

VIII 報 文

降雪成分に関する調査研究（第2報）

斎藤 学 石郷岡 晋
真壁江田男

1 はじめに

前年度は、県内における降雪の酸性化の状況を明らかにするため、県内主要地域の5市6地点の降雪調査を実施した¹⁾。その結果、降雪の約60%はpH5.6以下の酸性雪となっていること、また、秋田市の市街地の後背地として位置づけられる仁別調査地点の降雪が、最も低いpHを示すという結果を得た。

今年度は、前年度調査した秋田市内の地点を継続調査するとともに、仁別地点における降雪の酸性化の要因を検討するため、後背地およびバックグラウンド地域の測定地点を増やして、市街地の降雪の成分と比較してみた。また、降雪に含まれている不溶解性成分の成分分析を行い、降雪成分に与える不溶解性成分の影響についても検討してみた。

2 調査方法

2. 1 調査期間

平成元年1月9日～平成元年2月20日

表一 採取器設置場所と地点の概況

地点名	採取器設置場所	地 点 の 概 況
中 通	秋田市 秋田保健所屋上	海岸から約5km, 市内商業地域
八 橋	秋田市 環境技術センター屋上	海岸から約2.5km, 臨海工業地域内
広 面	秋田市 推子沢ため池地上	海岸から約8km, 市街地より3km北東の近山間部
仁 別	秋田市 旭川グム管理事務所屋上	海岸から約15km, 市街地より13km北東の近山間部
河 辺	河辺町 北野田高屋グミノ地上	海岸から約12km, 市街地より11km南東の水田地帶
森 吉	森吉町 森吉山荘地上	海岸から約57km, 内陸の遠山間部

2. 2 調査地点と地点の概況

表一には、調査地点と地点の概況を示した。調査地点は秋田市4地点、河辺町1地点、森吉町1地点の計6地点を選定した。秋田市の中通、八橋地点は市街地地域として位置づけし、仁別、河辺地点は市街地地域の後背地として位置づけした。また、広面地点は市街地と後背地の中間地点とし、森吉地点はバックグラウンド地点として位置づけした。

2. 3 降雪の採取方法

降雪は二週間単位で、次の三期に区分して採取した。

一期 平成元年1月9日～平成元年1月23日

二期 平成元年1月23日～平成元年2月6日

三期 平成元年2月6日～平成元年2月20日

また、降雪は前年度と同様の採取器を用いて採取した。

2. 4 分析項目および分析方法

降雪については、前年度と同様の項目および分析方法で行った。

不溶解性物質の分析項目は、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Al^{3+} の7項目で、分析方法は原子吸光光度法で行った。

3 結果および考察

3. 1 降雪の採取状況と気象概況²⁾

一期目は、北極方面からの寒気の南下がなく、冬型気圧配置になんでも長続きせず、気温が高く積雪もかなり少なかった。秋田の1月の平均気温は、観測史上第5位の異常現象であり、少雪の順位も第5位という珍らしい現象の期間であった。

この期間、秋田市と河辺町の地点では、雪よりも雨による降水が多かった。

二期目は、一期目に引き続き冬型気圧配置になんでも長続きせず、暖冬、少雪が継続した。秋田では、この時期になんでも根雪にならなかった。

この期間、森吉地点では2月2日から2月4日にかけて、約40cmの積雪があった。

三期目は、一期、二期と同様暖冬、少雪が継続し、日照時間も多かった。秋田市では積雪ゼロの日が続いた。

この期間、各地点とも降水があった日は3回程度であった。

3. 2 降雪成分の測定結果

(1) 測定結果の概要

表-2に、降雪成分（降雨成分を含む）の測定結果と全測定値の基本統計量を示した。

pHの測定値は4.40～7.15の範囲に分布し、全測定値の単純平均値は5.57であった。pH5.6以下を酸性雪とすれば、全体の56%は酸性雪となっていた。

ECの測定値は14.7～120.8 $\mu\text{s}/\text{cm}$ と範囲が大きく、単純平均値は47.2 $\mu\text{s}/\text{cm}$ であった。

イオン成分濃度の単純平均値では、 $\text{Cl}^- >$

$\text{SO}_4^{2-} > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+}$ の順に濃度が高く2.71～5.99 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 NH_4^+ は濃度が低く0.24～0.54 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の範囲であった。

また、 Na^+ を指標として算出した $E_{\text{x}}\text{SO}_4^{2-}$ （過剰 SO_4^{2-} ）は0.94～14.85 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の範囲にあり、単純平均値は4.10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ となったことから、 $E_{\text{x}}\text{SO}_4^{2-}$ は SO_4^{2-} のうち約84%、海塩由来の SO_4^{2-} は16%であった。

ろ紙上残留物である不溶解性成分量は89～6,960mg/m²で、最小と最大の値に78倍の差異がみられた。

降水量は10.6～79.6mmの範囲にあり、平均は43.6mmであった。

(2) 測定項目間の相関係数

表-3には、測定項目間の相関係数を示した。前年度の調査結果や既報^{3,4)}の雨水成分の調査結果と同様、 Na^+-Cl^- 、 $\text{Na}^+-\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^--\text{Mg}^{2+}$ の海塩由来成分の相互間には、0.95以上の強い相関がみられた。また、 $\text{EC}-\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}-\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}-\text{NH}_4^+$ 、 $E_{\text{x}}\text{SO}_4^{2-}$ の相関も高く、いずれも危険率1%有意で0.9以上の相関を示した。

また、ECは不溶解性成分量と降水量を除いたすべての項目と有意な相関を示した。

pHと危険率1%で有意な相関を示したのは、前年度の調査結果と同様 Ca^{2+} 、不溶解性成分量で、相関係数は0.752、0.823となっていた。また、 NH_4^+ は危険率5%で有意な相関を示した。

3. 3 イオン成分濃度の地域特性

(1) 前年度の濃度との比較

表-4に、各地点の成分濃度を降水量で重み付けした地点別の平均値を示した。また、()内には今年度と同様の方法で調査した前年度の中通、仁別地点の平均値を示した。

pHについてみると、前年度の値と比較して

表-2 降雪成分測定結果と基本統計量

(n=18)

	pH	E_C $\mu\text{s}/\text{cm}$	$S O_4^{2-}$ $\mu\text{g}/\text{ml}$	$N O_3^-$ $\mu\text{g}/\text{ml}$	C_1^- $\mu\text{g}/\text{ml}$	$N H_4^+$ $\mu\text{g}/\text{ml}$	$C a^{2+}$ $\mu\text{g}/\text{ml}$	$M g^{2+}$ $\mu\text{g}/\text{ml}$	K^+ $\mu\text{g}/\text{ml}$	$N a^+$ $\mu\text{g}/\text{ml}$	$E x-S O_4^{2-}$ $\mu\text{g}/\text{ml}$	不溶硫酸分量 mg/m^2	降水量 mm	
測定	中通	6.61 ~max	43.8 ~120.8	4.19 ~15.78	0.77 ~3.29	3.44 ~11.00	0.56 ~2.26	3.44 ~12.17	0.27 ~0.80	0.16 ~0.41	1.60 ~6.22	3.79 ~14.85	3,400 ~6,960	10.6 ~70.1
八橋	min	6.07 ~max	28.5 ~74.0	2.85 ~8.92	0.65 ~2.45	2.75 ~10.06	0.35 ~1.02	2.07 ~7.09	0.19 ~0.74	0.15 ~0.39	1.00 ~5.74	2.60 ~8.11	2,700 ~3,006	12.5 ~61.3
広面	min	4.97 ~max	22.6 ~47.5	1.75 ~5.96	0.69 ~2.49	3.45 ~7.36	0.19 ~0.78	1.20 ~3.37	0.26 ~0.54	0.14 ~0.20	1.55 ~3.92	1.36 ~5.34	449~870	10.6 ~73.2
別仁	min	4.40 ~max	41.6 ~66.7	3.26 ~8.83	0.72 ~2.78	7.07 ~10.42	0.23 ~0.61	0.89 ~3.05	0.51 ~0.76	0.23 ~0.35	3.02 ~5.89	2.29 ~8.07	132~500	11.4 ~77.2
河辺	min	4.62 ~max	14.7 ~42.7	1.10 ~5.33	0.71 ~2.07	1.50 ~6.54	0.19 ~0.74	0.43 ~1.26	0.09 ~0.48	0.10 ~0.24	0.63 ~3.63	0.94 ~4.81	89~414	17.2 ~54.1
森吉	min	4.66 ~max	23.3 ~31.5	2.50 ~2.87	0.47 ~1.37	2.44 ~5.44	0.28 ~0.43	0.31 ~0.95	0.25 ~0.41	0.16 ~0.23	1.50 ~3.15	1.80 ~2.49	162~678	12.1 ~79.6
基準	最小値	4.40	14.7	1.10	0.47	1.50	0.19	0.31	0.09	0.10	0.63	0.94	89	10.6
統計量	最大値	7.15	120.8	15.78	3.29	11.00	2.26	12.17	0.80	0.41	6.22	14.85	6,960	79.6
(一分布)	平均値	5.57	47.2	4.88	1.37	5.99	0.54	2.71	0.45	0.24	3.09	4.10	1,611	43.6
標準偏差		0.970	24.515	3.462	0.857	2.826	0.486	2.953	0.204	0.093	1.644	3.365	1,986	25.26
*ひずみs		0.3995	1.4194	1.8262	0.9615	0.2288	2.5390	2.0094	0.1043	0.4323	0.4772	1.9608	1,3850	-0.1539
***とりk		1.4840	5.2526	6.1605	2.4729	1.9513	9.2384	6.5969	1.9932	1.8279	2.2688	6.4627	3.8396	1.4932

*ひずみ S = 0 対象な分布 ***とがり K = 3 正規分布
 S > 0 右にすそをひく分布 K > 3 ピークが高くとがり、そそが長い分布
 S < 0 左にすそをひく分布 K < 3 ピークが扁平で、そそが短い分布

表一3 測定項目間の相関

(n=18)

	pH	EC	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	Ex.SO ₄ ²⁻	不溶解性成分	降水量
pH	1.000												
EC	0.424	1.000											
SO ₄ ²⁻	0.425	0.958	1.000										
NO ₃ ⁻	0.212	0.759	0.883	1.000									
Cl ⁻	0.069	0.662	0.458	0.271	1.000								
Na ⁺	-0.009	0.519	0.289	0.100	0.975	1.000							
K ⁺	0.269	0.809	0.663	0.415	0.821	0.774	1.000						
Ca ²⁺	0.752	0.844	0.888	0.692	0.242	0.083	0.542	1.000					
Mg ²⁺	0.098	0.694	0.506	0.345	0.992	0.963	0.834	0.286	1.000				
NH ₄ ⁺	0.531	0.855	0.936	0.813	0.225	0.074	0.511	0.928	0.286	1.000			
Ex.SO ₄ ²⁻	0.438	0.922	0.993	0.896	0.351	0.175	0.586	0.903	0.403	0.953	1.000		
不溶解性成分	0.823	0.368	0.295	0.011	0.198	0.168	0.244	0.566	0.199	0.339	0.283	1.000	
降水量	-0.258	-0.321	-0.550	-0.757	0.301	0.439	0.023	-0.520	0.218	-0.599	-0.620	0.014	1.000

* 5 %有意 ** 1 %有意

表一4 降雪成分濃度の地点別平均値（降水量による重み付け平均値）

項目	pH	EC μg/cm	SO ₄ ²⁻ μg/ml	NO ₃ ⁻ μg/ml	C l- μg/ml	NH ₄ ⁺ μg/ml	Ca ²⁺ μg/ml	Mg ²⁺ μg/ml	K ⁺ μg/ml	Na ⁺ μg/ml	Ex.SO ₄ ²⁻ μg/ml
中通	(6.24) 6.74	(104.7) 62.0	(7.34) 6.15	(1.53) 1.25	(20.64) 8.11	(0.73) 0.72	(4.00) 4.76	(1.34) 0.60	(1.04) 0.28	(11.66) 4.37	(4.42) 5.02
八橋	6.27	47.3	4.49	1.04	7.17	0.43	3.01	0.53	0.27	3.84	3.51
広面	5.19	35.7	2.98	1.11	5.82	0.29	1.52	0.43	0.18	2.95	2.24
仁別	(4.52) 4.65	(70.7) 53.4	(5.14) 4.43	(1.34) 1.09	(12.70) 8.93	(0.45) 0.29	(1.14) 1.26	(1.10) 0.65	(0.84) 0.34	(7.41) 4.91	(3.28) 3.21
河辺	4.76	25.7	2.76	1.02	4.07	0.33	0.67	0.29	0.17	2.15	2.22
森吉	4.81	30.6	2.58	0.65	4.77	0.30	0.57	0.36	0.21	2.73	1.89

() 内数は、前年度の値

いずれも今年度の方が若干高い値となっていた。

ECは、両地点とも前年度より低い値となつておらず、特に中通地点は約43μs/cmも低い値となつた。

イオン成分濃度についてみると、前年度と比較して大きな差異を示したのはCl⁻、Na⁺で、いずれも、前年度より低い値となつた。特に中通地点のCl⁻、Na⁺は前年度の1/2以下となつた。これは、今回の調査時全体を通じて、前年度より雨水の採取が多かつたことと、強い季節風を伴つた降雪が少なかつたため、海塩由来の成分が不足したことによるものと考えられた。

(2) 市街地と後背地のイオン成分濃度の比較

表一4の結果から、pHについてみると市街地の中通、八橋地点が6.74、6.27と高く、後背地の仁別、河辺地点が4.65、4.76と低かった。また、市街地と後背地の中間的な地域に位置する広面地点は5.19と両地域の中間の値を示し、バックグラウンド地域の森吉地点は4.81と、ほぼ後背地のpHと同様な値を示した。今回の調査でも、仁別地点は最も低いpHを示したが、他の後背地地点やバックグラウンド地点と比較した場合、特別低い値とはなつていなかつた。

ECについてみると、最も高い値を示したのは市街地の中通地点で62.0μs/cm、最も低い

値を示したのは後背地の河辺地点で $25.7\mu\text{s}/\text{cm}$ となっていた。後背地の仁別地点の値が若干高い値を示すことを除けば、市街地の方が後背地、バックグラウンド地域より高い値を示していた。

イオン成分濃度についてみると、EC同様、仁別地点以外は、市街地が後背地やバックグラウンド地域よりイオン成分濃度が高い傾向にあった。

地点間による濃度差が大きいイオンは Ca^{2+} で、最も高い値を示した中通地点は、最も低い森吉地点の約8倍の濃度となっていた。また、地点間の差が小さいイオンは NO_3^- 、 NH_4^+ 、 Mg^{2+} 、 K^+ であった。

(3) イオン組成比による地域特性

表-5に、降水量で重み付けした平均値から、当量濃度を算出した結果を示した。カチオンの総和($T-C$)と、アニオンの総和($T-A$)との比($T-C/T-A$)は、1.01~1.39の範囲で、前年度調査結果と同様、カチオン過剰の傾向であった。

図-1には、表-5をもとに作成した各地点のイオン組成比を示した。各地点とも Cl^- と Na^+ の占める割合が大きく、 Cl^- では26~34%、 Na^+ では21~29%を占めた。ついで大きい割合を示したのは SO_4^{2-} と Ca^{2+} となっており、組成比の割合が小さいイオンは各地点と

も K^+ であった。

地点間による組成比の差異が大きいイオンは Ca^{2+} で、最も大きい割合を占める中通地点と、最も小さい森吉地点では19%もの差異が

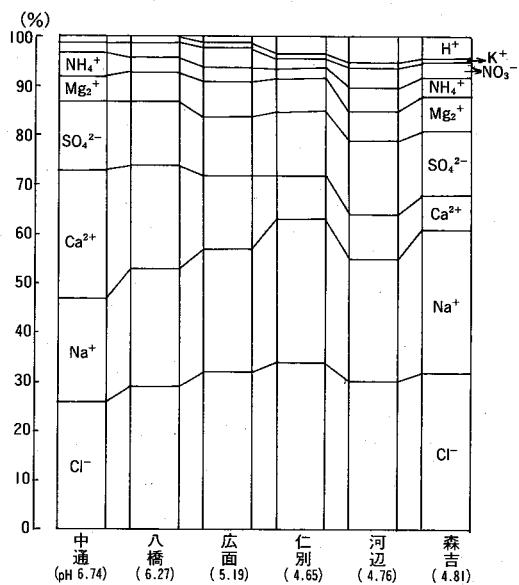


図-1 降雪成分のイオン組成比

認められた。また、 Ca^{2+} は市街地の方が後背地より高い割合を占める傾向を示した。

(4) $T-A$ に対する Ca^{2+} 、 NH_4^+ とpHの関係

図-2(1)、(2)には、降雪の酸性化の要因となるアニオンの総量に対する Ca^{2+} 、 NH_4^+ の比とpHの関係を示した。

$\text{Ca}^{2+}/T-A$ は、pHと正の有意な相関を示

表-5 降雪成分の当量濃度

項目 地点	H^+	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	NH_4^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+	$T-C$	$T-A$	$\text{TC}+\text{TA}$	TC/TA
中通	0.2	127.0	20.1	228.1	39.7	235.4	49.2	7.2	189.7	521	375	896	1.39
八橋	0.5	93.1	16.7	202.5	23.9	149.1	43.5	6.8	167.2	391	312	703	1.25
広面	6.5	62.0	17.9	164.2	16.1	75.8	35.4	4.6	128.3	267	244	511	1.09
仁別	22.7	92.9	17.7	252.9	16.1	63.4	53.7	8.6	214.2	379	364	742	1.04
河辺	17.4	57.5	16.5	114.8	18.3	33.4	23.9	4.3	93.5	191	189	380	1.01
森吉	15.4	53.4	10.4	134.0	16.3	28.2	29.3	5.4	118.3	213	198	411	1.08

単位は TC/TA がなし、他は $\mu\text{eq}/l$

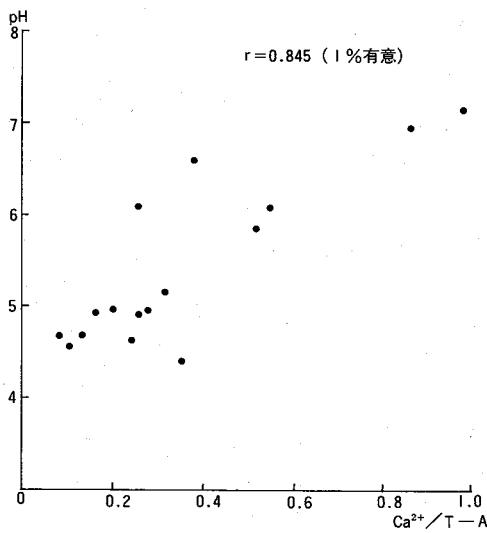


図-2(1) pHとCa²⁺/T-Aの関係

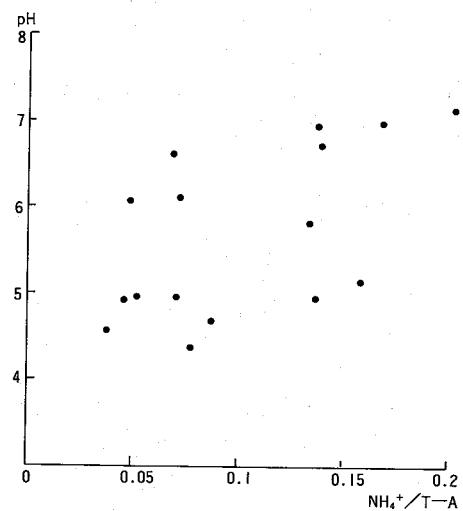


図-2(2) pHとNH₄⁺/T-Aの関係

したが、NH₄⁺/T-Aは、有意な相関が得られなかった。このことから、降雪のpHに対して、Ca²⁺は主要な影響を与えていたりの成分と考えられた。

3. 4 不溶解性成分と降雪成分濃度の関係

(1) 不溶解性成分の分析結果

次に、降雪をろ過した後に残る不溶解性成

分の量と、pHとの間に有意な相関が得られていることに着目して、不溶解性成分が降雪成分に与える影響について検討してみた。

表-6には、不溶解性成分を分析し、その値をもとに採取期間内の各成分の単位面積当たりの成分量を算出した結果を示した。なお、今回の分析は重要項目として考えられた金属成分7項目について行った。したがって、不

表-6 不溶解性成分の分析結果

	不溶解性 成 分 mg/m ² ・14日	Ca ²⁺ mg/m ² ・14日	Mg ²⁺ mg/m ² ・14日	K ⁺ mg/m ² ・14日	Na ⁺ mg/m ² ・14日	Fe ³⁺ mg/m ² ・14日	Mn ²⁺ mg/m ² ・14日	Al ³⁺ mg/m ² ・14日
中通	3,400 ~6,960 (5,153)	33.54 ~52.9 (40.17)	24.56 ~45.34 (34.80)	4.27 ~6.66 (5.21)	4.19 ~6.38 (5.17)	79.42 ~132.74 (108.81)	1.71 ~3.28 (2.50)	46.74 ~88.93 (68.54)
八橋	2,700 ~3,006 (2,895)	27.84 ~30.46 (29.15)	16.1 ~19.49 (18.25)	2.85 ~6.04 (4.23)	3.39 ~4.95 (4.19)	64.36 ~87.22 (75.76)	1.18 ~3.07 (1.95)	34.97 ~49.64 (44.05)
仁別	132 ~500 (338)	0.37 ~1.86 (1.02)	1.51 ~4.16 (2.81)	0.46 ~1.43 (0.85)	0.21 ~0.76 (0.45)	5.07 ~10.93 (8.54)	0.05 ~0.18 (0.12)	1.93 ~6.65 (5.04)
広面	449 ~870 (646)	1.39 ~9.32 (4.28)	3.74 ~6.97 (5.30)	0.71 ~1.36 (0.98)	0.44 ~1.00 (0.66)	11.80 ~21.21 (16.45)	0.22 ~0.43 (0.31)	4.9 ~10.41 (8.02)
河辺	89 ~414 (275)	0.65 ~0.74 (0.69)	0.6 ~4.29 (2.37)	0.25 ~1.52 (0.77)	0.24 ~0.51 (0.38)	2.45 ~12.06 (7.18)	0.03 ~0.16 (0.10)	1.46 ~8.65 (4.70)
森吉	162 ~678 (358)	0.32 ~0.49 (0.52)	0.85 ~7.05 (3.43)	0.37 ~3.21 (1.47)	0.29 ~6.85 (2.49)	3.62 ~20.51 (10.23)	0.05 ~0.23 (0.12)	2.34 ~13.18 (6.40)

()内数値は平均値

溶解性成分の中で最も量が多いと考えられるけい素(Si)については、降雪のpHに対する寄与が小さいと判断し、分析しなかった。

不溶解性成分量の平均値が多い地点は、市街地の中通、八橋地点で、後背地の仁別、河辺地点およびバックグラウンドの森吉地点は少なかった。不溶解性成分量が最も多い中通地点は、最も少ない河辺地点の約19倍の値となっていた。

各成分の中で成分量の多い項目は Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、少ない項目は Mn^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ であった。また、地点間の差異が大きい項目は Ca^{2+} 、 Fe^{3+} で、特に Ca^{2+} は最も多い中通地点で、最も少ない森吉地点の約77倍となっていた。

(2) 主成分分析を用いた地域特性の把握

次に、各成分について単位面積当たりの不溶解性成分量と、降雪成分量を加えた総降下量をもとに主成分分析を行い、地域の特性をみた。なお、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Al^{3+} については、降雪中の成分が微量と考えられることから、不溶解性成分の値を使用した。

表-7には、相関行列から出発した主成分分析結果を示した。各主成分の固有値は、第1主成分 Z_1 が4.787、第2主成分 Z_2 が1.940となり、第2主成分までの累積寄与率は96.1%であった。

図-3には、 Z_1 、 Z_2 に対する各変数の因子負荷量をプロットした。第1主成分 Z_1 は、すべての変数が正で、いずれの変数が大きくなつても Z_1 が正の側に大きくなるという傾向を示すことより、総合的な汚染の程度を示す主成分と考えられた。第2主成分 Z_2 は、正の符号を持つ変数が Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Al^{3+} 、負の符号を持つ変数が Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} となつていていた。正の符号を持つ変数は、道路粉じんや、土壤粒子の舞いあがりなどによる土壤由

来成分のグループと考えられ、負の符号を持つ変数は、主として海塩由来のグループと考えられることより、第2主成分 Z_2 は発生源に関係がある成分と考えられた。

図-4には、地点ごとの平均値のスコアを求めてプロットしてみた。総合的汚染度合いが高いのは市街地の中通地点、低いのは後背地の河辺地点であった。また、中通、八橋、広面、河辺地点は土壤由来の寄与が大きく、仁別、森吉地点は海塩由来の寄与が大きかった。

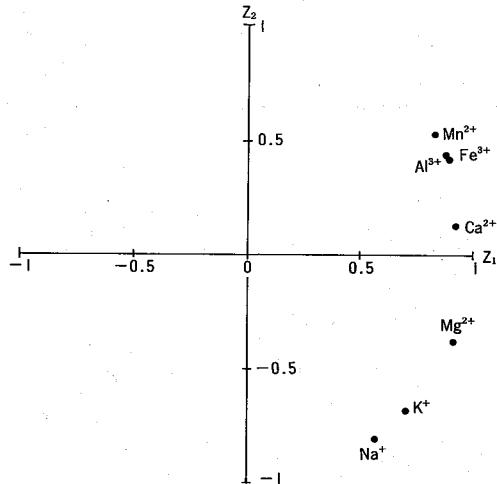


図-3 各変数の因子負荷量

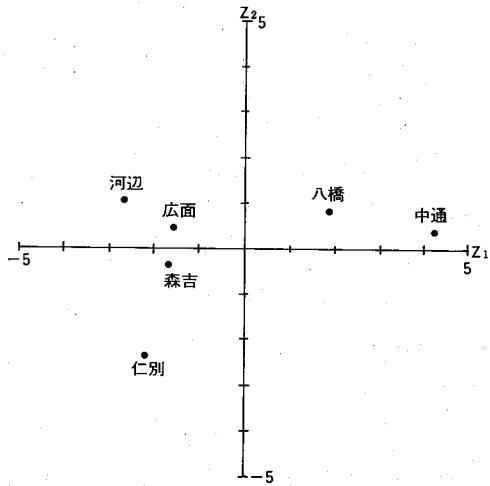


図-4 各地点のスコア散布図

表-7 不溶解性成分の主成分分析結果

変数	固有ペルトル		因子負荷量	
	Z ₁	Z ₂	Z ₁	Z ₂
Ca ²⁺	0.420	0.089	0.919	0.124
Mg ²⁺	0.418	-0.278	0.915	-0.387
K ⁺	0.322	-0.495	0.704	-0.689
Na ⁺	0.263	-0.584	0.575	-0.813
Fe ³⁺	0.408	0.304	0.893	0.423
Mn ²⁺	0.377	0.377	0.825	0.525
Al ³⁺	0.409	0.306	0.895	0.426
固有値	4.787	1.940	\	
寄与率(%)	68.38	27.72	\	
累積寄与率(%)	68.38	96.10	\	

(3) 不溶解性成分と降雪成分の相関

表-8に、各成分ごとにおける不溶解性成分と降雪成分の相関係数を示した。共通して分析した4項目の中で、Ca²⁺のみが相関係数0.901という強い相関を示した。このことから、不溶解性成分中のCa²⁺が、融雪時やろ過の過程において融雪水に溶解し、融雪水のCa²⁺濃度に影響を及ぼしていること、さらに、溶解の割合が各試料ともかなり一定していることが推定された。

図-5の(1)、(2)は、主成分分析結果からCa²⁺とAl³⁺が道路粉じんや土壤粒子の舞いあがりなどによる土壤由来の成分と考えられたことと、Al³⁺の溶解度が小さいことに着目して、不溶解性成分の[Ca/Al]についてプロットした結果を示した。

図-5の(1)には、pHの高かった市街地側の中通、八橋地点と中間地点の広面地点、(2)にはpHの低かった後背地側の仁別、河辺地点とバックグランドの森吉地点について示した。土壤粒子の舞いあがりが主体となる土壤の[Ca/Al]をクラーク数⁵⁾から0.45と規定し、

道路粉じんの主体となるアスファルトコンクリート(以下アスコンという)の[Ca/Al]を土崎、八橋、中通、茨島の3月の道路堆積物の金属成分分析結果⁶⁾およびアスコン成分の分析結果⁷⁾の平均値から1.98と規定すると、(1)図の市街地および中間地点はアスコンの[Ca/Al]と土壤の[Ca/Al]の間にプロットされるものが多かった。(2)図の後背地およびバックグランド地点は、土壤の[Ca/Al]より下方にプロットされた。このことより、市街地および中間地点の不溶解性成分中のCa²⁺は、アスコンを含んだ道路粉じんによるものが主体として考えられ、後背地およびバックグランド地点では土壤粒子の舞いあがりによる粉じんが主体と考えられた。アスコンおよび土壤のいずれのCa²⁺も、降雪中にある程度溶解した結果、(1)図はアスコンの[Ca/Al]、(2)図は土壤の[Ca/Al]より下方にプロットされたものと推定された。さらに、不溶解性成分中のCa²⁺の絶対量についてみると、後背地側に比べて市街地側が圧倒的に多いことから、市街地側の不溶解性成分中のCa²⁺が、降雪成分中のCa²⁺の増加に大きく寄与しているものと考えられた。また、降雪中のCa²⁺がpHと有意な相関を示していることから、不溶解性成分中のCa²⁺は降雪のpHに大きな影響を与えているものと考えられた。

表-8 不溶解性成分と降雪成分の相関

不溶解性成分 降雪成分	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺
Ca ²⁺	0.901**	—	—	—
Mg ²⁺	—	0.110	—	—
K ⁺	—	—	0.243	—
Na ⁺	—	—	—	0.153

* * 1%有意

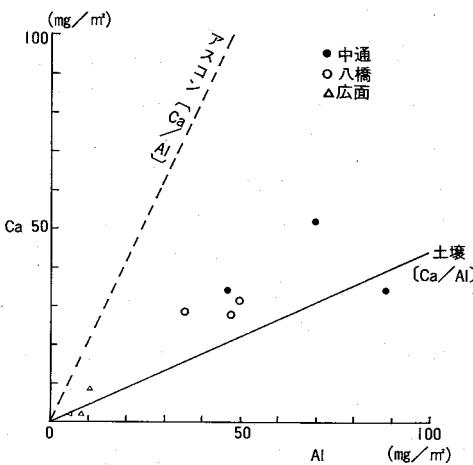


図-5(1) 不溶解性成分の $[Ca/Al]$

4 まとめ

前年度に引き続いて、降雪成分の調査を行った結果、次の結果が得られた。

(1) pHの測定値は4.40~7.15の範囲にあり、全試料の単純平均値は5.57であった。また全試料の56%はpH5.6以下の酸性雪であった。

(2) 前年度と同様の調査地点について、降水量で重み付けした成分濃度の平均値で比較してみると、秋田市の市街地の中通地点および後背地の仁別地点とも、今年度の方が若干pHが高くなっていた。また、他成分濃度は前年度より低い値となっていた。

(3) 市街地と後背地のpHを比較すると、市街地のpHが高く、後背地のpHが低かった。前年度、県内5市6地点で最もpHの低かった仁別地点は、今年度の調査地点の中でも4.65と最も低い値を示したが、同じく後背地の河辺地点、バックグラウンドの森吉地点の4.76、4.81と比較して、特別低い値とはなっていなかった。

(4) 各測定項目間の相関では、前年度同様、海塩由来成分相互間とECの相関が強かった。

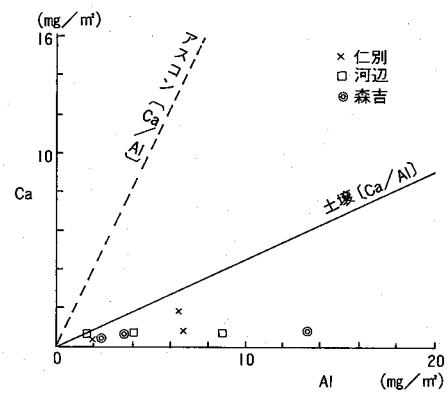


図-5(2) 不溶解性成分の $[Ca/Al]$

また、pHと1%有意の相関を示したのは、前年度同様 Ca^{2+} と不溶解性成分量であった。

(5) イオン組成比は、各地点とも Cl^- と Na^+ の占める割合が大きかったが、前年度よりは占有率が低下していた。地点間による組成比に差異が大きい成分は、前年度同様 Ca^{2+} であった。

(6) 不溶解性成分の成分分析を行った結果、各成分の成分量が多い地点は市街地で、後背地は少なかった。地点間による成分量に差異が大きい成分は Ca^{2+} であった。

(7) 各成分の総降下量をもとに、主成分分析を行った結果、 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Al^{3+} は道路粉じんや、土壤粒子の舞いあがりなどの土壤由来成分、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} は主として海塩由来成分と考えられた。

(8) 降雪成分と不溶解性成分について、共通して分析した4項目の相関をとったところ、 Ca^{2+} が1%有意で強い相関を示した。また、不溶解性成分の $[Ca/Al]$ について市街地側と後背地側に分類してプロットしたところ、市街地側が道路粉じんの主体となるアスコンの $[Ca/Al]$ 、後背地側が土壤粒子の舞いあがりが主体となる土壤の $[Ca/Al]$ と関係し

ているものと考えられた。

これらのことから、降雪のpHは降雪に取り込まれたアスコンや土壌の粉じんを起源とする Ca^{2+} の成分量によって大きく影響を受けているものと考えられた。

次年度は、市街地において Ca^{2+} の影響が少いと思われる高層ビルおよび樹木に取り囲まれた公園地内の降雪と降雨について、その成分と酸性化の状況について調査してみる。

参考文献

- 1) 斎藤 学ほか：秋田県環境技術センター
一年報, No.15, 50 (1987)
- 2) 秋田地方気象台：秋田県気象月報, 平成

元年1月号～2月号

- 3) 斎藤 学ほか：秋田県環境技術センタ
一年報, No.13, 69 (1985)
- 4) 北海道・東北ブロック酸性雨合同調査結
果報告書（梅雨期）18, (1987)
- 5) 理科年表 東京天文台編纂 No.55,
688 (1982)
- 6) 吉田 昇ほか：秋田県環境技術センタ
一年報, No.11, 65 (1983)
- 7) 氏家 愛子ほか：第15回北海道・東北ブ
ロック公害研研究発表会要旨集, P I X
E法による沿道大気粉じんの分析事例,
18 (1989)

融雪水の含有成分の挙動と融雪水の湖沼の水質に与える影響調査（第1報）

斎藤 学 石郷岡 晋
真壁江田男

1 はじめに

酸性成分を多く含んだ降雪は、融雪初期の融雪水の酸性化により、湖沼の水質のpHを低下させるなど、環境に大きな影響を及ぼすことが欧米で報告されている。^{1,2,3)} 降雪量の多い当県においても、酸性雪の環境への影響が懸念されるところであり、その成分量の把握および融雪時の成分の挙動について、調査の必要が迫られていた。

今年度は、これまで調査した降雪成分に関する基礎的調査結果⁴⁾を踏まえて、融雪時ににおける含有成分の挙動と、融雪水の湖沼の水質に与える影響について調査した。

2 調査方法

2. 1 調査期間

(1) 融雪水の含有成分の挙動調査

平成元年1月～2月

(2) 水質影響調査

昭和63年7月～平成元年2月

2. 2 調査地点

(1) 融雪水の含有成分の挙動調査

秋田市八橋 秋田県環境技術センター

森吉町 森吉山荘

(2) 水質影響調査

秋田市広面 推子沢ため池

2. 3 調査内容

(1) 融雪水の含有成分の挙動調査

積雪を図-1の融雪装置に入れ、実験室内において融雪した。融雪水は一定量ずつ分取した。分取した一定量を、融雪水全量に対する融雪率として表現し、各融雪率における各

イオンの含有成分の濃度を分析し、各融雪率における全含有イオン量に対する溶出率として表現した。

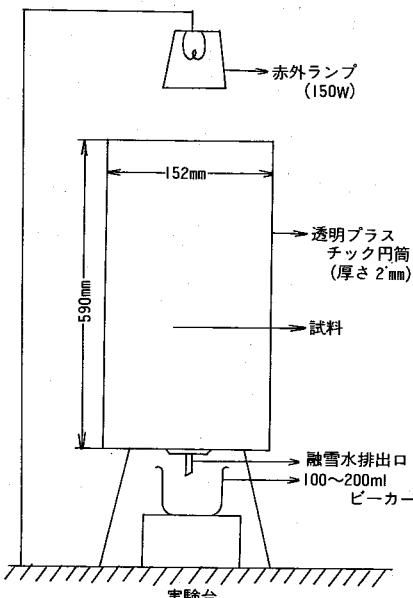


図-1 融雪装置

(2) 水質影響調査

推子沢ため池における7月、12月、1月、2月の岸から2mの表層部から採取、分析し、融雪水の水質に与える影響について調査した。

また、融雪水以外の影響を見るため、7月の梅雨時と、冬季において降水を採取し分析した。

2. 4 分析項目および分析方法

分析項目はpH、EC、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ とし、池水水質調査については、さらに酸消費量について調査した。

分析方法はpHがガラス電極法、ECは導電率計、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- はイオンクロマト法、 NH_4^+ はインドフェノール法、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ は原子吸光光度法、酸消費量はpH計を用い、0.1N塩酸で滴定して求めた。

3 調査結果

3. 1 融雪水の含有成分の挙動

3. 1. 1 八橋地点の積雪の調査結果

(1) 融雪実験の概要

1月4日の夕方から夜半にかけて降った八橋地点の降雪を、1月6日の9時に採取した。積雪深さは7cmで、表層の約0.5cmはザラメ状の雪の層になっており、表層以下は密度の高いしまり雪の層となっていた。積雪の採取は、表層から約5cm程度までをガラスピーカーでくい取り、プラスチック製の容器に入れ、かき廻した後、融雪装置にパックした。したがって、パック時においてはザラメ状の層と、しまり雪の層の分離ではなく、ほぼ均一な状態にパックされた。

融雪実験は室温約12~15°C程度の実験室内で実施し、融雪はパックされた積雪が入っている円筒の上部から赤外ランプを照射して行った。融雪水は100mlのガラスピーカーで順次採取し、未ろ過のままpH、ECを測定した。その他の項目については、残液をポリビンに入れ、冷蔵庫で保管後、約1週間以内で分析した。

融雪水が落下し始めたのは、融雪開始3時間後であった。融雪水が落下した時点では、円筒の下層から3cmまでが融雪水と雪の混合

層となって水分が多い状態となっており、色相からみても明らかに他の上層部とは様子が異っていた。

融雪が進むにつれて、上層部はほとんどザラメ状の層に変化し、しだいにしまり雪が円筒内から消失し、全層がザラメ状の雪に変化していった。また、融雪が進むにしたがって上層の表面だけが黒く汚れていき、泥状のものや植物の纖維状のものが表われだした。これは、融雪水が下層に移流していく際、雪がフィルターの役目を果たすため、融雪が進むほど積雪中の不純物が表面に残ることになるものと考えられた。したがって、春先の雪の表面が汚れているのは、春先の粉じんのみに起因するのではなく、融雪していく段階での積雪中の不純物を表面に残していくことが大きな要因と考えられた。また、融雪水は不純物の多い表層部の融雪の段階になるまで、濁りのほとんどない極めてきれいな水であることからも、雪がフィルターの役割を担っているものと考えられた。なお、融雪水の後半の3つのフラクションについては、不純物が多くなったため0.8μmのミリポアろ紙でろ過後、分析した。

(2) 含有成分の挙動

図-2に、 H^+ の積算溶出率とpH・ECの推移を示した。 H^+ は融雪率22%で全含有量の50%が溶出していた。また、融雪率50%の時点では80%を超える溶出率を示した。

pHの推移をみると、融雪率4%で4.35と最も低い値を示し、融雪率22%で4.56、融雪率100%では5.42と順次高くなっていた。融雪初期と後期では、実に1.07というpHの差異があった。

ECの推移は、融雪率4%で180.8μs/cm、融雪率100%で4.53μs/cmという結果であった。

融雪の初期には多量のイオン成分を含んだ融雪水が排出される一方、融雪の後期には純水に近いような融雪水が排出されていることがわかった。

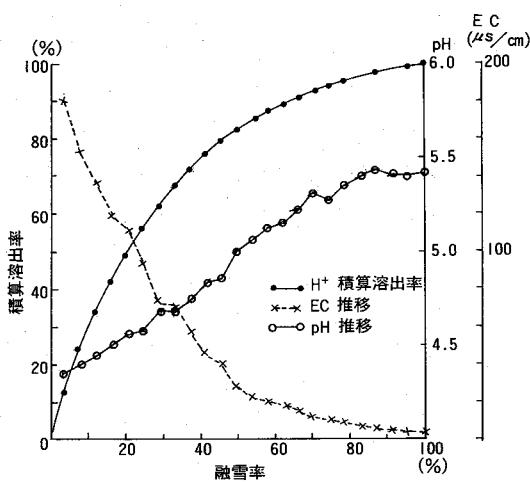


図-2 H^+ の積算溶出率とpH・ECの推移
(八橋地点)

図-3に、陰イオンの積算溶出率を示した。各イオンとも融雪率20%で、50%以上の溶出率を示した。また、融雪率50%では各イオンとも約90%の溶出率となっており、各イオンの溶出の速さに大きな差異がみられなかつた。

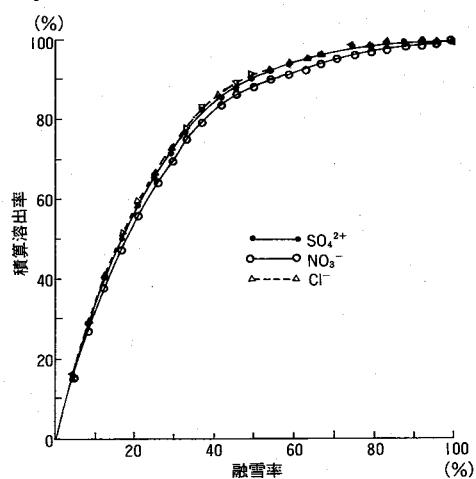


図-3 陰イオンの積算溶出率(八橋地点)

図-4(1)、(2)に、陽イオンの積算溶出率を示した。陰イオン同様、融雪の初期段階で溶出するイオンが多く、 NH_4^+ 以外はすべて融雪率20%で、50%以上の溶出率を示した。また、融雪率50%では約85~90%の溶出率であった。 NH_4^+ は他イオンと比べて若干溶出が遅れる傾向を示し、融雪率が20%の時点では45%、融雪率50%では79%の溶出率となっていた。また、陽イオンは陰イオンに比べて各項目の溶出の速さに差異がみられた。

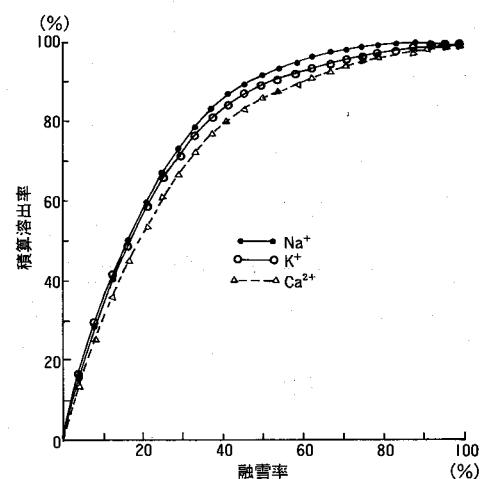


図-4(1) 陽イオンの積算溶出率
(八橋地点)

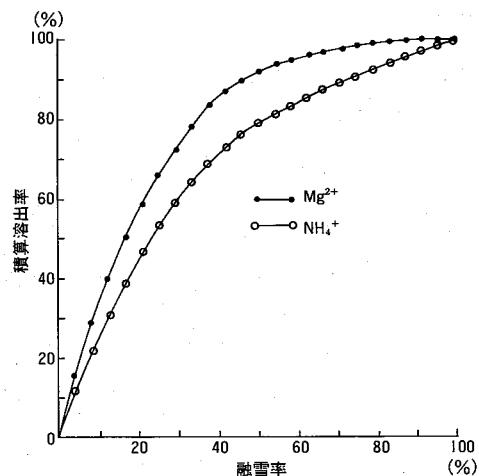


図-4(2) 陽イオンの積算溶出率
(八橋地点)

図-5(1)～(4)に、融雪率に対する各イオンの組成比を示した。融雪率50%までは Na^+ 、 Cl^- が30～40%程度の割合を占め、ついで SO_4^{2-} が10%、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} が5～8%、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 H^+ は5%以下であった。各イオンとも組成比に大きな変動がみられないが、 Cl^- が融雪が進むにつれて若干減少の傾向を示し、逆に NH_4^+ が微増の傾向を示した。融雪率が50%を超えると、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} の割合が増加し、 Na^+ 、 Cl^- の減少が大きくなつた。また、

SO_4^{2-} も減少の傾向を示したが NO_3^- は融雪初期、後期を通じて、ほとんど変動がみられなかった。

これらのことだけから融雪初期と後期の融雪水のpHにおいて差異が生ずる要因を推測することは困難であるが、降水の酸性化を抑制するといわれる NH_4^+ 、 Ca^{2+} が融雪の初期と後期で倍以上の組成比の差異を示すことから、両イオンの初期段階での溶出の遅れが一つの要因となるのではないかと考えられた。

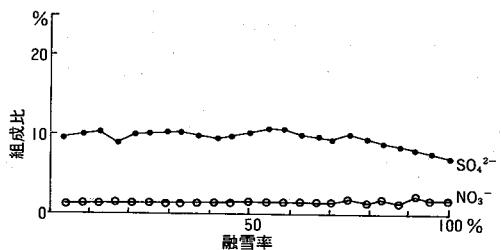


図-5(1)

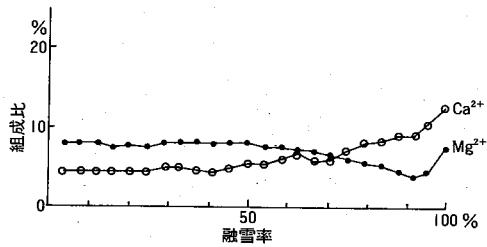


図-5(3)

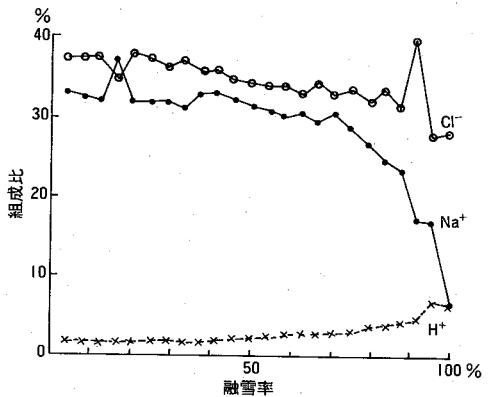


図-5(2)

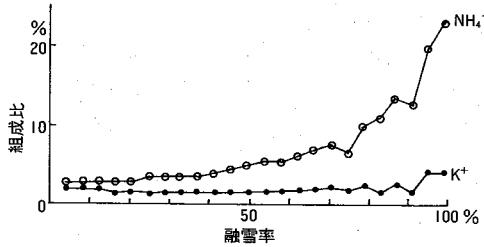


図-5(4)

図-5 融雪率に対する各イオンの組成比

3. 1. 2 森吉地点の積雪調査結果

(1) 融雪実験概要

森吉地点の対象積雪は、2月13日に採取した。積雪深さは約70cmであったが、表層から60cm下層までの全層を対象とした。採取は内径200mm ϕ 、長さ650mmの塩ビ管を積雪中に打ち抜き、直近から2検体を採取した。採取した積雪のコアはポリエチレン袋に入れて持ち帰り、冷蔵室に入れ保管した。2検体のうち、一つは翌日表層側から融雪し、もう一つは翌々日層を逆転し、下層側から融雪して融雪水の含有成分の挙動を比較調査した。

融雪実験が3-1-1と異なるのは、3-1-1では積雪を混合した後、融雪したが、3-1-2では全層をそのままの形で融雪装置に入れて融雪させたことと、融雪水は初期段階の1lまでを100mlのビーカー、それ以降を200mlのビーカーで順次採取したこと、その他の条件は同様とした。その結果、融雪状況はほぼ3-1-1の実験と同様の変化を示して融雪していくが、3-1-1の実験と比べて実験までの時間が長かったため、融雪前に若干の溶出があった。特に下層側から融雪したコアについて、その傾向が強かった。

(2) 含有成分の挙動

図-6～10に、各イオンの積算溶出率を示した。

図-6のH⁺についてみると、表層から融雪したコアは融雪率20%で、50%の溶出率を示したが、下層から融雪したコアは、やや溶出速度が遅く、融雪率30%で50%の溶出率となっていた。また、融雪率50%における両コアの溶出率は、表層側が83%、下層側が65%で約18%の差異があった。

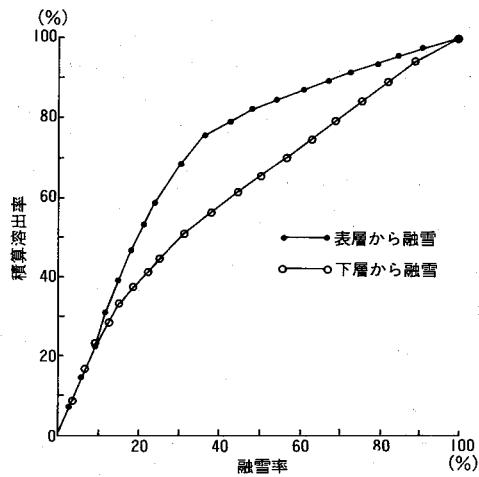


図-6 H⁺の積算溶出率(森吉地点)

図-7のSO₄²⁻、NO₃⁻についてみると、H⁺同様SO₄²⁻、NO₃⁻とも表層から融雪したコアの溶出が速い傾向を示した。また、両コアともSO₄²⁻がNO₃⁻よりも若干速く溶出する傾向であった。

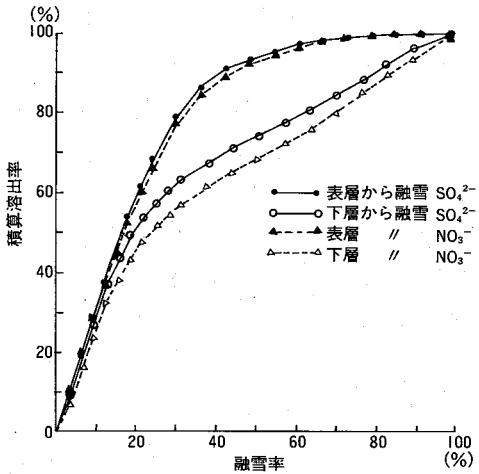


図-7 SO₄²⁻、NO₃⁻積算溶出率(森吉地点)

図-8のCl⁻とNa⁺は、図-6、7のイオンと異なり表層側、下層側の溶出の速さに大きな差異がなかった。いずれの項目も表層側、下層側とも融雪率20%で50%以上の溶出率で

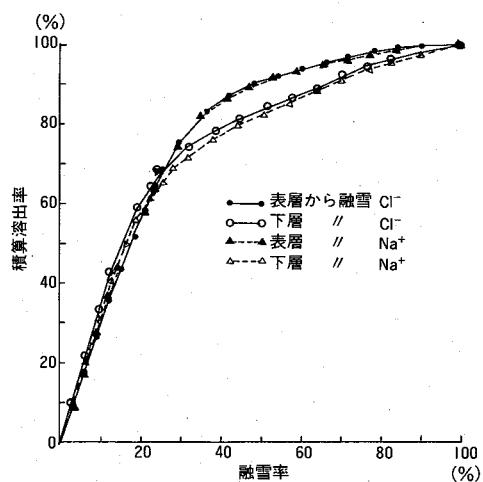


図-8 Cl^- 、 Na^+ の積算溶出率(森吉地点)

あった。

図-9 の K^+ と Ca^{2+} についてみると、溶出の速い項目が下層側の K^+ 、遅い項目が下層側の Ca^{2+} であった。表層側の K^+ と Ca^{2+} は、ほぼ同様の溶出速度を示していた。

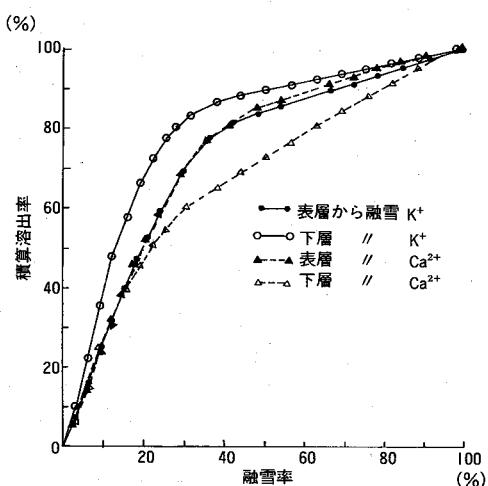


図-9 K^+ 、 Ca^{2+} の積算溶出率(森吉地点)

図-10には、 Mg^{2+} と NH_4^+ について示した。両項目とも表層側と下層側で溶出の速さに差異がみられたが、下層側の NH_4^+ を除く

といずれも融雪率20~25%の初期段階で、50%以上の成分量が溶出していった。

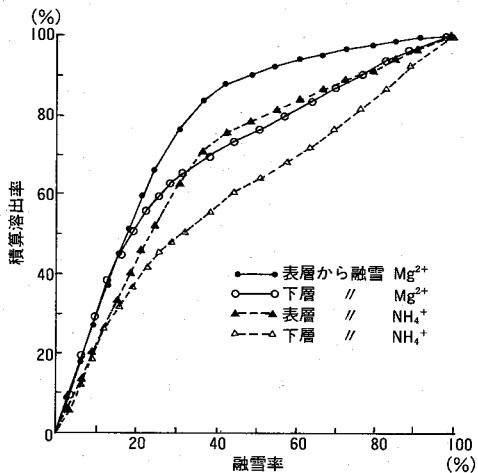


図-10 Mg^{2+} 、 NH_4^+ の積算溶出率
(森吉地点)

これらの結果より、3-1-1のように積雪を混合して融雪した場合も、3-1-2のように積雪を層状のまま表層側および下層側から融雪した場合も各イオンによって溶出の仕方に差異は生ずるが、ほとんどの場合融雪率20~25%の初期段階で、各イオンごとにおける全含有量の50%以上が溶出することがわかった。これらの結果は概報^{2,5)}の結果とほぼ一致しており、当県の積雪においても融雪初期段階での融雪水の強い酸性化、含有成分の高濃度化の懸念があることが確認できた。

3. 2 水質影響調査

3. 1 では、積雪の融雪時における含有成分の挙動について述べたが、3. 2 では融雪水が実際に湖沼の水質に影響を与えているか、調査した結果を述べる。

(1) 推子沢ため池地点の降水成分

表-1に、調査対象ため池地点において、融雪水以外に大きな影響を与える要因と考え

られる降水について調査した結果を示した。夏季の雨水は、一降水ごとに環境庁ろ過方式に準じた採取器で採取した。冬季の降雪は、環境庁方式の雪採取器で二週間単位で採取した。

pHについてみると、単純平均で夏季が4.39、冬季が5.60と大きな差異を示す地点であ

った。その要因としては、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- の成分濃度に季節の差異が小さい割に、降水の酸性化を抑制する効果のある Ca^{2+} の濃度が冬季に高くなっていることが考えられた。

また、同地点の降雪は本号の「降雪成分に関する調査研究」にも示したように、市街地と後背地の中間程度の成分濃度を含む降雪をもたらす地点であった。

表-1 推子沢ため池の降水成分調査結果

		pH	EC $\mu\text{s}/\text{cm}$	SO_4^{2-} $\mu\text{g}/\text{ml}$	NO_3^- $\mu\text{g}/\text{ml}$	Cl^- $\mu\text{g}/\text{ml}$	Na^+ $\mu\text{g}/\text{ml}$	K^+ $\mu\text{g}/\text{ml}$	Ca^{2+} $\mu\text{g}/\text{ml}$	Mg^{2+} $\mu\text{g}/\text{ml}$	NH_4^+ $\mu\text{g}/\text{ml}$	降水量 mm
夏 季 雨	7/8	4.26	30.4	3.73	2.16	0.48	0.29	0.20	0.40	0.05	0.85	4
	7/9	4.16	44.0	6.14	2.06	0.65	0.30	0.13	0.52	0.05	1.44	15
	7/11	4.33	33.7	5.21	1.52	1.55	1.05	0.19	0.42	0.14	0.95	8
	7/16	4.80	7.9	0.57	0.84	0.40	0.28	0.18	0.25	0.02	nd	8
	平均	4.39	29.0	3.91	1.65	0.77	0.48	0.18	0.40	0.07	0.81	9
冬 季 (雪)	1/9~1/23	6.10	22.6	1.75	0.69	3.45	1.55	0.14	1.60	0.26	0.19	47
	1/23~2/6	4.97	42.3	3.33	1.18	7.36	3.92	0.20	1.20	0.54	0.28	74
	2/6~2/20	5.85	47.5	5.96	2.49	5.65	2.49	0.19	3.37	0.48	0.78	11
	2/20~2/27	5.46	24.7	1.88	0.86	4.07	—	—	—	—	—	30
	平均	5.60	34.3	3.23	1.31	5.13	2.65	0.18	2.06	0.43	0.42	41

(2) 推子沢ため池の水質変化

図-11(1)、(2)に、夏季と冬季の水質変化を示した。ただし、今年度は記録的な暖冬の影響により、ため池地点に降雪はあるものの積雪としてとらえられる状態ではなく、したがって融雪水のため池の水質に与える影響をみることはできなかった。ここでは、夏季と冬季の水質の変化についてのみ、結果を報告する。

pHは夏季において6.43~6.67であったが、冬季は5.86~6.23となり、今回の調査では冬季の水質に酸性化の傾向があることを確認できた。最も低いpHを示した1月30日には、ため池に厚さ1cm程の氷が張った状態の時であ

った。

ECは夏季において102.6~103.6 $\mu\text{s}/\text{cm}$ であったが、冬季の前半において111.9~120 $\mu\text{s}/\text{cm}$ と若干高くなり、氷が張った期間は98.4~102.2と最も低くなり、その後、冬季前半の値にもどる傾向を示した。

酸消費量は夏季の測定ができなかったが、冬季において最もpHの高かった2月28日において5.37mg CaCO_3/l と最も高い値を示した。

イオン成分濃度についてみると SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 Ca^{2+} 、 K^+ は夏季よりも冬季において濃度が高いが、氷が張った時点で急激に濃度が減少していた。また、 Na^+ 、 Mg^{2+} は夏季と冬季

に明確な濃度差がみられなかつたが、氷が張った時点で急激な濃度変化があり、 Na^+ は減少、 Mg^{2+} は増加する傾向を示した。 NO_3^- は夏

季において検出されず、冬季において低い濃度で推移していた。

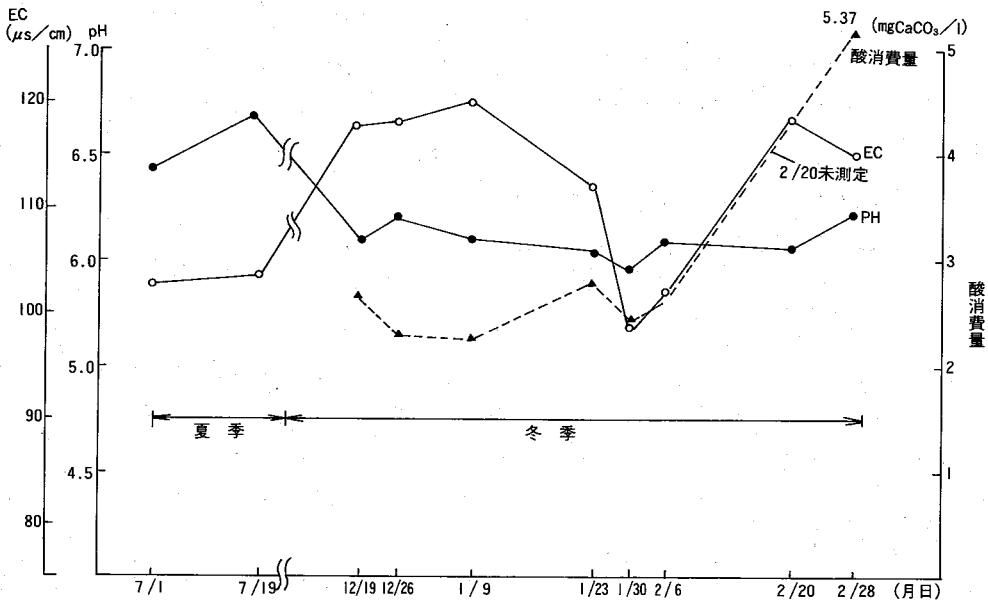


図-11(1) 推子沢ため池の水質変化

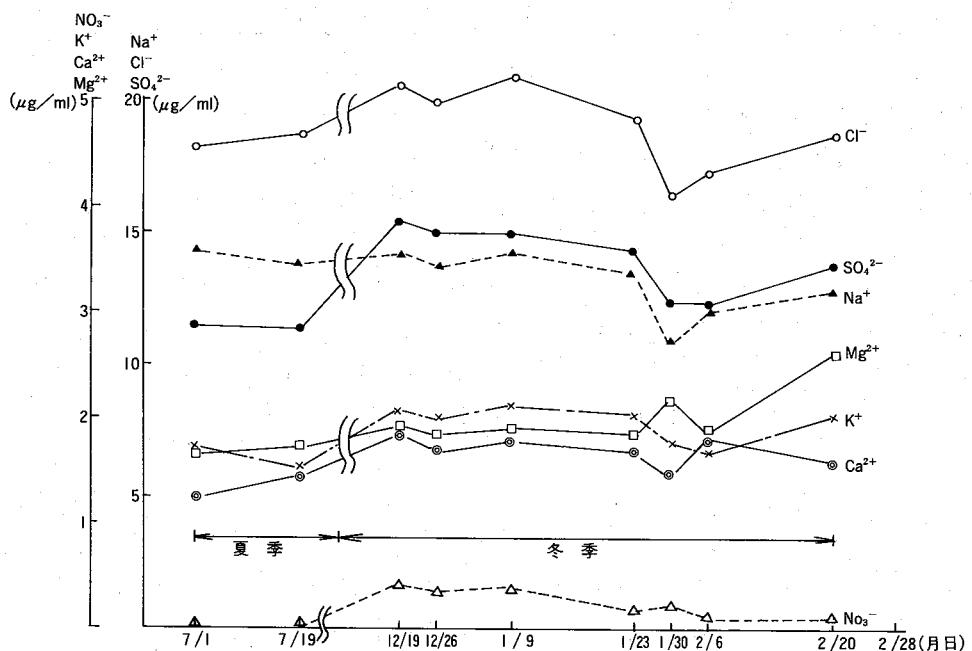


図-11(2) 推子沢ため池の水質変化

図-12に、八郎湖湖心における湖水のpHの経月変化を示した。冬季の1月、2月について調査した昭和60年度の推移をみると、推子沢ため池と同様、夏季のpHが高く、冬季が低くなっていた。他の年度についてもバラツキはあるが、概ね同様の傾向であった。八郎湖の夏季から秋季にかけて湖水のpHが上昇する要因としては、アオコの大量発生等、湖の植物の光合成量が多くなることに起因してい

るといわれているが^{6,7)}、今回の推子沢ため池のpHの推移についても、夏季における雨水のpHが低い時に池水のpHが高いこと、冬季における降雪のpHが高い時に池水のpHが低くなっていることからみて、池水のpHに与える影響は、少なくとも降水による要因よりは、池水内の植物の光合成によることが大きいのではないかと考えられた。

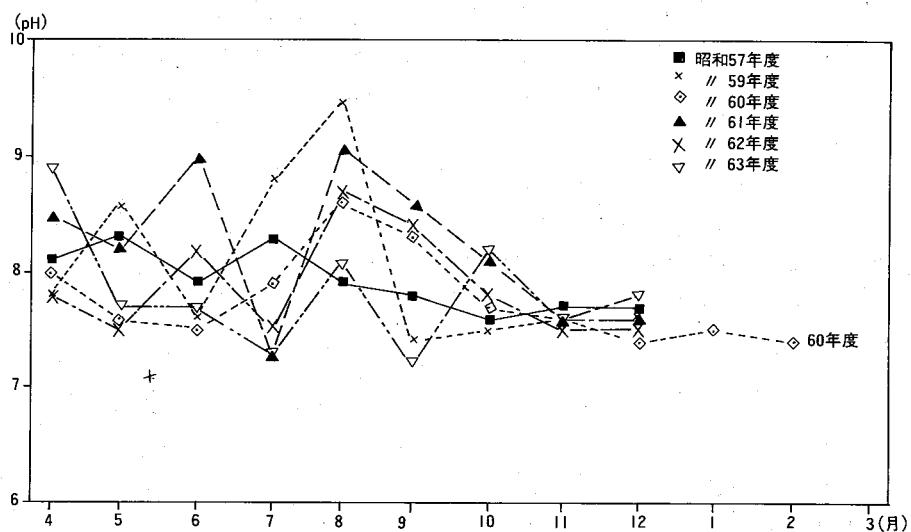


図-12 八郎湖湖心におけるpHの経月変化

4 まとめ

融雪水の含有成分の挙動について室内実験を行ったところ、次の結果を得た。

(1) 融雪が進むにしたがって、ザラメ状の雪質の層が多くなること、また、融雪水が下層に移流する際、雪がフィルターの役目を果たし、表層部に不純物が残留する現象がみられた。

(2) 八橋地点の積雪は、融雪率4%でpHが4.35、100%で5.5となり、初期と後期の融雪水にpH1.07の差異があった。また、ECでは融

雪率4%で $180.8\mu\text{s}/\text{cm}$ 、100%で $4.53\mu\text{s}/\text{cm}$ という値を示し、融雪の初期には高濃度のイオン成分を含んだ融雪水が流出する一方、融雪後期には純水に近いイオン成分量の融雪水が流出される現象がみられた。

(3) 融雪率に対する各イオンの組成比から、 NH_4^+ と Ca^{2+} の初期と後期に倍以上の組成比の差異がみられた。このことより、融雪水の初期と後期のpHの差異は、両イオンの初期段階での溶出の遅れが一つの要因となって

いるものと考えられた。

(4) 積雪を混合して融雪しても、層状のまま表層および下層側から融雪しても、各イオン成分はほとんどの場合融雪率20~25%で各イオンごとにおける全含有量の50%以上の溶出率を示した。

以上のことから、当県においても融雪の初期段階における環境への影響が懸念された。

次に、融雪水が実際に湖沼の水質に影響を与えるかを確認するため、秋田市広面の推子沢ため池において野外調査を実施したが、記録的な暖冬で積雪が少なく、目的達成ができなかった。ただし、ため池の夏季と冬季の水質の変動を調査したところ、次の結果を得た。

(1) ため池地点の夏季における降水は、pHの単純平均で4.39、冬季の降水は5.60で差異がみられたが、その要因は Ca^{2+} が大きく寄与していると考えられた。

(2) ため池水のpHは、八郎湖湖水のpHの経月変化と同様、夏季に高く、冬季に低い傾向を示した。八郎湖の夏季のpHの上昇が、アオコ等の植物の光合成量が多くなることに起因しているのと同様、ため池の池水のpHの変動も、降水による要因より、池水中の光合成によることが大きいものと考えられた。

次年度においては、推子沢ため池地点において、再度融雪水による影響調査を継続するとともに、県内における河川の上流地点における融雪初期の水質について調査を予定している。

参考文献

- 1) M. Tranter : Atmos, Environ,
Vol. 20, No. 3, 517 (1986)
- 2) M. Johannessen and A. Henriksen :

Water Resources Research,

Vol. 14, No. 4, 615 (1978)

- 3) H. Hultberg : Water, Air,

and Soil Pollution,

7, 279 (1977)

- 4) 斎藤 学ほか：秋田県環境技術センター一年報, No.15, 50 (1989)

- 5) 大泉 肇：東北・北海道公害研連絡協議会、発表要旨集 (1987)

- 6) 秋田県環境技術センター一年報,
No.12, 53 (1984)

- 7) 片野 登ほか：秋田県環境技術センター年報, No.11, 90 (1983)

沿道周辺における自動車排ガスの挙動に関する調査研究（第3報）

—トンネル内及び周辺における窒素酸化物の挙動について—

佐々木 誠 江川 善則^{*1}

山田 雅春^{*2}

1 はじめに

近年の自動車交通量の増加に伴い、自動車から排出される窒素酸化物等による道路周辺での汚染が問題となっている。その中でもトンネル内では排ガスが蓄積されやすく、高濃度となり、坑口付近における汚染が問題となる。

このため、今年度はトンネル内外の窒素酸化物量の実態や、拡散及び拡散過程で生ずる化学反応について検討した。

2 調査期間等

2. 1 調査期間

昭和63年9月～11月

2. 2 調査地点及び概要

(1) 調査地点

千秋トンネル（秋田市）

(2) トンネルの概要

- ・トンネル長189.23m、トンネル高7.3m、片側1車線で幅2.8mの歩道付
- ・トンネル内の換気のため、上下線とも平均風速30m/sジェットファン2基を設置している

なお、ジェットファンの作動条件は、CO濃度で80ppmに設定されている。

2. 3 調査方法

窒素酸化物及びオゾンの自動測定機により、トンネル内4地点（坑口からそれぞれ5m、15m、30m、50m地点）とトンネル外4地点（図1に示すように坑口から1m、10m、20m地点とトンネル真上）について7～10日間連続測定を行った。

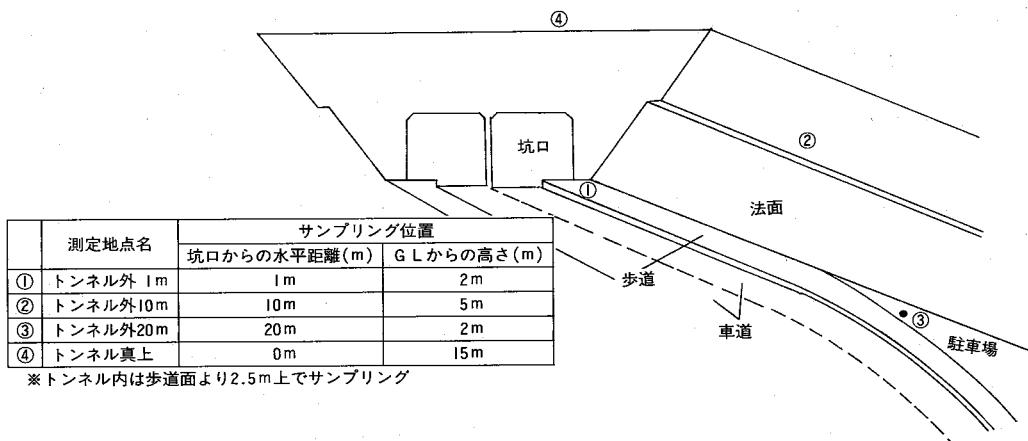


図-1 トンネル外の測定位置

*1 現在 本荘保健所

*2 現在 環境技術センター水質担当

なお、使用機種等は次のとおりである。

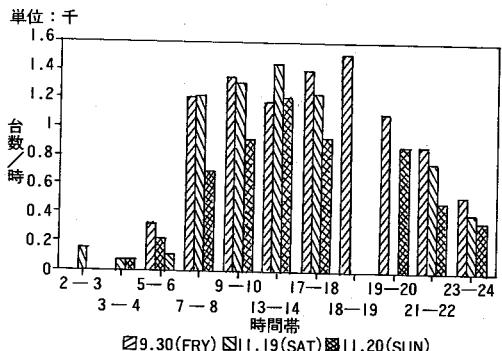
調査項目	使用機種	方法
窒素酸化物	紀本電子工業㈱ MODEL-214	吸光光度法
オゾン	ダイレック㈱ MODEL 1006-AHJ	紫外線吸収法

3 調査結果と考察

3. 1 交通量調査結果

平日、土曜日及び日曜日における自動車及び人の交通量の時間変化は図2及び図3のとおりである。

自動車については、図に示すとおり、7時から20時までは時間当たり1,000台以上トンネルを通過しており、最大では時間当たり1,500台程である。



3. 2 窒素酸化物の挙動について

(1) 窒素酸化物の日平均濃度

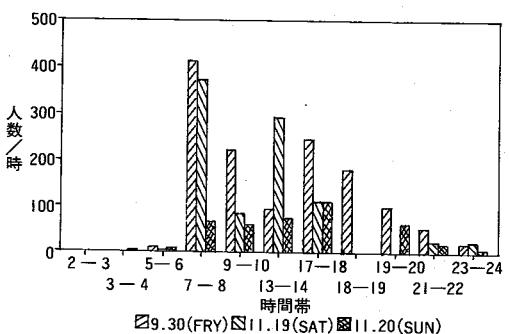
トンネル内外の各調査地点におけるNO及びNO₂の日平均濃度は表1及び表2のとおりである。

表から明らかなようにNOはトンネル内の

交通量の時間変動の様子は、各曜日ともほぼ一定であるが、日曜日は他の曜日に比べて交通量は少なくなっている。

なお、通過車輛は99%が普通車であった。

また、歩行者については、7時台にピークがみられるが、これは通勤、通学者によるものである。



方が明らかに高く、内部に蓄積されていることがわかる。自動車から排出される窒素酸化物は大部分がNOとして排出されるため、顕著な違いがでたものである。

参考として、自動車排ガス測定局である茨島局（秋田市）のデータを載せているが、トンネル内及び坑口近傍では自排局より高い濃度となっている。

表1 トンネル内各測定地点におけるNO、NO₂日平均濃度

地點名	50m地點	30m地點	15m地點	5m地點
NO (ppb)	296	275	298	225
NO ₂ (ppb)	39	39	53	50

表-2 トンネル外各測定地点におけるNO、NO₂日平均濃度

地 点 名	坑口から 10 m	坑口から 20 m	真 上	※ 茨 島
NO (ppb)	106	55	20	36
NO ₂ (ppb)	40	23	20	25

*自動車排出ガス測定局である茨島局のデータは9月から11月の月平均値である。

(2) 窒素酸化物の経時変化

トンネル内外の窒素酸化物の経時変化のパターンは、交通量の変動パターンと一致し、交通量の多い7時頃から19時頃まで高い濃度となる。

図4から図7は、それぞれトンネル内30m、

5m地点、坑口から外1m地点及びトンネル真上の測定地点における経時変化の測定期間平均を示している。トンネル内及びその近傍では、環境基準は適用されないが、参考としてNO₂の環境基準のゾーン値(40~60ppb)を図中に掲げてある。

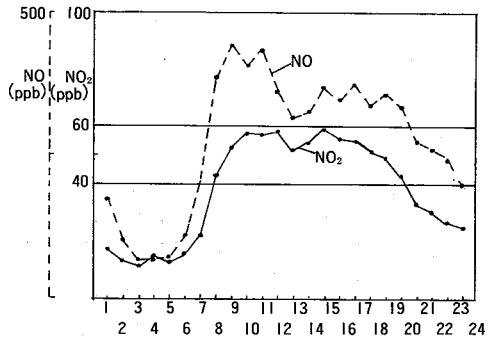


図-4 トンネル内30m地点におけるNO₂とNOの経時変化図（測定期間平均）

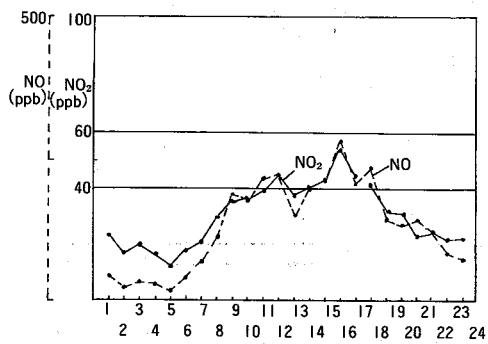


図-5 トンネル内5m地点におけるNO₂とNOの経時変化図（測定期間平均）

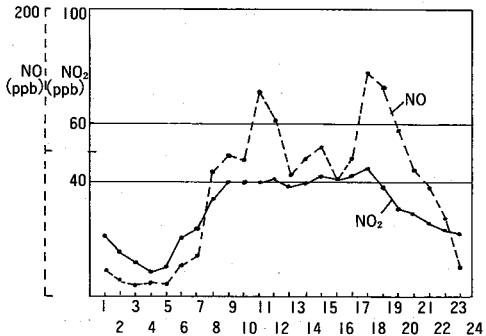


図-6 トンネル外1m地点におけるNO₂とNOの経時変化図（測定期間平均）

これらの図から、坑口に近づくにつれ濃度が減少し、トンネル真上では、極端に濃度が低くなっている。この傾向はNO₂に比べNOが特に大きい。

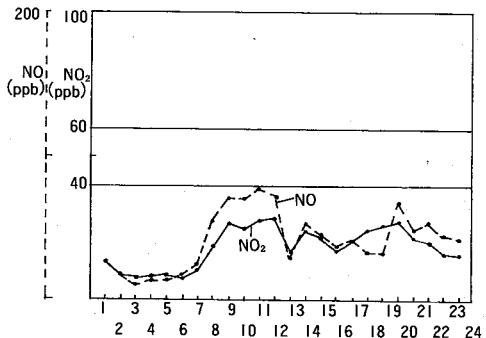


図-7 トンネル真上におけるNO₂とNOの経時変化図（測定期間平均）

また、トンネル内では図4に示すとおり、NO₂は測定期間平均で7明から19時まで40~60ppbの濃度となっているが、測定期間内では図8に示すように相当高い濃度になる

こともあり、主たる原因是、交通量の増大と考えられる。

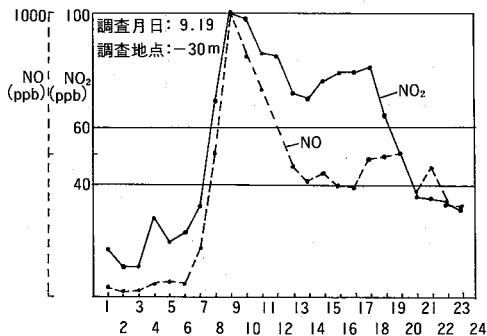


図-8 トンネル内30m地点におけるNO_xとNOの経時変化

3. 4 トンネル内の拡散状況

図9及び図10は、トンネル内30m地点と5m地点の同時測定結果の経時変化であるが、図9に示すとおり、坑口付近で50%程窒素酸化物の濃度が減少することもあれば、図10のようにほとんど変化のない場合もある。7日間にわたる測定期間の平均では29%程坑口付近の濃度が減少した。

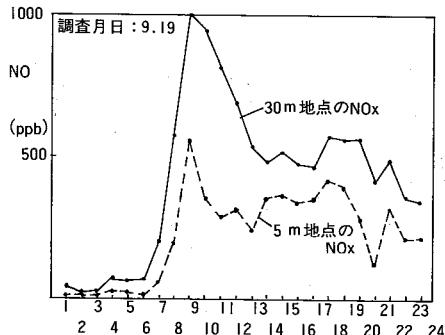


図-9 トンネル内30m地点と5m地点におけるNO_xの同時測定結果（9月19日調査）

これは、自動車の走行¹⁾や換気装置による内部的な気流と坑口付近における外気の流れ^{2,3)}（坑口風）による影響と考えられるが、換気装置の稼動状況など今後とも調査が必要である。

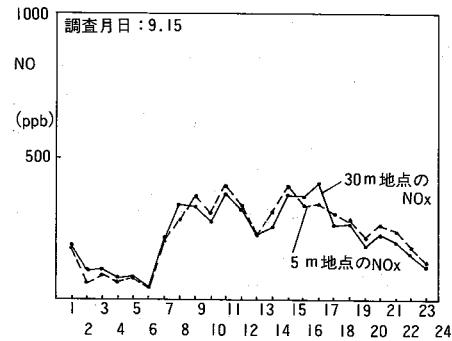
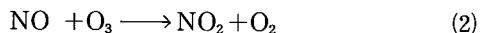
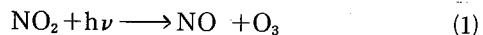


図-10 トンネル内30m地点と5m地点におけるNO_xの同時測定結果（9月15日調査）

3. 5 窒素酸化物の化学反応について

自動車排ガス中の窒素酸化物は、炭化水素、オゾンなどと複雑な反応を呈すると言われているが、反応速度係数の大きさから考えて、発生源の近傍では、次の2反応が卓越している⁴⁾。



(1) トンネル深部での窒素酸化物の形態について

トンネル内におけるオゾン濃度の調査により、5m及び15m地点で若干のオゾンは存在したが、30mや50m地点といったトンネル深部ではオゾンは存在しなかった。これは、トンネル外から供給されるオゾンが、トンネル内の多量のNOと(2)の反応により、坑口付近の5~15m地点でほとんど消費され、トンネル深部の30~50m地点まで供給されていないことを示す。すなわちトンネル深部では(2)の反応は起きていることになる。

また、トンネル内には紫外線は存在せず(1)の反応も起きていない。

以上のことから、トンネル深部におけるNO及びNO₂は発生源（自動車）にのみ起因すると考えてよい。

図11は、トンネル深部の30m及び50m両地点における NO_x とNOの相関をとったものであり、

$$\text{NO} = 0.887\text{NO}_x \quad (r = 0.996) \quad (3)$$

となった。これは、自動車から排出される窒素酸化物の88.7%がNO、11.3%が NO_2 であることを示している。

発生源の NO_2 の割合については、木村ら⁵⁾は10~20%、福岡ら⁶⁾は10~16%、鶴野ら⁷⁾は8.7%となっており、本調査の結果もこれらと良く一致している。

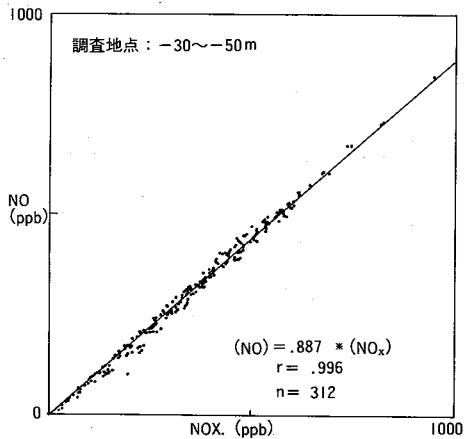


図-11 トンネル深部における NO_x とNOの相関図

(2) NOと O_3 との化学反応について

自動車から排出されるNOは、大気中のオゾンとの反応により NO_2 として一般環境大気へ拡散していく。

ここでは、このNOの酸化過程について考えてみる。

① オゾンの経時変化

トンネル外1m地点、10m地点及びトンネル真上における O_3 の経時変化は図12から図14に示すとおりである。

これらの図には、トンネルから5km程離れた一般環境測定局である将軍野局のオゾンを

バックグラウンド濃度として併記してある。将軍野局では、オキシダントを測定しているが O_x 、 O_3 、 NO_x には次式が成り立ち⁸⁾、

$$[\text{O}_3] = [\text{O}_x] - 0.06[\text{NO}_x] \quad (4)$$

将軍野局の NO_x 濃度は10~20ppbと低いので、 $[\text{O}_3] \approx [\text{O}_x]$ と考えうる。

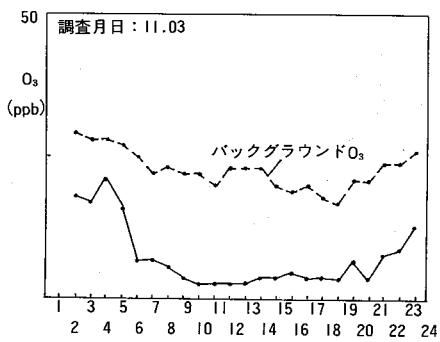


図-12 トンネル外1m地点における O_3 の経時変化

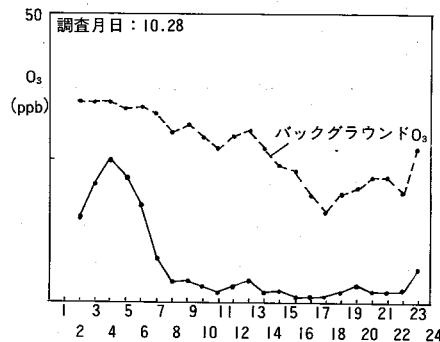


図-13 トンネル外10m地点における O_3 の経時変化

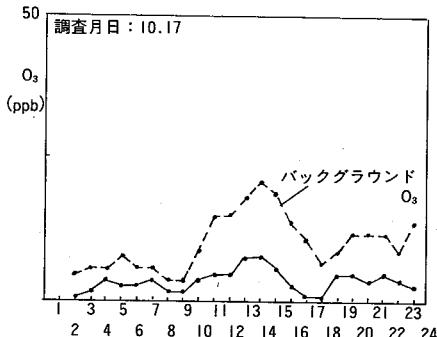


図-14 トンネル真上における O_3 の経時変化

図12及び図13に示すように、トンネル外1m地点や10m地点では、6時頃から22時頃にかけて、O₃が極端に少なくなっている。これは、3. 2(2)で示したNOの経時変化の図から明らかなように、この時間帯は多量のNOが発生し、(2)の反応によりO₃が消費されたためである。

一方、トンネル真上では、拡散によりNO濃度も小さくなっているので、トンネル近傍ほど極端なO₃の減少とはなっていない。

② NO_x比とオゾンの経時変化について

トンネル外1m地点、10m地点及びトンネル真上におけるNO_x比(NO₂/NO_x)とO₃の経時変化は図15から図17のとおりである。

トンネル外1m地点や10m地点についてみてみると、自動車交通量の少ない深夜から早朝にかけては、NOの量も日中に比べて極端に少くなり、O₃と十分に反応するため、NO_x比が大きくなり、一方、日中はNOの量が多く、酸化しきれないためNO_x比は夜間より低くなっている。

また、トンネル真上では、トンネル坑口近傍ほど昼夜の違いは見られないが、O₃の量がNO_x比に大きく影響を与えている様子が見られる。

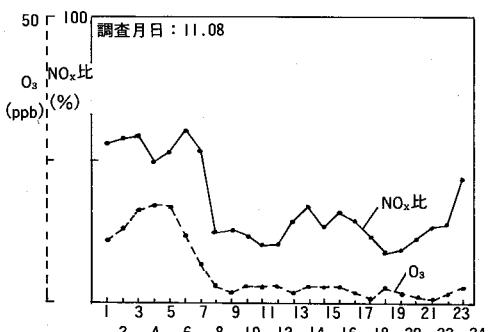


図-15 トンネル外1m地点におけるNO_x比とO₃の経時変化

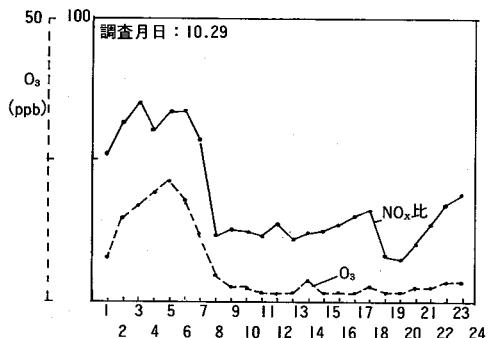


図-16 トンネル外10m地点におけるNO_x比とO₃の経時変化

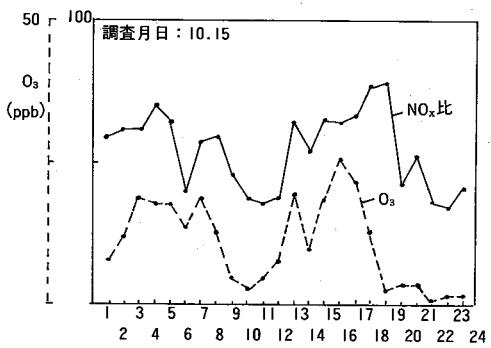


図-17 トンネル真上におけるNO_x比とO₃の経時変化

(3) 夜間ににおけるNOとO₃の化学反応について

(2)①及び②に述べたとおり、夜間はNOとO₃の反応が十分起きている。

今、トンネルからの窒素酸化物が拡散混合する過程において、NOとNO_xの比率の変化は(2)の反応にのみ起因すると仮定すれば、バックグラウンドからのO₃の供給が比率の変化をもたらす。

トンネル周辺において、NO₂のバックグラウンド濃度が無視できる程小さいと仮定すれば、(2)の反応から化学量論的に(5)式が成り立つ。

$$[NO_{2(OBS)}] = [NO_{2(S)}] + \{ [O_{3(B)}] - [O_{3(OBS)}] \} \quad (5)$$

3. 5(1)により、発生源由来の NO_2 は
 $[\text{NO}_{2(\text{S})}] = 0.113 [\text{NO}_x]$ (6)

である。

よって、

$$[\text{NO}_{2(\text{CALC})}] = 0.113 [\text{NO}_x] + \{ [\text{O}_{3(\text{B})}] - [\text{O}_{3(\text{OBS})}] \} \quad (7)$$

となる。

ここに、[]：各物質の濃度 (ppb)

_{CALC}：計算値

_{OBS}：実測値

_S：発生源由来

_B：バックグラウンド

19時から6時までの夜間のデータのうち、 $\text{O}_{3(\text{B})}$ と $\text{O}_{3(\text{OBS})}$ の差が10 ppb以上のものについて、 $\text{NO}_{2(\text{OBS})}$ と $\text{NO}_{2(\text{CALC})}$ の相関をとったものが図18から図20である。

図18は、トンネル外10m地点、図19はトンネル外1m地点、図20はトンネル真上の結果であるが各地点とも実測値と計算値は良い一致をみている。

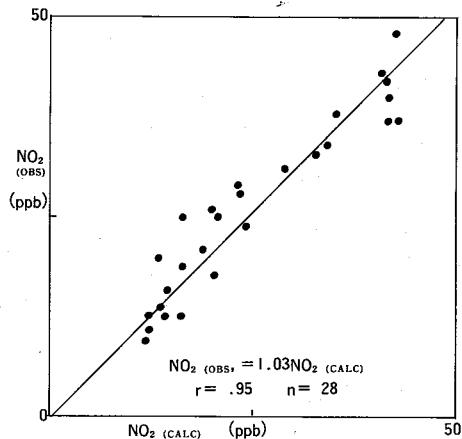


図-18 トンネル外10m地点における $\text{NO}_{2(\text{CALC})}$ と $\text{NO}_{2(\text{OBS})}$

(4) 昼間における窒素酸化物の化学反応について

昼間は、(1)の反応も併発しており、(2)の反

応により生成した NO_2 を NO にもどすことになり、 NO_2 濃度は多少減少することとなる。

(1)の反応速度定数は紫外線強度に依存するが、小玉ら⁹⁾が調査した秋田市内の紫外線強度の結果によれば、紫外線強度は11時から13時にかけピークをもつ経時変化となり、反応速度定数の評価が難しい。

また、昼間は排出される窒素酸化物量も夜間に比べて極端に多いことから、 NO_2 のバックグラウンド濃度も大きくなる。

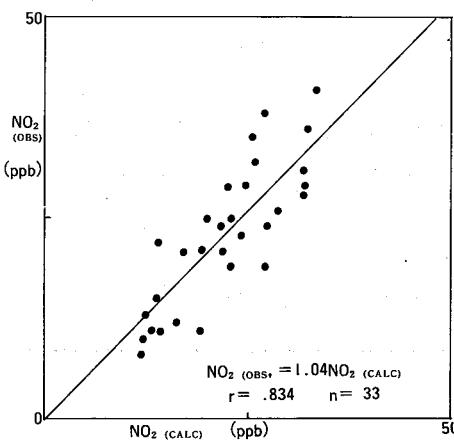


図-19 トンネル外1m地点における $\text{NO}_{2(\text{CALC})}$ と $\text{NO}_{2(\text{OBS})}$

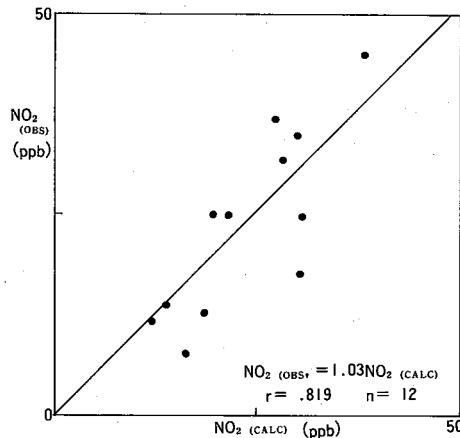


図-20 トンネル真上における $\text{NO}_{2(\text{CALC})}$ と $\text{NO}_{2(\text{OBS})}$

このように、昼間のデータについては、(1)の反応速度定数やNO₂バックグラウンド濃度が時間により変化するため、(3)で述べたような画一的な取り扱いよりは、1時間もしくはそれ以下のタイムスケールでの取り扱いが必要となり、今後とも検討が必要である。

4 まとめ

トンネル内外の窒素酸化物及びオゾンの挙動調査を検討し、以下の結論を得た。

(1) トンネル内では自動車排ガスが滞留しやすく、NOは特に高濃度となりやすい。また、トンネル外については、坑口から遠ざかるにつれ拡散により濃度が小さくなり、法面等の構造物のないトンネル真上では極端に濃度が小さくなる。この傾向はNOが著しい。

(2) トンネル内の調査結果から、自動車排ガス中の窒素酸化物のうち、11.3%をNO₂が、88.7%をNOが占めていることがわかった。

(3) オゾンの調査結果から、周囲からのO₃の供給量よりもNOが多量に排出される昼間は、夜間に比べてNO₂への転換率が低くなる。

(4) 夜間における化学反応として、NO+O₃→NO₂+O₂のみを考慮した場合、NO₂実測濃度はバックグラウンドオゾン濃度と発生源に占めるNO₂の比率(11.3%)によって予測しうる。

(5) 昼間における窒素酸化物の挙動については、今回行った調査に加え、より短時間なスケールでの空間分布の調査等を検討する必要がある。

参考文献

- 1) 伊瀬 洋昭ほか：自動車排出汚染物質の排出実態に関するトンネル調査、東京都公害研究所年報、3~10 (1983)
- 2) 真下 英人ほか：トンネル坑口付近における拡散の有限要素法による数値解析、第25回大気汚染学会講演要旨集、P 660 (1984)
- 3) 田中 秀穂ほか：坑口周辺における自動車排出ガスの拡散、第20回大気汚染学会講演要旨集、P 302 (1979)
- 4) 横山 長之ほか：道路近傍におけるNOの酸化反応モデル、公害、21, (2), 65~70 (1986)
- 5) 木村富士男ほか：定常近似法によるNO、NO₂の反応拡散モデル、大気汚染学会誌、23(1), 41~51 (1988)
- 6) 福岡 三郎ほか：自動車トンネルにおけるNO_x連続測定結果について、東京都環境科学研究所年報、59~62 (1989)
- 7) 鶴野伊津志ほか：夜間の都市域におけるNO₂高濃度発現メカニズム、大気汚染学会誌、24(2), 130~143 (1989)
- 8) 全国都市清掃会議：ごみ焼却施設環境アセスメントマニュアル、厚生省生活衛生局水道環境部環境整備課監修、P 95 (1986)
- 9) 小玉 幹生ほか：沿道周辺における自動車排ガスの挙動に関する調査研究、秋田県環境技術センター年報、15, 72~78 (1987)

大気中のアスペスト濃度について

石郷岡 晋 真壁江田男
斎藤 学

1 はじめに

アスペストは古くからその物理的、化学的に安定な性質により多方面に利用されてきた。しかし、アスペストは肺ガンや悪性腫瘍を引き起こし、人体に有害な物質であり¹⁾、近年アスペストによる環境汚染が大きな社会問題になっている。

環境庁では大気中に浮遊するアスペストのモニタリングに関してマニュアルを作成し、昭和60年度から全国25地方自治体に委託してモニタリングを実施している。そこで当センターにおいても、環境大気中のアスペストの汚染実態の把握と地域特性を明らかにするため調査を行った。

2 調査方法

2. 1 測定方法

調査方法は「アスペストモニタリングマニ

ュアル」²⁾に準拠し、位相差顕微鏡によりアスペストの計数を行った。

その主な内容は次のとおりである。

(1) 捕集回数 平日昼間(10時～16時)の3回(3日)とする。1地点につき2ヶ所で測定した。

(2) 捕集時間・捕集空気量 採じん面φ35mmのフィルター(Millipore AA Type)を用い、10 l/分で4時間(2,400 l)捕集した。

(3) アスペストの計数 繊維の計数は5μm以上の長さで、長さと幅の比が3:1以上のものについて、顕微鏡の50視野について行った。

(4) 顕微鏡 生物顕微鏡及び位相差顕微鏡を用い、対物鏡×40、接眼鏡×10、総合倍率400倍で計測した。なお本調査ではオリンパスBM-2を使用した。

2. 2 調査地点

地 域	地 域 区 分	所 在 地	地 点
バックグラウンド(I)	内 陸 山 間 地 域	秋田市仁別	旭川ダム管理事務所
バックグラウンド(II)	住 宅 地 域	秋田市将軍野	将軍野測定期
発 生 源 周 辺 (I)	廃棄物最終処分場周辺地域	協和町	環境保全公社
発 生 源 周 辺 (II)	幹 線 道 路 周 辺 地 域	秋田市八橋	環境技術センター前

表一 1 アスベスト濃度測定結果

(単位(f/l))

調査地域	採取月日	測定結果	幾何平均	調査地域	採取月日	測定結果	幾何平均
内陸山間地 域	5月24日	1.04 1.16	0.85	廃棄物最 終処分場 周辺地域	7月19日	1.66 1.89	1.74
	5月26日	0.92 1.03			7月20日	1.68 1.25	
	5月27日	0.54 0.60			7月21日	2.01 2.11	
住宅地 域	6月15日	1.08 1.06	1.15	幹線道路 周辺地域	7月4日	1.95 2.37	2.14
	6月16日	1.28 2.29			7月5日	0.76 2.43	
	6月17日	0.80 0.86			7月6日	3.36 3.37	

3 調査結果と考察

バックグラウンド地域におけるアスベスト濃度の幾何平均値は、内陸山間地域が0.85f/l、住宅地域が1.15f/lであった。一方、発生源周辺地域においては、廃棄物最終処分場周辺地域が1.74f/l、幹線道路周辺地域では2.14f/lであった。今回調査を行った4地域間の関係を見ると、内陸山間地域、住宅地域、廃棄物最終処分場周辺地域の3地域についてはそれぞれ測定値に有意な差は認められなかった。幹

線道路周辺地域については、住宅地域との間に有意な差は認められなかつたが、内陸山間地域及び廃棄物最終処分場周辺地域との間に危険率5%で有意な差が認められた。このことから今回調査を実施した廃棄物最終処分場周辺地域については発生源地域としての地域特性は見い出せなかつた。

これらの結果を、昭和60年度に環境庁で実施した全国25地方自治体による調査結果³⁾(表一2)と比較すると、ほぼ同程度の結果となっている。

表一 2 アスベストモニタリング結果の概要

(単位(f/l))

地 域	標本数	最小値 ~ 最大値	幾何平均
①内陸山間地域	48	0 ~ 14.18	0.78
②離島地域	18	0 ~ 1.38	0.09
③住宅地域	110	0.26 ~ 6.22	1.16
④商工業地域	84	0.30 ~ 6.12	1.15
⑤農業地域	36	0 ~ 1.67	0.52
⑥アスベスト製品製造事業所散在地域	72	0 ~ 6.25	0.83
⑦廃棄物処分場等周辺	73	0 ~ 5.83	0.78
⑧アスベスト製品生産事業所周辺	71	0.60 ~ 44.23	5.35
⑨蛇紋岩地域	36	0.49 ~ 34.37	2.53
⑩高速道路沿線	36	0.39 ~ 2.10	1.11
⑪幹線道路沿線	140	0 ~ 10.00	1.00

4 まとめ

現在、アスベスト濃度については、大気環境濃度の基準値は設定されていないが、作業環境測定法に作業環境の管理濃度として $2\text{f}/\text{cm}^3$ ($2,000\text{f/l}$) が規定されており⁴⁾、現在の一般環境大気中のアスベスト濃度は、この管理濃度 $2,000\text{f/l}$ の $10^{-2} \sim 10^{-4}$ 程度のレベルにあるといわれている⁵⁾。のことから県内の 4 つの代表地域におけるアスベスト濃度は、現在のところ特に問題はないと考えられる。

参考文献

- 1) 大気汚染研究協会：第29回大気汚染学会
講演要旨集, 125 (1988)
- 2) 環境庁大気保全局：アスベストモニタリングマニュアル, 昭和62年5月
- 3) 環境庁大気保全局：アスベストモニタリング事業の結果について, 昭和62年3月
- 4) 本間 克典：産業公害
VOL, 24, No.4 (1988)
- 5) 松田 勉：産業公害
VOL, 24, No.4 (1988)