

## 第 6 章 酸性雨調査結果

## 第6章 酸性雨調査結果

化石燃料などの燃焼により大気中に排出された硫黄酸化物や窒素酸化物などが、雲粒に取り込まれ、そこで硫酸イオンや硝酸イオンなどに变化して、pHの低い雨や雪などの形態で地表に沈着するものを酸性雨と呼んでおり、その状況が深刻化すれば、森林消失や湖沼生物など生態系へ影響を与える。

このため、本県では、降水の性状を明らかにし、併せて酸性雨発生機構解明の基礎資料を得て酸性雨対策に資するため、昭和58年度から石川県における降水の化学組成の調査を実施してきた。

なお、酸性雨は大陸からの影響もある広域的な大気汚染であるため、全国環境研協議会の全国共同調査に参画し、行政区域を超え、地域的な評価も実施している。

### 1 調査目的

降水中に存在する各種イオン成分を測定することによって、雨の化学成分組成を明らかにし、酸性雨発生機構解明の基礎資料を得ることを目的とする。

### 2 調査地点及び調査期間

調査地点及び調査期間は表6-1のとおりである。平成25年度は太陽が丘（金沢市）1地点で通年調査を実施した。

表6-1 調査地点

| 調査地点 | 所在地                | 設置場所              | 区分    | 調査期間                     |
|------|--------------------|-------------------|-------|--------------------------|
| 太陽が丘 | 金沢市太陽が丘<br>1丁目11番地 | 石川県保健環境センター<br>屋上 | 1週間降水 | 平成25年3月25日～<br>平成26年4月7日 |

### 3 調査方法

#### (1) 1週間降水の採取方法

自動降水採水器を用いて、原則月曜日毎に1週間分の降水を採取した。

#### (2) 測定項目及び測定方法

表6-2のとおり10項目を測定した。

表6-2 測定項目及び測定方法

| 区 分                        |       | 測 定 項 目                                  | 測 定 方 法     |
|----------------------------|-------|--|-------------|
| 1週間降水                      | 水溶性成分 | pH                                       | ガラス電極法      |
|                            |       | EC (電気伝導率)                               | 電気伝導率計による方法 |
|                            |       | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (硫酸イオン)    | イオンクロマトグラフ法 |
|                            |       | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (硝酸イオン)     | 〃           |
|                            |       | Cl <sup>-</sup> (塩化物イオン)                 | 〃           |
|                            |       | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (アンモニウムイオン) | イオンクロマトグラフ法 |
|                            |       | Ca <sup>2+</sup> (カルシウムイオン)              | 〃           |
|                            |       | Mg <sup>2+</sup> (マグネシウムイオン)             | 〃           |
| K <sup>+</sup> (カリウムイオン)   | 〃     |  |             |
| Na <sup>+</sup> (ナトリウムイオン) | 〃     |  |             |

#### 4 調査結果

1週間降水のpH、EC及び降水成分分析結果は、表6-3のとおりであった。

pHの範囲は4.04~5.71、平均値4.54であり、これまでの最低値が観測された平成19年度の平均値4.31を上回っていた。また、平成24年度における全国平均値<sup>注)</sup>4.76に比べて、低い値であったが、植物に対する急性被害が懸念されるpH3未満の降水は観測されなかった。

また、降水酸性化の指標である非海塩由来硫酸イオン(nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)濃度は16.0 μmol/L、硝酸イオン(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)濃度は20.4 μmol/Lであり、前者は平成24年度における全国平均値<sup>注)</sup>12.6 μmol/Lの1.3倍、後者は全国平均値<sup>注)</sup>14.4 μmol/Lの1.4倍であった。

なお、本調査は、全国環境研協議会酸性雨調査研究部会が実施する精度管理調査に参加し、信頼性の確保を図るとともに、個々の測定値についてもイオンバランスの検定、電気伝導率の計算値と実測値を比較し、測定データの検証を行っている。

表6-3 pH、EC及び降水成分濃度の概要

| 項 目  | 平成25年度調査結果         |                    |       |
|--|--------------------|--------------------|-------|
|  | 年平均値 <sup>2)</sup> | 週最低値 <sup>3)</sup> | 週最高値  |
| 降水量 <sup>1)</sup> (mm)                                   | 3,323.5            | 0.0                | 204.7 |
| pH   | 4.54               | 4.04               | 5.71  |
| 電気伝導率 (EC) (μS/cm)                                       | 35.9               | 9.5                | 116.7 |
| 硫酸イオン (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) (μmol/L)          | 22.8               | 4.6                | 83.7  |
| 硝酸イオン (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) (μmol/L)           | 20.4               | 3.7                | 95.8  |
| 塩化物イオン (Cl <sup>-</sup> ) (μmol/L)                       | 126.3              | 3.9                | 563.3 |
| アンモニウムイオン (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ) (μmol/L)       | 19.0               | 3.9                | 78.2  |
| カルシウムイオン (Ca <sup>2+</sup> ) (μmol/L)                    | 5.8                | 0.7                | 63.9  |
| マグネシウムイオン (Mg <sup>2+</sup> ) (μmol/L)                   | 13.2               | 0.4                | 58.4  |
| カリウムイオン (K <sup>+</sup> ) (μmol/L)                       | 3.5                | 0.0                | 15.3  |
| ナトリウムイオン (Na <sup>+</sup> ) (μmol/L)                     | 112.9              | 0.9                | 516.1 |
| 水素イオン (H <sup>+</sup> ) (μmol/L)                         | 28.6               | 1.9                | 91.2  |
| 非海塩由来硫酸イオン (nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) (μmol/L) | 16.0               | 3.2                | 68.1  |
| 非海塩由来カルシウムイオン (nss-Ca <sup>2+</sup> ) (μmol/L)           | 3.4                | 0.1                | 63.1  |

- 注) 1 降水量は、降水採取器の貯水量から換算した値であり、年平均値欄の数値は年間集計値である。  
 2 年平均値については、pHは、水素イオン濃度に換算した上で降水量(貯水量換算値)重み付き算術平均値、その他の項目は降水量(同)重み付き算術平均値である。  
 3 降水量以外の項目の最低値については、降水量0mmの時を除いた値である。  
 4 非海塩由来硫酸イオン[nss(non sea salt)-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]とは、海塩由来のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>を除いたSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度を示す。  
 $[nss-SO_4^{2-}] = [SO_4^{2-}] - 0.060[Na^+]$  (海塩中のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Na<sup>+</sup>=0.060) (単位はモル濃度)  
 5 非海塩由来カルシウムイオン[nss(non sea salt)-Ca<sup>2+</sup>]とは、海塩由来のCa<sup>2+</sup>を除いたCa<sup>2+</sup>濃度を示す。  
 $[nss-Ca^{2+}] = [Ca^{2+}] - 0.0216[Na^+]$  (海塩中のCa<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup>=0.0216) (単位はモル濃度)

注) 「平成24年度酸性雨調査結果について」環境省ホームページより引用した。

## 5 経年変化

### (1) pHの変化の状況

pHについて、1週間降水の年平均値、最低値及び最高値の経年変化を表6-4に、年平均値の推移を図6-1に示した。

図6-1からは、観測を開始した昭和58年度から平成12年度に比べ、平成13～19年度はpHが低下傾向、平成20～21年度はpHが上昇傾向であったが、平成22年度以降は横ばいである。また、日本海側における他の測定点(新潟、新潟巻)と比較すると変動傾向は似ているが、近年はこれらの地点より、pHがやや低めに推移する傾向であった。

本県においては、現在のところ酸性雨による深刻な被害を受ける状況には至っていないが、大陸方面からの大気汚染物質の長距離輸送の影響も懸念され、気象要因による変動等も考慮し、今後とも推移を注意深く観察する必要がある。

表6-4 一週間降水のpH(年平均値、最低値及び最高値)の経年変化

| 年 度 | 金 沢                 |      |      |                        | 調査地点    |      |
|-----|---------------------|------|------|------------------------|---------|------|
|     | 年平均値 <sup>注1)</sup> | 最低値  | 最高値  | 降水量(mm) <sup>注2)</sup> |         |      |
| 昭和  | 58                  | 4.73 | 4.4  | 6.7                    | 2,936   | 三 馬  |
|     | 59                  | 4.71 | 4.0  | 6.1                    | 2,198   | 〃    |
|     | 60                  | 4.65 | 4.1  | 6.3                    | 3,380   | 〃    |
|     | 61                  | 4.54 | 4.2  | 6.5                    | 2,047   | 〃    |
|     | 62                  | 4.63 | 3.7  | 5.7                    | 1,982   | 〃    |
|     | 63                  | 4.74 | 4.2  | 6.5                    | 2,758   | 〃    |
| 平成  | 元                   | 4.62 | 4.1  | 5.6                    | 2,754.8 | 〃    |
|     | 2                   | 4.72 | 4.1  | 5.2                    | 3,092.2 | 〃    |
|     | 3                   | 4.53 | 4.03 | 6.11                   | 1,821.8 | 〃    |
|     | 4                   | 4.54 | 3.94 | 5.99                   | 2,015.0 | 〃    |
|     | 5                   | 4.68 | 3.87 | 7.02                   | 2,790.4 | 太陽が丘 |
|     | 6                   | 4.58 | 4.18 | 6.67                   | 1,891.1 | 〃    |
|     | 7                   | 4.62 | 4.00 | 6.52                   | 2,676.6 | 〃    |
|     | 8                   | 4.61 | 3.86 | 6.61                   | 2,215.1 | 〃    |
|     | 9                   | 4.63 | 3.94 | 7.39                   | 2,659.8 | 〃    |
|     | 10                  | 4.71 | 4.24 | 6.37                   | 3,068.5 | 〃    |
|     | 11                  | 4.62 | 4.13 | 6.26                   | 2,785.7 | 〃    |
|     | 12                  | 4.60 | 4.04 | 7.33                   | 2,336.5 | 〃    |
|     | 13                  | 4.50 | 3.93 | 7.54                   | 2,761.1 | 〃    |
|     | 14                  | 4.52 | 3.84 | 5.30                   | 2,827.1 | 〃    |
|     | 15                  | 4.47 | 4.01 | 5.20                   | 2,685.6 | 〃    |
|     | 16                  | 4.51 | 4.08 | 5.21                   | 2,867.8 | 〃    |
|     | 17                  | 4.39 | 3.71 | 6.63                   | 2,733.8 | 〃    |
|     | 18                  | 4.51 | 3.63 | 5.66                   | 2,715.4 | 〃    |
|     | 19                  | 4.31 | 3.73 | 5.18                   | 2,364.7 | 〃    |
| 20  | 4.48                | 4.00 | 4.98 | 2,431.9                | 〃       |      |
| 21  | 4.58                | 3.83 | 7.27 | 2,552.5                | 〃       |      |
| 22  | 4.61                | 4.04 | 5.49 | 2,984.9                | 〃       |      |
| 23  | 4.57                | 3.90 | 5.57 | 2,907.5                | 〃       |      |
| 24  | 4.56                | 3.97 | 5.18 | 2,778.8                | 〃       |      |
| 25  | 4.54                | 4.04 | 5.71 | 3,323.5                | 〃       |      |

注) 1 年平均値は、水素イオン濃度換算後の貯水量重み付き算術平均値である。

2 降水量は、降水採取器の貯水量から換算した値であるが、昭和58～61年については、最寄の気象官署及びアメダスに基づく降水量である。(石川県衛生公害研究所年報第26号 p.89-108 参照)

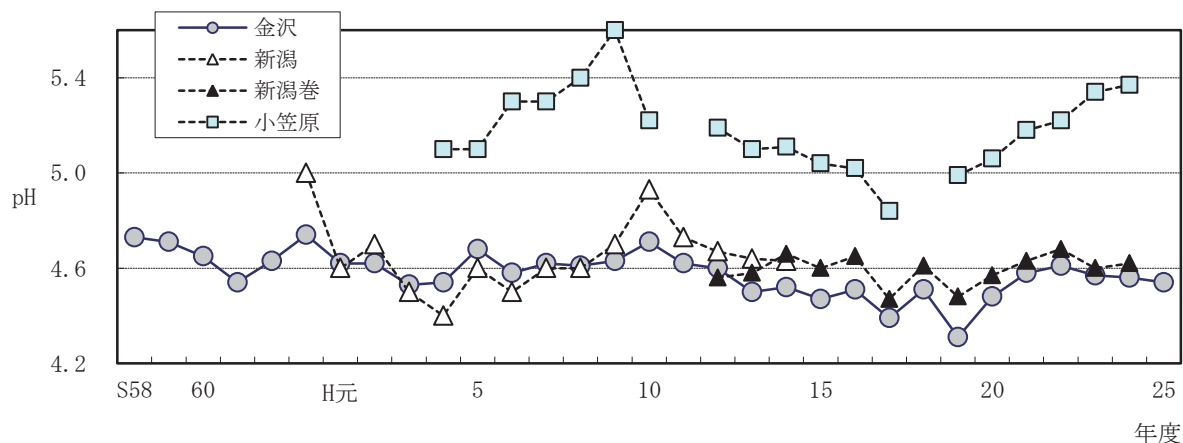


図 6 - 1 1 週間降水の pH(年平均値)の推移

- 注) 1 新潟、小笠原(H4-H14)のデータは「酸性雨対策調査総合とりまとめ報告書」酸性雨対策協議会(平成 16 年 6 月)から引用した。  
 2 新潟巻、小笠原(H15-H19)のデータは「酸性雨長期モニタリング報告書」環境省(平成 21 年 3 月)から引用した。  
 3 新潟巻、小笠原(H20-H24)のデータは、環境省 HP 酸性雨対策調査のモニタリングデータから引用した。

## (2) 降水成分の変化の状況

平成 16～25 年度の降水成分濃度は、表 6 - 5 のとおりであった。

過去 10 年間の経年変化をみると、湿性沈着の酸性化の指標である非海塩由来硫酸イオン( $\text{nss-SO}_4^{2-}$ )濃度及び硝酸イオン( $\text{NO}_3^-$ )濃度は、多少の変動はあるものの、ほぼ横ばい傾向である。また、酸性化を抑制する指標とされているアンモニウムイオン( $\text{NH}_4^+$ )及び非海塩由来カルシウムイオン( $\text{nss-Ca}^{2+}$ )濃度も、ほぼ横ばい傾向である。

表 6 - 5 降水成分濃度(年平均値)の経年変化

| 項目   | H16     | H17     | H18     | H19     | H20     | H21     | H22     | H23     | H24     | H25     |
|--|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 降水量 (mm)                                     | 2,867.8 | 2,733.8 | 2,715.4 | 2,364.7 | 2,431.9 | 2,552.5 | 2,984.9 | 2,907.5 | 2,778.8 | 3,323.5 |
| pH   | 4.51    | 4.39    | 4.51    | 4.31    | 4.48    | 4.58    | 4.61    | 4.57    | 4.56    | 4.54    |
| $\text{SO}_4^{2-}$ ( $\mu\text{mol/L}$ )     | 25.7    | 33.8    | 27.9    | 31.4    | 26.5    | 22.9    | 24.6    | 22.4    | 26.8    | 22.8    |
| $\text{NO}_3^-$ ( $\mu\text{mol/L}$ )        | 18.4    | 25.6    | 21.8    | 27.7    | 20.8    | 17.5    | 21.8    | 19.1    | 21.1    | 20.4    |
| $\text{Cl}^-$ ( $\mu\text{mol/L}$ )          | 132.6   | 150.0   | 130.4   | 131.1   | 149.3   | 112.2   | 142.5   | 108.2   | 165.8   | 126.3   |
| $\text{NH}_4^+$ ( $\mu\text{mol/L}$ )        | 16.2    | 24.2    | 19.9    | 24.9    | 18.9    | 16.0    | 18.4    | 16.0    | 19.5    | 19.0    |
| $\text{Ca}^{2+}$ ( $\mu\text{mol/L}$ )       | 6.7     | 9.4     | 8.5     | 9.0     | 6.9     | 8.7     | 8.2     | 5.5     | 7.9     | 5.8     |
| $\text{Mg}^{2+}$ ( $\mu\text{mol/L}$ )       | 14.4    | 15.8    | 13.6    | 13.7    | 14.5    | 11.6    | 14.9    | 11.2    | 17.2    | 13.2    |
| $\text{K}^+$ ( $\mu\text{mol/L}$ )           | 2.8     | 4.0     | 4.0     | 3.8     | 3.5     | 3.2     | 3.9     | 3.6     | 4.5     | 3.5     |
| $\text{Na}^+$ ( $\mu\text{mol/L}$ )          | 114.9   | 132.4   | 117.3   | 118.2   | 129.2   | 102.9   | 126.3   | 97.3    | 149.4   | 112.9   |
| $\text{H}^+$ ( $\mu\text{mol/L}$ )           | 30.9    | 40.3    | 30.8    | 49.3    | 33.5    | 26.2    | 24.6    | 27.2    | 27.9    | 28.6    |
| $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ( $\mu\text{mol/L}$ ) | 18.8    | 25.8    | 20.8    | 24.3    | 18.8    | 16.7    | 17.0    | 16.6    | 17.8    | 16.0    |
| $\text{nss-Ca}^{2+}$ ( $\mu\text{mol/L}$ )   | 4.2     | 6.5     | 6.0     | 6.4     | 4.1     | 6.5     | 5.4     | 3.4     | 4.7     | 3.4     |

平成 21～25 年度における月別の非海塩由来硫酸イオン ( $\text{nss-SO}_4^{2-}$ )、硝酸イオン ( $\text{NO}_3^-$ )、非海塩由来カルシウムイオン ( $\text{nss-Ca}^{2+}$ ) 及びアンモニウムイオン ( $\text{NH}_4^+$ ) の濃度の変化は、図 6-2 から図 6-5 のとおりである。

いずれの成分も夏季に濃度が低く、冬季を迎える 11 月頃から上昇し、2 月から 5 月にかけて最も濃度が高くなる傾向であるが、平成 25 年度については、非海塩由来硫酸イオン ( $\text{nss-SO}_4^{2-}$ )、硝酸イオン ( $\text{NO}_3^-$ ) 及びアンモニウムイオン ( $\text{NH}_4^+$ ) が、1 月に最も濃度が高くなる傾向がみられた。

酸性化の指標となる成分の推移については、気象要因による変動を考慮しながら、今後とも継続して調査を続けていくこととしている。

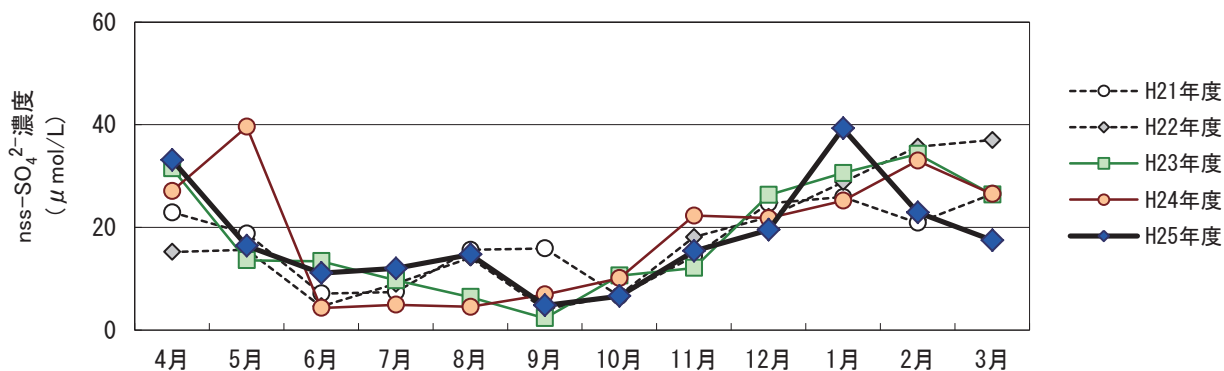


図 6-2 月別  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  濃度

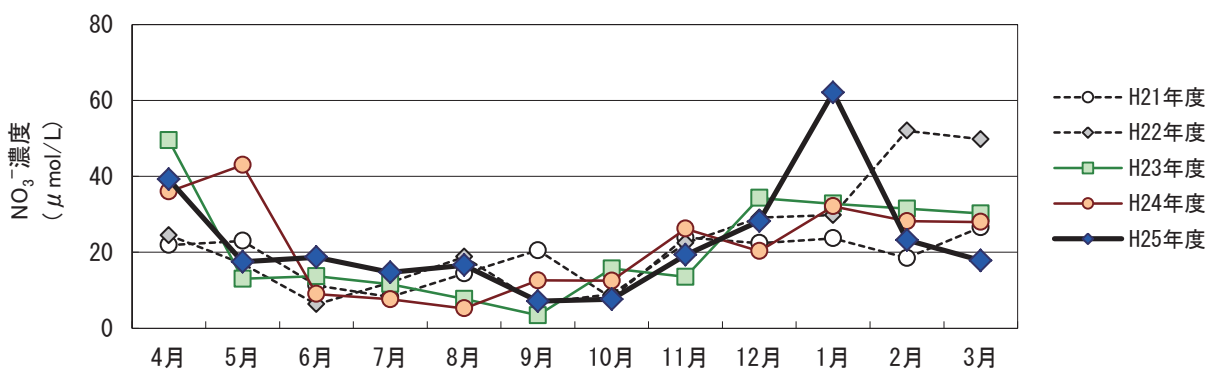


図 6-3 月別  $\text{NO}_3^-$  濃度

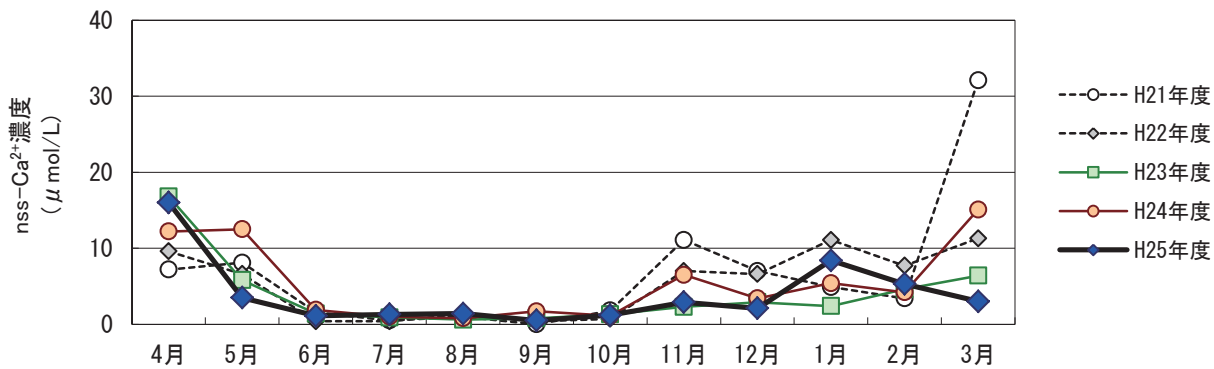


図 6-4 月別  $\text{nss-Ca}^{2+}$  濃度

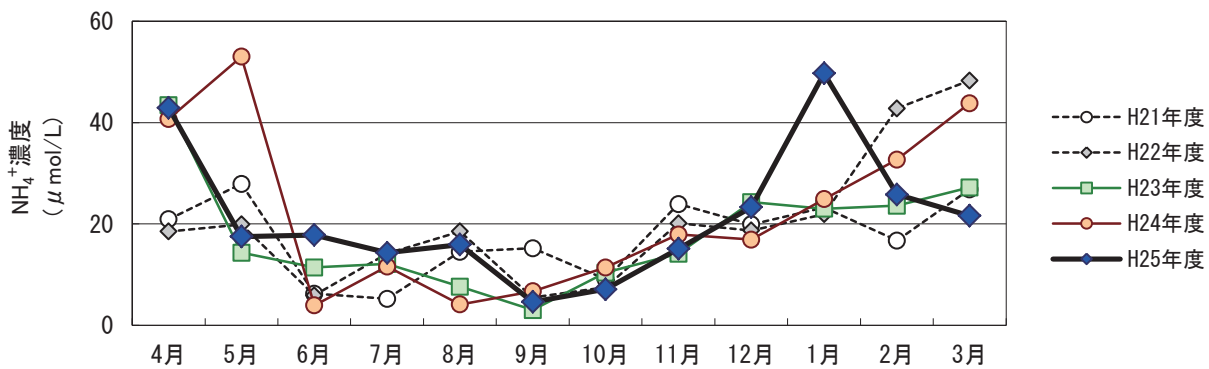


図6-5 月別NH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度

## 6 その他の酸性雨影響調査

環境省が実施している土壌・植生モニタリング調査は、白山国立公園（白山市）、石動山（中能登町）及び宝立山（輪島市）の3地点において、平成元年度から（白山国立公園は平成15年から）概ね5年に1度の頻度で継続的に実施されている。

「越境汚染・酸性雨長期モニタリング報告書（平成20～24年度）」環境省（平成26年3月）において、生態影響モニタリングの結果として、「一部の地点で、土壌pHの低下、湖沼や河川のpHの低下等、大気沈着との関連性が示唆される経年変化を確認した。また、樹勢の変化等が見られた地点（樹木）もあったが、これらの地点の中には、自然的要因による影響が考えられるものもあった。多くの場合は、樹木の成長量の観点から見た森林全体の衰退は、確認されていない。」としており、宝立山については、「宝立山では地点レベルでのpH低下が認められ、近傍の輪島試験林においても長期的なpH低下が観測されていることから、大気沈着による生態系影響を今後も注視する必要がある。」としている。

環境省の陸水モニタリング調査は、平成15年度から大畠池（倉ヶ岳大池：金沢市、白山市）で毎年、継続的に実施されている。これまでの調査結果について、同報告書によると、長期的傾向として、大畠池ではpHやアルカリ度の低下傾向は認められていない。

なお、これまでの調査結果の概要は次のとおりであり、本県では引き続き、これら環境省の実施する調査に協力していくこととしている。

表6-6 石動山の土壌（表層・適潤性褐色森林土）

（単位：水分含有量及びpHを除き cmol(+)/kg）

| 年度  | 水分含有量<br>(wt%) | pH               |     | 交換性陽イオン（塩基性） |      |      |      | 交換性<br>酸度 | 交換性陽<br>イオン（酸性） |     |
|-----|----------------|------------------|-----|--------------|------|------|------|-----------|-----------------|-----|
|     |                | H <sub>2</sub> O | KCl | Ca           | Mg   | K    | Na   |           | Al              | H   |
| H13 | 5.0            | 4.4              | 3.7 | 0.36         | 0.37 | 0.44 | 0.18 | 13        | 12              | 1.4 |
| H17 | 8.3            | 4.4              | 3.5 | 0.48         | 0.74 | 0.33 | 0.11 | 13        | 12              | 1.0 |
| H22 | 6.5            | 4.3              | 3.5 | 0.76         | 0.86 | 0.31 | 0.13 | 12        | 11              | 1.0 |

注）上記データは「平成22年度酸性雨モニタリング（土壌・植生）報告書」石川県（平成23年3月）より引用した。

表 6-7 宝立山の土壌（表層・弱乾性赤色土）

（単位：水分含有量及び pH を除き cmol(+)/kg）

| 年度  | 水分含有量<br>(wt%) | p H              |     | 交換性陽イオン（塩基性） |      |      |      | 交換<br>性<br>酸度 | 交換性陽<br>イオン（酸性） |      |
|-----|----------------|------------------|-----|--------------|------|------|------|---------------|-----------------|------|
|     |                | H <sub>2</sub> O | KCl | Ca           | Mg   | K    | Na   |               | Al              | H    |
| H13 | 5.5            | 4.6              | 3.8 | 0.49         | 0.78 | 0.40 | 0.35 | 16            | 14              | 2.0  |
| H17 | 11.8           | 4.6              | 3.6 | 0.30         | 1.0  | 0.23 | 0.16 | 16            | 16              | 1.1  |
| H22 | 8.6            | 4.3              | 3.4 | 0.89         | 1.4  | 0.28 | 0.22 | 13            | 12              | 0.98 |

注) 上記データは「平成 22 年度酸性雨モニタリング（土壌・植生）報告書」石川県（平成 23 年 3 月）より引用した。

表 6-8 大畠池の水質

（単位：pH 及び EC を除き  $\mu\text{molc/L}$ ）

| 年度          | p H  | EC<br>( $\mu\text{S/cm}$ ) | アルカリ度 | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | Cl <sup>-</sup> | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | K <sup>+</sup> | Na <sup>+</sup> |
|-------------|------|----------------------------|-------|-------------------------------|------------------------------|-----------------|------------------------------|------------------|------------------|----------------|-----------------|
| H15～<br>H19 | 6.53 | 42.9                       | 134   | 33.5                          | 8.6                          | 186.5           | 2.5                          | 65.0             | 70.1             | 25.8           | 197.1           |
| H20         | 6.73 | 44.6                       | 140   | 39.1                          | 8.88                         | 195             | 3.05                         | 56.5             | 84.8             | 27.2           | 198             |
| H21         | 6.67 | 43.8                       | 133   | 36.7                          | 9.70                         | 181             | 6.17                         | 60.7             | 72.9             | 27.5           | 194             |
| H22         | 6.73 | 46.6                       | 141   | 36.2                          | 12.6                         | 185             | 注) 1                         | 67.2             | 74.9             | 28.7           | 202             |
| H23         | 6.63 | 45.0                       | 152   | 32.5                          | 13.4                         | 185             | 3.22                         | 74.4             | 81.5             | 29.2           | 201             |
| H24         | 6.77 | 45.2                       | 170   | 27.8                          | 8.69                         | 181             | 注) 1                         | 77.0             | 84.8             | 29.9           | 199             |

注) 1 定量下限値又は検出下限値未満

2 H15～H19 のデータは「酸性雨長期モニタリング報告書（平成 15～19 年度）」環境省（平成 21 年 3 月）より引用した。

3 H20～H24 のデータは「酸性雨長期モニタリング報告書（平成 20～24 年度）」環境省（平成 26 年 3 月）より引用した。