ m}^2$ 当たり $3\sim10\text{ g}$ 、硝酸イオンでは $1\sim6\text{ g}$ と試算される。なお硫酸イオンの場合、図5より降下量のほぼ83%が人為的活動起源の nss- $\text{SO}_4^{2-}$ による降下量となる。このような降下量の定量的数値が、直接、自然環境にどのような影響を与えるのか、また最近指摘されている屋外青銅製・大理石製文化財などの酸性雨による被害実態(写真1)とどのように関連しているのかを、こ

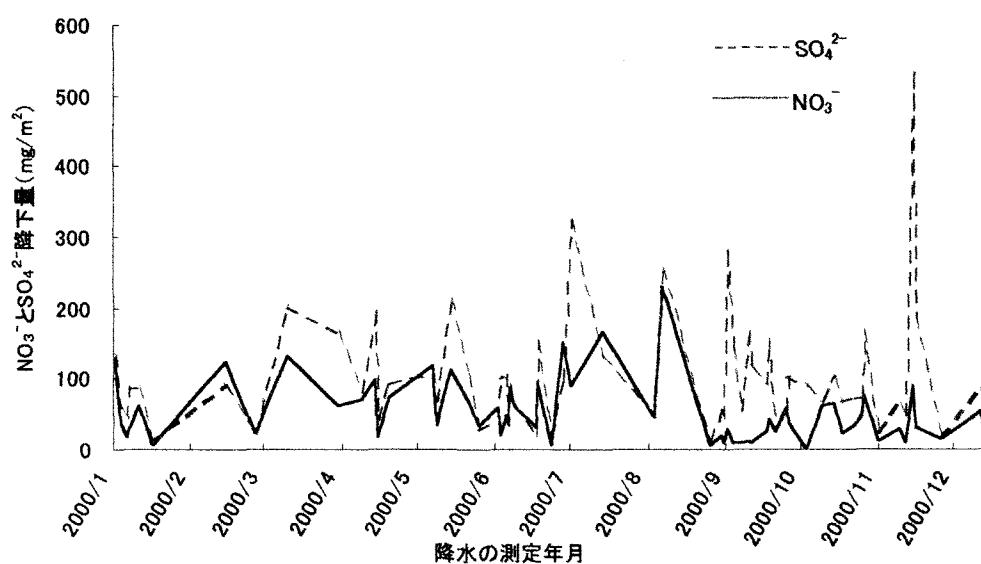


図7  $\text{NO}_3^-$ と $\text{SO}_4^{2-}$ の降下量の推移状況

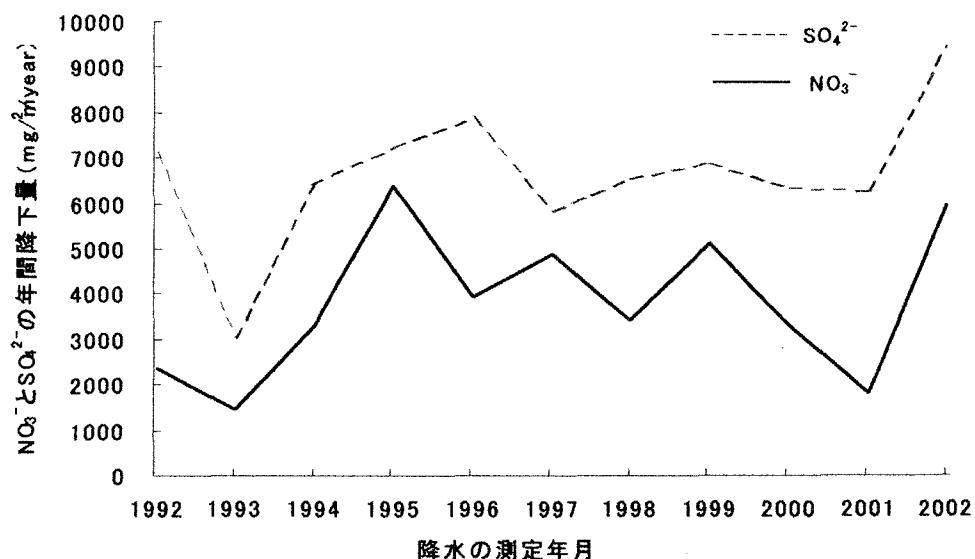


図8  $\text{NO}_3^-$ と $\text{SO}_4^{2-}$ の年間降下量の推移状況

こではまだ定量的には論じることはできない。また周知のように当然、硫酸や硝酸イオンは、河川・湖沼などの酸性化を促進させ水生生物等の生態系に悪影響を及ぼすことになる。硝酸イオンの河川や湖沼への降下は水質の硝酸性窒素濃度の増加要因ともなり、淡水の水質汚染の拡大をもたらすことが懸念される。さらに地中への浸透や岩石への降下は、酸に対する地層の中和・浄化機能（緩衝機能）を低下・衰退させ、健全な植生の育成機能を阻害する要因にもなる。また地層の酸性化の進展は岩石の風化劣化を促進し、生態系に有害なアルミニウムや重金属類の地下水等への溶出を容易にすることなどが指摘されている。このようなことから、降水の酸性雨化のモニタリングに加え、地上に降下した降水の溶存化学成分の定量的評価を通して、酸性雨と屋外文化財・土構造物の腐食劣化の促進メカニズム、水質・土質の化学成分組成の変容、植生・生態系へ与える化学的環境負荷との関連を究明していくことが一層重要な課題と考えている。



写真1 (a) 防衛大学校校内胸像 (横須賀市)



(b) 国宝鎌倉大仏 (鎌倉市)

#### 4まとめ

神奈川県横須賀市走水地区での降水の長期的モニタリング結果に基づいて、降水のpHとECの経時的推移、酸性雨の降水頻度、年降水量に占める酸性雨量の割合、降水の主要溶存化学成分などに関する基本的な分析事項について考察した。まず、走水地区での降水の水質的特徴は、特に近年では、90%以上の降水頻度でpHが5.6以下の酸性雨を呈しており、しかもpHの年間平均値は4.6～4.8の酸性度の強い都市型酸性雨となっていることである。また海岸域に近接した地域性より、降水には海塩粒子の影響で陰イオンとしては塩素イオンが多量に溶存しているが、人為的発生起源と推察される硫酸イオンおよび硝酸イオン濃度もかなり高く、 $10\sim20\mu\text{g}/\text{ml}$ の降水の頻度が多くなっていることである。東京湾岸沿いには交通網の発達した大都市圏や産業経済圏が広がっていることから、当地域での人為的発生起源に加え、首都圏湾岸域からの発生汚染物質の影響も大きいと考えられる。降水に溶存している化学成分の降下量を定量的にモニタリング評価し、懸念される酸性雨被害との関連について今後、究明していく必要がある。

本結果は限られた一地域の事例ではあるが、我が国には湾岸・沿岸域に大都市圏や産業経済圏が発達した当地域と類似的地域は多数存在している。このような地域では、当地域と同様に深刻な酸性雨の実態に曝されているものと推察される。酸性雨問題は越境大気汚染物質の観点から地球規模的環境問題として学術的に

は注目される場合が多い。しかし日頃の社会生活と密接に関連した我々の足元の環境問題でもある。地域的モニタリング結果は継続的に地域に情報を還元し、環境保全の重要性に関する意識高揚に役立てていく必要がある。深刻化しつつある酸性雨の実態は、日常生活と密着した身近な環境汚染問題であることを地域的に警鐘を鳴らしていくことが、個々人の省エネの意識向上や地域行政的に排気ガス軽減対策などを推進する上で一層重要であると考えている。

## 参考文献

- 1) 山口晴幸(2002. 4) : 御蔵島の巨樹・水・土環境、(財)水利科学研究所、水利科学、第 46 卷第 2 号、pp. 78 ~105
- 2) 山口晴幸ら(2002. 8) : 沖縄県西表島の自然環境、水資源シンポジウム委員会、第 6 回水資源に関するシンポジウム論文集、pp. 349~354
- 3) ウィトゥン・ジラワッタナパンら(2002. 7) : 富士山の水環境、土木学会、第 10 回地球環境シンポジウム講演論文集、pp. 19~27
- 4) 坂田宏(2001. 6) : 酸性雨と森林衰退、(財)水利科学研究所、水利科学、第 45 卷第 2 号、pp. 34~70
- 5) 読売新聞社調査研究本部(2000. 12) : 東アジアにおける酸性雨問題と国際協力の可能性に関する日韓共同研究—暫定取りまとめ、東アジア酸性雨・国際協力シンポジウム資料、pp. 1~27
- 6) 山口晴幸(1999. 12) : 酸性雨の実態と屋外青銅製彫刻の腐食劣化、(財)水利科学研究所、水利科学、第 43 卷第 5 号、pp. 74~95
- 7) 山口晴幸(1999. 6) : 世界自然遺産「屋久島」(II)—巨樹林を育む水環境—、(財)水利科学研究所、水利科学、第 43 卷第 2 号、pp. 37~64
- 8) 佐藤一男(1998. 8) : わが国の森林土壤が酸性化しにくい理由、(財)水利科学研究所、水利科学、第 42 卷第 4 号、pp. 1~11
- 9) 玉置元則(1997. 10) : 森林枯損は科学的にどこまで解明されたか、環境技術、Vol. 26、No. 10、pp. 621~632
- 10) 森邦広(1997. 10) : 酸性雨・大気汚染の進行と自然環境の変化、環境技術、Vol. 26、No. 10、pp. 633~641
- 11) 井川学(1996. 10) : 丹沢大山における酸性雨降下物とその森林生態系への影響、環境技術、Vol. 25、No. 10、pp. 593~597
- 12) 山口晴幸ら(1995. 11) : 丹沢山系大山の自然環境、地盤工学会、第 40 回地盤工学会シンポジウム発表論文集、pp. 91~98
- 13) 山口晴幸ら(1994. 8) : 酸性雨の化学組成と軟岩劣化への懸念、土質工学会誌「土と基礎」、Vol. 42、No. 8、pp. 57~62
- 14) 山口晴幸ら(1994. 5) : 東京湾周辺の水環境—酸性雨・湧水・土質—、土質工学会、第 1 回環境地盤工学シンポジウム発表論文集、pp. 87~94
- 15) 山口晴幸ら(1993. 11) : 酸性雨と湧水の化学組成、土質工学会、第 38 回土質工学シンポジウム発表論文集、pp. 207~214
- 16) 山口晴幸ら(1993. 11) : 土層・土質と湧水、土質工学会、第 38 回土質工学シンポジウム発表論文集、pp. 199 ~206
- 17) 山口晴幸ら(1992. 12) : 酸性雨と土質、土質工学会誌「土と基礎」、Vol. 40、No. 12、pp. 35~40
- 18) 山口晴幸ら(1992. 11) : 酸性雨に対する土の緩衝能力に関する基礎的研究、土質工学会、第 37 回土質工学シンポジウム発表論文集、pp. 61~68