

横浜で観測された酸性雨 (1991年8月～2004年8月)

村山 治太*

Acid Rain at Yokohama, Japan (Aug. 1991 – Aug. 2004).

MURAYAMA Haruta*

ABSTRACT

Rain samples were collected adequately at the center of Yokohama city from August 1991 to August 2004. Total numbers of samples were 2493. pH values and electric conductivity(E.C.) were measured immediately after caught samples and then chemical species were analyzed. Analytical methods were as follows: Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-} were measured for ion chromatography, NH_4^+ was measured for indophenol blue colorimetry and Na, K, Mg and Ca were measured for atomic absorption spectrophotometry. Frequency of acid rain($\text{pH} < 5.6$) were 91.7% of all collected samples.

はじめに

大気中で二酸化炭素が飽和した降雨のpHは5.6を示すが、窒素酸化物や硫黄酸化物などが雨水に溶け込むと酸起因物質となり、pHは5.6より小さくなる。アンモニアやカルシウムなどが溶け込むと、酸を中和する働きをする。1991年8月から2004年8月まで、横浜市の中心部に位置する横浜国立大学の屋上で降雨を採取した。降り始めから止むまでを一つまたは任意の幾つかのフラクションに分けて採取し、pHと電気伝導率(以後E.C.と略記)を測定した。最初の2年間は1～2時間毎に採取したが、1993年10月からは降り始めから終わりまで、又は6～12時間間隔で採取し、降雨時間全てをカバーした。pHとE.C.は採取直後に測定したが、その他の測定は適宜まとめて行った。 Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} はイオンクロマトグラフィー、 NH_4^+ はインドフェノール青吸光光度法、Na, K, Mg, Ca は原子吸光光度法で測定した^{1)～10)}。

酸起因物質となる硫黄酸化物や窒素酸化物の発生源は自然界にも人類活動にもある。人類活動による硫黄酸化物の発生は近年急減しているが、自動車を発生源とする窒素酸化物の総量はあまり減少していない。2000年6月に横浜の南 150km の三宅島で火山活動が活発になり、硫黄酸化物が多いときには1日に数万トンも放出され、南からの風に運ばれて横浜の雨にも影響が現れたこともあった。

* 横浜国立大学教育人間科学部理科教育講座

〒 240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-2

1. 酸性雨の割合

1-1. 1991年8月から2004年8月までの13年間に採取した試料の総数は2493となった。月別に集計して表1に示す。降水量の多い3月から10月は試料数も多くなっている。

表1 採取した試料数

YEAR	Jan.	Feb.	Mar.	Apr.	May	Jun.	Jul.	Aug.	Sep.	Oct.	Nov.	Dec.	Total
1991								87	50	52	34	18	241
1992	24	13	65	33	39	40	28	12	21	45	26	16	362
1993	36	19	26	20	14	29	28	30	28	18	12	13	273
1994	12	9	14	8	17	13	19	5	27	11	9	7	151
1995	3	7	23	16	18	30	29	6	11	8	5	2	158
1996	7	8	10	10	7	7	19	9	18	11	11	6	123
1997	5	5	9	12	16	22	17	6	22	4	12	7	137
1998	16	15	13	25	20	20	22	25	23	18	1	8	206
1999	3	7	20	19	14	24	18	17	16	7	11	2	158
2000	10	4	9	18	15	25	13	10	21	15	12	4	156
2001	10	8	15	11	17	17	3	14	18	17	11	4	145
2002	6	8	11	11	17	24	10	12	15	15	7	8	144
2003	10	8	12	20	16	17	19	15	8	12	17	7	161
2004	3	3	12	10	15	13	12	10					78
Total	145	114	239	213	225	281	237	258	278	233	168	102	2493

1-2. 酸性雨の割合を求めるため、pHが5.6以上の試料数を月別に集計して表2に示す。個々の値は大きく変動しているが、13年間で年毎に或いは月毎に合計して割合を求めると、あまり大きな変動はみられなくなる。総平均を求めると91.7%であった。

表2 酸性雨の割合

YEAR	Jan.	Feb.	Mar.	Apr.	May	Jun.	Jul.	Aug.	Sep.	Oct.	Nov.	Dec.	Total Sample	Total Acid Rain	Ratio (%)	
1991								13	5	8	0	1	27	241	214	89
1992	0	3	4	0	0	1	1	2	5	1	0	2	19	362	343	95
1993	4	2	0	2	4	2	2	7	4	1	1	1	30	273	243	89
1994	3	1	3	3	2	0	3	2	1	1	0	0	19	151	132	87
1995	0	1	0	0	2	0	2	0	1	0	1	1	8	158	150	95
1996	4	1	0	1	1	1	1	0	3	1	0	1	14	123	109	89
1997	0	0	0	0	0	2	3	1	1	0	2	0	9	137	128	93
1998	2	4	0	0	2	1	2	1	4	2	0	0	18	206	188	91
1999	0	1	6	1	1	0	1	3	3	0	0	0	16	158	142	90
2000	0	1	1	2	0	3	1	1	0	0	0	0	9	156	147	94
2001	1	1	0	0	1	0	0	1	3	3	0	0	10	145	135	93
2002	0	1	1	1	0	0	2	4	0	2	0	1	12	144	132	92
2003	0	0	0	4	0	1	0	1	0	0	0	0	6	161	155	96
2004	1	1	1	1	2	0	4	0					10	78	68	87
Total	15	17	16	15	15	11	22	36	30	19	4	7	207	2493	2286	91.7
Total Sample	145	114	239	213	225	281	237	258	278	233	168	102	2493			
Acid Rain	130	97	223	198	210	270	215	222	248	214	164	95	2286			
Ratio (%)	90	85	93	93	93	96	91	86	89	92	98	93	91.7			

1-3. 酸性の強い雨を pH4 未満として月別に集計した結果が表3である。出現頻度は年により大きく異なり、6%(1999)~19%(2001)と3倍以上の開きがあった。月別にみると4月から9月に多く、特に7月と8月は20%近かった。

表3 酸性雨の内pH4未満の割合

YEAR													Acid Ratio		
	Jan.	Feb.	Mar.	Apr.	May	Jun.	Jul.	Aug.	Sep.	Oct.	Nov.	Dec.	Total Rain (%)		
1991								13	13	0	5	2	33	214	15
1992	2	2	5	3	4	3	13	3	3	1	0	0	39	343	11
1993	1	1	2	5	0	2	2	3	1	2	0	0	19	243	8
1994	0	2	1	1	2	3	6	0	4	2	0	1	22	132	17
1995	0	0	3	1	3	5	6	3	1	0	0	0	22	150	15
1996	1	1	0	3	1	1	2	2	1	1	0	0	13	109	12
1997	0	1	0	3	2	1	0	1	1	0	0	0	9	128	7
1998	0	0	0	3	0	3	3	4	1	0	0	0	14	188	7
1999	0	0	1	2	1	2	1	1	0	1	0	0	9	142	6
2000	0	0	0	1	1	2	1	0	4	7	4	2	22	147	15
2001	0	2	3	2	4	5	0	6	2	0	1	0	25	135	19
2002	0	1	1	0	5	3	1	1	1	1	0	0	14	132	11
2003	0	0	0	5	2	4	2	1	2	0	1	0	17	155	11
2004	0	1	0	1	2	1	0	2					7	68	10
Total	4	11	16	30	27	35	37	40	34	15	11	5	265	2286	11.6
Acid Rain Ratio (%)	130	97	223	198	210	270	215	222	248	214	164	95	2286		
	3	11	7	15	13	13	17	18	14	7	7	5	11.6		

2. pHとE.C.との関係

水溶液のE.C.は溶解している物質によって異なるが、雨水のE.C.を測定することによって、イオン性物質の概略を推定することが出来る。酸性雨の割合が最も小さかった1994年(87%)と最も大きかった2003年(96%)における、pHとE.C.との関係を図1と図2に示す。両図でABを結ぶ斜線は硝酸と硫酸を任意に希釈した水溶液の値である。また、pHが5.6を示す縦線より左に位置する点は全て酸性雨であり、E.C.100を示す横線より上に位置する点は特にイオン性物質を多量に含む雨として区別した。図1の右上に位置する点は酸性雨ではないがイオン性含有物質(主に風送塩)の多い雨と言える。斜線ABに近い位置の雨は窒素や硫黄の酸化物の含有割合が高い。

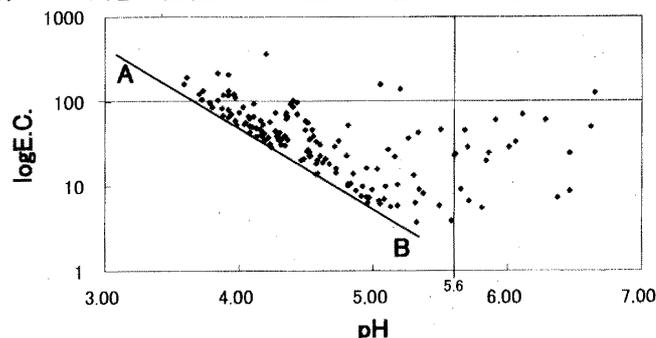


図1 pHとlogE.C.との関係 (1994 n=151)

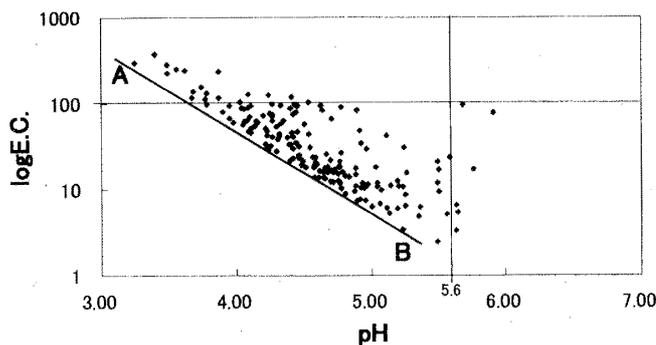


図2 pHとlogE.C.との関係 (2003 n=161)

3. 窒素の総降下量について

窒素は植物の必須元素で、田畑で作物を育てるときには、収量を増加させる目的で、窒素化合物を肥料として与えることが多い。大気中に存在する窒素化合物は酸性雨の酸起因物質の一つで、自然界からだけでなく、人類活動によっても供給されている。硝酸イオンの月別総降下量（各フラクション毎に濃度を測定し、降雨量との積を月毎に集計した）を表4に、アンモニアの月別総降下量を表5に示す。表4と表5から年毎の窒素の降下量を算出して表6に示す。

表4と5で、1994年7月の値が特別大きい理由は別に考察する。1998年11月の値が小さいのは、この月の降雨がたった1回しかなく、雨量も0.32ミリだったためと思われる。横浜は冬雨が少ないこともあって、降下量も1、2月と11、12月には少ない。表6で、窒素の年間総降下量は約1 g/m²になっている。田畑への窒素肥料の施肥量は作物によって異なるが、年間5 g/m²と仮定すると、約2割は雨に含まれて自然界から供給されていることになる。

表4 硝酸イオンの月別降下量 (mg/m²)

	Jan.	Feb.	Mar.	Apr.	May	Jun.	Jur.	Aug.	Sep.	Oct.	Nov.	Dec.	Total	Mean
YEAR														
1992	25.0	22.3	106.9	65.6	55.8	79.3	69.6	28.6	16.6	51.9	43.6	9.6	574.5	47.9
1993	36.7	30.9	71.2	41.5	15.2	86.9	53.1	28.0	37.9	34.9	17.1	22.3	475.7	39.6
1994	20.8	28.0	59.7	106.5	45.1	50.5	221.1	138.9	106.9	26.3	33.3	17.6	854.5	71.2
1995	9.4	26.1	82.3	78.4	49.3	90.6	74.8	19.9	18.9	25.3	13.6	3.4	491.7	41.0
1996	11.8	44.6	63.3	115.8	51.7	25.9	41.6	51.5	57.1	43.2	42.1	10.3	558.8	46.6
1997	19.9	19.8	43.9	79.0	45.1	48.8	64.2	52.0	63.1	5.5	42.0	19.0	502.3	41.9
1998	26.5	54.0	22.9	77.3	37.6	77.3	94.6	65.9	39.9	43.3	0.6	18.1	558.0	46.5
1999	13.3	12.6	61.9	66.3	40.7	54.8	31.8	35.7	30.6	32.9	28.8	2.4	411.9	34.3
2000	27.6	3.7	17.9	65.1	40.7	115.7	16.6	55.8	34.5	41.3	36.7	7.4	462.9	38.6
2001	26.3	40.3	60.6	45.0	76.9	98.0	50.9	108.3	54.0	36.4	31.0	12.5	640.1	53.3
2002	16.8	30.4	37.2	45.8	90.5	95.1	13.5	63.8	83.3	50.7	15.7	27.9	570.8	47.6
2003	34.3	37.6	61.7	81.3	58.3	75.2	90.5	35.7	19.6	35.9	71.4	16.9	618.5	51.5
Total	268.4	350.1	689.4	867.5	606.8	898.0	822.2	684.1	562.3	427.6	375.7	167.2	5530.4	460.9
Mean	22.4	29.2	57.5	72.3	50.6	74.8	68.5	57.0	46.9	35.6	31.3	13.9	460.9	38.4

表5 アンモニアの月別降水量 (mg/m²)

YEAR	Jan.	Feb.	Mar.	Apr.	May	Jun.	Jul.	Aug.	Sep.	Oct.	Nov.	Dec.	Total	Mean
1992	14.9	1.9	60.1	43.8	56.0	102.1	50.3	28.4	12.3	29.1	23.9	4.9	427.6	35.6
1993	60.4	23.4	67.9	40.3	11.3	99.4	104.2	68.8	64.2	46.4	18.0	16.8	620.9	51.7
1994	23.1	25.5	53.8	85.0	48.7	56.4	233.2	71.0	131.2	28.5	19.1	13.8	789.3	65.8
1995	8.5	17.4	78.2	59.8	33.3	94.2	47.2	9.8	27.0	38.6	2.5	1.3	417.7	34.8
1996	4.3	30.5	75.3	107.7	59.2	30.3	83.5	65.1	73.5	43.3	29.3	11.0	613.0	51.1
1997	15.3	14.5	40.8	97.7	41.2	71.3	100.0	38.3	83.7	5.6	44.2	14.3	566.9	47.2
1998	23.9	59.1	28.6	71.3	33.6	85.5	77.4	42.7	35.9	28.7	0.2	13.6	500.4	41.7
1999	6.6	14.5	52.8	64.4	25.4	38.6	39.2	28.4	22.5	24.7	12.6	0.9	330.6	27.6
2000	17.9	2.3	20.0	54.8	33.0	115.3	12.9	34.9	30.7	25.9	24.6	1.7	374.0	31.2
2001	11.4	29.6	38.0	30.3	63.8	69.0	33.4	98.4	68.4	25.3	18.2	13.1	498.9	41.6
2002	17.4	12.8	29.9	24.0	50.2	114.5	15.4	60.3	74.1	43.3	6.8	25.8	474.4	39.5
2003	26.3	24.4	33.2	52.8	28.1	103.2	98.3	45.0	20.7	29.1	55.9	13.5	530.2	44.2
Total	229.9	255.8	578.5	731.8	483.7	979.9	894.9	591.0	644.2	368.4	255.3	130.6	5139.3	428.3
Mean	19.2	21.3	48.2	61.0	40.3	81.7	74.6	49.3	53.7	30.7	21.3	10.9	428.3	35.7

表6 窒素の総降水量 (g/m²)

YEAR	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	Total	Mean
NO ₃ -N	0.57	0.48	0.85	0.49	0.56	0.50	0.56	0.41	0.46	0.64	0.57	0.62	5.53	0.46
NH ₃ -N	0.43	0.62	0.79	0.42	0.61	0.57	0.50	0.33	0.37	0.50	0.47	0.53	5.14	0.43
Total	0.85	1.10	1.64	0.91	1.17	1.07	1.06	0.74	0.84	1.14	1.05	1.15	10.67	0.89

4. 異常な雨

4-1. 1994年7月12日の降雨は特記すべき雨だった。16時35分から降り始めた雷雨は、始めの1時間で53ミリ、19時30分に止むまでに68.9ミリに達した。5つのフラクシオンに分けて採取したが、いずれのpHも4未満の強い酸性を示した。最初の25分のフラクシオンは降雨量21ミリ相当で、pHは3.70だった。黒い微粒子を含み(0.45 μ mのフィルターでろ過した)、塩化物イオンは少なく、硝酸イオン・硫酸イオン・アンモニアが多く含まれていた。測定結果を抜き出して表7に示す²⁾。

表7からこの雨による窒素の総降下量を求め、表6の12年間の年平均降下量と比較すると約30%に相当する。1994年の降雨による窒素の降下量は12年間の平均の約2倍であった。

表7 1994年7月12日の雨

時刻	降雨量 (mm)	pH	E.C.	Cl ⁻ (m-eq/l)	NO ₃ ⁻ (m-eq/l)	SO ₄ ²⁻ (m-eq/l)	NH ₃ (m-eq/l)	Na (mg/l)	K (mg/l)	Mg (mg/l)	Ca (mg/l)
16:35-17:00	20.8	3.70	124.4	0.042	0.211	0.257	0.188	0.27	0.10	0.14	1.13
17:00-17:20	22.0	3.80	86.0	0.028	0.125	0.159	0.110	0.16	0.05	0.06	0.34
17:20-17:30	10.5	3.88	68.9	0.023	0.099	0.114	0.077	0.06	0.04	0.03	0.21
17:30-17:50	10.8	3.98	53.3	0.020	0.075	0.075	0.040	0.04	0.03	0.02	0.18
17:50-19:30	5.0	3.72	106.5	0.050	0.167	0.177	0.112	0.51	0.07	0.10	0.68

4-2. 最もpHが低かったのは2003年7月10日に降った雨で、3.02であった。3.5未満の雨が13年間に12回観測された。いずれも降雨量は2ミリに満たなかった。低い方から5個を抜き出して表8に示す。

表8 pHの小さい雨

DATE	Sampling Time	Rainfall (mm)	pH	E.C. (μ S/cm)	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	Na	K	Mg	Ca
					(m-mol/L)				(mg/L)			
2003.07.10	06:00-12:00	0.8 ₄	3.02	532	0.71 ₁	0.44 ₂	0.36 ₂	0.21 ₈	3.5	0.2 ₉	0.80	3.9
1995.03.11	12:00-13:00	0.0 ₆	3.14	264	0.31 ₀	0.22 ₅	0.62 ₅	0.20 ₀	4.2	1.4	0.80	3.1
1995.05.29	18:00-19:00	0.4 ₀	3.15	292	0.27 ₀	0.32 ₃	0.12 ₅	0.06 ₆	0.13	0.0 ₈	0.09	0.4 ₅
2001.08.12	06:00-18:00	0.5 ₃	3.32	338	0.46 ₈	0.25 ₉	0.39 ₉	0.59 ₆	3.7	0.4 ₂	0.44	1.4
2003.04.25	03:00-09:00	1.1 ₀	3.25	294	0.06 ₁	0.54 ₃	0.16 ₁	0.21 ₀	0.54	0.1 ₈	0.18	0.9 ₇

4-3. E.C.が最も大きかったのは1992年2月1日に降った雨で、534 μ S/cmであった。pHは4.72であったが、塩化物イオンとナトリウムを多く含んでいた。大きい方から5個を抜き出して表9に示す。pHが小さい雨の場合には、酸起因物質から生成した水素イオンが電気伝導率に寄与するため、大きな値を示す。

表9 E.C.の大きい雨

DATE	Sampling Time	Rainfall (mm)	pH	E.C. (μ S/cm)	Cl	NO ₃	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	Na	K	Mg	Ca
					(m-mol/L)				(mg/L)			
1992.02.14	16:00-18:00	0.1 ₁	4.27	534	1.2 ₃	1.5 ₃	1.7 ₀	0.52 ₅	10	3.0	2.9	38
2003.07.10	06:00-12:00	0.8 ₁	3.02	532	0.71 ₁	0.44 ₂	0.36 ₂	0.21 ₈	3.5	0.2 ₀	0.80	3.9
1994.05.02	00:30-07:10	0.5 ₃	4.20	367	0.74 ₅	0.79 ₅	0.92 ₀	0.78 ₀	15	2.2	2.4	12
2001.06.10	05:00-06:00	0.4 ₃	4.35	356	3.7 ₁	1.2 ₀	0.58 ₅	0.94 ₀	9.4	0.98	1.91	19
1991.09.21	10:00-17:30	0.5 ₆	3.72	350	1.3 ₇	0.28 ₂	0.55 ₁	0.31 ₃	25	1.3	0.47	3.2

おわりに

横浜の中央部に位置する大学の屋上で、13年間ほぼ同じ方法で、降り始めから終わりまでを任意のフラクシオンに分けて雨を採取し、酸起因物質などを測定した。任意間隔で採取した試料の個数だけの平均値で見ると、酸性雨の頻度は年による差も月による差も見られなかった。

使用したデータ

- 1) Murayama, H. (1995) Acid rain data at Yokohama, Japan (Aug.1991-Dec.1992).
Science Reports of the Yokohama National University. Sec.I, No.42.
- 2) Murayama, H. (1996) Acid rain data at Yokohama, Japan (Jan.1993-Jul.1995).
Science Reports of the Yokohama National University. Sec.I, No.43.
- 3) Murayama, H. (1997) Acid rain data at Yokohama, Japan (Aug.1995-Aug.1996).
Science Reports of the Yokohama National University. Sec.I, No.44.
- 4) Murayama, H. (1998) Acid rain data at Yokohama, Japan (Sep.1996-Mar.1998).
Journal of the Faculty of Education and Human Sciences, Yokohama National University. Sec.IV, No.1
- 5) Murayama, H. (1999) Acid rain data at Yokohama, Japan (Apr.1998-Mar.1999).
Journal of the Faculty of Education and Human Sciences, Yokohama National University. The Natural Sciences, No.2.
- 6) Murayama, H. (2000) Acid rain data at Yokohama, Japan (Apr.1999-Mar.2000).
Journal of the Faculty of Education and Human Sciences, Yokohama National University. The Natural Sciences, No.3.
- 7) Murayama, H. (2002) Acid rain data at Yokohama, Japan (Apr.2000-Mar.2001).
Journal of the Faculty of Education and Human Sciences, Yokohama National University. The Natural Sciences, No.4.
- 8) Murayama, H. (2003) Acid rain data at Yokohama, Japan (Apr.2001-Mar.2002).
Journal of the Faculty of Education and Human Sciences, Yokohama National University. The Natural Sciences, No.5.
- 9) Murayama, H. (2004) Acid rain data at Yokohama, Japan (Apr.2002-Mar.2003).
Journal of the Faculty of Education and Human Sciences, Yokohama National University. The Natural Sciences, No.6.

- 10) Murayama, H. (2005) Acid rain data at Yokohama, Japan (Apr. 2003–Aug.2004).
Journal of the Faculty of Education and Human Sciences, Yokohama National University. The Natural Sciences, No.7.