

第6章 酸性雨調査結果

石川県では昭和58年度から酸性雨の化学組成の調査を実施している。

酸性雨は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変化して、pHの低い雨や雪などの形態で地表に沈着するもので、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。

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。

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 1丁目11番地	石川県保健環境センター 屋上	1週間降水	平成30年4月2日～ 平成31年4月1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 ₄ ²⁻ (硫酸イオン)	イオンクロマトグラフ法
	NO ₃ ⁻ (硝酸イオン)	〃
	Cl ⁻ (塩化物イオン)	〃
	NH ₄ ⁺ (アンモニウムイオン)	イオンクロマトグラフ法
	Ca ²⁺ (カルシウムイオン)	〃
Mg ²⁺ (マグネシウムイオン)	〃	
K ⁺ (カリウムイオン)	〃	
Na ⁺ (ナトリウムイオン)	〃	

4 調査結果

1週間降水のpH、EC及び降水成分濃度の測定結果は、表6-3のとおりであった。

pHの範囲は4.19~6.42、平均値4.76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より酸性度が弱まっていた。また、平成29年度の全国平均値^{注)}4.88に比べて、酸性度は強かったが、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硝酸イオン(NO₃⁻)濃度は19.1μmol/L、非海塩由来硫酸イオン(nss-SO₄²⁻)濃度は10.7μmol/Lであり、前者は平成29年度における全国平均値^{注)}12.3μmol/Lの1.6倍、後者は全国平均値^{注)}9.0μmol/Lの1.2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。

注) 「平成29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。

表6-3 pH、EC及び降水成分濃度の測定結果

項目	平成30年度調査結果			平成29年度 全国平均値
	年平均値 ²⁾	週最低値 ³⁾	週最高値	
降水量 ¹⁾ (mm)	2,785.7	0.0	251.0	—
pH	4.76	4.19	6.42	4.88
電気伝導率 (EC) (μS/cm)	26.9	4.0	123.2	28.7
硫酸イオン (SO ₄ ²⁻) (μmol/L)	16.0	1.8	71.2	16.6
硝酸イオン (NO ₃ ⁻) (μmol/L)	19.1	3.2	134.8	12.3
塩化物イオン (Cl ⁻) (μmol/L)	94.1	2.5	714.8	147.8
アンモニウムイオン (NH ₄ ⁺) (μmol/L)	17.4	2.2	110.9	12.4
カルシウムイオン (Ca ²⁺) (μmol/L)	6.5	0.5	73.1	5.1
マグネシウムイオン (Mg ²⁺) (μmol/L)	10.5	0.0	73.7	14.7
カリウムイオン (K ⁺) (μmol/L)	2.8	0.0	16.1	3.2
ナトリウムイオン (Na ⁺) (μmol/L)	87.8	2.6	654.8	127.5
水素イオン (H ⁺) (μmol/L)	17.3	0.4	64.6	14.0
非海塩由来硫酸イオン (nss-SO ₄ ²⁻) (μmol/L)	10.7	1.5	56.4	9.0
非海塩由来カルシウムイオン (nss-Ca ²⁺) (μmol/L)	4.6	0.4	67.8	2.3

- 注) 1 降水量は、降水採水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)-SO₄²⁻]とは、海塩由来のSO₄²⁻を除いたSO₄²⁻濃度を示す。
 $[nss-SO_4^{2-}] = [SO_4^{2-}] - 0.060[Na^+]$ (海塩中のSO₄²⁻/Na⁺=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)-Ca²⁺]とは、海塩由来のCa²⁺を除いたCa²⁺濃度を示す。
 $[nss-Ca^{2+}] = [Ca^{2+}] - 0.0216[Na^+]$ (海塩中のCa²⁺/Na⁺=0.0216) (単位はモル濃度)

5 経年変化

(1) pHの変化の状況

1週間降水のpHの経年変化は、表6-4及び図6-1に示すとおり、昭和58年度から平成12年度に比べ、平成13~19年度は低下傾向、平成20~21年度は上昇傾向、平成22~25年度は

横ばいであったが、平成 26 年度以降は上昇傾向である。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。

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 ^{注1)}	最低値	最高値	降水量(mm) ^{注2)}		
昭和	5 8	4.73	4.4	6.7	2,936	三 馬
	5 9	4.71	4.0	6.1	2,198	〃
	6 0	4.65	4.1	6.3	3,380	〃
	6 1	4.54	4.2	6.5	2,047	〃
	6 2	4.63	3.7	5.7	1,982	〃
	6 3	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	〃
	1 0	4.71	4.24	6.37	3,068.5	〃
	1 1	4.62	4.13	6.26	2,785.7	〃
	1 2	4.60	4.04	7.33	2,336.5	〃
	1 3	4.50	3.93	7.54	2,761.1	〃
	1 4	4.52	3.84	5.30	2,827.1	〃
	1 5	4.47	4.01	5.20	2,685.6	〃
	1 6	4.51	4.08	5.21	2,867.8	〃
	1 7	4.39	3.71	6.63	2,733.8	〃
	1 8	4.51	3.63	5.66	2,715.4	〃
	1 9	4.31	3.73	5.18	2,364.7	〃
	2 0	4.48	4.00	4.98	2,431.9	〃
	2 1	4.58	3.83	7.27	2,552.5	〃
	2 2	4.61	4.04	5.49	2,984.9	〃
	2 3	4.57	3.90	5.57	2,907.5	〃
	2 4	4.56	3.97	5.18	2,778.8	〃
	2 5	4.54	4.04	5.71	3,323.5	〃
	2 6	4.57	3.80	5.43	2,988.1	〃
	2 7	4.60	3.82	5.31	2,535.3	〃
	2 8	4.67	4.19	5.78	2,675.0	〃
	2 9	4.71	4.23	6.07	3,235.6	〃
	3 0	4.76	4.19	6.42	2,785.7	〃

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、降水採水器の貯水量から換算した値であるが、昭和 5 8～6 1 年度については、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)

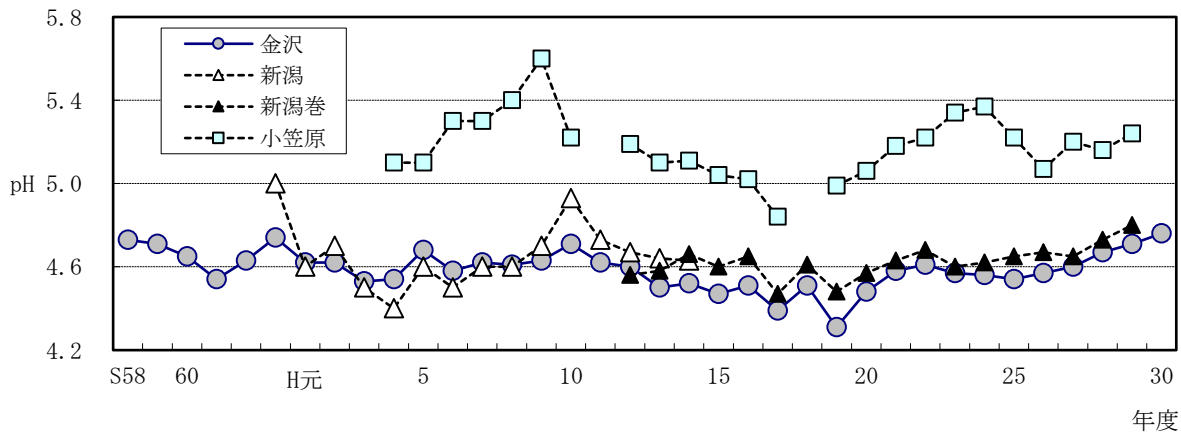


図 6 - 1 1 週間降水の pH(年平均値)の推移

- 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)より引用した。
 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)より引用した。
 3 新潟巻、小笠原(H20-H29)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より引用した。

(2) 降水成分の経年変化の状況

過去 15 年間(平成 16~30 年度)の降水成分濃度は、表 6 - 5 のとおりである。

過去 15 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硝酸イオン(NO_3^-)濃度はほぼ横ばい傾向であり、非海塩由来硫酸イオン(nss-SO_4^{2-})濃度は平成 19 年度から減少傾向である。

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(NH_4^+)及び非海塩由来カルシウムイオン(nss-Ca^{2+})濃度は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	H26	H27	H28	H29	H30
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	2,988.1	2,535.3	2,675.0	3,235.6	2,785.7
pH	4.51	4.39	4.51	4.31	4.48	4.58	4.61	4.57	4.56	4.54	4.57	4.60	4.67	4.71	4.76
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	26.3	21.8	18.3	19.6	16.0
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	21.7	18.9	16.5	17.2	19.1
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	168.4	145.6	109.4	149.2	94.1
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	22.0	17.5	16.6	17.1	17.4
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	7.0	5.8	4.6	6.2	6.5
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	17.7	15.4	11.9	16.0	10.5
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	4.7	3.8	3.2	4.1	2.8
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	152.6	131.7	102.6	134.2	87.8
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	26.8	24.9	21.4	19.5	17.3
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	17.2	13.9	12.1	11.5	10.7
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	3.7	2.9	2.4	3.3	4.6

過去 5 年間(平成 26~30 年度)における月別の硝酸イオン(NO_3^-)、非海塩由来硫酸イオン(nss-SO_4^{2-})、アンモニウムイオン(NH_4^+)及び非海塩由来カルシウムイオン(nss-Ca^{2+})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、2~5 月にかけて最も濃度が高くなる傾向であるが、平成 30 年度については、1~3 月に最も濃度が高くなる傾向が見られたが、4~5 月の濃度上昇はなかった。

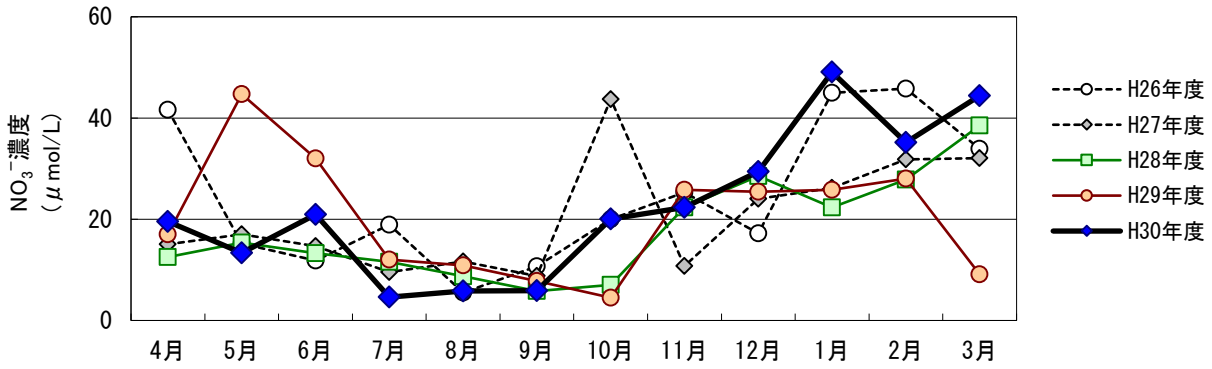


图 6-2 月別 NO₃⁻濃度

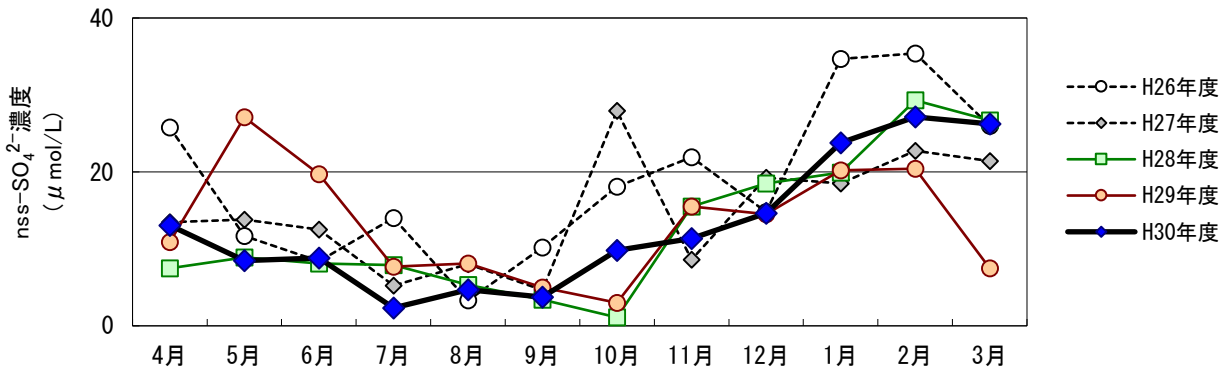


图 6-3 月別 nss-SO₄²⁻濃度

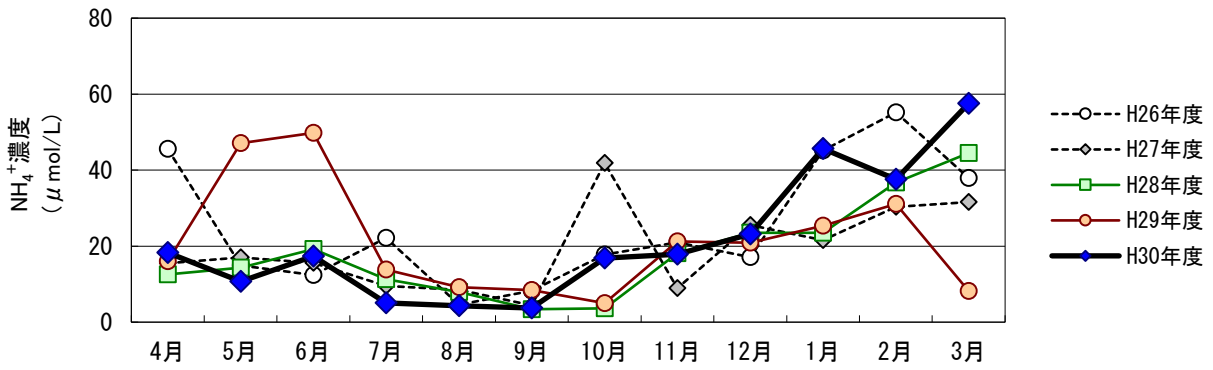


图 6-4 月別 NH₄⁺濃度

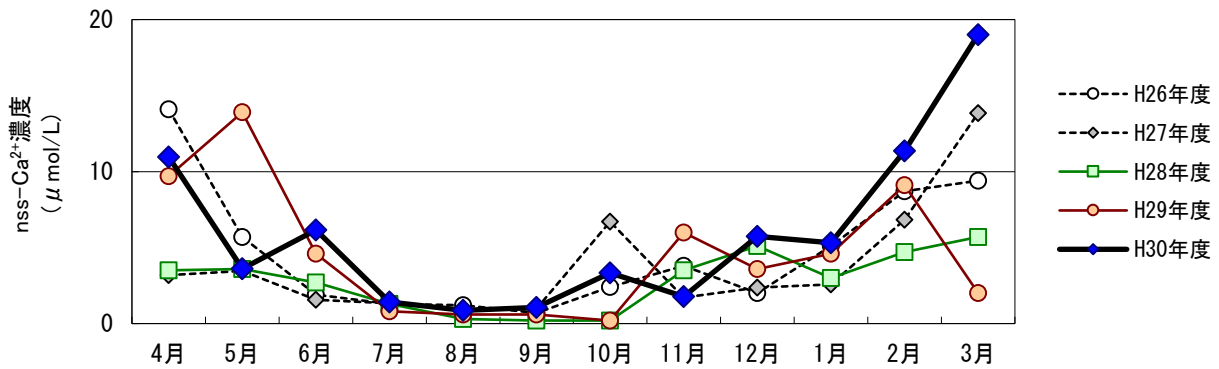


图 6-5 月別 nss-Ca²⁺濃度

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年度から）概ね5年に1度の頻度で継続的に実施されている。

「越境大気汚染・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）」では、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。また、石動山については、「表層の塩基飽和度が減少し、輪島試験林の次層でpHの有意な低下が見られた。輪島試験林と石動山は酸性化リスクの高い地域に位置しており、近接する現行モニタリング調査地点（宝立山）における酸性化傾向と矛盾しないため、この地域における長期的な大気沈着影響の可能性が示唆された。」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は、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とされている。

なお、これまでの調査結果の概要は表6-6から表6-9のとおりである。

表6-6 白山国立公園の土壌（表層・湿性腐植型弱ポドゾル化土壌）

（単位：水分含有量及びpHを除き cmol(+)/kg）

年度	水分含有量 (wt%)	pH		交換性陽イオン（塩基性）				交換 酸度	交換性陽 イオン（酸性）	
		H ₂ O	KCl	Ca	Mg	K	Na		Al	H
H18	2.9	4.5	3.5	0.58	0.30	0.19	0.02	11	10	0.6
H23	4.3	4.3	3.2	1.08	0.52	0.29	0.09	11	9	1.6
H28	4.9	4.3	3.3	0.86	0.54	0.44	0.07	12	10	1.9

注) データは、それぞれ「平成18年度酸性雨調査結果について」、「平成23年度酸性雨調査結果について」及び「平成28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土壌モニタリングデータを加工した。

表 6-7 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 (wt%)	p H		交換性陽イオン（塩基性）				交換 酸度	交換性陽 イオン（酸性）	
		H ₂ 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
H27	7.0	4.4	3.6	0.21	0.39	0.57	0.15	13	11	1.1

注) 1 H13 のデータは、「環境省酸性雨対策調査総合とりまとめデータ集 昭和 58 年度～平成 14 年度（（財）日本環境衛生センター 酸性雨研究センター）」より引用した土壌モニタリングデータを加工した。

2 H17、H22 及び H27 のデータは、それぞれ「平成 17 年度酸性雨調査結果について」、「平成 22 年度酸性雨調査結果について」及び「平成 27 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土壌モニタリングデータを加工した。

表 6-8 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 (wt%)	p H		交換性陽イオン（塩基性）				交換 酸度	交換性陽 イオン（酸性）	
		H ₂ 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	12	4.6	3.6	0.30	1.0	0.23	0.16	16	16	1.1
H22	8.7	4.3	3.4	0.89	1.4	0.28	0.23	13	12	0.98
H27	10	4.3	3.3	0.47	1.1	0.42	0.27	15	13	1.5

注) 1 H13 のデータは「環境省酸性雨対策調査総合とりまとめデータ集 昭和 58 年度～平成 14 年度（（財）日本環境衛生センター 酸性雨研究センター）」より引用した土壌モニタリングデータを加工した。

2 H17、H22 及び H27 のデータは、それぞれ「平成 17 年度酸性雨調査結果について」、「平成 22 年度酸性雨調査結果について」及び「平成 27 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土壌モニタリングデータを加工した。

表 6 - 9 大畠池の水質

(単位：pH 及び EC を除き $\mu\text{mol/L}$)

年度	pH	EC ($\mu\text{S/cm}$)	アルカリ度	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	NH_4^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+
H15～ 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
H25	6.83	46.8	155	30.2	5.81	197	注) 1	74.9	78.1	30.4	210
H26	6.89	44.5	140	30.6	6.61	185	注) 1	69.9	69.9	29.2	199
H27	6.64	43.0	135	30.6	7.58	189	注) 1	63.4	72.4	27.6	204.9
H28	6.99	42.5	160	27.1	1.45	177	注) 1	68.4	75.7	27.9	193.1
H29	6.82	44.1	155	27.3	6.77	181	3.88	69.9	75.7	29.7	195.7

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「越境大気汚染・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)より引用した。

4 H25～H29 のデータは、それぞれ「平成 25～29 年度酸性雨調査結果について」環境省ホームページのうち陸水モニタリングデータを引用し、単位換算を行った。

7 まとめ

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ることから、環境省が実施する調査に協力するとともに、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。